

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 946 680**

51 Int. Cl.:

G01N 21/27	(2006.01) D21H 23/78	(2006.01)
G01N 21/31	(2006.01) G01N 15/06	(2006.01)
G01N 21/78	(2006.01) C02F 1/52	(2006.01)
G01N 21/82	(2006.01) G01N 15/00	(2006.01)
G01N 21/85	(2006.01) G01N 21/83	(2006.01)
G01N 31/22	(2006.01) G01N 21/84	(2006.01)
G01N 33/18	(2006.01) G01N 27/447	(2006.01)
G01N 33/34	(2006.01)	
C09B 21/00	(2006.01)	
D21H 23/08	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2014** **PCT/FI2014/050870**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015** **WO15075306**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2014** **E 14806336 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2023** **EP 3071947**

54 Título: **Determinación óptica de la carga aniónica en una corriente del procedimiento**

30 Prioridad:

24.11.2013 FI 20136173

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2023

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

VÄHÄSALO, LARI;
JOENSUU, IIRIS y
PIIRONEN, MARJATTA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 946 680 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

Determinación óptica de la carga aniónica en una corriente del procedimiento

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método óptico para la determinación de grupos aniónicos en una corriente y, opcionalmente, para la determinación de la turbidez de la corriente. Si se desea, la corriente se puede fraccionar, según el tamaño de partícula o la masa de cualquier sustancia que contenga, o tanto el tamaño como la masa, antes de la(s) determinación(es). En particular, la presente invención se refiere a un método de medición óptica de una corriente acuosa y de procesamiento de los resultados de la medición para determinar la carga aniónica de la corriente. La presente invención también se refiere a un dispositivo para la medición óptica de la carga aniónica de una corriente acuosa en un recipiente que contiene la corriente acuosa. La invención también se refiere al uso del método o dispositivo para determinar si los polímeros catiónicos u otros productos químicos añadidos a una corriente acuosa actúan como se espera, y para controlar que no se produzca una sobredosis de productos químicos. La invención también se refiere al uso del método o dispositivo para monitorear y/o controlar y/u optimizar el desempeño químico y el desempeño del procedimiento.

Descripción de la técnica relacionada

Los grupos cargados que se originan en las suspensiones de pulpa y otras lechadas pueden tener un efecto significativo en el comportamiento de la lechada en las reacciones químicas. Estos grupos cargados pueden reaccionar con varios aditivos y partículas que se añaden a la lechada, y unirse a estos, así como causar floculación. Por lo tanto, determinar el contenido de tales grupos cargados es importante para determinar la cantidad de aditivos que hay que usar y para determinar si estos grupos cargados deben eliminarse por separado.

Algunos de los métodos usados tradicionalmente para medir el contenido de grupos aniónicos en una muestra han requerido trabajo y tiempo. Las alternativas más sencillas incluyen la titulación (conductimétrica o potenciométrica) de muestras de laboratorio de la lechada. Sin embargo, estos métodos no se pueden realizar directamente en una corriente que fluye y requieren que los grupos aniónicos estén en su forma protonada.

Un método óptico alternativo se describe en los documentos WO 2004/063724 A1 y FI19991963 A. En el documento WO 2004/063724 A1 primero se lava la muestra para eliminar las partículas pequeñas y disueltas de las fibras de pulpa. Se añade colorante, la muestra se filtra y se mide la cantidad de colorante no adsorbido. En el documento FI19991963 A, el cambio de absorbancia se mide en función del polímero aniónico o catiónico añadido a partir del cual se construye una curva de calibración. Este método requiere una titulación que requiere mucho tiempo de una muestra de laboratorio separada y requiere que se construya una curva de calibración para cada tipo diferente de muestra. Así, estos métodos requieren pasos adicionales, como el lavado y la filtración de la muestra, y las mediciones en ambos métodos se llevan a cabo en muestras de laboratorio y no permiten la medición directa en una corriente que fluye.

Estos métodos se basan en la medición de una única longitud de onda, lo que los hace sensibles a las interferencias. Por lo tanto, no proporcionan un resultado fiable de la carga. Estos métodos también requieren una calibración.

En el documento US2008/299665 A1 se describe la determinación de una concentración de polímeros aniónicos a partir del cambio en las longitudes de onda de absorbancia en el espectro de absorción de una mezcla tampón-colorante en una muestra. En el documento US2002/010972 A1 se describe la estabilización de colorantes metacromáticos y procedimientos para determinar materiales poliónicos utilizando composiciones de colorantes metacromáticos estabilizados. Por lo tanto, existe la necesidad de métodos para determinar la carga total de las corrientes o sus poblaciones de partículas, métodos que deben ser rápidos, simples y posibles de llevar a cabo directamente en las corrientes que fluyen, por lo que se puede evitar la recogida separada de muestras.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método y un dispositivo novedosos para determinar la carga aniónica total de las corrientes, tales como extracciones laterales de corrientes del procedimiento.

En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar un método y un dispositivo para determinar la carga aniónica, donde las mediciones se pueden llevar a cabo directamente de la corriente, sin requerir la recogida de muestras por separado.

Es otro objeto particular de la invención proporcionar un método y dispositivo para determinar las diferentes cargas aniónicas de diferentes fracciones o poblaciones de partículas de la corriente. Preferiblemente, debería ser posible analizar estas diferentes fracciones de partículas usando una sola curva de calibración.

Estos y otros objetos, junto con las ventajas de estos sobre los métodos y dispositivos conocidos, se logran mediante la presente invención, como se define en las reivindicaciones 1, 17, 21 y 22 independientes adjuntas. Las realizaciones particulares de la invención se definen en las reivindicaciones 2-16 y 18-20 dependientes adjuntas.

El método se basa en la medición de la absorción de luz de un colorante catiónico añadido a una corriente, según la Ley de Beer-Lambert, seguida de una estimación, p. ej., por cálculo, del número de grupos aniónicos en la corriente. Sin embargo, una medición de la transmitancia de la luz es igualmente útil. El método se usa para determinar la cantidad total de grupos aniónicos en las sustancias contenidas en la corriente, como polímeros disueltos, partículas coloidales e incluso partículas dispersas. Para muestras de máquinas de papel, el método también se puede usar, por ejemplo, para determinar la demanda catiónica de un filtrado y el potencial zeta de las fibras, particularmente cuando se usa en combinación con un sistema de fraccionamiento de corriente, ya que dicho sistema separa el material disuelto y coloidal de partículas más grandes y dichas fibras. Las partículas se pueden separar en una o más poblaciones de partículas según su tamaño y/o masa, p. ej., separándolas en coloides, cintas adhesivas, brea, finos, rellenos y aglomerados.

