



**INPI**  
INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE  
INDUSTRIAL  
Assinado  
Digitalmente

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## CARTA PATENTE Nº PI 9801495-1

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 9801495-1

**(22) Data do Depósito:** 28/04/1998

**(43) Data da Publicação do Pedido:** 20/07/1999

**(51) Classificação Internacional:** A01N 25/24; A01N 37/16; A01N 43/72; A01N 43/74

**(30) Prioridade Unionista:** US 08/848326 de 30/04/1997

**(54) Título:** PROCESSO PARA CONTROLAR O DESENVOLVIMENTO DE MICRO-ORGANISMOS EM ÁGUA DE PROCESSO INDUSTRIAL

**(73) Titular:** NALCO COMPANY, Companhia Norte-Americana. Endereço: 1601 West Diehl Road, Naperville, Illinois 60563-1198, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

**(72) Inventor:** JUDY G LAZONBY; ROBERT E. MCCARTHY; NANCY L. CASSELMAN

**Prazo de Validade:** 10 (dez) anos contados a partir de 04/09/2018, observadas as condições legais

**Expedida em:** 04/09/2018

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“PROCESSO PARA CONTROLAR O DESENVOLVIMENTO DE MICRO-ORGANISMOS EM ÁGUA DE PROCESSO INDUSTRIAL”.

A presente invenção se refere, geralmente, ao controle de crescimento de micro-organismos. Mais especificamente, a presente  
5 invenção se refere à inibição de crescimento de micro-organismos em água industriais.

A presença de micro-organismos em águas, especialmente em águas industriais, é uma preocupação sem fim para os fabricantes industriais. Exemplo de águas industriais onde os micro-organismos  
10 podem interferir no processo industrial incluem: torres de água de resfriamento; águas de processos de mineração; águas de processamento alimentar; pastas de manufatura de papel; água de polpa e de papel triturado; águas de reprocessamento de açúcar; e semelhante.

Na indústria do papel, o desenvolvimento de micro-organismos em águas de polpa e de papel triturado pode afetar  
15 adversamente os produtos de papel acabados. A vida microbiana depende de nutrientes, do pH e da temperatura de um sistema, em particular. As temperaturas mornas e fluidos contendo muito carboidratos de máquinas de papel e correntes de processamento proporcionam condições de  
20 crescimento ideais para uma variedade de micro-organismos.

Esses micro-organismos contaminantes são capazes de provocar a deterioração da polpa, do suprimento ou dos aditivos químicos. Os micro-organismos provocam depósitos se desprendem e caem nos suprimentos de papel, resultante em perda de qualidade e/ou  
25 defeitos no produto final, tais como orifícios ou pontos. O resultante final é um papel instável ou um papel vendido a um custo mais baixo. Veja artigo de Robertson, em *The Use of Phase-Contrast Microscopy to Assess and Differentiate the Microbial Population of a Paper Mill*, TAPPI Journal, pp.83 (Março de 1993).

A presença de microorganismos dentro do sistema industrial resulta na formação de depósitos de origem biológica nas máquinas industriais. Esses depósitos fazem surgir corrosões, rupturas, aumento de perda de tempo; perda de rendimento; elevados custos químicos; odores, e caros programas de controle de depósitos. Na indústria de fabricação de papel, os depósitos de lama são responsáveis por aproximadamente 70% de todas as falhas, bloqueios e falhas de bombas. Safade, Tackling the Slime Problem in a Paper Mill. PTI, p.280 (Setembro de 1988).

Lama pode ser definida como uma “agregação ou acúmulo provocado por determinados microorganismos na presença de uma fibra de polpa, carga, sujeira e outros materiais, misturados em diversas proporções, tendo características físicas variáveis e acumulando-se em coeficientes continuamente mutáveis.” Na maioria das águas de processamento industrial, especialmente em sistemas de fabricação de polpa e papel, esporos formando bactérias e *Pseudomonas aeruginosa* contribuem para a formação de lama. A última tem maior prevalência em lamas de fábrica de papel. Os fungos contribuem também para a formação de lama.

O processo convencional de controle de desenvolvimento microbiano se dá através do uso de biocidas. Os biocidas são geralmente divididos em dois grupos principais: oxidantes e não oxidantes. Os referidos biocidas atuam nos microorganismos em uma das três formas: ou pelo ataque da parede celular; da membrana citoplasmática ou dos constituintes celulares. Id. Em 282.

Embora os biocidas inibam o crescimento microbiano, as preocupações econômicas e ambientais requerem processos aperfeiçoados. Um problema referente ao uso de biocidas é que níveis elevados de químicos caros são necessários para controlar o crescimento microbiano. Até o presente, nenhum dos biocidas comercialmente disponíveis exibiram um efeito biocida prolongado. A efetividade dos mesmos é rapidamente reduzida

em resultado da exposição a condições físicas tais como temperatura ou associação com ingredientes contidos pelo sistema em direção do qual eles exibem uma afinidade. Isto resulta em uma restrição ou eliminação de sua eficácia biocida.

5                   Portanto, o uso dos referidas biocidas envolve adições freqüentes e contínuas aos sistemas de fabricação de papel. Adicionalmente, essas adições devem, ser feitas em uma pluralidade de pontos ou zonas no sistema. O custo dos biocidas e os custos de trabalho envolvidos são consideráveis.

10                   Adicionalmente, os referidos químicos são altamente tóxicos nas quantidades conhecidas necessárias para o controle eficaz das populações microbianas. Como resultado, as regras ambientais restringem o teor de biocidas que podem seguramente ser descarregados no ambiente. Portanto existe uma necessidade do processos aperfeiçoados de controle de  
15 crescimento de microorganismos nas águas de processos industriais.

