



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

(21) **PI0806247-1 A2**

(22) Data de Depósito: 11/01/2008
(43) Data da Publicação: 06/09/2011
(RPI 2122)



(51) *Int.Cl.:*
A23B 7/154
A23L 3/3526

(54) Título: MÉTODO PARA CONTROLAR A CONTAMINAÇÃO POR BACTÉRIA, LEVEDURA E/OU MOFO DE PELO MENOS UMA FRUTA OU UM VEGETAL

(30) Prioridade Unionista: 12/01/2007 US 60/884,633

(73) Titular(es): Albemarle Corporation

(72) Inventor(es): George W. Cook Jr., Joe D. Sauer, William S. Pickrell

(74) Procurador(es): Araripe & Associados

(86) Pedido Internacional: PCT US2006050901 de 11/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/089089de 24/07/2008

(57) Resumo: MÉTODO PARA CONTROLAR A CONTAMINAÇÃO POR BACTÉRIA, LEVEDURA E/OU MOFO DE PELO MENOS UMA FRUTA OU UM VEGETAL. Trata-se de métodos para controlar a contaminação por bactéria, levedura e/ou mofo de frutas ou vegetais comestíveis pela aplicação nos mesmos de uma composição microbicida aquosa estabilizada contra luz ultravioleta formada a partir de água e (A) pelo menos um componente selecionada a partir de (I) um composto microbicida em estado sólido tendo pelo menos um átomo de bromo por molécula; (II) um composto microbicida aquoso de (I); (III) uma composição aquosa concentrada tendo um conteúdo de bromo ativo de pelo menos 50.000 ppm derivado de água e (i) BrC1 ou BrC1 e Br2 e (ii) sulfamato de metal alcalino overbased, no qual as proporções relativas de (i) e (ii) dão uma razão atômica de nitrogênio para bromo ativo maior do que 0,93, e onde o pH da composição é maior do que 7; (IV) uma composição em estado sólido formada pela secagem de uma composição de (III), e (B) ácido ascórbico dissolvido ou sal ou éster comestível na mesma para inibir a degradação da solução por luz ultravioleta.



“MÉTODO PARA CONTROLAR A CONTAMINAÇÃO POR BACTÉRIA, LEVEDURA E/OU MOFO DE PELO MENOS UMA FRUTA OU UM VEGETAL”.

Campo da Técnica

5 Esta invenção refere-se ao uso de soluções antimicrobicas eficazes para controlar a contaminação de frutas e vegetais comestíveis por vários patógenos como espécies de *Listeria*, *Escherichia*, *Salmonella*, *Campylobacter*, e outros. Como usado aqui, o termo "frutas e vegetais comestíveis", usado no singular quanto no plural, denota qualquer fruta ou vegetal comestível, colhido ou
10 não colhido, não cozido, que é plantado para o consumo por humanos.

Fundamentos

A potencial contaminação de frutas e vegetais comestíveis é um problema que existe há muitos anos. Impedir a contaminação de frutas e vegetais comestíveis por microorganismos patogênicos é importante para proteger a saúde
15 pública. A redução do desperdício causado por microorganismos em áreas de produção de frutas ou vegetais (por exemplo, fazendas, pomares, etc.), em instalações de processamento de alimentos (por exemplo, instalações de enlatamento ou de alimentos congelados), em instalações de secagem de alimentos, ou em mercados e centros de distribuição de frutas e vegetais de
20 atacado ou varejo, pode estender o prazo de validade e reduzir o volume de alimento que é descartado como desperdício.

Apesar dos esforços anteriores, existe uma necessidade para métodos aperfeiçoados para o controle de microorganismos em instalações de produção, processamento, distribuição ou comercialização de frutas e vegetais
25 comestíveis. Bactérias, leveduras e mofos podem se acumular em uma variedade de diferentes pontos em tais operações. Quanto mais existirem pontos nos quais potenciais microorganismos possam ser controlados, mais baixas serão as chances de contaminação de alimentos e mais seguros serão os alimentos consumidos pelo comprador.

O documento de patente U.S. Nº 6.660.310 descreve um método para infundir frutas ou vegetais frescos ou recentemente cortados. A fruta ou o vegetal é habilitada/habilitado a atingir um estado de relativa estase ou inatividade metabólica. Uma infusão compreendendo um agente a ser infundido é fornecida e a fruta ou o vegetal é submergida/submergido ou revestido na mesma. Entre os agentes referidos estão um agente de realce de aroma, um agente de realce de sabor, um agente para adocicar, um agente de realce de cor, um agente nutricionalmente benéfico, um fitoquímico, um agente farmacêutico, etc. A infusão é pressurizada a uma pressão positiva ou negativa por um período de tempo. A patente indica que preferivelmente, a superfície da fruta ou do vegetal é desinfetada com uma solução branqueadora e/ou uma solução de sabão antimicrobico, e que mais preferivelmente, a solução tem uma concentração na faixa de cerca de 0,01% a cerca de 10%, e mais preferivelmente ainda, a solução tem uma concentração de cerca de 2%. Uma listagem de materiais usados em abordagens experimentais indica que tanto o branqueador Clorox® (distribuído pela The Clorox Company de Oakland, Califórnia) em uma solução de 2%, ou o sabão de mão líquido antimicrobico Safes soap® (distribuído pela Colgate-Palmolive Company de New York, N.Y.) em uma solução de 2%, foram usados.

Seria vantajoso se uma maneira mais simples pudesse ser encontrada para o tratamento de frutas ou vegetais contra a contaminação microbica, especialmente se volumes menores de um agente microbica pudesse ser efetivamente utilizado.

Breve Sumário da Invenção

Esta invenção fornece uma nova maneira de se controlar a contaminação por bactéria, levedura e/ou mofo de frutas ou vegetais comestíveis em qualquer de uma variedade de pontos na produção, processamento, distribuição ou comercialização de frutas e vegetais comestíveis. O método envolve uma simples aplicação de um microbica estabilizado altamente eficaz, seguida de um breve tempo de residência do microbica sobre a fruta ou o

vegetal, seguido de um procedimento de lavagem adequado. Além disso, o volume do biocida usado é menor do que aquele descrito na patente citada acima.