Adicionalmente, el presente método y dispositivo permiten el cálculo de la turbidez de la corriente a partir del mismo espectro de absorción medida.

Así, la presente invención se refiere a un método de medición óptica de una corriente acuosa como se define en la reivindicación 1 adjunta.

Además, el uso de la presente invención para determinar la turbidez de la corriente se define en la reivindicación 15 adjunta, y el dispositivo de la presente invención se define en la reivindicación 17 adjunta.

Se obtienen ventajas considerables por medio de la invención. Así, la presente invención proporciona un método espectrofotométrico simple para la determinación de grupos aniónicos en una corriente acuosa.

El método es conveniente y rápido, y no requiere ningún tratamiento previo excepto una posible dilución de la muestra o la corriente antes de añadir un colorante y antes de medir el espectro de absorción de la luz. Así, se puede analizar cualquier corriente acuosa. La muestra o corriente puede ser una corriente diluida que solo contenga sustancias disueltas y coloidales, o partículas dispersas, y también puede contener, por ejemplo, fibras de madera. Se puede analizar cualquier cosa, desde moléculas disueltas hasta grandes agregados.

Las mediciones se pueden hacer directamente en una corriente que fluya, en línea, es decir, sin un paso de recogida de muestras ni mediciones de laboratorio por separado. Sin embargo, el método es posible para usar en muestras que fluyen o estacionarias y en línea o en un laboratorio. Es posible determinar la turbidez a partir de los mismos espectros de absorción ya que la cantidad de colorante (o cantidad de grupos aniónicos), y las variaciones en la turbidez no plantean problemas para la estimación del contenido de grupos aniónicos.

Como se define en la reivindicación 21 adjunta, la invención también se puede usar para determinar si los polímeros catiónicos u otros productos químicos añadidos a las corrientes del procedimiento actúan como se espera y para monitorear que los productos químicos no se sobredosifiquen (sobredosis que podría resultar en daños no deseados, a menudo costosos, problemas de funcionamiento o agregación).

Solo se necesita construir un modelo de calibración general, según una realización de la invención, en lugar de que se necesiten nuevas calibraciones para cada medición. Si la corriente se fracciona según p. ej., el tamaño de partícula o la masa, se obtendrá un nuevo tipo de información de la relación entre tamaño de partícula y carga aniónica, por ejemplo, en la detección de poblaciones aniónicas.

A continuación, las realizaciones de la invención se describirán más detalladamente con referencia a los dibujos adjuntos y una descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una imagen que ilustra la función del fraccionamiento opcional de la corriente para analizar según una realización de la invención.

La Figura 2 es un gráfico que muestra los perfiles de turbidez de las fracciones recogidas del agua de alambre usando el método de fraccionamiento continuo como se describe en PCT/FI2013/050572, conteniendo cada fracción partículas de diferentes tamaños en comparación con las otras fracciones, indicando las líneas verticales las diez fracciones recogidas e indicando el eje X el volumen en mL.

La Figura 3 es un gráfico que muestra cinco espectros de absorción de luz para cinco muestras de agua de alambre con diferentes cantidades de grupos aniónicos y diferentes turbiedades.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la turbidez (eje izquierdo) y la demanda catiónica (eje derecho) de las fracciones de agua de alambre, medidas por titulación.

La Figura 5 es un gráfico que muestra las cargas de dos componentes en un modelo para predecir la cantidad de grupos aniónicos en una muestra, dando el componente M1 una línea casi recta, indicando la línea base turbidez, y dando el componente M2 la absorción.

La Figura 6 es un gráfico que muestra los grupos aniónicos predichos y medidos en muestras de agua de alambre.

La Figura 7 es un gráfico que muestra los grupos aniónicos predichos y medidos en muestras de pulpa, usando la primera derivada de la curva de absorción.

La Figura 8 es un gráfico que muestra el perfil de carga aniónica de tres muestras del procedimiento de papel obtenidas usando un método en línea.

5 Descripción detallada de realizaciones de la invención

La presente invención, definida por las reivindicaciones independientes adjuntas, se refiere a un método de medición óptica de una corriente acuosa y de procesamiento de los resultados de la medición para determinar la carga aniónica de la corriente.

10 El método se lleva a cabo midiendo la absorción de luz o la transmitancia de luz de la corriente acuosa y prediciendo la cantidad de grupos aniónicos en la corriente usando un paso de procesamiento matemático de derivación calculando una derivada del espectro de absorción o transmitancia medida, para obtener resultados que se correlacionan con la carga aniónica de la corriente.

15 El procesamiento matemático consiste en la derivación mediante el cálculo de una derivada del espectro de absorción o transmitancia medida, por lo que el valor mínimo o máximo de la derivada en al menos un pico del espectro de absorción o transmitancia de luz se correlaciona con la carga aniónica de la corriente acuosa. La selección del valor mínimo o máximo depende de la dirección de la derivación.

20 Según otra opción, el procesamiento o los cálculos matemáticos pueden incluir además el procesamiento de los resultados usando un modelo de calibración predeterminado, con el que se comparan los valores de absorción de luz del espectro obtenido. El resultado es un valor que corresponde a la carga de la corriente (generalmente en unidades SI).

Así, en el método se llevan a cabo los siguientes pasos principales (el método según la invención se define en la reivindicación 1):

- añadir una cantidad fija de un colorante catiónico a la corriente acuosa,
- medir un espectro de absorción o transmitancia de luz de la corriente que contiene colorante obtenida, y
- 25 – procesar el espectro de transmitancia o absorción de luz obtenido usando los cálculos matemáticos definidos en la reivindicación 1.

30 Por lo tanto, por el término «corriente» se entiende aquí una corriente que fluye o estacionaria, tal como una corriente principal acuosa de un procedimiento, una extracción lateral del mismo o una muestra de cualquiera de estas. En la presente invención, se prefiere obtener una extracción lateral de la corriente principal de un procedimiento y llevar a cabo los pasos del método en línea en esta extracción lateral, en un estado fluido.

La corriente contiene sustancias o partículas disueltas o coloidales, o ambas. Particularmente, la invención es adecuada para uso en corrientes fibrosas que contienen sustancias fibrosas, tales como fibras de madera. Ejemplos de tales corrientes incluyen pulpa, agua bruta, agua de alambre y corrientes de agua de circulación de la industria papelera, así como varias corrientes de aguas residuales.

35 El término «sustancias coloidales» pretende cubrir sustancias formadas por partículas que tienen un tamaño de partícula de 2 nm a 500 nm, y que generalmente existen en forma dispersa en las corrientes analizadas según la presente invención.

