



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0520253-1 B1

(22) Data do Depósito: 04/05/2005

(45) Data de Concessão: 06/09/2016



(54) Título: MÉTODOS PARA A DESLIGNIFICAÇÃO E/OU ALVEJAMENTO DE UMA POLPA, E PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE REJEITO E/OU LAMA

(51) Int.Cl.: D21C 3/18; D21C 3/20; D21C 9/14; C02F 1/00; C02F 1/76; C02F 3/00; C02F 3/34; C02F 11/00

(73) Titular(es): NOVOZYMES NORTH AMERICA, INC.. NOVOZYMES A/S

(72) Inventor(es): HUI XU, KIM BLOOMFIELD, HENRIK LUND

“MÉTODOS PARA A DESLIGNIFICAÇÃO E/OU ALVEJAMENTO DE UMA POLPA, E PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE REJEITO E/OU LAMA”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção diz respeito aos métodos e composições para melhorar os processos de tratamento de dióxido de cloro, tais como, processos de deslignificação e alvejamento de polpa.

FUNDAMENTOS

10 O dióxido de cloro é um dos agentes de deslignificação/alvejamento mais amplamente usados na indústria de polpa e papel, fornecendo um processo de deslignificação e alvejamento de custo baixo com alta qualidade. O tratamento de dióxido de cloro é superior aos processos de alvejamento de cloro em que virtualmente elimina todas as descargas de dioxina no meio ambiente, e tem desta maneira, ajudado aos
15 fabricantes de polpa e papel a empregar processos ambientalmente amigáveis e ir ao encontro dos requisitos ambientais. Conseqüentemente, o uso de tratamento com dióxido de cloro está aumentando e a maioria das fabricas de polpa e papel agora possui pelo menos um estágio de deslignificação ou alvejamento de dióxido de cloro. O tratamento com dióxido de cloro também
20 foi usado para tratar água de rejeito, lama e outras correntes de processo.

 Durante os processos de tratamento com dióxido de cloro um pouco do dióxido de cloro é convertido em clorato e clorito, que diminui a eficiência do tratamento com dióxido de cloro. Métodos têm sido propostos para melhorar a eficiência do processo de tratamento com dióxido de cloro
25 mediante a redução da formação de clorato e clorito. Seger et al., Chiang, Tappi J., 1992, 75(7):174-180, por exemplo, divulga um processo de duas etapas de pH elevado e pH baixo, que é suposto de reduzir a formação de clorato no pH mais elevado e o clorito se torna reativo na etapa de pH baixo. Joncourt et al., International Symp. Wood Pulping Chemistry, Montreal, Jun.

9-12, 1997, apresenta o uso de ferro para regenerar o dióxido de cloro a partir de clorito. Jiang et al, Patente U.S. Nº 6.235.154, apresenta o processo para melhorar a deslignificação ou alveamento com dióxido de cloro mediante a regeneração do dióxido de cloro a partir do clorito usando formaldeído.

5 Novas composições e métodos são necessários para melhorar a eficiência e eficácia do tratamento com dióxido de cloro, incluindo, os processos de deslignificação e alveamento com dióxido de cloro.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

10 A presente invenção se refere aos métodos e composições para processos de deslignificação e/ou alveamento com dióxido de cloro mediante a reação da polpa com dióxido de cloro e uma peroxidase e/ou uma lacase. De acordo com a presente invenção, uma peroxidase e/ou uma lacase é/são adicionada(s) a uma etapa de deslignificação e/ou alveamento com dióxido de cloro. Embora não limitado a qualquer teoria de operação, a adição de uma
15 peroxidase e/ou lacase a uma composição de tratamento de dióxido de cloro é acreditada de resultar na regeneração de dióxido de cloro a partir do clorito, resultando em deslignificação e/ou abrillantamento melhorado durante o alveamento da polpa.

20 A presente invenção se refere aos métodos e composições para o tratamento com dióxido de cloro de água de rejeito, lama ou qualquer outra corrente de processo. De acordo com a presente invenção, uma peroxidase e/ou lacase é adicionada a uma etapa de tratamento com dióxido de cloro para melhorar o processo de tratamento com dióxido de cloro.

DESCRIÇÃO DETALHADA

25 Uma “peroxidase” significa uma peroxidase (E.C.1.11.1.7) e/ou uma haloperoxidase, tal como, preferivelmente uma cloreto peroxidase (E.C.1.11.1.10). Preferivelmente, a peroxidase é uma peroxidase estável em ácido.