                    As composições contendo peróxidos são conhecidas para uso na produção de agentes microbianos. Uma referida composição é descrita em Bowing et al., na patente US 4.051.059 contendo ácido peracético, ácido acético ou misturas de ácidos acético e peracético, peróxido de hidrogênio,  
20 compostos aniônicos ativos de superfície tais como os sulfonatos e sulfatos, e água.

                    O ácido peracético provou ser um bom biocida, mas apenas em concentrações relativamente elevadas (geralmente mais do que 100 partes por milhão (ppm)). Semelhantemente, ácidos peróxigraxos mostraram  
25 também ser biocidas, mas apenas em elevadas concentrações (superiores a 200 ppm), tal como na composição descrita no pedido de patente EP 233.731.

                    Os ácidos peracéticos mostraram exibir sinergia em combinação com uma série de biocidas como mostrado na patente US 5.494.588; patente US 5.200.189 e 5.314 687, registrada para Oakes, et al.,

discute o uso de composições antimicrobianas compreendendo uma combinação diluída de ácido  $C_1$  a  $C_4$  peróxicarboxílico e ácido  $C_6$  a  $C_{15}$  peróxido.

De acordo com a presente invenção, o desenvolvimento de microorganismos pode ser inibido sem o uso de níveis elevados de determinados biocidas de peróxido orgânico tais como ácido peracético e outros perácidos. A presente invenção proporciona uma composição para inibir o crescimento de microorganismos, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de ácido peracético/perácido e um biocida não oxidante selecionado do grupo consistido de isotiazolina, glutaraldeído, bistiocianato de metileno, DBNPA, carbamato, compostos de amônia quaternária, 4,5-dicloro-1,2-ditio-3-ona, 4,5-dicloro-2-N-octil-4-isotiazolin-3-ona, deciltioetilamina, ortoftaldeído, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, 4,5-dicloro-1,2-ditio-3-ona, hidrocloreto de dodecilguanidina, cloreto de 1-(3-cloroalil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano, dibromo dicianobutano, bis(triclorometil)sulfona, 2-metil-4,5-trimetileno-4-isotiazolin-3-ona e 2-(tiocianometiltio)benzotiazola.

A presente invenção proporciona também um processo para o controle do desenvolvimento de microorganismos em águas de processos industriais, caracterizado pelo fato de incluir a etapa de administrar uma quantidade suficiente de mistura de ácido peracético/perácido e uma quantidade suficiente de um biocida não oxidante à água de processo industrial para reduzir o crescimento de microorganismos.

A presente invenção proporciona também um processo de inibir o desenvolvimento de microorganismos de águas de processo industrial. De preferência, estas águas de processos podem ser selecionados do grupo consistindo de águas de processos de fabricação de polpa e de papel, águas de resfriamento industrial e águas de mineração. O processo inclui a etapa de adicionar às águas quantidades suficientes de um ácido

peracético (PAA) ou de uma mistura de ácido peracético/perácido e um biocida não oxidante. Verificou-se que ao se combinar ácido peracético ou uma mistura de ácido peracético/perácido com um biocida não oxidante aumentava a eficácia do biocida não oxidante.

## 5 **DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS**

A presente invenção proporciona, sob uma modalidade para inibir o desenvolvimento de microorganismos, composições de peróxido orgânica aperfeiçoada e processo de administrar o mesmo a um sistema de fluido. As composições incluem uma quantidade suficiente de ácido peracético ou de outro peróxido orgânico e um biocida não oxidante.

O componente biocida da presente invenção inclui biocidas que exibem um efeito sinergista quando adicionado à corrente de fluido com um ácido peracético. Exemplos de biocidas não oxidantes adequados incluem 2-metil-4,5-trimetileno-4-isotiazolina-3-ona e 2-(tiocianometiltio) benzotiazola. As misturas dos referidos biocidas são também contempladas dentro das reivindicações da presente invenção.

Os biocidas da presente invenção podem ser obtidos a partir de uma série de números de fornecedores de químicos tais como American Cyanamid, Buckman, Betz, Dearborn Chemical, Economics Laboratory, Inc., Merck, Nalco Chemical Company, e Vineland Chemical.

O ácido peracético pode também ser obtido a partir de uma série de fornecedores de produtos químicos. Um dos referidos fornecedores é a FMC Corporation de Filadélfia, Pensilvania.

A combinação de ácido peracético aliada a biocidas não oxidantes proporciona uma relação sinérgica inesperada. A relação sinérgica está presente em que a ação cooperativa do ácido peracético combinado com biocidas não oxidantes produz um efeito total que é superior à soma dos efeitos do biocida do ácido peracético lidos separadamente.

Os teores ótimos de biocida e de ácido peracético necessários

para a eficácia nesta invenção depende do tipo das águas industriais sendo tratadas. Adicionalmente, a concentração dos componentes combinados varia grandemente e pode depender das condições tais como temperatura e pH das águas e da contagem microbiana. As concentrações podem ser tão reduzidas quanto 1 parte por milhão (ppm) em peso a uma proporção de 250 ppm. Em relação ao biocida, os limites inferior e superior da concentração necessária substancialmente depende do biocida específico ou da combinação de biocidas usados.

Ainda, uma vez que os biocidas que podem ser usados na presente invenção são freqüentemente obtidos em diferentes concentrações utilizáveis (isto é, nível de atividade), as proporções variam dependendo no biocida particular combinado com o ácido peracético. Por exemplo, o ácido peracético usado nos exemplos abaixo é de 5% ativo, o glutaraldeído é 50% ativo, e o DBNPA é 205 ativo. Assim, uma proporção de 1:1 de PAA:Glut. Se traduz em 1:10 em bases ativas, enquanto que uma proporção de 1:1 de PAA:DBNPA se traduz de 1:4 baseado nos ativos.