40 El carácter aniónico de la corriente está causado por las sustancias contenidas en la misma, sustancias que contienen grupos funcionales tanto catiónicos como aniónicos. Dado que normalmente la mayoría de estos grupos funcionales cargados son aniónicos, las sustancias tienen una carga aniónica total.

Dado que las mediciones se pueden realizar directamente desde la corriente, como se ha descrito anteriormente, sin recogida de muestras por separado ni tratamientos previos adicionales de las muestras, puede resultar ventajoso diluir la corriente antes de añadir el colorante catiónico. La corriente se diluye preferiblemente cuando su contenido de partículas no disueltas es mayor que 5 g/L.

45 El colorante catiónico se selecciona preferiblemente de compuestos catiónicos aromáticos heterocíclicos solubles en agua que absorben luz al menos a una longitud de onda de 450 nm a 700 nm, más preferiblemente de verde de metileno y azul de metileno, que exhiben la absorción deseada en dicha región de longitud de onda.

50 La cantidad de colorante catiónico añadido a la corriente se ajusta típicamente para convertir en catiónica la sección deseada de la corriente. La cantidad requerida para este propósito también puede denominarse «demanda catiónica». Cuando se añade a la corriente, el colorante catiónico se adsorberá casi inmediatamente a los grupos aniónicos de cualquier sustancia en la corriente, como los grupos carboxilo, por lo que también desaparecerá el color visible del colorante. Esto es causado por la capacidad reducida del colorante reaccionado (adsorbido) para absorber la luz. De

este modo, se puede proporcionar a la corriente un color duradero solo mediante la adición de un exceso de colorante (en comparación con la cantidad de grupos aniónicos en la corriente).

Así, una cantidad suficiente de colorante para convertir en catiónica toda la sección tratada con colorante de la corriente es típicamente >1 eq (en comparación con la cantidad estimada de grupos aniónicos en la corriente). Este exceso de colorante se puede detectar, visualmente, por el color de la corriente.

Dicha cantidad suficiente de colorante se estima preferiblemente en base a mediciones de carga anteriores de corrientes iguales o similares, siendo la cantidad más adecuada de 60 $\mu\text{mol/L}$ a 120 $\mu\text{mol/L}$.

Para asegurarse de que todos los grupos aniónicos de la corriente hayan reaccionado, se permite que el colorante reaccione en la corriente. El tiempo requerido puede ser corto, como un segundo o unos pocos segundos (por ejemplo, de 3 a 10 segundos), pero preferiblemente se usa un tiempo de al menos 1 minuto, más preferiblemente de 3 a 10 minutos. Posteriormente, se mide la absorción de luz.

La medición de absorción de luz de la invención, llevada a cabo después de la adición y adsorción del colorante, proporciona los resultados como un espectro de absorción de luz, donde una línea de base indica la turbidez de la corriente para analizar, y donde la altura del pico o picos de absorción corresponde a la cantidad de colorante catiónico sin reaccionar (es decir, no adsorbido), o alternativamente el colorante reaccionado (es decir, adsorbido). Generalmente, el espectro se obtiene a dos o más longitudes de onda, preferiblemente a varias longitudes de onda igualmente distribuidas, como de 10 a 20 longitudes de onda, p. ej., 1 nm a 2 nm de distancia.

Debido a la adición del colorante en exceso y debido a la unión de los grupos aniónicos en la corriente al colorante, una fuerte absorción indica una gran cantidad de colorante libre en la corriente. Esto indica además una pequeña cantidad de grupos aniónicos en la corriente.

El espectro es preferiblemente un espectro UV-Vis (espectro ultravioleta-visible).

Particularmente, los resultados de absorción dentro del intervalo de longitudes de onda de 450 nm a 700 nm están incluidos en el espectro, preferiblemente de 400 nm a 800 nm, y más preferiblemente para todo el intervalo de 250 nm a 900 nm.

Así, el método se basa en el hecho de que cuando se añade un colorante catiónico a una corriente o a una muestra que contiene grupos aniónicos, el espectro de absorbancia de luz de la corriente o de la muestra es una función de la cantidad de colorante libre que absorbe la luz, la cantidad de grupos aniónicos y la turbidez de la corriente o muestra.

Según una realización, este procesamiento se basa en los resultados de una calibración. Para fines de calibración, se recogen muestras de calibración, aunque esto se puede hacer mucho antes de que se procese la medición del espectro de absorbancia. Estas muestras de calibración, que deben tener una alta variación en múltiples variables, incluyendo al menos su turbidez y carga aniónica, pueden contener agua, colorante catiónico, sustancias disueltas o coloidales, o partículas, o una mezcla de cualquiera de estos.

La turbidez de las muestras corresponde particularmente al contenido de partículas no disueltas en ellas.

A continuación, se miden los espectros de absorbancia a partir de estas muestras de calibración y se neutraliza el efecto de la absorción de fondo (o línea base) causado por la turbidez de las muestras, preferiblemente comparándolo con un valor de referencia, que se puede obtener, por ejemplo, de una muestra de agua. Sin embargo, no es necesario obtener un valor de referencia cuando el procesamiento matemático incluye una derivación. Esta derivación elimina el efecto de fondo, es decir, la turbidez, de los resultados.

Los pasos de procesamiento matemático adicionales pueden implicar el suavizado (tal como usando filtros de datos o promediando) y el paso de derivación comprende preferiblemente calcular la primera derivada del espectro de transmitancia o absorción medida. Dichos pasos de procesamiento matemático adicionales (y opcionalmente la neutralización del efecto de la absorción de fondo) forman un «modelo de calibración».

Según una realización de la invención, a su vez, se construye un modelo de procesamiento matemático a partir de los resultados obtenidos de una serie de muestras de calibración, con contenidos que deben abarcar la variación esperada en la cantidad de grupos aniónicos y turbidez de las muestras desconocidas. Sin embargo, el método según la presente invención debe comprender al menos los pasos definidos en la reivindicación 1.

El modelo de calibración está preferiblemente predeterminado y puede obtenerse, por ejemplo, mediante métodos de titulación de polielectrolitos, como el método de potencial de flujo, o mediante mediciones de movilidad electroforética de las muestras de calibración, métodos que dan la carga aniónica de estas muestras de calibración.

Los resultados de la calibración dependerán también del colorante usado, como, por ejemplo, el verde de metileno dará un espectro de absorción suficientemente específico en la región de longitudes de onda de 250 nm a 900 nm, aunque los resultados requeridos también se pueden obtener usando una región más estrecha de 450 nm a 800 nm.

