



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

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº PI 0610466-5

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 0610466-5

**(22) Data do Depósito:** 26/04/2006

**(43) Data da Publicação Nacional:** 22/06/2010

**(51) Classificação Internacional:** D06L 4/12; D21C 9/10.

**(30) Prioridade Unionista:** EP 05253295.9 de 27/05/2005.

**(54) Título:** MÉTODO PARA O TRATAMENTO CATALÍTICO DE UM SUBSTRATO, USO DE UM SAL DE CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO FORMADO PREVIAMENTE EM UM MEIO AQUOSO

**(73) Titular:** UNILEVER N.V., Sociedade Holandesa. Endereço: Weena 455, NL - 3013 AL Rotterdam, HOLANDA(NL)

**(72) Inventor:** RONALD HAGE; JEAN HYPOLITES KOEK; MARINUS MARIA CORNELIS GERARDUS WARMOESKERKEN.

**(87) Publicação PCT:** WO 2006/125517 de 30/11/2006

**Prazo de Validade:** 10 (dez) anos contados a partir de 19/11/2019, observadas as condições legais

**Expedida em:** 19/11/2019

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

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

**Relatório Descritivo de Patente de Invenção****MÉTODO PARA O TRATAMENTO CATALÍTICO DE UM SUBSTRATO, USO DE UM SAL DE CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO FORMADO PREVIAMENTE EM UM MEIO AQUOSO****CAMPO DA INVENÇÃO**

**[0001]** A invenção refere-se ao uso de soluções de branqueamento.

**FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

**[0002]** Algodão bruto (produção de gins) é de cor marrom escuro devido ao pigmento natural na planta. O algodão e as indústrias têxteis reconhecem uma necessidade para o branqueamento de algodão antes da sua utilização em têxteis e outras áreas. O objetivo do branqueamento de tais fibras de algodão é remover as impurezas naturais e eventuais com a produção simultânea de material substancialmente mais branco.

**[0003]** Existem dois tipos mais importantes de branqueadores utilizados na indústria do algodão. Um tipo é uma solução de hipoclorito metálico diluído alcalino ou alcalino terroso. O segundo tipo de branqueador é uma solução de peróxido, como por exemplo, soluções de peróxido de hidrogênio. Este processo de branqueamento, tipicamente, é aplicado em temperaturas elevadas, i.e., 80 a 95 °C. O controle da decomposição do peróxido devido aos traços de metal é importante para a utilização de peróxido de hidrogênio bem sucedida. Com frequência, os silicatos de Mg ou agentes sequestrantes, tais como EDTA ou fosfonatos análogos, são aplicados para reduzirem a decomposição. Um problema com os tipos acima de tratamento é que a fibra de algodão é suscetível a amolecimento.

**[0004]** A polpa de madeira produzida para a produção de papel contém a maior parte da lignina originalmente presente e é então chamada de polpa mecânica ou ela foi especialmente deslignificada, conforme acontece na polpa mecânica. A polpa mecânica é utilizada, por exemplo, para papel de jornal e

com frequência é mais amarela que o papel produzido a partir de polpa química (como papel de cópias ou papel para a impressão de livros).

**[0005]** Além disso, o papel produzido a partir de polpa mecânica é tendente ao amarelamento devido à oxidação pela luz ou induzida pela temperatura. Enquanto que para a produção de polpa mecânica são utilizados processos de branqueamento suaves, para a produção de polpa química tendo uma brancura elevada, são utilizados vários processos de branqueamento e deslignificação.

**[0006]** Os branqueadores largamente utilizados incluem cloro elementar, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro e ozônio.

**[0007]** Embora para ambos os branqueamentos de têxteis e o branqueamento de polpa de madeira, os branqueadores com base em cloro sejam mais efetivos, existe uma necessidade para a utilização de branqueadores com base em oxigênio, por razões ambientais. O peróxido de hidrogênio é um agente de branqueamento bom; no entanto, ele necessita ser aplicado em temperaturas elevadas e tempos de reação longos. Para as indústrias é desejável ser possível aplicar-se peróxido de hidrogênio em temperaturas menores e em tempos de reação mais curtos do que nos processos atuais. Para este fim, seria desejável o uso de catalisadores de branqueamento altamente ativos.