As peroxidases podem ser obtidas de qualquer fonte adequada,

tal como, por exemplo, de plantas (por exemplo, uma peroxidase de feijão de soja ou rábano picante) e de microorganismos (fungos e bactérias, tais como, por exemplo, a peroxidase pode ser obtida de uma cepa de *Coprinus*, por exemplo, *C. cinerius* ou *C. macrorhizus*, ou de *Bacillus*, por exemplo, *B. pumilu*). Algumas fontes fúngicas preferidas incluem cepas que pertencem à subdivisão Deuteromycotina, classe Hyphomycetes, por exemplo, *Fusarium*, *Humicola*, *Trichoderma*, *Myrothecium*, *Verticillum*, *Arthromyces*, *Caldariomyces*, *Ulocladium*, *Embellisia*, *Cladosporium* ou *Dreschlera*, em particular, *Fusarium oxysporum* (DSM 2672), *Humicola insolens*,
 5 *Trichoderma reesei*, *Myrothecium verrucana* (IFO 6113), *Verticillum alboatrium*, *Verticillum dahliae*, *Arthromyces ramosus* (FERM P-7754), *Caldariomyces fumago*, *Ulocladium chartarum*, *Embellisia alli* ou *Dreschlera halodes*. Outras fontes fúngicas preferidas incluem cepas que pertencem à subdivisão Basidiomycotina, classe Basidiomycetes, por exemplo, *Coprinus*,
 10 *Phanerochaete*, *Coriolus* ou *Trametes*, em particular *Coprinus cinereus* f. *microsporus* (IFO 8371), *Coprinus macrorhizus*, *Phanerochaete chrysosporium* (por exemplo, NA-12) ou *Coriolus versicolor* (por exemplo, PR4 28-A). Outras fontes fúngicas preferidas incluem cepas que pertencem à subdivisão Zygomycotina, classe Mycoraceae, por exemplo, *Rhizopus* ou
 15 *Mucor*, em particular, *Mucor hiemalis*.

Algumas fontes de peroxidase bacteriana preferidas incluem cepas da ordem Actinomycetales, por exemplo, *Streptomyces spheroides* (ATTC 23965), *Streptomyces thermoviolaceus* (IFO 12382) ou *Streptoverticillum verticillium* ssp. *verticillium*. Outras fontes bacterianas
 25 preferidas incluem *Bacillus pumillus* (ATCC 12905), *Bacillus stearothermophilus*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodomonas palustri*, *Streptococcus lactis*, *Pseudomonas putrefaciens* (ATCC 15958) ou *Pseudomonas fluorescens* (NRRL B-11).

As haloperoxidases podem ser obtidas de qualquer fonte

adequada. As haloperoxidases, por exemplo, foi isolada de vários organismos, incluindo mamíferos, animais marinhos, plantas, algas, um líquen, fungos e bactérias (para referência ver *Biochimica et Biophysica Acta* 1161, 1993, pp. 249-256). As cloroperoxidases adequadas incluem as cloroperoxidases obtidas do fungo *Curvularia inaequalis* (ver SWISS-PROT:P49053), a cloroperoxidase obtida dos fungos *Curvularia verruculosa* (ver a WO 97/04102) e as cloroperoxidases apresentadas em Svendsen et al, Patente U.S. Nº 6.372.465.

As lacases (EC 1.10.3.2) podem ser obtidas de quaisquer fontes adequadas, tais como, de um gênero selecionado do grupo consistindo de *Aspergillus*, *Botrytis*, *Collybia*, *Fomes*, *Lentinus*, *Myceliophthora*, *Neurospora*, *Pleurotus*, *Podospora*, *Polyporus*, *Scytalidium*, *Trametes*, e *Rhizoctonia*. Em uma forma de realização mais preferida, a lacase é obtida de uma espécie selecionada do grupo consistindo de *Humicola brevis* var. *thermoidea*, *Humicola brevispora*, *Humicola grisea* var. *thermoidea*, *Humicola insolens*, e *Humicola lanuginosa* (também conhecida como *Thermomyces lanuginosus*), *Myceliophthora thermophila*, *Myceliophthora vallerea*, *Polyporus pinsitus*, *Scytalidium thermophila*, *Scytalidium indonesiacum*, e *Torula thermophila*. A lacase pode ser obtida de outras espécies de *Scytalidium*, tais como *Scytalidium acidophilum*, *Scytalidium album*, *Scytalidium aurantiacum*, *Scytalidium circinatum*, *Scytalidium flaveobrunneum*, *Scytalidium hyalinum*, *Scytalidium lignicola*, e *Scytalidium uredinicolum*. *Rhizoctonia solani* e *Coprinus cinereus*. A lacase pode ser obtida de outras espécies de *Polyporus*, tais como *Polyporus zonatus*, *Polyporus alveolaris*, *Polyporus arcularius*, *Polyporus australiensis*, *Polyporus badius*, *Polyporus biformis*, *Polyporus brumalis*, *Polyporus ciliatus*, *Polyporus colensoi*, *Polyporus eucalyptorum*, *Polyporus meridionalis*, *Polyporus varius*, *Polyporus palustris*, *Polyporus rhizophilus*, *Polyporus rugulosus*, *Polyporus squamosus*, *Polyporus tuberaster*, e

Polyporus tumulosus.