Apenas como exemplo, e não como limitação, o que se segue são biocidas, incluindo o percentual ativo de cada biocida, que pode ser usado na presente invenção 2-metil-4,5-trimetileno-4-isotiazolin-3-ona (5% a.i.) e 2-(tiocianometiltio)benzotiazola (30% a.i.), onde "a.i." represente ingrediente ativo.

De acordo com o processo da presente invenção, o desenvolvimento de microorganismos em águas de processos industriais pode ser inibido. O processo compreende a etapa de adicionar às águas ácido peracético e um biocida não oxidante da presente invenção. Em uma modalidade, o biocida e o ácido peracético são componentes separados e são adicionados ao sistema.

Em uma modalidade preferida, o ácido peracético é adicionado à água industrial antes da adição ao biocida não oxidante. O ácido

peracético pode ser adicionado de acordo com qualquer processo conhecido que proporcione a concentração desejada do mesmo nas águas.

Após a controlada adição do ácido peracético, o biocida não oxidante é então adicionado ao sistema de água. Em uma modalidade, o biocida não oxidante é adicionado 30 minutos após o ácido peracético ser adicionado ao sistema. Similar à adição de ácido peracético, o biocida pode ser adicionado de acordo com qualquer processo conhecido que proporcione a concentração desejada de biocida nas águas.

Em uma modalidade, o processo compreende adicionar aproximadamente de 5 a 250 ppm de biocida não oxidante junto com aproximadamente 10 a 250 ppm de ácido peracético. Em uma modalidade, o biocida e o ácido peracético estão presentes em uma faixa de cerca de 1 ppm a cerca de 1000 ppm do produto.

O ácido peracético é um oxidante único, utilizando um modo diferente de ação em relação a outros oxidantes. Dada a estrutura da molécula:



o prolongamento de hidrocarboneto permite que PAA penetre na célula bacteriana. Isto permite que a célula rompa as ligações S-S e S-H ambas dentro e fora dos organismos, exterminando mais rapidamente e efetivamente do que os outros oxidantes. Os outros oxidantes, tais como HOCl, ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc., não penetram nas células desta maneira porque eles não possuem uma porção orgânica para facilitar a entrada dentro da célula bacteriana.

O ácido peracético tem sempre sido aplicado isolado em altas concentrações. Pelo fato de ser também uma molécula em equilíbrio, e pelo que ele se dissocia de volta em seu produto inicial após ser diluído, nunca esperou-se que fosse ativo e baixas concentrações. Entretanto, o seu coeficiente de dissociação é muito mais baixo do que o esperado, proporcionando uma sinergia inesperada com outros biocidas quando é

aplicado em baixas concentrações (tão baixas quanto 10 ppm de um produto a 5% ou 0,5 ppm ativo).

O ácido peracético tem sido usado como um esterilizante na indústria alimentícia há muitos anos, mas ele é geralmente usado em concentrações mais altas (cerca de 10,000 a 100,000 ppm). Até recentemente, ele não foi usado na indústria de papel para o controle de microorganismos nas águas de processos de máquinas de fabricação de papel.

O ácido peracético é fabricado a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e de ácido acético. Quando ácidos carboxílicos de cadeia mais longa são usados em substituição ao ácido acético, outros perácidos são formados, alguns dos quais exibem atividade antimicrobiana contra bactérias e fungos. Essas misturas de perácidos alternadas demonstram a mesma atividade sinérgica com biocidas não oxidantes do que as do ácido peracético uma vez que o modo de ação dos mesmos é o mesmo.

Uma variedade de peroxiácidos  $C_6-C_{18}$  pode ser empregada na composição da presente invenção. Incluindo ácidos peróxigraxos, ácidos monoperóxi- ou diperóxidicarboxílicos e ácidos peróxiaromáticos. Os peroxiácidos  $C_6-C_{18}$  empregados na presente invenção podem ser estruturalmente representados como se segue:  $R_1-CO_2H$ , onde  $R_1$  é uma porção de hidrocarboneto tendo de cerca de 5 a cerca de 17 átomos de carbono (a um peroxiácido  $C_{18}$  é geralmente representado estruturalmente como  $C-CO_2H$ ).  $R_1$  pode ter substituintes na cadeia, por exemplo,  $-OH$ ,  $CO_2H$ , ou heteroátomos (por exemplo,  $-O-$  como nos ácidos carboxílicos alquiléter),  $R_1$  pode ser linear, ramificado, cíclico ou aromático. Porções de hidrocarbonetos preferidas (isto é  $R_1$ 's preferidos) incluem porções de hidrocarbonetos alifáticas, saturadas e lineares tendo de 7 a 11 átomos de carbono.

Exemplos específicos de ácidos graxos carboxílicos  $C_6-C_{18}$  adequados que podem ser reagidos com o peróxido de hidrogênio para

formar ácidos peróxigraxos incluem os referidos ácidos graxos saturados como hexanóicos ( $C_6$ ), enânticos (heptanóicos) ( $C_7$ ), caprílico (octanóico) ( $C_8$ ), perlargônico (nonanóico) ( $C_9$ ), cáprico (decanóico) ( $C_{10}$ ), undecíclico (undecanóico) ( $C_{11}$ ), láurico (dodecanóico) ( $C_{12}$ ), tridéclico (tridecanóico) ( $C_{13}$ ), mirístico (tetradecanóico) ( $C_{14}$ ), palmítico (hexadecanóico) ( $C_{16}$ ) e esteárico (octodecanóico) ( $C_{18}$ ). Os referidos ácidos podem ser derivados não só de fontes naturais mas também de fontes sintéticas. As fontes naturais incluem gorduras ou óleos animais e vegetais que devem ser amplamente hidrogenados. Os ácidos sintéticos para uso na composição da presente invenção são os ácidos graxos alifáticos monoperóxi lineares tais como ácido peróxi octanóico, ácido peróxidecanóico, ou misturas dos mesmos.