**[0008]** Como uma classe especial de catalisadores ativos, as moléculas azacíclicas são conhecidas há várias décadas, e tem sido estudada intensamente a sua química de complexação com uma grande variedade de íons metálicos. As moléculas azacíclicas, com frequência, levam a complexos de metal de transição com termodinâmica e estabilidade cinética aumentadas com relação à dissociação do íon metálico, em comparação com os seus análogos de cadeia aberta.

**[0009]** O pedido americano de número 2001/0025695 apresenta o uso de um catalisador de metal de transição de manganês de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ); o catalisador de metal de transição e tem um

contraíon não coordenador  $\text{PF}_6^-$ . O pedido americano de número 2001/0025695A1 também apresenta um catalisador de metal de transição de manganês de 1,2,-bis-(4, 7,- dimetil-1, 4, 7, -triazaciclono-1-il)-etano ( $\text{Me}_4$ -DTNE); o catalisador de metal de transição tem um contraíon não coordenador  $\text{ClO}_4^-$ . A solubilidade, em água a 20°C, do complexo de  $\text{Me}_4^-$  DTNE tendo um contraíon não coordenador  $\text{ClO}_4^-$  é em tomo de 16 g/l. A solubilidade, em água a 20°C, do complexo e  $\text{Me}_4$ -DTNE tendo um contraíon não coordenador  $\text{PF}_6^-$  é em tomo de 1 g/l.

**[0010]** A US 2002/0066542 apresenta o uso de um complexo de metal de transição de manganês de  $\text{Me}_3$ -TACN em experiências comparativas e faz referência a WO 97/44.520 com referência ao complexo; o contraíon não coordenador do complexo de metal de transição de manganês de  $\text{Me}_3$ -TACN é o  $\text{PF}_6^-$ . Os grupos X conforme listado no parágrafo [021] da US 2002/0066542 são coordenadores.

**[0011]** A EP 0458397 apresenta o uso de um complexo de metal de transição de manganês de  $\text{Me}_3$ -TACN como catalisadores de branqueamento e oxidação e o uso para processos de branqueamento de papel/polpa e branqueamento de têxteis. São apresentados os complexos de  $\text{Me}_3$ -TACN tendo o contraíon de perclorato não coordenador, tetrafenil borato ( $\text{BPh}_4^-$ ) e  $\text{PF}_6^-$ . A solubilidade em água a 20°C do complexo  $\text{Me}_3$ -TACN tendo o contraíon não coordenador  $\text{ClO}_4^-$  é entre 9,5 a 10 g/litro. A solubilidade em água a 20°C do complexo de  $\text{Me}_3$ -TACN tendo o contraíon não coordenador  $\text{BPh}_4$  é menor do que 0,01 g/litro.

**[0012]** A WO 95/27773 apresenta o uso de catalisadores de metal de transição de manganês de 1, 4, 7-trimetil-1, 4, 7-triazaciclono-1-il) (Me<sub>3</sub>-TACN); os catalisadores de metal de transição têm um contraíon não coordenador  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ .

**[0013]** 1, 4, 7-trimetil-1, 4, 7-triazaciclono-1-il) (Me<sub>3</sub>-TACN) tem sido usado na lavagem de pratos em máquinas de lavar pratos automáticas, SUN®, e tem também sido usado em uma composição detergente de lavanderia, OMO

Power®. O ligando ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ) é usado na forma do seu complexo de metal de transição de manganês, o complexo tendo um contraíon que evita a liquefação sob ação da umidade do complexo. O contraíon para os produtos comercializados contendo  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  de manganês é o  $\text{PF}_6^-$ . O sal de  $\text{Me}_3\text{-TACN PF}_6^-$  tem uma solubilidade em água de 10,8 g por litro a 20°C.