A través de la calibración multivariable, los espectros de absorbancia medidos de las muestras de calibración se pueden usar para calcular tanto la cantidad de grupos aniónicos como la turbidez de estas muestras. El método de calibración multivariable puede ser, por ejemplo, el método de mínimos cuadrados parciales (PLS) o un método de calibración multivariable más complejo.

- 5 Los mínimos cuadrados parciales (PLS) es un método estadístico que se puede usar para proyectar resultados predichos (p. ej., resultados de calibración) y resultados observables (p. ej., resultados para analizar, obtenidos de un espectro de absorción), usando dos variables diferentes, en un gráfico lineal en que se indica la relación entre estas variables. Los métodos multivariable naturalmente utilizan otras variables diferentes.
- 10 Según una realización preferida de la invención, la corriente se fracciona, en función del tamaño de partícula o la masa de cualquier sustancia contenida en ella, antes de llevar a cabo las mediciones de absorción de luz. A continuación, se mide el espectro de absorción de luz para cada una de las fracciones obtenidas por separado. De esta manera, el carácter aniónico se puede determinar por separado para diferentes fracciones, conteniendo estas fracciones diferentes tipos de partículas, generalmente con diferentes características de carga.
- 15 El fraccionamiento, o la separación de las partículas de la corriente en poblaciones de partículas en función de su masa o carga, o ambas, puede llevarse a cabo usando el método descrito en PCT/FI2013/050572, es decir, conduciendo la muestra a un canal de disgregación que está diseñado para que un flujo de líquido disgregue los posibles copos en la muestra y gradualmente lleve partículas de la muestra más lejos con el flujo de líquido.
- 20 Alternativamente, el fraccionamiento o la separación se puede llevar a cabo por filtración, centrifugación o sedimentación o cualquier otro método de fraccionamiento adecuado. Las poblaciones de partículas así obtenidas incluyen preferiblemente dos o más de los siguientes: coloides, fibras y aglomerados, todos los cuales pueden tener cargas diferentes.
- 25 Todos los pasos del método se llevan a cabo preferiblemente en línea. Dado que las mediciones se pueden llevar a cabo directamente de la corriente, sin una recogida separada de muestras, el método se puede usar de manera continua o semicontinua, por lo que la manera continua refleja la medición del espectro de absorción de luz directamente de la corriente que fluye, mientras que la forma semicontinua refleja principalmente las características de la medición de los espectros (es decir, repetición frecuente de las mediciones, pero no una medición esencialmente constante).
- 30 Además de procesar el espectro de absorción o transmitancia de luz para determinar la carga aniónica de la corriente, los mismos resultados pueden usarse para determinar la turbidez de la misma corriente acuosa. En particular, la turbidez se determina analizando la absorción de fondo del espectro de absorción de luz.
- La presente invención también se refiere a un dispositivo para la medición óptica de la carga aniónica de una corriente acuosa en un recipiente que contiene la corriente acuosa como se define en la reivindicación 17 adjunta.
- Opcionalmente, según una realización específica de la invención, el dispositivo también puede incluir medios para obtener un modelo de calibración.
- 35 El dispositivo es adecuado para su uso para llevar a cabo el método descrito anteriormente de la presente invención.
- Un rasgo característico del dispositivo es que los medios para medir la absorción de luz están adaptados para medir la carga aniónica directamente del flujo en el recipiente para contener la corriente acuosa, sin la presencia de una unidad de retención de muestra intermedia y sin la necesidad de transportar cualquier muestra a instalaciones de laboratorio separadas o incluso a entidades de equipo separadas.
- 40 Los medios para obtener un modelo de calibración, a su vez, pueden seleccionarse, por ejemplo, entre medios para la titulación de potencial de flujo o para mediciones de movilidad electroforética.
- Preferiblemente, los medios para obtener el modelo de calibración se seleccionan entre medios para obtener un modelo de calibración multivariante, más preferiblemente entre medios para obtener un modelo PLS o un modelo de calibración multivariante más complejo.
- 45 El dispositivo comprende una unidad de fraccionamiento de corriente, para separar la corriente en fracciones según el tamaño de partícula o la masa de cualquier sustancia contenida en ella. Usando esta unidad de fraccionamiento, el carácter aniónico se puede determinar por separado para diferentes fracciones de la corriente para analizar, conteniendo las fracciones generalmente diferentes tipos de partículas con diferentes características de carga.
- 50 Las corrientes para analizar según la presente invención a menudo contienen partículas relativamente grandes, por ejemplo, fibras o pigmentos, y el método y el dispositivo de la presente invención pueden usarse para proporcionar la información necesaria para poder, por ejemplo, estimar la cantidad de polímeros catiónicos que se pueden añadir a una corriente para, por ejemplo, flocular selectivamente partículas disueltas y coloidales en la misma.

El método y el dispositivo de la invención también se pueden usar para determinar si tales polímeros catiónicos u otros productos químicos actúan como se espera o no, y para monitorear que los productos químicos no se sobredosifiquen (sobredosis que podría dar lugar a problemas de funcionamiento no deseados, a menudo costosos, o agregación).

- 5 Así, como se define en la reivindicación 22 adjunta, el método y el dispositivo se pueden usar para monitorear y/o controlar y/u optimizar el desempeño químico y el desempeño del procedimiento.

Las áreas tecnológicas, donde este método puede resultar particularmente útil, incluyen la industria papelera, incluida la fabricación de pulpa, papel y cartón, la tecnología de purificación de agua, el análisis ambiental, la industria de los biocombustibles e incluso la industria médica. Con los siguientes ejemplos no limitativos se pretende simplemente ilustrar las ventajas obtenidas con las realizaciones de la presente invención.

10 Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se usa un denominado sistema de fraccionamiento. Este es un fraccionador descrito en la Solicitud de Patente número PCT/FI2013/050572, y se fraccionan dispersiones, suspensiones y lechadas en función del tamaño de partícula de las partículas que contienen.

Ejemplo 1. Medición del fraccionamiento y la turbidez de agua de alambre

- 15 Se recogieron cuatro muestras diferentes de agua de alambre de diferentes procedimientos de fabricación de papel y se etiquetaron como agua de alambre 1, 2, 3 y 4. Cada muestra (10 ml) fue fraccionada por el sistema fraccionador donde las partículas se fraccionan según su masa (ver Figura 1), y se registraron las curvas de turbidez (ver Figura 2). Las partículas más grandes salen del fraccionador más tarde que las partículas pequeñas y, por lo tanto, se muestran a la derecha del gráfico de la Figura 2.
- 20 La turbidez de cada fracción se calculó tomando el promedio de la turbidez registrada del detector (aquí un detector en línea que mide la turbidez directamente de la corriente que fluye a través del fraccionador) durante cada fracción de 50 mL.