Outros peroxiácidos  $C_6$ - $C_{18}$  adequados são derivados da oxidação de ácidos dicarboxílicos e de ácidos aromáticos. Os ácidos dicarboxílicos adequados incluem ácido adípico ( $C_6$ ) e ácido sebácico ( $C_{10}$ ). Um exemplo de ácido aromático adequado é o ácido benzóico. Esses ácidos podem ser reagidos com peróxido de hidrogênio para formar a forma perácido adequada para uso na composição da presente invenção. Os perácidos preferidos neste grupo incluem ácidos monoperóxi- ou diperóxiadípicos, ácidos monoperóxi- ou diperóxisebácico, e ácido peróxibenzóico.

Os peroxiácidos mencionados acima proporcionam atividade antibacteriana contra uma grande variedade de microorganismos, tais como microorganismos gram positivos (por exemplo, *Staphilococcus aureus*) e gram negativos (por exemplo, *Escherichia coli*), leveduras, fungos, esporos bacterianos, etc.

A composição antimicrobiana da presente invenção pode compreender de cerca de 0,01 a 10 por cento em peso, de preferência de cerca de 0,05 a 5 por cento em peso, e mais de preferência de cerca de 0,1 a 2 por cento em peso, de um peroxiácido  $C_6$ - $C_{18}$ , e de cerca de 0,5 a 20 por cento em

peso, e mais de preferência de cerca de 1 a 15 por cento em peso, de ácido peracético. A composição de preferência tem uma proporção em peso de ácido peracético para peroxiácido  $C_6-C_{18}$ , de cerca de 15:1 a cerca de 3:1. A composição de cerca de 2 a 8, de preferência de cerca de 3 a 7.

5 Os componentes de perácido usados na composição da presente invenção podem ser produzidas em uma maneira mais simples ao se misturar uma solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com o teor desejado de ácido. Com os ácidos graxos de peso molecular mais elevados, um elemento acoplador hidrotropo pode ser necessário para solubilizar o ácido

10 graxo. A solução de  $H_2O_2$  é então adicionada ao ácido peracético para produzir a composição ácido peracético/perácido da presente invenção. A composição pode conter cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso, de preferência de cerca de 5 a cerca de 25 por cento em peso de peróxido de hidrogênio.

15 A combinação da mistura de ácido peracético/perácido com biocidas não oxidantes proporciona uma inesperada relação sinérgica. A relação sinérgica é demonstrada em que a ação cooperativa da mistura ácido peracético/perácido com os biocidas não oxidantes produzem um efeito total que é superior à soma dos efeitos do biocida ou da mistura de

20 ácido peracético/perácido tomadas separadamente.

Os teores ideais de biocida e ácido peracético necessários para eficácia na invenção dependem do tipo das águas industriais sendo tratadas. Ainda, a concentração dos componentes combinados varia grandemente e pode depender das condições tais como temperatura e pH das águas, e da

25 contagem microbiana. A concentração da mistura de ácido peracético/perácido pode ser tão baixa quanto 1 parte por milhão (ppm) em peso ou tanto quanto 250 ppm. Em relação ao biocida, os limites superior e inferior da concentração necessária substancialmente depende do biocida específico ou da combinação de biocidas usada.

Ainda, uma vez que os biocidas adequados que podem ser usados com a presente invenção são freqüentemente obtidos em diferentes concentrações usáveis (isto é, nível de atividade), as proporções variam dependendo do biocida em particular combinado com a mistura de ácido peracético/perácido.

O seguinte são biocidas, incluindo o percentual ativo de cada biocida, que podem ser usados na presente invenção em combinação com a mistura de ácido peracético/perácido: isotiazolina (1,5% a.i.); glutaraldeído (50% a.i.); bistiocianato de metileno (10% a.i.); DBNPA (20% a.i.); carbamato (30% a.i.); compostos de amônia quaternária (31% a.i.); 4,5-dicloro-1,2-ditio-3-ona (5% a.i.); 4,5-dicloro-2-N-octil-4-isotiazolina-3-ona (2% a.i.); deciltioetilamina (15% a.i.); ortoftaldeído (20% a.i.); 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (10% a.i.); 4,5-dicloro-1,2-ditio-3-ona (5% a.i.); hidrocloreto de dodecilguanidina (35% a.i.); cloreto de 1-(3-cloralila)-3,5,7-triaza-1-azonaadamantano (67,5% a.i.); dibromo dicianobutano (25% a.i.); bis(triclorometil)sulfona (35% a.i.); 2-metil-4,5-trimetileno-4-isotiazolina-3-ona (5% a.i.) e 2-(tiocianometiltio)benzotiazola (30% a.i.), onde "a.i." representa ingrediente ativo.

De acordo com o processo da presente invenção, o desenvolvimento de microorganismos nas águas de processos industriais pode ser inibido. O processo compreende a etapa de adicionar às águas uma mistura de ácido peracético/perácido e o biocida não oxidante d a presente invenção. Em uma modalidade, o biocida e a mistura de ácido peracético/perácido são componentes separados que são adicionados ao sistema.

Em uma modalidade preferida, a mistura de ácido peracético/perácido é adicionada à água industrial antes da adição do biocida não oxidante. A mistura de ácido peracético/perácido pode ser adicionada de acordo com qualquer processo conhecido que proporcione a concentração

desejada do mesmo nas águas.