**[0014]** Adicionalmente, o contraíon de perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) é aceitável neste ponto de vista por causa da sua habilidade para produzir um  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  de manganês que não absorve apreciavelmente água. É feita referência à patente americana de número 5.259.779 e à EP 458397, ambas as quais estão no nome da Unilever. Uma vantagem dos contraíons de  $\text{PF}_6^-$  ou  $\text{ClO}_4^-$  para o complexo de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  é que o complexo poderá ser purificado facilmente através de cristalização e recristalização em água. Além disso, por exemplo, o sal de  $\text{PF}_6^-$  não liquefeito sob a ação da umidade permite o processamento, por exemplo, a moagem dos cristais, e a estocagem de um produto contendo os  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  de manganês. Além disso, estes anions produzem complexos metálicos estáveis em estocagem. Para facilitar a síntese de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  de manganês altamente deliquescente são utilizados contraíons solúveis em água, mas estes contraíons são substituídos por contraíons não deliquescentes, muito menos solúveis em água no final da síntese. Durante esta troca de contraíons e purificação por cristalização, resulta uma perda de produto. Uma desvantagem da utilização de  $\text{PF}_6^-$  é o seu custo significativamente mais elevado em comparação com outros anions altamente solúveis.

**[0015]** As patentes americanas de número 5.516.738 e 5.329.024 apresentam o uso de um catalisador de metal de transição de manganês de 1, 4, 7-trimetil-1, 4, 7-triazaciclononano ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ) para a epoxidação de olefinas; e o catalisador de metal de transição tem um contraíon não coordenador  $\text{ClO}_4^-$  a patente americana de número de 5.329.024 também apresenta o uso do ligando  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  livre juntamente com cloreto de manganês na epoxidação de olefinas.

**[0016]** A WO 2002/088063, para Lonza AG, apresenta um processo para a produção de cetonas utilizando sais de  $\text{PF}_6^-$  de manganês  $\text{Me}_3\text{-TACN}$ .

**[0017]** A WO 2005/033070, para a BASF, apresenta a adição de uma solução aquosa de acetato de Mn (II) em uma solução aquosa de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  seguido pela adição de um substrato orgânico, seguido pela adição de peróxido de hidrogênio.

**[0018]** O uso de sal solúvel em água evita a purificação e produz uma solução, que poderá ser utilizada diretamente, e reduz a perda por purificação.

### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

**[0019]** A Requerente verificou que existe uma vantagem de não utilização de um complexo de metal de transição previamente formado de moléculas azacíclicas em relação à geração in situ, por exemplo, através da mistura do ligando apropriado com sais de  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  ou  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  em um processo industrial. Além disso, a adição de um produto em um vaso de reação reduz erros na operação.

**[0020]** A Requerente verificou que para certas aplicações, é preferível o uso de um sal altamente solúvel em água do complexo aza-cíclico de manganês. A Requerente verificou que o fator principal na solubilidade destes complexos de metal de transição é o contraíon não coordenador. Nas solubilidades apresentadas aqui para o ( $\text{Me}_3\text{-TACN}$ ) os contraíons coordenadores são três  $\text{O}^{2-}$  e para o  $\text{Me}_4\text{-DTNE}$  os contraíons não coordenadores são  $2\text{O}^{2-}$  e um acetato.

**[0021]** A invenção é especialmente aplicável ao branqueamento industrial de papel/polpa, fibras têxteis de algodão, e à remoção ou à degradação de amidos. Utilizando-se um catalisador de metal de transição que é significativamente solúvel em água, a síntese evita a preparação de sais significativamente insolúveis em água e portanto reduz o custo. O catalisador de metal de transição poderá ser despachado em solução ou como uma forma sólida de catalisador de metal de transição que é facilmente dissolvida em água.

**[0022]** Para evitar o uso de contraíons não coordenadores dispendiosos requeridos para o isolamento, a formulação e a estabilização, pode se preparar o catalisador de metal de transição in si tu. A patente americana de número 5.516.738 apresenta o uso de ligandos livres de Me<sub>3</sub>-TACN com Mn(II)Cl<sub>2</sub> na epoxidação de olefinas. No entanto, a preparação in situ tem algumas desvantagens, por exemplo, ela é um processo mais complicado e ocorrem reações secundárias não controladas, o que resulta em uma formação menos eficiente do catalisador e produtos secundários indesejáveis, tais como MnO<sub>2</sub>. Poderá ocorrer a decomposição rápida do peróxido de hidrogênio, catalisada por alguns produtos secundários indesejáveis, reduzindo a eficiência do processo de branqueamento.