Un método alternativo es medir la turbidez usando un detector colocado en la corriente de agua del alambre, separado del fraccionador.

- 25 Ejemplo 2. Análisis de absorción de agua de alambre que contiene colorante

Las fracciones obtenidas en el Ejemplo 1 se usaron aquí sin modificaciones adicionales.

El fraccionamiento anterior también resultó en una dilución de las muestras, debido a la elución requerida. Así, de la corriente fraccionada diluida, se recogieron diez fracciones de 50 mL a partir de los 330 s desde el inicio del fraccionamiento.

- 30 Para el análisis, se colocaron 3 mL de cada muestra en una cubeta de cuarzo y se añadieron 40 µL de 100 µg/mL de verde de metileno. El espectro UV-Vis entre 250 nm y 900 nm se midió con una ranura de 2 nm y una velocidad de barrido de 960 nm/min. Los espectros de absorción de luz de cinco muestras se muestran en la Figura 3. El verde de metileno absorbe luz en la región entre 550 nm y 700 nm.

- 35 Cuanto más fuerte es la absorción, más verde de metileno hay sin reaccionar en la muestra y, así, la carga aniónica de la muestra es más baja.

- A modo de comparación, se analizó la demanda catiónica de 10 mL de cada fracción diluida recogida usando un sistema de titulación de potencial de flujo Műtek y se tituló con polibreno catiónico 0,0005 N. Cada fracción se analizó tres veces para obtener resultados fiables. Los resultados se muestran en la Figura 4, donde las muestras 1-10 son fracciones de agua de alambre 1, las muestras 11-20 son fracciones de agua de alambre 2, las muestras 21-30 son fracciones de agua de alambre 3 y las muestras 31-40 son fracciones de agua de alambre 4.
- 40

La correlación resultante entre la demanda catiónica medida (medida por Műtek) y la carga aniónica calculada con el método descrito fue mayor que el 95 %.

- De los análisis quedó claro que el método según la invención se puede usar para medir la carga aniónica de una corriente de forma fiable y mucho más rápida (60 muestras en 1 hora) que los métodos conocidos anteriormente (60 muestras en 20 horas para Műtek).
- 45

Ejemplo 3. Calibración por PLS

Para la calibración de mínimos cuadrados parciales (PLS) se usó el programa informático SIMCA®-P. El modelo de calibración óptimo se logró con solo dos componentes (variables latentes, aquí la turbidez y la absorbancia). El Q2 para el modelado fue de 0.90, en otras palabras, el modelo tenía una predictibilidad extremadamente buena.

La Figura 5 muestra las cargas para los dos componentes (las variables latentes) del modelo para predecir la cantidad de grupos aniónicos en las muestras. Está claro a partir de la figura que el primer componente captura el efecto del desplazamiento de línea base, en otras palabras, la turbidez de la muestra, mientras que el segundo componente da una fuerte respuesta negativa a longitudes de onda donde el verde de metileno es indicativo de una gran cantidad de grupos aniónicos en la muestra.

Los resultados de la calibración se obtienen obteniendo el gráfico de la Figura 5 para varias muestras conocidas (por ejemplo, agua y disolución de colorante). La Figura 6 muestra los grupos aniónicos predichos y medidos, con una correlación del 98 %.

Ejemplo 4. Calibración por derivación

Se recogieron cinco muestras diferentes, que iban desde roturas recubiertas hasta pulpa de celulosa de abedul y pino completamente blanqueada. Las mediciones de absorción se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 3. Las muestras que contenían fibras tenían una tendencia a la sedimentación durante las mediciones de absorción, y esto provocó que la turbidez de las muestras cambiara durante el barrido de absorción, lo que resultó en una menor previsibilidad (correlación del 88 %). Este efecto fue, sin embargo, neutralizado tomando la primera derivada de la curva de absorción, dando una mejor correlación (95 %). Los resultados se muestran en la Figura 7.

Ejemplo 5. Medición en línea

Después de los experimentos iniciales usando un espectrómetro de laboratorio de sobremesa, se conectó un espectrómetro de fibra óptica al sistema de fraccionamiento. Se añadió un flujo constante de disolución de verde de metileno al flujo de muestra antes de ingresar a la celda de flujo de medición. Las mediciones se realizaron como se describió en los ejemplos anteriores.

Se analizaron varias muestras diferentes, incluidas muestras de fibras y aguas de alambre (de la arqueta de la máquina y de la caja principal). En la Figura 8, se muestra el perfil de carga aniónica de las tres muestras del procedimiento de papel ejemplares mencionadas.

Estos resultados indican claramente que el espectrómetro de fibra óptica conectado al sistema es muy adecuado para su uso en análisis en línea según realizaciones de la presente invención.

A partir de estos resultados, también se puede ver que la carga aniónica total es mucho más baja para la muestra de la caja de entrada en comparación con la muestra de la arqueta de la máquina. La razón es la adición de almidón catiónico en la parte húmeda y agente auxiliar de retención a este último. La carga aniónica máxima se produce en la fracción que contiene fibras. En la muestra de agua de alambre, la carga aniónica se concentra en las partículas más grandes, que no están presentes en la muestra de la caja de entrada. Esto indica que los agregados formados en el agua de alambre aún poseen algo de carga aniónica.