Após a adição controlada da mistura de ácido peracético/perácido, o biocida não oxidante é então adicionado ao sistema de água. Em uma modalidade, o biocida não oxidante é adicionado 30 minutos  
5 após a mistura de ácido peracético/perácido ter sido adicionada ao sistema. Similar à adição da mistura de ácido peracético/perácido, o biocida pode ser adicionado de acordo com qualquer processo conhecido que proporcione a concentração desejada do mesmo nas águas.

A composição da presente invenção pode ser fabricada ao se  
10 simplesmente misturar um teor efetivo de peroxiácido  $C_6-C_{18}$ , tal como ácido peróxigraxo com ácido peracético. Esta composição será formulada com ácido peróxigraxo préformado e ácido peracético préformado. Uma composição preferida da presente invenção pode ser fabricada ao se misturar  
15 ácido peracético, um ácido carboxílico  $C_6-C_{18}$ , um acoplador e um estabilizante e ao se reagir esta mistura com peróxido de hidrogênio. Uma mistura equilibrada estável é produzida contendo um ácido peracético e um peroxiácido  $C_6-C_{18}$  e ao se permitir que a mistura descanse de um a sete dias a  $15^{\circ}C$  a  $25^{\circ}C$ . Como em qualquer reação aquosa de peróxido de hidrogênio com ácido carboxílico livre, isto confere um verdadeiro equilíbrio à mistura.  
20 Neste caso, a mistura equilibrada irá conter peróxido de hidrogênio, ácido peracético, um peroxiácido  $C_6-C_{18}$ , água e diversos acopladores e estabilizantes.

A presente invenção contempla uma composição de ácido peracético/perácido que é diluída a uma solução de uso antes de sua  
25 utilização com o biocida d presente invenção.

O nível dos componentes ativos na composição concentrada depende do fator de diluição pretendido e da acidez desejada na solução de uso. O componente peroxiácido  $C_6-C_{18}$ , é geralmente obtido ao se reagir ácido carboxílico  $C_6-C_{18}$ , com peróxido de hidrogênio na presença de um

ácido peracético. O concentrado resultante é diluído com água para proporcionar a solução de uso. Geralmente, a diluição de 31,104 g para 124,42 litros (isto é, diluição de 1 a 500 em volume) ou para 248,84 litros (isto é uma solução de 1 para 1.000 em volume) de água pode ser obtido com  
5 2% a 20% de perácidos totais no concentrado. Diluições de uso mais elevadas podem ser empregadas se a temperatura de uso elevada (superior a 20°C) ou um tempo de exposição mais prolongado (superior a 30 segundos) forem também empregados.

Em uma modalidade, o biocida e a mistura de ácido peracético/perácido está presente em uma faixa de cerca de 1 ppm a cerca de  
10 1000 ppm, respectivamente. Em uma modalidade preferida, o processo compreende adicionar aproximadamente de 5 a 250 ppm de biocida não oxidante junto com aproximadamente de 10 a 250 ppm de mistura de ácido peracético/perácido.

15 Uma vantagem da presente invenção é que ele reduz o nível de químicos caros necessários para inibir o desenvolvimento de microorganismos. Com a adição de ácido peracético no sistema de água, o biocida não oxidante é eficaz em baixas dosagens, e em consequência tem duração prolongada conforme evidenciado pela redução no desenvolvimento  
20 microbiano. A eficácia aperfeiçoada reduz a necessidade de adições repetidas de biocida em múltiplos pontos no sistema de fabricação de papel.

Uma vantagem adicional da presente invenção é que proporciona um custo mais eficaz e um processo ambientalmente não pernicioso no tratamento dos microorganismos.

25 Apenas como exemplos, e não como limitações, os exemplos da presente invenção serão agora apresentados.

#### Exemplos

Os seguintes exemplos ilustram a relação sinérgica obtida com as composições da presente invenção.

A sinergia é matematicamente demonstrada pelo processo aceito pela indústria descrito por S.C. Kull et al., em Allied Microbiology, volume 9, páginas 538 - 541 (1961). Como aplicada à presente invenção ela se apresenta como se segue:

5  $Q_A$  = a ppm de ácido peracético ativo isolado que produz um ponto final.

$Q_B$  = a ppm de biocida não oxidante isolado que produz um ponto final.

10  $Q_s$  = a ppm de ácido peracético ativo, em combinação com biocida não oxidante, que produz um ponto final.

$Q_h$  = a ppm de biocida não oxidante ativo em combinação, que produz um ponto final.

$$Q_s/Q_A + Q_h/Q_B = \text{Índice de Sinergia}$$

O índice de sinergia é

15 < 1, indicando sinergia

= 1, indicando aditividade

> 1, indicando antagonismo

Os seguintes procedimentos de teste foram utilizados durante a experimentação da presente invenção.

20 Águas de processos provenientes de diversas fábricas de papel foram obtidas para os objetivos de teste. Aliquotas de água a partir de cada fábrica de papel foram dosadas com as concentrações indicadas de ácido peracético (5% de ativos foram obtidos a partir de FMC) ou mistura de ácido peracético/perácido (4,5% a.i. obtida da ECO lab.) após 30 minutos de empo  
25 de contato, as concentrações designadas de biocida não oxidante foram adicionadas às alíquotas previamente dosadas com PAA, bem misturados e incubados a 37°C em um agitador orbital. Nos tempos de contato designados, cada alíquota foi verificada para se determinar o número total de organismos viáveis em colônia formando unidades por milímetro (CFU/mL) em agar de

Extrato de Glucose Tryptona (TGE). Um ponto final de redução de 2, 3, 4, ou 5  $\log_{10}$  em organismos viáveis foram então selecionados para o cálculo de sinergia.

### Exemplo 1

5 A atividade sinérgica do ácido peracético e 2-metil-4,5-trimetileno-4-isotiazolin-3-ona (MTI), também conhecido como Promexal, contra microorganismos na água de processos de fabricação de papel, pH 7,2, é mostrada nos seguintes dados.