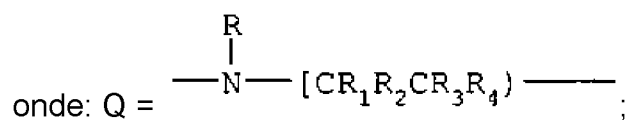
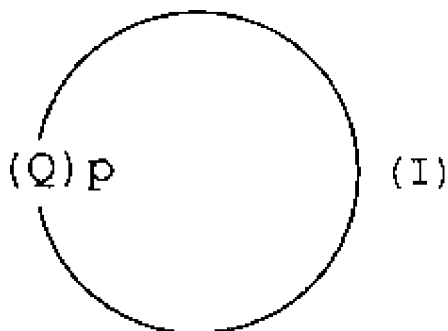
**[0023]** Em uma realização, a invenção atual apresenta um método de tratar cataliticamente um substrato, o substrato sendo um substrato contendo celulose ou substrato contendo amidos, com um sal de catalisador de metal de transição previamente formado, o sal de catalisador de metal de transição previamente formado tendo um contraíon não coordenador, o método sendo composto das seguintes etapas:

(i) opcionalmente a dissolução de um concentrado ou forma sólida de um sal de catalisador de metal de transição previamente formado em um meio aquoso para produzir uma solução aquosa do sal de catalisador de metal de transição previamente formado; e

(ii) a adição da solução aquosa do sal de catalisador de metal de transição previamente formado para um vaso de reação; e,

(iii) a adição de peróxido de hidrogênio a este vaso de reação, onde o sal do catalisador de metal de transição previamente formado é um complexo mononuclear ou dinuclear de um catalisador de metal de transição de Mn(III) ou Mn(IV) para tratar cataliticamente o substrato com peróxido de hidrogênio, o contraíon não coordenador do referido metal de transição escolhido para produzir um sal de catalisador de metal de transição pré-formado que tem uma solubilidade em água de pelo menos 30 g/litro a 20°C e onde o ligando do

catalisador de metal de transição tem a fórmula (I):



p é 3;

R é escolhido independentemente de: hidrogênio, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, e CH<sub>2</sub>COOH, ou um de R é ligado no N de outro Q através de uma ponte de etileno;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> são escolhidos independentemente de: H, alquila C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, e alquil-hidroxila C<sub>r</sub>C<sub>4</sub>, e o substrato é colocado em contato com uma mistura da solução aquosa do sal de catalisador de metal de transição pré-formado e peróxido de hidrogênio. O complexo dinuclear poderá ter 2 manganês no mesmo ou em estados diferentes de oxidação.

**[0024]** R, de preferência, é alquila C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, mais de preferência, Me, e/ou um de R é uma ponte de etileno ligando N do Q ao N de outro Q.

**[0025]** O vaso de reação poderá ser parte de um aparelho de fluxo contínuo ou um vaso utilizado em um processo em batelada. De preferência, a polpa e o algodão são tratados em um processo de fluxo contínuo. As etapas e (iii) produzem uma mistura da solução aquosa do sal de catalisador de metal de transição previamente formado e de peróxido de hidrogênio; o substrato é colocado em contato com esta mistura e portanto é tratado com ele dentro do vaso da reação.

**[0026]** O sal de catalisador de metal de transição previamente formado é um que foi produzido através de colocar-se em contato o ligando livre ou o sal

protonizado do ligando livre e um sal de manganês em solução, seguido pela oxidação para formar um catalisador de metal de transição de Mn (III) ou Mn(IV). Os sais protonizados preferidos do ligando são cloreto, acetato, sulfato, e nitrato. Os sais protonizados não devem ter contraíons indesejáveis, tais como perclorato ou  $\text{PF}_6^-$ . A etapa de contato e oxidação, de preferência, é executada em um meio aquoso, pelo menos 24 horas antes do uso, de preferência, pelo menos sete dias antes do uso.