5 A composição microbicida aquosa aplicada à fruta ou ao vegetal comestível é estabilizada contra a degradação induzida por luz ultravioleta. Da mesma maneira, esta modalidade é um método para se controlar a contaminação por bactéria, levedura e/ou mofo de pelo menos uma fruta ou um vegetal comestível, cujo método compreende a aplicação à fruta ou ao vegetal comestível de uma composição microbicida aquosa estabilizada contra a degradação induzida por luz ultravioleta e contém menos do que 100 ppm (peso/peso) de bromo ativo
10 formado a partir de ingredientes compreendendo água e:

A) pelo menos um componente microbicida selecionado de:

I) pelo menos um componente microbicida em estado sólido tendo pelo menos um átomo de bromo na molécula;

15 II) uma solução ou pasta aquosa de pelo menos um componente microbicida tendo pelo menos um átomo de bromo na molécula;

III) uma composição microbicida aquosa concentrada tendo um conteúdo de bromo ativo de pelo menos 50.000 ppm, cuja composição é formada a partir de componentes compreendendo água e (i) cloreto de bromo ou cloreto de bromo e bromo, com ou sem uso conjunto de cloro e (ii) sal de metal alcalino de
20 ácido sulfâmico *overbased*, base de metal alcalino, e água, na qual as proporções relativas de (i) e (ii) são tais que a razão atômica de nitrogênio para bromo ativo é maior do que 0,93, e na qual o pH da composição é maior do que 7;

IV) uma composição microbicida em estado sólido, a qual é uma composição antimicrobica aquosa, secada e concentrada, de III); e

25 B) pelo menos um estabilizador de luz ultravioleta selecionado a partir de (i) ácido ascórbico, (ii) ácido de-hidroascórbico, (iii) um sal solúvel em água ou éster de ácido ascórbico comestível, (iv) um sal solúvel em água ou éster de ácido de-hidroascórbico comestível, ou (v) uma mistura de quaisquer dois ou mais de (i) a (iv).

Para formar as composições microbidas usadas nesta modalidade, os componentes selecionados de A) e B) podem ser misturados com a água tanto separadamente quanto como uma mistura pré-formada.

5 Nas modalidades preferidas, a composição microbida aquosa aplicada é habilitada a permanecer em contato com a fruta ou o vegetal comestível por um período microbicidamente efetivo, o qual tipicamente está na faixa de cerca de 10 segundos a cerca de 30 minutos, e preferivelmente na faixa de 30 segundos a 5 minutos, e então a fruta ou o vegetal comestível é inteiramente lavado pelo menos uma vez com água, a qual, opcionalmente, contém pelo menos um
10 surfactante. Nessa conexão e como uma regra geral, quanto maior a concentração de bromo na composição microbida aquosa usada, menor deverá ser o tempo durante o qual a composição microbida é permitida a ficar em contato com a fruta ou o vegetal comestível. As lavagens (uma ou mais) que são utilizadas devem ser minuciosas o suficiente para pelo menos remover quaisquer e todas as
15 quantidades detectáveis da composição antimicrobica da fruta ou do vegetal comestível tratado. Se um surfactante é usado em uma ou mais destas lavagens, uma ou mais lavagens à água subsequentes deverão ser empregadas para garantir a remoção do surfactante da fruta ou do vegetal comestível.

O que foi descrito acima e outras modalidades e características desta
20 invenção serão ainda mais aparentes através da descrição a seguir e das reivindicações anexadas.

Descrição Adicional Detalhada das Modalidades da Invenção

Como pode ser visto a partir da descrição acima, existem quatro grupos gerais de microbidas baseados em bromo usados na prática desta
25 invenção. Estes são descritos abaixo de modo mais completo.

Grupo I) de Microbidas Baseados em Bromo

Entre as composições microbidas utilizadas na prática desta invenção estão compostos microbidas em estado sólido tendo pelo menos um átomo de bromo na molécula. Tais compostos são exemplificados por (a) 1,3-di-

halo-5,5-dialquilhidantoínas, no qual ambos os átomos de halo são átomo de bromo e um dos grupos alquil é um grupo metil e o outro é um grupo alquil C₁₋₄, e por (b) 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoínas, no qual um dos átomos de halo é um átomo de bromo e o outro é um átomo de cloro, e ambos os grupo alquil são, independentemente, grupos alquil C₁₋₄. Devido à sua eficácia e disponibilidade como artigos de comércio, estes compostos microbicidas em estado sólido de (a) e (b) são mais preferidos do que qualquer outro tipo de composto microbicida em estado sólido, e devido à eficácia superior, aqueles de (a) são ainda mais preferidos, com o 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína sendo o mais preferido de todos.

Exemplos não-limitativos de compostos do tipo (a) incluem 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína, 1,3-dibromo-5-etil-5-metil-hidantoína, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metil-hidantoína, 1,3-dibromo-5-isopropil-5-metil-hidantoína, 1,3-dibromo-5-n-butil-5-metil-hidantoína, 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metil-hidantoína, 1,3-dibromo-5-sec-butil-5-metil-hidantoína, 1,3-dibromo-5-tert-butil-5-metil-hidantoína, e misturas de quaisquer dois ou mais dos mesmos. Destes agentes biocidas, 1,3-dibromo-5-isobutil-5-metil-hidantoína, 1,3-dibromo-5-n-propil-5-metil-hidantoína, e 1,3-dibromo-5-etil-5-metil-hidantoína são, respectivamente, preferidos, mais preferidos, e ainda mais preferidos membros deste grupo, do ponto de vista do custo-benefício. Das misturas dos biocidas supracitados que podem ser usados em conformidade com esta invenção, é preferível usar o 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína como um dos componentes, com uma mistura de 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína e 1,3-dibromo-5-etil-5-metil-hidantoína sendo particularmente preferida. O mais preferido membro deste grupo de microbicidas é o 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína. Este composto está disponível no mercado em forma de comprimidos ou grãos sob as designações comerciais do biocida XtraBrom® 111 e do biocida XtraBrom® 111T (Albermale Corporation). Quando uma mistura de dois ou mais dos biocidas supracitados 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoína é usada de

acordo com esta invenção, os biocidas individuais da mistura podem estar em quaisquer proporções em relação um ao outro.