Biocida (ppm do produto)	4 Horas de contato	24 Horas de contato
PAA @ 12.5 ppm	$1.5 \times 10^7$ CFU/mL	$1.5 \times 10^7$ CFU/mL
PAA @ 25 ppm	$1.5 \times 10^6$ CFU/mL	$1.5 \times 10^7$ CFU/mL
PAA @ 50 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$2.5 \times 10^6$ CFU/mL
PAA @ 100 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
MTI @ 12.5 ppm	$1.6 \times 10^7$ CFU/mL	$2.2 \times 10^7$ CFU/mL
MTI @ 25 ppm	$1.4 \times 10^7$ CFU/mL	$1.2 \times 10^7$ CFU/mL
MTI @ 50 ppm	$8.0 \times 10^6$ CFU/mL	$8.6 \times 10^6$ CFU/mL
MTI @ 100 ppm	$6.6 \times 10^6$ CFU/mL	$4.4 \times 10^6$ CFU/mL
PAA @ 10 ppm plus MTI @ 12.5 ppm	$7.2 \times 10^6$ CFU/mL	$1.3 \times 10^7$ CFU/mL
MTI @ 25 ppm	$5.0 \times 10^6$ CFU/mL	$4.0 \times 10^6$ CFU/mL
MTI @ 50 ppm	$6.6 \times 10^6$ CFU/mL	$3.4 \times 10^6$ CFU/mL
MTI @ 100 ppm	$3.5 \times 10^6$ CFU/mL	$1.5 \times 10^6$ CFU/mL
PAA @ 20 ppm plus MTI @ 12.5 ppm	$1.6 \times 10^6$ CFU/mL	$6.3 \times 10^6$ CFU/mL
MTI @ 25 ppm	$8.5 \times 10^5$ CFU/mL	$2.7 \times 10^6$ CFU/mL
MTI @ 50 ppm	$7.1 \times 10^5$ CFU/mL	$2.6 \times 10^6$ CFU/mL
MTI @ 100 ppm	$9.0 \times 10^5$ CFU/mL	$9.0 \times 10^5$ CFU/mL
PAA @ 40 ppm plus MTI @ 12.5 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$1.5 \times 10^4$ CFU/mL
MTI @ 25 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$9.0 \times 10^4$ CFU/mL
MTI @ 50 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$3.0 \times 10^3$ CFU/mL
MTI @ 100 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
Controle	$2.1 \times 10^8$ CFU/mL	$1.1 \times 10^7$ CFU/mL

Cálculo de sinergia:

Após 24 horas de contato uma redução de 3  $\log_{10}$  ou superior foi alcançada com:

PAA = 100 ppm

MTI => 100 ppm (200 ppm)

5 PAA = 40 ppm/MTI = 12,5 ppm      SI =  $40 \cdot 100 + 12,5/200 = 0,4625$

### Exemplo 2

A atividade sinérgica do ácido peracético e 2-(tiocianometiltio)benzotiazola (TCMTB) contra microorganismos na água de processos de fabricação de papel, pH 6,6, é mostrada nos seguintes dados.

Biocida (ppm do produto)	4 horas de contato	24 horas de contato
PAA @ 50 ppm	$1.6 \times 10^8$ CFU/mL	$9.2 \times 10^7$ CFU/mL
PAA @ 100 ppm	$1.1 \times 10^7$ CFU/mL	$6.4 \times 10^7$ CFU/mL
PAA @ 200 ppm	$1.1 \times 10^7$ CFU/mL	$5.9 \times 10^7$ CFU/mL
TCMTB @ 50 ppm	$1.1 \times 10^8$ CFU/mL	$7.8 \times 10^7$ CFU/mL
TCMTB @ 100 ppm	$6.8 \times 10^7$ CFU/mL	$6.4 \times 10^7$ CFU/mL
TCMTB @ 200 ppm	$6.4 \times 10^7$ CFU/mL	$9.7 \times 10^6$ CFU/mL
TCMTB @ 400 ppm	$5.1 \times 10^7$ CFU/mL	$3.8 \times 10^6$ CFU/mL
PAA @ 80 ppm plus TCMTB @ 50 ppm	$1.6 \times 10^7$ CFU/mL	$4.6 \times 10^7$ CFU/mL
TCMTB @ 100 ppm	$9.7 \times 10^6$ CFU/mL	$3.9 \times 10^6$ CFU/mL
TCMTB @ 200 ppm	$5.3 \times 10^6$ CFU/mL	$1.6 \times 10^5$ CFU/mL
TCMTB @ 400 ppm	$3.6 \times 10^6$ CFU/mL	$4.3 \times 10^4$ CFU/mL
Controle	$2.1 \times 10^8$ CFU/mL	$2.5 \times 10^8$ CFU/mL

### 10 Cálculo de sinergia:

Após 24 horas de contato uma redução de 3  $\log_{10}$  ou superior foi alcançada com:

PAA = 200 ppm (400 ppm)

TCMTB => 400 ppm (800 ppm)

15 PAA = 80 ppm/TCMTB = 200 ppm      SI =  $80 \cdot 400 + 200/800 = 0,45$

### Exemplo 3

Um outro exemplo de sinergia foi esperado quando o ácido peracético foi aplicado em combinação com 1,2-benzisotiazolona (Proxel) a uma água de fabricação de papel, pH 7,0. Entretanto, inesperadamente, não foi observada nenhuma sinergia, suportando a suposição de que a sinergia é única com ácido peracético e biocidas específicos.