Um “tratamento com dióxido de cloro” significa qualquer processo de tratamento com dióxido de cloro, tal como, por exemplo, estágios de tratamento com dióxido de cloro usados em fábricas de polpa e papel e
5 tratamento com dióxido de cloro de água de rejeito e/ou lama, por exemplo, água de rejeito de usina ou águas servidas ou água de rejeito doméstica usual.

Tipicamente, o tratamento com dióxido de cloro é aplicado em uma fábrica de popa e papel em processos de deslignificação e alveamento de polpa. Qualquer polpa adequada pode ser tratada, embora preferivelmente, a
10 polpa é uma polpa lignocelulósica. A polpa pode ser tratada com outros agentes de deslignificação e/ou alveamento antes, durante ou após o tratamento com dióxido de cloro, tais como, por exemplo, processos de deslignificação de oxigênio, tratamento de peróxido, e tratamento de enzima.

O dióxido de cloro usado no processo de tratamento pode ser
15 gerado por qualquer método adequado. No entanto, pela razão do dióxido de cloro ser instável como um gás e pode apenas ser armazenado como uma solução, é geralmente gerado no local, por exemplo, na fabrica de polpa. Uma vez em solução, entretanto, o dióxido de cloro é razoavelmente estável.

O dióxido de cloro é geralmente adicionado em quantidades
20 eficazes para tratar a polpa ou águas de processo (por exemplo, água de rejeito), como é conhecido na técnica.

Tipicamente, o tratamento com dióxido de cloro da polpa é realizado em uma temperatura de cerca de 40 a 80°C durante um período de cerca de 15 a 120 min. A eficácia do dióxido de cloro depende em parte do
25 pH, e é maximizado em um pH de cerca de 2 a 4. Por causa do pH das correntes de polpa e outras águas de processo ser tipicamente mais básico, ácido pode ser adicionado na água de tratamento para reduzir o pH. Em alguns processos, o pH da água de processo pode ser controlado mediante a aplicação de quantidades em excesso de dióxido de cloro.

A peroxidase e/ou a lacase é/são aplicadas diretamente na corrente do processo de dióxido de cloro em uma quantidade eficaz para melhorar o processo de tratamento de dióxido de cloro, como exemplificado abaixo. A peroxidase e/ou a lacase podem ser aplicadas como parte da
5 solução de dióxido de cloro, uma parte de um filtrado usado para preparar a água de processo (por exemplo, substância líquida de deslignificação ou alveijamento), na água de processo reciclada, e/ou mediante uma adição separada.

A peroxidase e/ou a lacase são aplicadas em uma quantidade
10 eficaz par melhorar o processo de tratamento com dióxido de cloro, tal como, quando medido pela deslignificação de polpa melhorada e/ou alveijamento de polpa melhorado. Um exemplo de uma quantidade eficaz de uma peroxidase é de 0,005 a 10 g/l de água de processo, mais preferivelmente de 0,01 a 1000 mg/l de água de processo, e o mais preferível de 0,05 a 500 mg/l de água de
15 processo. Quando as aplicações de polpa, tal quantidade eficaz de uma peroxidase incluirá de 0,01 g a 20 kg/ton de polpa, mais preferivelmente de 0,1 g a 5 kg/ton de polpa, e o mais preferível de 1 g a 2 kg/ton de polpa. Um exemplo de uma quantidade eficaz de uma lacase é 0,005 mg a 10 g/l de água de processo, mais preferivelmente de 0,01 a 1000 mg/l de água de processo, e
20 o mais preferível de 0,05 a 500 mg/l de água de processo. Quanto as aplicações de polpa, tal quantidade eficaz de uma lacase incluirá de 0,01 g a 20 kg/ton, mais preferivelmente de 0,1 g a 5 kg/ton, e o mais preferível de 1 g a 2 kg/ton. As peroxidases e lacases são preferivelmente selecionadas com base em sua compatibilidade com as condições de processo para o tratamento
25 de polpa ou tratamento de água de rejeito/lama, por exemplo, pH ideal, temperatura ideal, estabilidade de ácido.

Embora a invenção aqui tenha sido descrita com referência às formas de realização particulares, deve ficar compreendido que estas formas de realização são meramente ilustrativas dos princípios e aplicações da

presente invenção. Deve portanto ficar compreendido que numerosas modificações podem ser feitas nas formas de realização ilustrativas e que outras disposições podem ser planejadas sem divergir do espírito e escopo da presente invenção como definidos pelas reivindicações anexas.