Exemplos não-limitativos de compostos do tipo (b) incluem N,N'-bromocloro-5,5-dimetil-hidantoína, N,N'-bromocloro-5-etil-5-metil-hidantoína, N,N'-bromocloro-5-propil-5-metil-hidantoína, N,N'-bromocloro-5-isopropil-5-metil-hidantoína, N,N'-bromocloro-5-butil-5-metil-hidantoína, N,N'-bromocloro-5-isobutil-5-metil-hidantoína, N,N'-bromocloro-5-sec-butil-5-metil-hidantoína, N,N'-bromocloro-5-tert-butil-5-metil-hidantoína, N,N'-bromocloro-5,5-dimetil-hidantoína, e misturas de dois ou mais dos anteriores. O N,N'-bromocloro-5,5-dimetil-hidantoína está disponível comercialmente sob a designação comercial do biocida Bromicide® (Great Lakes Chemical Corporation). Outra mistura adequada de bromocloro-hidantoína é composta predominantemente de N,N'-bromocloro-5,5-dimetil-hidantoína junto com uma proporção menor por peso de 1,3-dicloro-5-etil-5-metil-hidantoína. Uma mistura deste último tipo está disponível no mercado sob a designação comercial do biocida Dantobrom® (Lonza Corporation). De tais produtos, o N,N'-bromocloro-5,5-dimetil-hidantoína é uma material preferido devido à sua disponibilidade comercial e sua adequação para o uso na prática desta invenção. A designação N,N' em referência a, digamos, N,N'-bromocloro-5,5-dimetil-hidantoína significa que este composto pode ser (1) 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-hidantoína, ou (2) 1-cloro-3-bromo-5,5-dimetil-hidantoína, ou (3) uma mistura de 1-bromo-3-cloro-5,5-dimetil-hidantoína e 1-cloro-3-bromo-5,5-dimetil-hidantoína. Além disso, é concebível que alguns 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína e 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína estejam presentes em mistura com (1), (2) ou (3).

Métodos para o preparo de compostos dos tipos (a) e (b) acima descritos são conhecidos e são relatados na literatura. Veja por exemplo o documento de patente U.S. Nº 3.147.259; Nº 6.508.954; e Nº 6.809.205.

Outros conhecidos compostos microbicidas em estado sólido que podem ser utilizados incluem N,N'-di-halo-2-imidazolidinonas, como 1,3-dibromo-

4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinona, 1-bromo-3-cloro-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinona, 1-cloro-3-bromo-4,4,5,5-tetrametil-2-imidazolidinona, 1,3-dibromo-2,2,5,5-tetrametilimidazolidin-4-ona, 1-bromo-3-cloro-2,2,5,5-tetrametilimidazolidin-4-ona, 1-cloro-3-bromo-2,2,5,5-tetrametilimidazolidin-4-ona. A preparação de tais compostos é descrita nos documentos de patente N° 4.681.948; N° 4.767.542; e N° 5.057.612.

Outros conhecidos compostos microbicidas em estado sólido, ainda, que podem ser utilizados são sulfoniloxi bromoacetanilidas como m-isobutil-sulfoniloxi bromoacetanilida e m-fenil-sulfoniloxi bromoacetanilida. Outros exemplos, ainda, e a preparação de tais compostos são dados no documento de patente U.S. N° 4.081.474.

Outros tipos conhecidos de compostos microbicidas em estado sólido que podem ser utilizados são oximas de alfa-halo piruvato contendo bromo como descritos no documento de patente U.S. No. 4.740.524. Exemplos de tais compostos incluem etil 3-bromo-2-(4-clorobenzoiloximino)propanoato, etil 3-bromo-2-(N'-metilcarbomoiloximino)propanoato, e etil 3-bromo-2-(4-metilbenzoiloximino)propanoato.

Um outro tipo, ainda, de compostos microbicidas em estado sólido contendo bromo que podem ser usados são polibromida de amônio quaternário não-poliméricas descritos no documento de patente U.S. No. 4.978.685. Exemplos de tais compostos incluem N-etil-N, N, N-trimetilamônio tribromide; N-eti-N-metilmorfolínio tribromide; N-benzil-N,N-dimetil-N-myristilamônio dibromocloreto; N, N, N, N-tetrabutilamônio tribromide; e N, N, N, N-tetrabutilamônio dibromocloreto.

Outros componentes microbicidas em estado sólido contendo bromo, ainda, são conhecidos e relatados na literatura.

Grupo II) de Microbicidas Baseados em Bromo

O Grupo II) constitui um outro grupo de composições microbicidas baseadas em bromo, um ou mais membros do qual podendo ser utilizados na prática desta invenção. Estas são soluções ou pastas aquosas de pelo menos um

composto microbicida em estado sólido tendo pelo menos um átomo de bromo na molécula. Um ou mais componentes referidos acima em conexão com o Grupo I) podem ser usados na formação destas soluções ou pastas. As soluções podem conter qualquer concentração dos respectivos compostos até seus pontos de saturação. Se concentrações mais altas forem desejadas, as pastas contendo quantidades em excesso dos respectivos pontos de saturação podem ser formadas e usadas. Portanto, para alguns exemplos não-limitativos de compostos do Grupo II), veja os exemplos dados acima em conexão com o Grupo I). A concentração das soluções ou pastas usadas são geralmente mais altas do que a concentração do uso final desejado na solução de lavagem aplicada à fruta ou ao vegetal.

Grupo III) de Microbicidas Baseados em Bromo

Um número de microbicidas baseados em bromo são tipicamente formados e fornecidos na forma de soluções aquosas concentradas, e estas soluções aquosas concentradas constituem o Grupo III) dos microbicidas baseados em bromo usados de acordo com esta invenção. Tais microbicidas são tipicamente estabilizados contra a decomposição química e a evaporação física de espécies de bromo ativo pela inclusão no produto durante sua formação de um componente estabilizador adequado para o bromo ativo na solução concentrada. Um biocida preferido baseado em bromo em estado líquido deste tipo é uma composição biocida aquosa compreendendo água tendo em solução na mesma um conteúdo de bromo ativo derivado de (i) cloreto de bromo ou cloreto de bromo e bromo, com ou sem o uso conjunto de cloro, de pelo menos 50.000 ppm (peso/peso) e preferivelmente pelo menos 100.000 ppm (peso/peso por volume), e (ii) sal de metal alcalino de ácido sulfâmico *overbased* (preferivelmente um lítio, sódio, e/ou sal de potássio de ácido sulfâmico) e/ou ácido sulfâmico, base de metal alcalino (preferivelmente um óxido ou hidróxido de lítio, sódio, e/ou potássio) e água, na qual as proporções relativas de (i) e (ii) são tais que a razão atômica de nitrogênio para bromo ativo é maior do que 0,93, e na qual o pH da composição é maior do que 7, por exemplo, na faixa de cerca de 12 a 14. Soluções concentradas deste

tipo estão disponíveis no mercado, por exemplo, o biocida Stabrom® 909 (Albermale Corporation). Um processo adequado para a produção destas soluções microbidas aquosas concentradas é descrito no documento de patente de propriedade comum U.S. No. 6.068.861, emitido em 30 de maio de 2000, toda a
5 revelação do qual sendo aqui incorporada por referência. Outra solução microbida aquosa concentrada comercial que pode ser utilizada na prática desta invenção está disponível sob a designação comercial do biocida Stabrex® (Nalco Chemical Company). Este produto também contém bromo ativo estabilizado contra a decomposição química e a evaporação física de espécies de bromo ativo pela
10 inclusão de sulfamato. Para detalhes adicionais a respeito da preparação de soluções microbidas aquosas estabilizadas com ácido sulfamato, ver os documentos de patente U.S. Nº 6.007.726; Nº 6.156.229; e Nº 6.270.722.