**[0027]** A velocidade de formação do catalisador de metal de transição depende do ligando. A formação de um catalisador de metal de transição a partir do ligando de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  é tipicamente completada dentro de cinco minutos. A formação de um catalisador de metal de transição a partir do ligando  $\text{Me}_4\text{-DTNE}$  requer cerca de 20 a 30 minutos para uma complexação ótima. Após a formação do complexo, uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$  poderá ser adicionada lentamente para formar uma espécie desejada de Mn(IV)/Mn(IV) ou Mn(IV)/Mn(III). Esta segunda etapa, a etapa de oxidação, produz um complexo suficientemente estável em estocagem.

**[0028]** Em outro aspecto, a invenção atual apresenta um sal de catalisador de metal de transição previamente formado conforme definido aqui, onde o sal de catalisador de metal de transição foi formado através de uma etapa de contato e oxidação que é executada pelo menos 24 horas antes, 20 de preferência, 7 dias antes, e é estocado em um recipiente fechado, de preferência, selado.

**[0029]** A invenção atual também se aplica ao substrato tratado com catalisador de metal de transição previamente formado e peróxido de hidrogênio.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

**[0030]** A solubilidade, em água a  $20^\circ\text{C}$ , do complexo de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  tendo um contraíon não coordenador de acetato é maior do que 70 g/litro. A solubilidade, em água a  $20^\circ\text{C}$ , do complexo de  $\text{Me}_3\text{-TACN}$  tendo um contraíon não coordenador de sulfato é maior do que 50 g/litro. A solubilidade em água a

20°C do complexo de Me<sub>3</sub>-TACN tendo um contraíon não coordenador de cloreto é de 43 g/litro. É mais preferível que o sal de catalisador de metal de transição previamente formado seja um complexo dinuclear de Mn(III) ou Mn(IV) com pelo menos duas pontes de O<sup>2-</sup>.

**[0031]** O método de tratamento de papel/polpa, fibras têxteis de algodão, ou substrato contendo amido é mais aplicável a processos industriais. Outros exemplos de tais processos são utilizações em lavanderia ou lavagem de pratos mecânica, sínteses de química fina, ou mais de preferência, o método é aplicado s polpa de madeira, algodão bruto, ou lavagem industrial. A este respeito, a polpa de madeira que é branqueada é aquela que não foi processada em um produto refinado como papel. O algodão bruto, na maioria dos casos, é tratado/branqueado após a preparação de roupas ou feixes de fibras de algodão bruto. De preferência, o método de tratamento é utilizado em um ambiente aquoso, de forma que a fase líquida do ambiente aquoso tenha pelo menos 80% em peso de água, mais de preferência, pelo menos 90% de água, e ainda mais de preferência, pelo menos 95% de água. Depois do tratamento do substrato, os reagentes poderão ser reciclados de volta para o vaso de reação.

**[0032]** Além disso, o poli-algodão poderá também ser tratado vantajosamente na forma de um filamento ou uma roupa tricotada. Outra utilidade preferida está no mercado de branqueamento industrial e de lavanderia, por exemplo, o branqueamento de grandes quantidades de lençóis de cama brancos sujos, conforme gerados pelos hospitais e presídios.

**[0033]** De preferência, R é escolhido independentemente de: hidrogênio, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>2</sub>COOH; o menos preferido deste grupo é o hidrogênio, mais de preferência, R é Me e/ou um de R é uma ponte de etileno ligando o N do Q ao N de outro Q. De preferência, R1, R2, R3, e R4 são escolhidos independentemente de: H e Me. Os ligandos preferidos são 1, 4, 7-trimetil-1, 4, 7-triazaciclononano (Me<sub>3</sub>-TACN) e 1,2,-bis-(4, 7-trimetil-1, 4, 7-triazaciclonon-1-il)- etano (Me<sub>4</sub>-DTNE) dos quais Me<sub>3</sub>-TACN é o mais preferido.

O íon de manganês mais preferido é o Mn (III) ou Mn (IV), sendo mais preferido o Mn (IV).

**[0034]** A solubilidade em água do sal de catalisador de metal de transição previamente formado é pelo menos de 30 g/litro a 20°C, mais de preferência, pelo menos 50 g/litro a 20°C. E ainda mais de preferência, a solubilidade em água do sal de catalisador de metal de transição previamente formado, é pelo menos de 70 g/litro a 20°C, e mais de preferência, o sal é deliquescente. A solubilidade elevada produz concentrados, ao mesmo tempo evitando a precipitação ou a cristalização do sal de catalisador de metal de transição previamente formado. O sal de catalisador de metal de transição previamente formado (catiônico) usado no método, mais de preferência, é uma espécie única. A este respeito, a solução aquosa utilizada é composta pelo menos de 90% de uma só espécie. Os contraíons não coordenadores poderão, por exemplo, ser uma mistura de acetato e cloreto.