REIVINDICACIONES

1. Un método de medición óptica de una corriente acuosa y de procesamiento de los resultados de la medición para determinar la carga aniónica de la corriente, llevándose a cabo el método midiendo la absorción o transmitancia de luz de la corriente y prediciendo la cantidad total de grupos aniónicos en la corriente, comprendiendo el método los siguientes pasos:
 - añadir una cantidad fija de un colorante catiónico a la corriente acuosa,
 - medir un espectro de transmitancia o absorción de luz de la corriente que contiene el colorante obtenido a dos o más longitudes de onda, en donde la altura de al menos un pico del espectro de transmitancia o absorción de luz corresponde a la cantidad de colorante catiónico sin reaccionar o reaccionado, y
 - obtener la carga aniónica de dicha corriente acuosa procesando el espectro de transmitancia o absorción de luz medida usando un paso de procesamiento matemático de derivación calculando una derivada del espectro de transmitancia o absorción medida, por lo que el valor mínimo o máximo de la derivada en al menos un pico del espectro de transmitancia o absorción de luz se correlaciona con la carga aniónica de dicha corriente acuosa para predecir la cantidad total de grupos aniónicos en la corriente, en donde dicha corriente acuosa comprende al menos una de sustancias disueltas y coloidales.
2. El método según la reivindicación 1, en donde la corriente acuosa se selecciona de al menos una de corrientes fibrosas, pulpa, agua bruta, agua de alambre, corrientes de agua de circulación de la industria papelera y corrientes de aguas residuales.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde dicha corriente acuosa es una extracción lateral obtenida a partir de una corriente principal del procedimiento.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además el paso de diluir la corriente acuosa antes de añadir el colorante catiónico.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el colorante catiónico se selecciona de compuestos catiónicos aromáticos heterocíclicos solubles en agua que absorben luz a una longitud de onda de 400 nm a 700 nm, preferiblemente el colorante catiónico se selecciona de verde de metileno y azul de metileno.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso de añadir una cantidad fija de un colorante catiónico a la corriente acuosa comprende añadir una cantidad suficiente del colorante catiónico a la corriente acuosa para convertir la corriente acuosa, o una sección deseada de la corriente acuosa, tal como una extracción lateral obtenida de una corriente principal del procedimiento, catiónica, estimándose preferiblemente la cantidad suficiente basándose en mediciones de carga anteriores de las mismas corrientes acuosas o similares, siendo la cantidad más adecuada 60 $\mu\text{mol/l}$ a 120 $\mu\text{mol/l}$.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se permite que el colorante catiónico reaccione en la corriente acuosa durante al menos 1 segundo, o alternativamente de 3 a 10 segundos, o preferiblemente al menos 1 minuto, o más preferiblemente de 3 a 10 minutos, antes de medir el espectro de absorción o transmitancia de la luz.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método comprende además el paso de fraccionamiento de la corriente acuosa según el tamaño de partícula o la masa, o ambos, de al menos una de las sustancias disueltas y coloidales contenidas en ella, antes de llevar a cabo mediciones de absorción o transmitancia de luz en una o más de las fracciones obtenidas por el fraccionamiento.
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el espectro de transmitancia o absorción de luz de la corriente acuosa se mide dentro del intervalo de longitudes de onda de 450 nm a 800 nm, preferiblemente medido en todo el intervalo de 250 nm a 900 nm.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso de procesamiento matemático de derivación calculando una derivada del espectro de absorción o transmitancia medido comprende calcular la primera derivada del espectro de absorción o transmitancia de luz medido.
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además el paso de procesamiento matemático de determinar un modelo de calibración midiendo la carga aniónica de varias muestras de calibración, preferiblemente mediante mediciones de movilidad electroforética o titulación de potencial de flujo de las muestras.
12. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además los pasos de determinar un modelo de calibración midiendo la carga de varias muestras de calibración diferentes con turbidez y carga aniónica variables, midiendo la absorbancia correspondiente a las cargas obtenidas y neutralizando el efecto de la absorción de fondo causado por la turbidez en las muestras al compararlo con un valor de referencia.

13. El método según la reivindicación 11 o 12, siendo el modelo de calibración un modelo de calibración multivariable, preferiblemente seleccionado de modelos en que se utilizan mínimos cuadrados parciales (PLS) o un método de calibración multivariante más complejo.
- 5 14. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde todos los pasos del método se llevan a cabo en línea, preferiblemente de forma continua o semicontinua.
15. Uso del espectro de absorción o transmitancia de luz medida en el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para determinar la turbidez de la corriente acuosa.
16. El uso según la reivindicación 15, en donde la turbidez se determina analizando la absorción de fondo del espectro de transmitancia o absorción de luz.
- 10 17. Un dispositivo para la medición óptica de la carga aniónica de una corriente acuosa en un recipiente que contiene la corriente acuosa, que comprende:
- un recipiente para contener la corriente,
 - una unidad de suministro de colorante conectada con el recipiente y dispuesta para añadir una cantidad fija de un colorante catiónico a la corriente acuosa,
- 15 - medios para medir, a dos o más longitudes de onda, un espectro de transmitancia o absorción de luz de la corriente acuosa, en donde la altura de al menos un pico del espectro de transmitancia o absorción de luz corresponde a la cantidad de colorante catiónico sin reaccionar o reaccionado, comprendiendo la corriente acuosa al menos una de las sustancias disueltas y coloidales, y
- medios para procesar el espectro de transmitancia o absorción de luz medida o,
- 20 - en donde los medios de procesamiento están configurados para llevar a cabo un paso de procesamiento matemático de derivación mediante el cálculo de una derivada del espectro de absorción o transmitancia medida, por lo que los medios de procesamiento están adaptados para correlacionar el valor mínimo o máximo de la derivada en al menos un pico del espectro de absorción o transmitancia de luz con la carga aniónica de la corriente para predecir la cantidad total de grupos aniónicos en la corriente, en donde los medios para medir el espectro de absorción o transmitancia de luz están adaptados para medir la carga aniónica de dicha corriente acuosa directamente del flujo en el recipiente que contiene la corriente, en donde el dispositivo comprende además una
- 25 unidad de fraccionamiento de corriente para separar la corriente en fracciones según el tamaño de partícula de cualquier sustancia disuelta o coloidal contenida en ella.
18. El dispositivo según la reivindicación 17, en donde los medios de procesamiento incluyen medios para obtener un
- 30 modelo de calibración.
19. El dispositivo según la reivindicación 18, en donde los medios para obtener un modelo de calibración se seleccionan entre medios para la titulación de flujo de potencial o medios para mediciones de movilidad electroforética.
20. El dispositivo según la reivindicación 18 o 19, en donde los medios para obtener el modelo de calibración se seleccionan entre medios para obtener un modelo de calibración multivariante, preferiblemente seleccionados entre
- 35 un modelo PLS o un método de calibración multivariante más complejo.
21. Uso del método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o el dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20 para determinar si los polímeros catiónicos u otros productos químicos añadidos a una corriente acuosa actúan como se espera y para monitorear que no se produzca una sobredosis de productos químicos.
- 40 22. Uso del método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o el dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20 para monitorear y/o controlar y/u optimizar el desempeño químico y el desempeño del procedimiento.