Grupo IV) de Microbidas Baseados em Bromo

Este grupo de microbidas baseados em bromo é composto de
15 composições microbidas em estado sólido formadas pela secagem (isto é, pela remoção de pelo menos toda a água líquida) de um concentrado de bromo ativo aquoso e estabilizado com sulfamato do Grupo III) acima. Uma composição microbida em estado sólido preferida deste tipo é formada pela secagem de uma composição biocida aquosa compreendendo água tendo em solução na mesma
20 um conteúdo de bromo ativo derivado de (i) cloreto de bromo ou cloreto de bromo e bromo, com ou sem o uso conjunto de cloro, de pelo menos 50.000 ppm (peso/peso) e preferivelmente pelo menos 100.000 ppm (peso/peso), e (ii) sal de metal alcalino de ácido sulfâmico *overbased*, na qual as proporções de (i) e (ii) são tais que a razão atômica de nitrogênio para bromo ativo é maior do que 0,93, e na
25 qual o pH da composição é maior do que 7, por exemplo, na faixa de cerca de 12 a 14. Como notado acima, soluções concentradas deste tipo estão disponíveis no mercado, por exemplo, o biocida Stabrom® 909 (Albermale Corporation). A remoção de água pode ser obtida através de evaporação ou destilação a uma pressão reduzida ou preferivelmente através de secagem por pulverizador. Tais

produtos em estado sólido existem tipicamente na forma de pós ou pequenas partículas, mas podem ser compactados em formas mais largas preferivelmente com a ajuda de um ou mais agentes de ligação adequados. Detalhes adicionais a respeito de tais processamentos são descritos no pedido de patente publicado U.S.

5 N° 2004/0022874 A1, toda a revelação do qual que se refere à formação de tais composições em estado sólido sendo aqui incorporada por referência. Naquele pedido são revelados, entre outros, a composição e o processo seguintes:

Uma composição biocida líquida concentrada que compreende uma solução aquosa de bromo ativo formado a partir de (a) bromo, cloreto de bromo ou
10 uma mistura de cloreto de bromo e bromo com (b) sal de metal alcalino de ácido sulfâmico e/ou ácido sulfâmico, base de metal alcalino e água, ou uma solução aquosa de sal de metal alcalino de ácido sulfâmico formado a partir de (1) sal de metal alcalino de ácido sulfâmico e/ou ácido sulfâmico, (2) base de metal alcalino e (3) água, tal solução aquosa de bromo ativo tendo um pH de pelo menos cerca de
15 7, e na qual os volumes de (a) e (b) são tais que (i) o conteúdo de bromo ativo na solução aquosa de bromo ativo é acima de cerca de 160.000 ppm (peso/peso) e (ii) a razão atômica de nitrogênio para bromo ativo de (a) e (b) é maior do que 1 quando o bromo é usado sem cloreto de bromo, e maior do que 0,93 quando o cloreto de bromo é usado com ou sem bromo.

20 Um processo de formação de uma composição biocida em estado sólido contendo bromo, cujo processo compreende a remoção da água de uma solução ou pasta aquosa de um produto formado em água de (A) (i) bromo, (ii) cloreto de bromo, (iii) uma mistura de cloreto de bromo e bromo, (iv) bromo e cloro em uma taxa molar Br_2 a Cl_2 de pelo menos cerca de 1, ou (v) cloreto de bromo,
25 bromo, e cloro em proporções tais que a taxa molar total Br_2 a Cl_2 seja de pelo menos cerca de 1; e (B) (i) sal de metal alcalino de ácido sulfâmico e/ou ácido sulfâmico, e (ii) base de metal alcalino, na qual tal solução ou pasta aquosa tem um pH de pelo menos 7 e uma razão atômica de nitrogênio para bromo ativo de (A) e (B) maior do que 0,93.

Concentrações Usadas de Microbicidas Baseados em Bromo

Para formas a composição microbicida aquosa aplicada à fruta ou ao vegetal a fim de controlar a contaminação por bactéria, levedura e/ou mofo, sobre os mesmos ou no interior dos mesmos, um volume microbicidamente eficaz de pelo menos um componente particular é selecionado a partir de pelo menos um dos Grupos designados como Grupos I), II), III) e IV) e é dissolvido em água. O volume microbicidamente eficaz pode variar dependendo de vários fatores como a identidade do componente particular que é selecionado dos Grupos I), II), III) e IV), o volume e o tipo de patógeno a ser controlado, e as características da fruta ou do vegetal particular. No entanto, de acordo com esta invenção, um volume microbicidamente eficaz de uma composição antimicrobica dos Grupos I), II), III) e/ou IV) é aquele que, mediante a adição à água, fornece menos do que 100 ppm de bromo ativo, preferivelmente na faixa de 0,01 a 75 ppm (peso/peso) de bromo ativo, e mais preferivelmente na faixa de 0,01 a 50 ppm (peso/peso) na solução aquosa resultante.

A composição microbicida aquosa aplicada à fruta ou ao vegetal é uma composição microbicida aquosa que é estabilizada contra a degradação induzida por luz ultravioleta pela inclusão na composição de pelo menos um estabilizador de luz ultravioleta.

Estabilizador(es) de Luz Ultravioleta

O(s) estabilizador(es) de luz ultravioleta usado(s) nas composições microbicidas é/são selecionados a partir de (i) ácido ascórbico, (ii) ácido de-hidroascórbico, (iii) um sal comestível solúvel em água ou éster de ácido ascórbico, (iv) um sal comestível solúvel em água ou éster de ácido de-hidroascórbico, ou (v) uma mistura de quaisquer dois ou mais de (i) a (iv). Como usado aqui, o termo "comestível" denota que a substância é não-tóxica e portanto pode ser ingerida por humanos, e o termo "solúvel em água" denota que o sal ou éster pode ser dissolvido em água em um volume suficiente para obter pelo menos as proporções mínimas relativas ao componente (A) como estabelecido de aqui em diante sob o

título "Proporções Usadas de Estabilizador(es) de Luz Ultravioleta". As composições microbicidas aquosas com as quais o(s) estabilizador(es) de luz ultravioleta foi/foram combinado(s) são caracterizadas por terem aumentado a resistência contra a formação de íon de bromo durante a exposição das
5 composição à radiação ultravioleta.