Biocida (ppm do produto)	4 horas de contato	24 horas de contato
PAA @ 12.5 ppm	$2.1 \times 10^7$ CFU/mL	$1.0 \times 10^7$ CFU/mL
PAA @ 25 ppm	$1.2 \times 10^7$ CFU/mL	$1.1 \times 10^7$ CFU/mL
PAA @ 50 ppm	$2.8 \times 10^6$ CFU/mL	$1.7 \times 10^7$ CFU/mL
PAA @ 100 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$4.0 \times 10^3$ CFU/mL
Proxel @ 25 ppm	$2.1 \times 10^7$ CFU/mL	$9.6 \times 10^6$ CFU/mL
Proxel @ 50 ppm	$1.3 \times 10^7$ CFU/mL	$4.6 \times 10^6$ CFU/mL
Proxel @ 100 ppm	$1.4 \times 10^7$ CFU/mL	$3.2 \times 10^6$ CFU/mL
PAA @ 20 ppm plus Proxel @ 25 ppm	$6.7 \times 10^6$ CFU/mL	$8.8 \times 10^6$ CFU/mL
Proxel @ 50 ppm	$6.3 \times 10^6$ CFU/mL	$6.7 \times 10^6$ CFU/mL
Proxel @ 100 PPM	$5.0 \times 10^6$ CFU/mL	$4.2 \times 10^6$ CFU/mL
PAA @ 40 ppm plus Proxel @ 25 ppm	$3.5 \times 10^6$ CFU/mL	$5.1 \times 10^6$ CFU/mL
Proxel @ 50 ppm	$3.2 \times 10^6$ CFU/mL	$4.3 \times 10^6$ CFU/mL
Proxel @ 100 ppm	$2.6 \times 10^6$ CFU/mL	$2.1 \times 10^6$ CFU/mL
<b>Controle</b>	$1.9 \times 10^7$ CFU/mL	$2.1 \times 10^7$ CFU/mL

Cálculo de sinergia:

Após 24 horas de contato uma redução de 1  $\log_{10}$  ou superior foi alcançada com:

PAA = 100 ppm

Proxel = > 100 ppm

PAA = 40 ppm Proxel = 100 ppm      SI =  $40 \cdot 100 + 100 \cdot 100 = 1,4$

#### Exemplo 4

Quando uma mistura de ácido peróxiocetanoico e ácido

peracético (POAA) foi testada com cloreto de 1-(3-cloralil)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantano (D-75) em água de fabricação de papel, pH 7,0, a seguinte atividade sinérgica foi demonstrada.

Biocida (ppm do produto)	5 horas de contato	24 horas de contato
POAA @ 12.5 ppm	$4.3 \times 10^6$ CFU/mL	$1.1 \times 10^7$ CFU/mL
POAA @ 25 ppm	$5.9 \times 10^4$ CFU/mL	$6.1 \times 10^6$ CFU/mL
POAA @ 50 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$2.6 \times 10^6$ CFU/mL
POAA @ 100 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
D-75 @ 50 ppm	$5.2 \times 10^6$ CFU/mL	$3.8 \times 10^5$ CFU/mL
D-75 @ 100 ppm	$3.2 \times 10^5$ CFU/mL	$1.0 \times 10^4$ CFU/mL
D-75 @ 200 ppm	$3.1 \times 10^4$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
D-75 @ 400 ppm	$7.0 \times 10^3$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
POAA @ 20 ppm plus D-75 @ 50 ppm	$2.6 \times 10^4$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
D-75 @ 100 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
D-75 @ 200 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
<b>Controle</b>	$7.2 \times 10^6$ CFU/mL	$1.8 \times 10^7$ CFU/mL

Cálculo de sinergia:

- 5 Após 5 horas de contato uma redução de  $3 \log_{10}$  ou superior foi alcançada com:

POAA = 50 ppm

D-75 = > 400 ppm

POAA = 20 ppm / D75 = 100 ppm       $SI = 20/50 + 100/400 = 0,65$

- 10 Após 24 horas de contato uma redução de  $3 \log_{10}$  ou superior foi alcançada com:

POAA = 100 ppm

D75 = > 200 ppm

POAA = 20 ppm / D75 = 50 ppm       $SI = 20/100 + 50/20 = 0,45$

- 15 **Exemplo 5**

Aliado à demonstração da atividade sinérgica contra bactérias, o ácido peroctanóico descrito no Exemplo #22 é também sinérgico contra fungos. Quando esporos de *Aspergillus niger* foram semeados em água branca de fabricação de papel, pH 7,0, e tratado com uma  
 5 combinação de POAA e 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona e 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (Iso), a seguinte atividade sinérgica foi observada.

Biocida (ppm do produto)	24 horas de contato	72 horas de contato
POAA @ 100 ppm	$2.9 \times 10^4$ CFU/mL	$3.1 \times 10^4$ CFU/mL
POAA @ 250 ppm	$3.1 \times 10^3$ CFU/mL	$1.1 \times 10^3$ CFU/mL
POAA @ 500 ppm	$1.2 \times 10^1$ CFU/mL	$2.0 \times 10^0$ CFU/mL
Iso @ 25 ppm	$2.0 \times 10^4$ CFU/mL	$2.5 \times 10^4$ CFU/mL
Iso @ 50 ppm	$2.3 \times 10^4$ CFU/mL	$2.4 \times 10^4$ CFU/mL
Iso @ 100 ppm	$1.0 \times 10^4$ CFU/mL	$1.6 \times 10^4$ CFU/mL
Iso @ 200 ppm	$4.0 \times 10^3$ CFU/mL	$6.0 \times 10^3$ CFU/mL
POAA @ 250 ppm plus Iso @ 25 ppm	$6.1 \times 10^2$ CFU/mL	$1.5 \times 10^2$ CFU/mL
Iso @ 50 ppm	$5.0 \times 10^2$ CFU/mL	$1.5 \times 10^2$ CFU/mL
Iso @ 100 ppm	$4.6 \times 10^2$ CFU/mL	$1.0 \times 10^2$ CFU/mL
Iso @ 200 ppm	$3.6 \times 10^2$ CFU/mL	$1.1 \times 10^2$ CFU/mL
Controle	$3.8 \times 10^4$ CFU/mL	$2.6 \times 10^4$ CFU/mL