Fig. 1

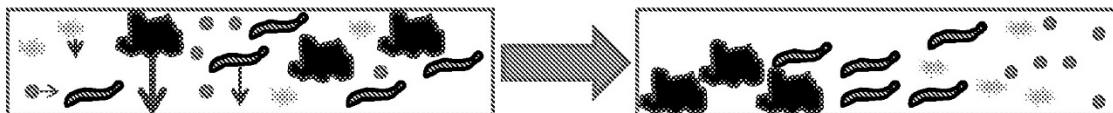


Fig. 2

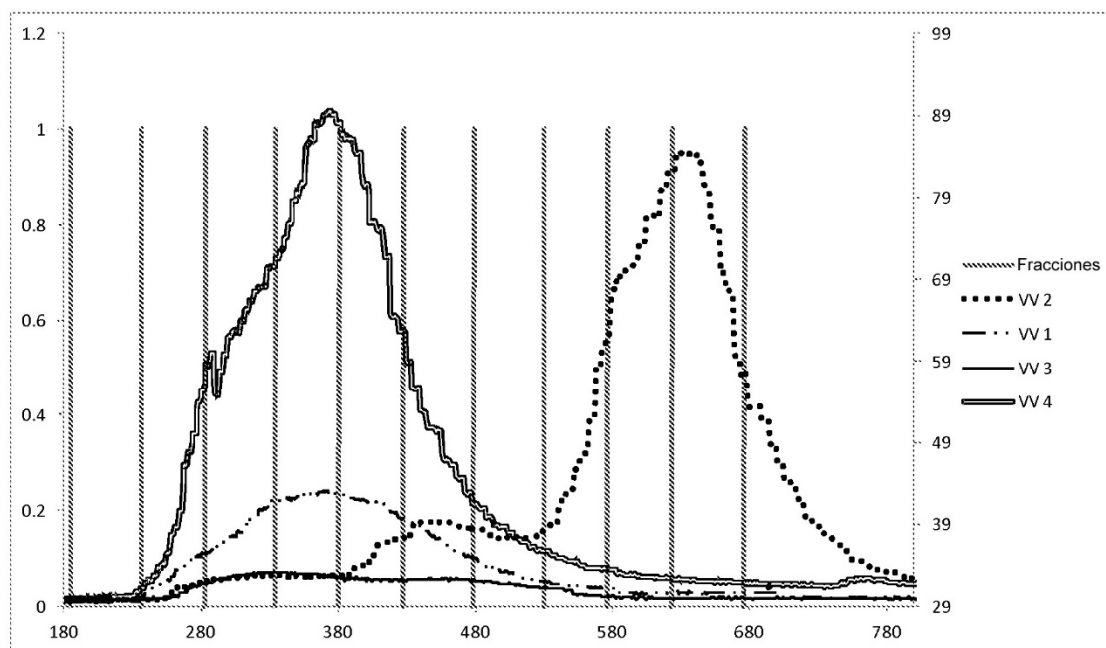


Fig. 3

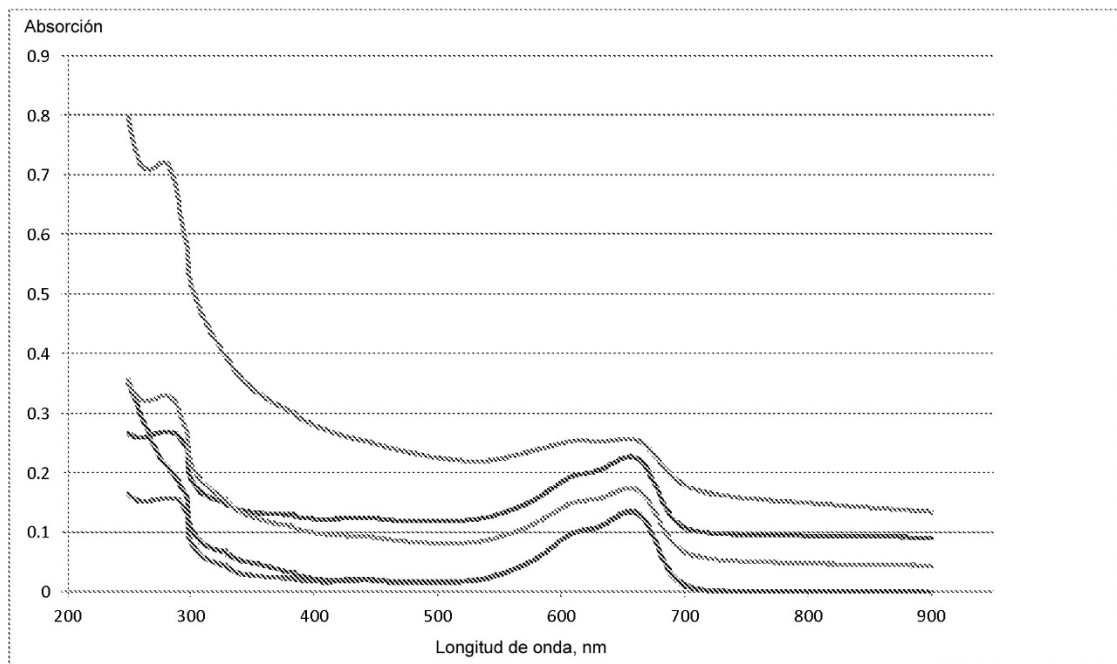


Fig. 4