O(s) estabilizador(es) de luz ultravioleta preferido(s) é/são ácido ascórbico, especialmente o ácido L-ascórbico e seus sais e ésteres comestíveis solúveis em água.

Exemplos não-limitativos de sais adequados de ácido ascórbico ou de
10 ácido de-hidroascórbico incluem sais de metal como ascorbato de sódio, ascorbato de potássio, ascorbato de cálcio, ascorbato de magnésio, ascorbato de zinco, assim como sais de ascorbato de amônio quaternário e os correspondentes sais de ácido de-hidroascórbico. Ésteres de ácido ascórbico, como ácido L-ascórbico, ou de ácido de-hidroascórbico podem ser formados com ácidos orgânicos ou
15 inorgânicos. Exemplos não-limitativos de ésteres adequados incluem ácido L-ascórbico 2-O-sulfato, ácido L-ascórbico 2-O-fosfato, ácido L-ascórbico 3-O-fosfato, ácido L-ascórbico 6-hexadecanoato, ácido L-ascórbico monoestearato, ácido L-ascórbico dipalmitato, e semelhantes. Ésteres alcoólicos de ácido ascórbico também podem ser usados, como ascorbato de etil, ascorbato de propil, ascorbato
20 de isopropil, ascorbato de gliceril, e ésteres alcoólicos análogos. O ácido ascórbico (Vitamina C) ou um composto tendo atividade de Vitamina C (por exemplo, ácido de-hidroascórbico, ácido L-ascórbico, e os ácidos ou ésteres comestíveis nos mesmos) pode ser utilizado em combinação com pelo menos um composto selecionado de um grupo consistindo das aldono-lactonas do ácido L-ascórbico,
25 ácido L-xilônico, ácido L-lixônico, e os sais comestíveis do ácido L-treônico, ácido L-xilônico, e os ácidos L-lixônicos. Ver nesta conexão os documentos de patente N° 4.822.816; N° 4.968.716; e N° 5.070.085.

Proporções Usadas de Estabilizador(es) de Luz Ultravioleta

A fim de fornecer estabilização contra a degeneração ou decomposição induzida por luz ultravioleta, o(s) estabilizador(es) de luz ultravioleta é/são empregado(s) em um volume inibidor de degradação por luz ultravioleta de até cerca de 1 parte de peso do(s) estabilizador(es) de luz ultravioleta por parte de peso de bromo no componente microbicida selecionado com o qual é associado. Portanto, quando se usa pelo menos um composto microbicida em estado sólido do Grupo I), (por exemplo, 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína ou N,N'-bromocloro-5,5-dimetil-hidantoína) ou pelo menos uma composição microbicida em estado sólido do Grupo IV), por exemplo, uma composição biocida aquosa concentrada e seca formada pela remoção da água do biocida Stabrom® 909 (Albermale Corporation), a proporção do(s) estabilizador(es) de luz ultravioleta é baseada no peso de bromo na composição ou no composto microbicida em estado sólido. Quando se usa um componente líquido dentre os componentes particulares do Grupo II) ou do Grupo III), por exemplo, uma solução ou pasta aquosa de um composto microbicida em estado sólido tendo pelo menos um átomo de bromo na molécula do Grupo II), como uma solução aquosa de 1,3-dibromo-5,5-dimetil-hidantoína ou de N,N'-bromocloro-5,5-dimetil-hidantoína, ou uma composição microbicida aquosa concentrada líquida do Grupo III) como o biocida Stabrom® 909 (Albermale Corporation) ou o biocida Strabrex™ (Nalco Chemical Company), a proporção do(s) estabilizador(es) de luz ultravioleta é baseada no peso de bromo ativo na composição líquida do Grupo II) ou do Grupo III). Consequentemente, a composição microbicida aquosa aplicada à fruta ou ao vegetal contém um volume microbicidamente eficaz de pelo menos uma composição aquosa antimicrobica selecionada dos membros individuais dos grupos I), II), III) e/ou IV), e um volume inibidor de degradação por luz ultravioleta de até cerca de uma parte do peso do(s) estabilizador(es) de luz ultravioleta por parte do peso de bromo ativo na composição microbicida selecionada.

Preferivelmente, os componentes em estado sólido usados na formação das composições microbicidas aquosas estabilizadas contra luz

ultravioleta que são aplicados à fruta ou ao vegetal são feitos a partir de pelo menos um componente particular selecionado de pelo menos um dos grupos de A) e pelo menos um dos estabilizadores de luz ultravioleta de B) em uma taxa de peso na faixa de cerca de 0,25 parte do peso do componente B) por parte do peso de bromo no componente A) para cerca de 1 parte do peso do componente B) por cada parte do peso de bromo no componente A). Preferivelmente, os componentes em estado líquido usados na formação de composições microbicidas aquosas estabilizadas contra luz ultravioleta que são aplicadas às frutas ou aos vegetais são formados dos componentes A) e B) em uma taxa de peso na faixa de cerca de 0,25 parte do peso do componente B) por cada parte do peso de bromo ativo no componente A) para cerca de 1 parte do peso do componente B) para cada parte do peso de bromo ativo no componente A).

Para formar a composição microbicida aquosa estabilizada contra luz ultravioleta que é aplicada à fruta ou ao vegetal, uma mistura pré-formada em estado sólido dos componentes A) e B) pode ser adicionada ou misturada com água, ou as formas sólidas dos componentes A) e B) podem ser adicionadas ou misturadas com água como ingredientes separados em forma sólida. O uso das misturas pré-formadas em estado sólido dos componentes A) e B) é preferível porque simplifica a operação de mistura e reduz a oportunidade para erros de mistura. As soluções ou pastas aquosas concentradas pré-formadas dos componentes A) e B) são tipicamente diluídas em pelo menos um passo com água suficiente para formar uma composição aquosa microbicida estabilizada contra luz ultravioleta que é aplicada à fruta ou ao vegetal. No entanto, outros métodos podem ser usados na feitura de uma composição microbicida estabilizada contra luz ultravioleta para tal uso. Por exemplo, tanto uma solução ou pasta aquosa concentrada pré-formada dos componentes A) e B) quanto mais água podem ser adicionados a uma quantidade inicial de água ou mistura em estado líquido de um componente particular em estado líquido selecionado dos Grupos II) e/ou III) de A), e tanto uma composição ou pasta aquosa concentrada pré-formada dos

componentes A) e B) quanto uma composição ou um composto microbicida em estado sólido de A) podem ser adicionados à água.