Cálculo de sinérgia:

Após 24 horas de contato uma redução de  $2 \log_{10}$  nos esporos de fungos foi alcançada com:

10 POAA = 500 ppm

Iso = > 200 ppm (400 ppm)

POAA = 250 ppm/Iso = 25 ppm      SI =  $250 \cdot 500 \div 25 \cdot 400 = 0,5625$

Após 24 horas de contato uma redução de  $2 \log_{10}$  ou superior foi alcançada com:

15 POAA = 500 ppm

Iso = > 200 ppm (400 ppm)

POAA = 250 ppm Iso = 25 ppm      SI = 250'500 + 25'400 = 0,5625

### Exemplo 6

5      Outro exemplo de sinergia observado com a mistura de ácido peracético e o ácido peroctanóico é ilustrado quando POAA é aplicado a uma água de processo de fabricação de papel, pH. 7.0 que também foi dosada com 4,5-dicloro-2-N-octil-4-isotiazolin-3-ona (RH287).

Biocida (ppm do produto)	5 horas de contato	24 horas de contato
POAA @ 25 ppm	$9.1 \times 10^6$ CFU/mL	$1.9 \times 10^7$ CFU/mL
POAA @ 50 ppm	$1.6 \times 10^5$ CFU/mL	$2.3 \times 10^7$ CFU/mL
POAA @ 100 ppm	$1 \times 10^3$ CFU/mL	$6.1 \times 10^5$ CFU/mL
POAA @ 200 ppm	$< 10^3$ CFU/mL	$3.8 \times 10^4$ CFU/mL
RH287 @ 50 ppm	$2.1 \times 10^6$ CFU/mL	$7.1 \times 10^6$ CFU/mL
RH287 @ 100 ppm	$1.3 \times 10^5$ CFU/mL	$2.8 \times 10^6$ CFU/mL
RH287 @ 200 ppm	$1.6 \times 10^4$ CFU/mL	$1.1 \times 10^6$ CFU/mL
POAA @ 20 ppm plus RH287 @ 50 ppm	$1.1 \times 10^5$ CFU/mL	$5.6 \times 10^6$ CFU/mL
RH287 @ 100 ppm	$3.6 \times 10^4$ CFU/mL	$8.0 \times 10^4$ CFU/mL
RH287 @ 200 PPM	$8.0 \times 10^3$ CFU/mL	$6.0 \times 10^3$ CFU/mL
POAA @ 40 ppm plus RH287 @ 50 ppm	$8.0 \times 10^3$ CFU/mL	$2.7 \times 10^4$ CFU/mL
RH287 @ 100 ppm	$4.0 \times 10^3$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
RH287 @ 200 PPM	$3.0 \times 10^3$ CFU/mL	$< 10^3$ CFU/mL
Controle	$3.0 \times 10^7$ CFU/mL	$4.9 \times 10^7$ CFU/mL

Cálculo de sinergia:

10      Após 5 horas de contato uma redução de 4 log<sub>10</sub> ou superior foi alcançada com:

POAA = 100 ppm

RH287 = > 200 ppm (400 ppm)

POAA = 40 ppm/RH287 = 50 ppm      SI = 40'100 + 50'400 = 0,525

Após 24 horas de contato uma redução de  $4 \log_{10}$  ou superior foi alcançada com:

POAA = 200 ppm (400 ppm)

RH287 => 200 ppm (400 ppm)

$$5 \quad \text{POAA} = 40 \text{ ppm} \quad \text{RH287} = 100 \text{ ppm} \quad \text{SI} = 40/400 + 100/400 = 0,35$$

Deve ser entendido que diversas mudanças e modificações às modalidades atualmente apresentadas aqui descritas serão aparentes para aqueles versados na técnica. As referidas mudanças e modificações podem ser feitas sem se desviar do espírito e escopo da presente invenção e sem diminuir as pertinentes vantagens. É portanto pretendido que as referidas

10 mudanças e modificações estejam cobertas pelas reivindicações anexas:

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para controlar o desenvolvimento de micro-organismos em água de processo industrial, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de: 1) administrar de 5 a 250 ppm de um ácido peracético/perácido à água de processo e, em seguida, 2) administrar de 10 a 250 ppm de um biocida não-oxidante selecionado do grupo consistindo em 2-metil-4,5-trimetileno-4-isotiazolin-3-ona e 2-(tiocianometiltio)benzotiazol à água de processo industrial para inibir o crescimento de micro-organismos.  
5
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a água de processo industrial é selecionado do grupo consistindo em água de um sistema de fabricação de polpa e de papel, água de resfriamento e água de mineração.  
10
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido peracético/perácido e o biocida não-oxidante são adicionados em uma proporção de 10:1 a 1:25.  
15
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os micro-organismos consistem em bactérias.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os micro-organismos consistem em fungos.

RESUMO

“PROCESSO PARA CONTROLAR O DESENVOLVIMENTO DE MICRO-ORGANISMOS EM ÁGUA DE PROCESSO INDUSTRIAL”.

5 A presente invenção se refere a um processo de administração de uma composição para inibir o desenvolvimento de micro-organismos. A composição inclui teores suficientes de ácido peracético ou mistura de ácido peracético/perácido e um biocida não-oxidante. O processo da presente invenção inclui a etapa de adicionar teores suficientes de ácido peracético ou  
10 mistura de ácido peracético-perácido e um biocida não-oxidante a águas de processos industriais.