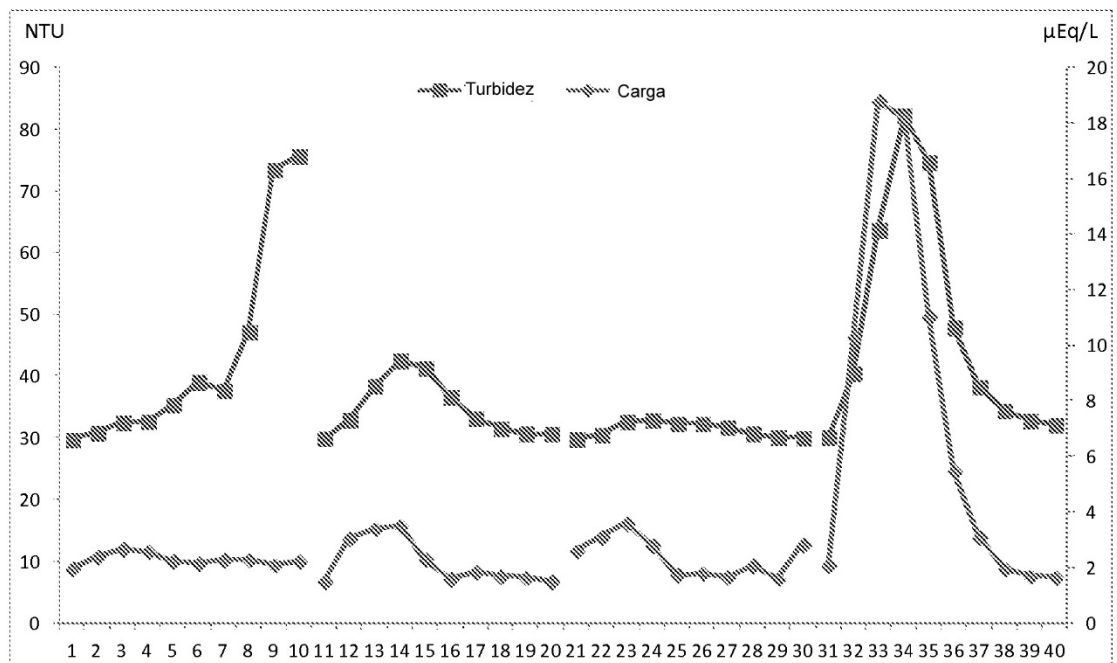


Fig. 5

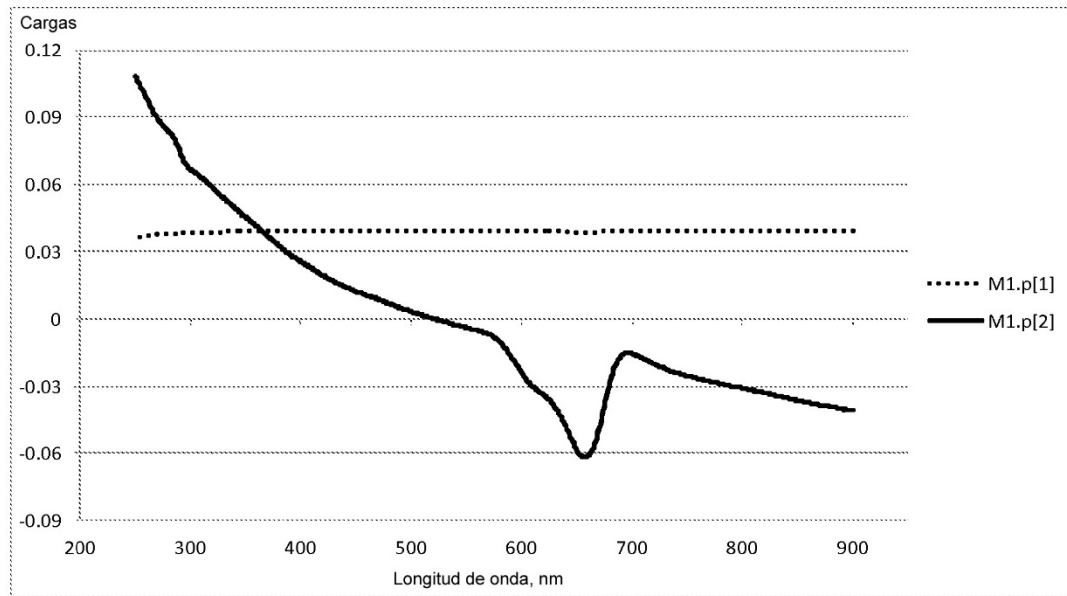


Fig. 6

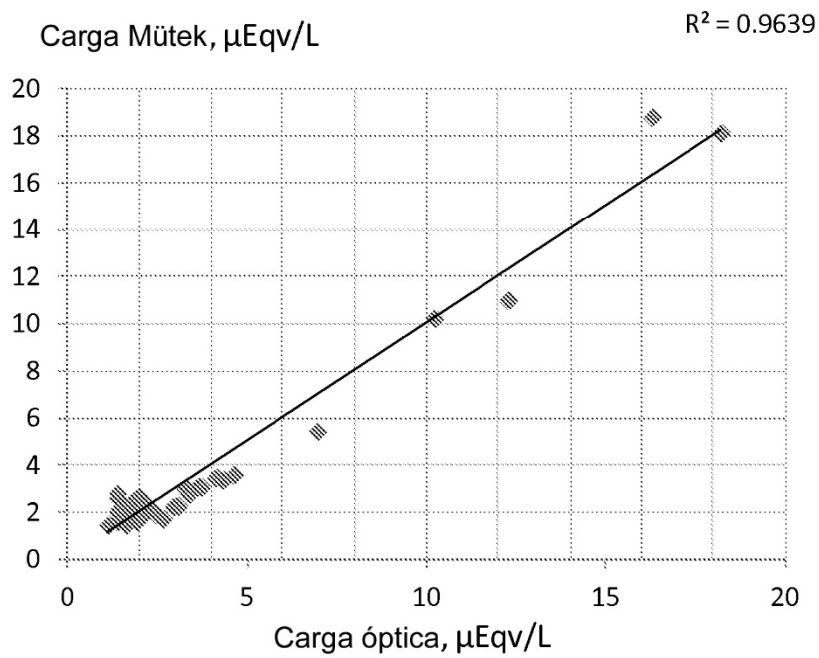


Fig. 7

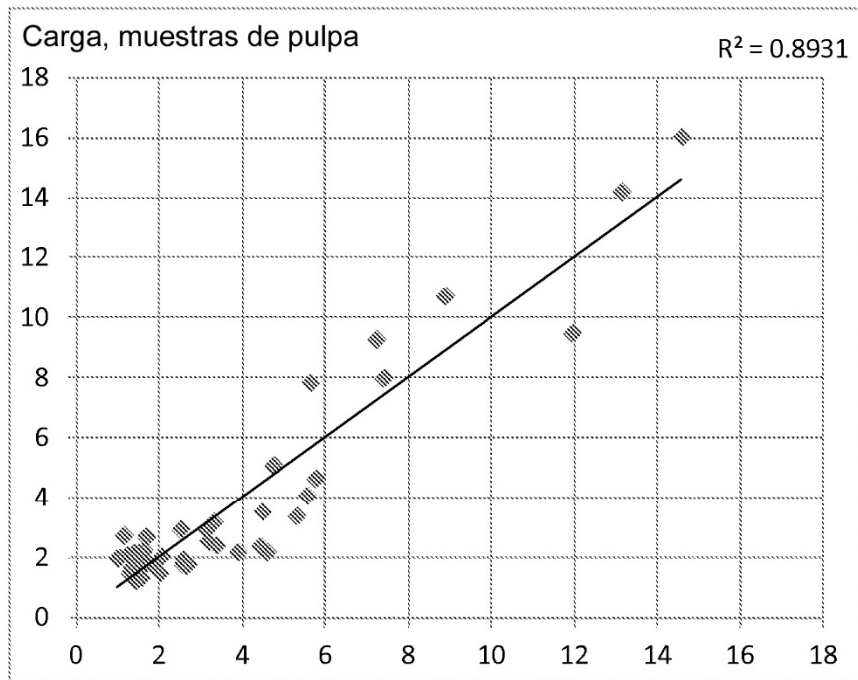


Fig. 8