Procedimentos Analíticos

A fim de medir a quantidade de bromo ativo em água usada na
5 formação de uma composição microbicida aquosa desta invenção, procedimentos
padrões bem-conhecidos podem ser usados. O termo "bromo ativo", é claro,
refere-se a todas as espécies que contêm bromo que são capazes de atividade
biocida. Aceita-se geralmente na técnica que todo o bromo no estado de oxidação
+1 é biocidamente ativo e é, portanto, incluído no termo "bromo ativo". Como é
10 notório na técnica, bromo, cloreto de bromo, ácido hipobromoso, íon hipobromito,
hidrogênio tribromide, íon tribromide, e componentes organo-N-brominados, têm
bromo no estado de oxidação +1. Estes, portanto, assim como outras tais espécies
na medida em que estiverem presentes, constituem o conteúdo de bromo ativo das
composições nesta invenção. Veja, por exemplo, os documentos de patente U.S.
15 4.382.799 e U.S. 5.679.239. Um método bem estabelecido na técnica para
determinar o volume de bromo ativo em uma solução é a titulometria de iodeto de
amido, que determina todo o bromo ativo em uma amostra, independente de quais
espécies possam constituir o bromo ativo. A utilidade e precisão do clássico
método de iodeto de amido para a determinação quantitativa de bromo e de muitos
20 outros agentes de oxidação é há muito conhecida, como testemunha o Capítulo
XIV de *Elementary Quantitative Analysis*, Willard-Furman, Terceira Edição, D. Van
Nostrand Company, Inc., New York, Copyright 1933, 1935, 1940.

Uma típica titulometria de iodeto de amido para determinar o bromo
ativo é executada da seguinte maneira: Um agitador magnético e 50 milímetros de
25 ácido acético glacial são colocados em um frasco de iodeto. A amostra (geralmente
cerca de 0,2-0,5g), para a qual o bromo ativo deve ser determinado, é pesada e
adicionada ao frasco que contém o ácido acético. Então, água (50 milímetros) e
iodeto de potássio aquoso (15% (peso/peso); 25 milímetros) são adicionados ao
frasco. O frasco é vedado usando-se uma selagem de água. A solução, então, é

agitada por quinze minutos, após os quais a vedação do frasco é desfeita e a área de vedação e selagem é molhada no interior do frasco com água. Uma bureta automático (Metrohm Limited) é preenchido com 0,1 de tiosulfato de sódio normal. A solução no frasco de iodeto é titulometrado com o 0,1 de tiosulfato de sódio normal; quando uma cor amarela pálida é observada, um milímetro de uma solução de amido em água de 1 wt% é adicionada, mudando a cor da solução no frasco de amarelo pálido para azul. A titulometria com o tiosulfato de sódio continua até que a cor azul desapareça. O volume de bromo ativo é calculado usando-se o peso da amostra e o volume de solução de tiosulfato de sódio titulometrada. Portanto, o volume de bromo ativo em uma composição desta invenção, independente de uma forma química de fato, pode ser determinado pelo uso deste método.

Outro método padrão para determinar o bromo ativo é comumente conhecido como o procedimento de teste DPD. Este método é bem adequado para determinar volumes muito pequenos de bromo ativo em sistemas aquosos. O teste DPD padrão para a determinação de baixos níveis de halógeno ativo é baseado em procedimentos de teste clássicos aconselhados por Palin em 1974. Ver A. T. Palin, "Analytical Control of Water Disinfection With Special Reference to Differential DPD Methods For Chlorine, Chlorine Dioxide, Bromine, Iodine and Ozone", *J. Inst. Water Eng.*, 1974, 28, 139. Embora existam várias versões modernizadas dos procedimentos Palin, a versão recomendada do teste é integralmente descrita em *Hach Water Analysis Handbook*, 3ª edição, copyright 1997. O procedimento para "cloro total" (isto é, cloro ativo) é identificado naquela publicação como Método 8167 aparecendo na página 379. Brevemente, o teste do "cloro total" envolve introduzir à amostra de água diluída contendo halógeno ativo, um pó compreendendo um pó indicador de DPD, (isto é, N,N'-diethylphenylenediamine), KI, e um isolador. As espécies de halógeno ativo presentes reagem com KI para render espécies de iodeto, as quais transformam o indicador de DPD em vermelho/rosa. A intensidade da coloração depende da

concentração de espécies de "cloro total" (isto é, "cloro ativo") presentes na amostra. Esta intensidade é medida por um colorímetro calibrado para transformar a intensidade lendo em um valor de "cloro total" em termos de mg/L Cl_2 . Se o halógeno ativo presente é bromo ativo, o resultado em termos de mg/L Cl_2 é multiplicado por 2,25 para expressar o resultado em termos de mg/L Br_2 de bromo ativo.

Em maiores detalhes, o procedimento de teste DPD funciona da seguinte maneira:

1. Para determinar o volume de espécies presentes na água que respondem ao teste de "cloro total", a amostra de água deve ser analisada em pouco minutos após ser retirada, e de preferência imediatamente após ser retirada.

2. O Método Hach 8167 para testar o volume de espécies presentes na amostra de água que respondem ao teste de "cloro total" envolve o uso do colorímetro Hach Modelo DR 2010. O número de programa armazenado para as determinações de cloro é reconhecido tecendo-se "80" no teclado, em seguida ajustando o comprimento de onda de absorbância para 530 nm girando o botão na lateral do instrumento. Duas células de amostra idênticas são preenchidas até a marca de 10 mL com a água sob investigação. Uma das células é arbitrariamente escolhida para ser o branco. Para a segunda célula, os conteúdos de um Sachê de Pó de Cloro Total DPD são adicionados. Este é agitado por 10-20 segundos para se misturar, conforme o desenvolvimento de uma cor rosa-vermelha indica a presença de espécies na água que respondem positivamente ao reagente do teste DPD de "cloro total". No teclado, as teclas SHIFT TIMER são apertadas para iniciar um tempo de reação de três minutos. Após três minutos o instrumento apita para sinalizar que a reação está completa. Usando-se o elevatório da célula de 10 mL, a célula de amostra em branco é admitida no compartimento de amostra do Hach Modelo DR 2010, e o protetor é fechado para impedir efeitos de luz espúria. Então, a tecla ZERO é apertada. Após alguns poucos segundos, a tela registra 0,00 mg/L Cl_2 . Então, a célula de amostra em branco usada para zerar o instrumento é

removida do compartimento de célula do Hach Modelo DR 2010 e substituída pela amostra de teste à qual o reagente do teste DPD de "cloro total" foi adicionado. A proteção de luz, então, é fechada da mesma maneira feita com o branco, e a tecla READ é apertada. O resultado, em mg/L Cl_2 , é mostrado na tela em poucos segundos. Este é o nível de "cloro total" da amostra de água sob investigação. Multiplicando este valor por 2,25, o nível de bromo ativo na amostra de água é fornecido.