5 EXEMPLOS

Exemplo 1:

160 mg de NaClO_2 foram dissolvidos em 100 ml de água DI. Aliquotas de 10 ml da solução de NaClO_2 foram adicionadas em diferentes tubos de teste. 20 μl de ácido acético foram adicionados em cada tubo e o pH
10 foi ajustado em cerca de 3,5. Depois 100 μl de enzima foram adicionados à solução. Após 30 min de incubação em temperatura ambiente, a solução foi diluída 3 vezes por água DI. Formação de ClO_2 foi detectada pela absorvência de UV em 360 nm. Fica evidente que todas as enzimas podem gerar ClO_2 até certo ponto sob as condições usadas nesta experiência.

15 **Tabela 1. Geração de Dióxido de Cloro Enzimático**

No.	Amostra	Absorvência em 360 nm
1	Controle	0,155
2	Peroxidase de <i>Coprinus cinereus</i> (Novozymes)	0,764
3	Haloperoxidase de <i>Curvularia verruculosa</i> (Novozymes)	0,168
4	Lacase de <i>Trametes villosa</i> (Novozymes)	0,802
5	Lacase de <i>Coprinus cinereus</i> (Novozymes)	0,190
6	Lacase de <i>Myceliophthora thermophila</i> (Novozymes)	0,197
7	Chloroperoxidase de <i>Caldariomyces fumago</i> (Sigma, C-0278)	0,393

Exemplo 2:

5 g (o.d. seco) de polpa kraft não alvejada foram adicionados a cada proveta e diluídos em cerca de 5% de consistência. A polpa foi ajustada com vários pH por 2N H_2SO_4 . 10 ml de 11,3/L de NaClO_2 foi adicionada a
20 cada proveta. 500 μl de peroxidase (peroxidase de *Coprinus cinereus*, Novozymes) foram adicionados na solução e a proveta foi incubada em 60°C durante 1 h. Após o alvejamento, a polpa foi enxaguada com água DI e folhas de mão foram produzidas e testadas com relação a claridade. A claridade foi

testada de acordo com o padrão Tappi (T452). Fica claro que a peroxidase melhorou a claridade da polpa em todas as faixas de pH.

pH	Amostra	Claridade
3	Controle	50,4
3	Peroxidase	51,4
4	Controle	46,8
4	Peroxidase	47,3
5	Controle	43,3
5	Peroxidase	44,2
6	Controle	42,8
6	Peroxidase	45,0

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a deslignificação e/ou alveijamento de uma polpa, caracterizado pelo fato de que compreende a reação de polpa, clorito, dióxido de cloro e uma peroxidase, em uma temperatura de 40 a 80°C e em um pH de 2 a 4, durante um período de 15 a 120 min.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a peroxidase é uma haloperoxidase.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a reação da polpa com uma lacase.

4. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a haloperoxidase é uma cloreto peroxidase.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a peroxidase é uma peroxidase de *Coprinus*, uma peroxidase de *Bacillus*, uma peroxidase de feijão de soja ou uma peroxidase de rábano picante.

6. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a cloreto peroxidase é uma peroxidase de *Curvularia inaequalis* ou peroxidase de *Curvularia verruculosa*.

7. Método para o tratamento de água de rejeito e/ou lama, caracterizado pelo fato de que compreende a reação da água de rejeito e/ou lama, dióxido de cloro, clorito e uma peroxidase, em uma temperatura de 40 a 80°C e em um pH de 2 a 4, durante um período de 15 a 120 min.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a peroxidase é uma haloperoxidase.

9. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a reação de água de rejeito e/ou lama com uma lacase.

10. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a haloperoxidase é uma cloreto peroxidase.

11. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a peroxidase é uma peroxidase de *Coprinus*, uma peroxidase de *Bacillus*, uma peroxidase de feijão de soja ou uma peroxidase de rábano picante.

12. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a cloreto peroxidase é uma peroxidase de *Curvularia inaequalis* ou peroxidase de *Curvularia verruculosa*.

13. Método para a deslignificação e/ou alveijamento de uma polpa, caracterizado pelo fato de que compreende a reação da polpa, dióxido de cloro, clorito e uma lacase, em uma temperatura de 40 a 80°C e em um pH de 2 a 4, durante um período de 15 a 120 min.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a lacase é uma lacase *Trametes*, *Coprinus* ou *Myceliophthora*.

15. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a reação da polpa com uma peroxidase.

16. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a peroxidase é uma haloperoxidase.

17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a haloperoxidase é uma cloreto peroxidase.

18. Método para o tratamento de água de rejeito e/ou lama, caracterizado pelo fato de que compreende a reação da água de rejeito e/ou lama, dióxido de cloro, clorito e uma lacase, em uma temperatura de 40 a 80°C e em um pH de 2 a 4, durante um período de 15 a 120 min.

19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a lacase é uma lacase *Trametes*, *Coprinus* ou *Myceliophthora*.

20. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a reação da água de rejeito e/ou lama com uma peroxidase.