Aplicação de Soluções Aquosas a Frutas ou Vegetais

Vários métodos podem ser usados para se aplicar a frutas ou vegetais uma solução aquosa contendo um volume microbicidamente eficaz de uma composição antimicrobica aquosa estabilizada usada em conformidade com esta invenção. Por exemplo, a fruta ou o vegetal pode ser imersa/imerso em um tanque contendo tais soluções aquosas, ou a fruta ou o vegetal pode ser sujeitada/sujeitado a um ou mais pulverizadores ou vapores de tais soluções aquosas. Dependendo do tamanho da instalação na qual a fruta ou o vegetal está sendo tratada/tratado, o pulverizador ou o vapor pode ser aplicado pelo uso de pulverizadores manuais ou dispositivos de vaporização. Alternativamente, os pulverizadores ou vapores podem ser aplicados a partir de bicos ou dispositivos de vaporização dispostos no interior de zonas ou cabines de pulverização ou vaporização no interior ou através das quais a fruta ou o vegetal é transportada/transportado como em uma esteira transportadora ou outro sistema transportador automatizado. Um volume microbicidamente eficaz de uma composição antimicrobica aquosa estabilizada pode ser aplicado à fruta ou ao vegetal não-colhida/não-colhido antes que a fruta ou o vegetal seja/sejam removidos do campo ou do pomar. Para este propósito, um pulverizador da composição pode ser aplicado aos vegetais enquanto estão no campo e às frutas enquanto estão nas árvores. No caso de árvores fruteiras, a parte superior da árvore pode ser envolvida em um filme plástico sob o qual uma fina pulverização,

vaporização ou brumização da composição pode ser aplicada à porção superior das árvores incluindo a fruta.

Como notado acima, após a aplicação da solução microbicida aquosa à fruta ou ao vegetal, a fruta ou o vegetal é, então, lavada/lavado com água a fim de retirar integralmente a composição microbicida da fruta ou do vegetal. O período de tempo entre a aplicação da solução microbicida aquosa e da inicialização da lavagem por água pode variar, dependendo de tais fatores como a identidade do microbicida usado na formação da solução microbicida aquosa, a concentração de microbicida aquoso na solução microbicida aquosa usada, e a natureza e conteúdo de micróbio, bactéria, fungo, levedura, mofo, ou outros patógenos presentes ou de provável presença na fruta ou no vegetal. Geralmente falando, no entanto, a solução microbicida aquosa deve permanecer em contato com a fruta ou o vegetal por um período na faixa de cerca de 10 segundos a cerca de 30 minutos, e preferivelmente na faixa de cerca de 30 segundos a cerca de 5 minutos. Logo em seguida a lavagem integral por água deve ser iniciada. Se for desejado, um agente ativo adequado não-tóxico de superfície (surfactante, detergente, etc.) pode ser usado nas operações de lavagem para realçar a atividade de limpeza da lavagem por água. Após o uso de um agente ativo de superfície em água como um meio de lavagem, a fruta ou o vegetal deve ser integralmente lavada/lavado com água pura.

20 Frutas ou Vegetais Comestíveis

Como apontado no início, "frutas ou vegetais comestíveis" denota qualquer fruta ou vegetal comestível não-cozida/não-cozido, colhida/colhido ou não-colhida/não-colhido, que seja plantada/plantado para o consumo por humanos. Portanto, os métodos desta invenção são aplicáveis a uma ampla variedade de frutas ou vegetais comestíveis. Alguns exemplos não-limitativos de frutas comestíveis incluem ameixas, damascos, pêssegos, maçãs, laranjas, limões, limas, tangerinas, toranjas, bananas, peras, cerejas, uvas, tomates, morangos, amoras, mirtilos, amoras pretas, framboesas, groselhas, figos, abacaxis, melancias, abóboras, melões, mangas, mamãos, papaias, amendoins, nozes,

nozes pecans, amêndoas, cajus, ameixas secas, passas, figos secos, damascos secos, abacaxis secos, amoras secas, maçãs secas, e bananas secas, entre outros. Alguns exemplos não-limitativos de vegetais comestíveis incluem batatas, cebolas, cebolas verdes, chalotas, alhos, cenouras, nabos, beterrabas, pastinacas, nabos da Suécia, aipos, cogumelos, milho, quiabos, espinafres, repolhos, couves, 5 alfaces, brócolis, couves-flores, feijões de corda, ervilhas, pepinos, abóboras, abobrinhas, entre outros. Esta invenção é considerada especialmente eficaz para o uso em tratamento microbida de vegetais de folha como, por exemplo, repolho branco, repolho vermelho, couve, alface americana, alface romana, espinafre, 10 folhas de mostarda, folhas de couve, agrião, cnidários, e vegetais de folha usados como temperos como louro, menta, tomilho, manjeriço e orégano.

Componentes referidos aqui através de nome químico ou fórmula em qualquer lugar na especificação ou nas reivindicações, tanto referidos no singular ou no plural, são identificados na medida em que existem antes mesmo de 15 entrarem em contato com uma outra substância aqui referida através de nome químico ou tipo químico (por exemplo, um outro componente, um solvente, ou *etc.*). Não importa que mudanças químicas, transformações e/ou reações, se existem, acontecem na mistura ou solução resultante, na medida em que tais mudanças, transformações e/ou reações são o resultado natural da junção dos componentes 20 especificados sob as condições pedidas de acordo com esta revelação. Portanto, os componentes são identificados como ingredientes a serem unidos em conexão com a execução de uma operação desejada ou na formação de uma composição desejada. Além disso, ainda que as reivindicações adiante possam referir-se a substâncias, componentes e/ou ingredientes no presente ("compreende", "é", *etc.*), 25 a referência se faz à substância, ao componente ou ao ingrediente como o mesmo existiu no momento exato antes de ser primeiramente tocado, composto ou misturado com um(a) ou mais outras substâncias, componentes e/ou ingredientes de acordo com a presente revelação. O fato de que uma substância, componente ou ingrediente possa ter perdido sua identidade original através de uma reação ou

transformação química durante o curso das operações de contato, composição ou mistura, se conduzidas de acordo com esta revelação e com a habilidade comum de um químico, não se torna uma preocupação prática.

5 Exceto quando for, de outra maneira, expressamente indicado, o artigo "um" ou "uma" se (e quando) usado aqui, não tem a intenção de limitar, e não deve ser interpretado como se limitasse, uma reivindicação por um elemento singular ao qual o artigo se refere. Em vez disso, o artigo "um" ou "uma" se (e quando) usado aqui tem a intenção de cobrir um ou mais destes elementos, a não ser que o texto expressamente indique de outra maneira.

10 Esta invenção é suscetível a variações consideráveis em sua prática. Portanto, a descrição que se seguiu não tem a intenção de limitar, e não deve ser interpretada como se limitasse, a invenção às exemplificações particulares apresentadas anteriormente.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para controlar a contaminação por bactéria, levedura e/ou mofo de pelo menos uma fruta ou vegetal, sendo que o método é **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende a aplicação à fruta ou ao vegetal de uma composição microbicida aquosa estabilizada contra a degradação induzida por luz ultravioleta, em que a dita composição contém menos do que 100 ppm (peso/peso) de bromo ativo e foi formada a partir de componentes compreendendo água e:

A) pelo menos um componente microbicida que é selecionado de:

I) pelo menos um composto microbicida em estado sólido tendo pelo menos um átomo de bromo na molécula;

II) uma solução ou pasta aquosa de pelo menos um composto microbicida em estado sólido que tem pelo menos um átomo de bromo na molécula;

III) uma composição microbicida aquosa concentrada tendo um teor de bromo ativo de pelo menos 50.000 ppm, cuja composição é formada a partir de componentes compreendendo água e (i) cloreto de bromo ou cloreto de bromo e bromo, com ou sem o uso conjunto de cloro e (ii) sal de metal alcalino de ácido sulfâmico *overbased* e/ou ácido sulfâmico, base de metal alcalino, e água, em que as proporções relativas de (i) e (ii) são tais que a razão atômica de nitrogênio em relação ao bromo ativo é maior que 0,93, e em que o pH da composição é maior do que 7;

IV) uma composição microbicida em estado sólido, a qual é uma composição antimicrobica aquosa concentrada desidratada de III); e

B) pelo menos um dos estabilizadores de luz ultravioleta selecionados dentre (i) ácido ascórbico, (ii) ácido de-hidroascórbico, (iii) um sal comestível solúvel em água ou éster de ácido ascórbico, (iv) um sal comestível solúvel em água ou éster de ácido de-hidroascórbico, ou (v) uma mistura de quaisquer dois ou mais de (i) a (iv).

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito componente é pelo menos um composto microbicida em estado sólido de I).

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito componente é uma solução ou pasta aquosa de II).

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito componente é uma composição microbicida aquosa concentrada de III).

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito componente é uma composição microbicida em estado sólido de IV).

6. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito composto microbicida em estado sólido de I) é (a) pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína no qual ambos os átomos de halo são átomos de bromo e um dos grupos alquil é um grupo metil e o outro é um grupo alquil C₁₋₄ ou (b) pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína no qual um dos átomos de halo é um átomo de bromo e o outro é um átomo de cloro, e ambos os grupos alquil são, independentemente, grupos alquil C₁₋₄.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito composto microbicida em estado sólido de I) é pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína no qual ambos os átomos de halo são átomos de bromo e um dos grupos alquil é um grupo metil e o outro é um grupo alquil C₁₋₄.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína consiste essencialmente de 1,3-dibromo-5,5-dialquilhidantoína.

9. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito composto microbicida em estado sólido de I) é pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína no qual um dos átomos de halo é um átomo de

bromo e o outro é um átomo de cloro, e ambos os grupos alquil são, independentemente, grupos alquil C₁₋₄.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína consiste
5 essencialmente de N-N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoína.

11. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita solução ou pasta aquosa de II) é uma solução ou pasta aquosa de (a) pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína no qual ambos os átomos de halo são átomos de bromo e um dos grupos alquil é um grupo metil e o
10 outro é um grupo alquil C₁₋₄ ou (b) pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína no qual um dos átomos de halo é um átomo de bromo e o outro é um átomo de cloro, e ambos os grupos alquil são, independentemente, grupos alquil C₁₋₄.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita solução ou pasta de II) é uma solução ou pasta aquosa de
15 pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína na qual ambos os átomos de halo são átomos de bromo e um dos grupos alquil é um grupo metil e o outro é um grupo alquil C₁₋₄.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína consiste
20 essencialmente de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína.

14. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita solução ou pasta aquosa de II) é pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína na qual um dos átomos de halo é um átomo de bromo e o outro é um átomo de cloro, e ambos os grupos alquil são, independentemente,
25 grupos alquil C₁₋₄.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito pelo menos um 1,3-di-halo-5,5-dialquilhidantoína consiste essencialmente de N,N'-bromocloro-5,5-dimetilhidantoína.

RESUMO

"MÉTODO PARA CONTROLAR A CONTAMINAÇÃO POR BACTÉRIA, LEVEDURA E/OU MOFO DE PELO MENOS UMA FRUTA OU UM VEGETAL".

5 Trata-se de métodos para controlar a contaminação por bactéria, levedura e/ou mofo de frutas ou vegetais comestíveis pela aplicação nos mesmos de uma composição microbicida aquosa estabilizada contra luz ultravioleta formada a partir de água e (A) pelo menos um componente selecionada a partir de (I) um composto microbicida em estado sólido tendo pelo menos um átomo de bromo por

10 molécula; (II) um composto microbicida aquoso de (I); (III) uma composição aquosa concentrada tendo um conteúdo de bromo ativo de pelo menos 50.000 ppm derivado de água e (i) BrC1 ou BrC1 e Br2 e (ii) sulfamato de metal alcalino *overbased*, no qual as proporções relativas de (i) e (ii) dão uma razão atômica de nitrogênio para bromo ativo maior do que 0,93, e onde o pH da composição é

15 maior do que 7; (IV) uma composição em estado sólido formada pela secagem de uma composição de (III), e (B) ácido ascórbico dissolvido ou sal ou éster comestível na mesma para inibir a degradação da solução por luz ultravioleta.