**[0035]** O anion não coordenador do sal de catalisador de metal de transição, de preferência, é escolhido do grupo consistindo de cloreto, acetato, sulfato, e nitrato. Mais de preferência, o sal é acetato. O sal é diferente de perclorato.

**[0036]** Os contraíons de coordenação para os complexos de metal de transição são  $O^{2-}$  e/ou carboxilato (de preferência, acetato) E preferível que os complexos de metal de transição tenham pelo menos um contraíon coordenador  $O^{2-}$ . Especialmente, para o  $Me_3$ -TACN, três contraíons coordenadores de  $O^{2-}$  são preferidos e um contraíon coordenador de  $O^{2-}$  e dois contra-íons coordenadores de carboxilato são preferidos, como dois radicais de acetato como contraíons coordenadores sendo mais preferidos. Para o  $Me_4$ -DTNE, dois contraíons coordenadores de  $O^{2-}$  e um contraíon coordenador de acetato são preferidos.

**[0037]** E preferível que o sal de catalisador de metal de transição esteja presente em um sistema de solução tampão que mantém a solução na faixa de pH 2 a 7, e de preferência, na faixa de pH 4 a 6. Os sistemas de solução

tampão, de preferência, são de soluções tampão contendo fosfato ou carboxilato, como por exemplo, acetato, benzoato, citrato. O sistema de solução tampão mais preferido mantém o sal de catalisador de metal de transição na faixa de pH 4,5 a 5,5.

**[0038]** A solução de catalisador poderá também ser produzida em uma forma de volume reduzido, de tal forma que ela está em um concentrado, sólido ou suspensão, a qual é então despachada para o seu local de uso. A remoção de solvente, de preferência, é feita por pressão reduzida, ao invés de elevação de temperatura. De preferência, a solução, sólido ou suspensão, é estocada sob uma atmosfera inerte, como por exemplo, nitrogênio ou argônio, com pouco ou nenhum espaço vapor, a 4°C. Para fins de estocagem, é desejável uma faixa de concentração de sal de catalisador de metal de transição previamente formado de 0,1 a 10%, é mais desejável entre 0,5 e 8%, e é mais desejável entre 0,5 e 2%. O concentrado ou sólido ou sólido mais preferido tem os meios de pH conforme descrito acima antes da redução do volume de água.

**[0039]** No processo de branqueamento, é preferível que o substrato seja contatado com 0,1 a 100 micromolar do catalisador de metal de transição previamente formado e com 5 a 1500 mM de peróxido de hidrogênio.

**[0040]** De preferência, o sal de catalisador de metal de transição previamente formado e peróxido de hidrogênio são misturados imediatamente antes da introdução no substrato.

#### Experiências

**[0041]** São apresentados exemplos da síntese de complexos de  $Mn_2O_3$   $(Me_3-TACN)_2$  com anions diferentes. A síntese do sal de  $Mn_2O_3$   $(Me_3-TACN)_2PF_6$  é apresentada na US 5153161, US 5256779, e na US 5274147. A solubilidade do sal de  $Mn_2O_3$   $(Me_3-TACN)_2 PF_6$  em água a 20°C é 1,08% (peso/peso).

Preparação de solução aquosa de  $[Mn_2O_3 (Me_3-TACN)_2] \cdot (Cl)_2$

**[0042]** Em 10 mmol (1,71 g de Me<sub>3</sub>-TACN em 10 ml de água foram adicionados 10 mmol (1,98 g) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O sólido enquanto se agitava sob fluxo de nitrogênio. A mistura modificou-se para branco/azulada. Depois de 5 minutos de agitação, uma mistura preparada recentemente de 10 ml de peróxido de hidrogênio 1M e 2 ml de NaOH (20%) 5 M foram adicionados, gota a gota, durante 5 minutos. A mistura imediatamente transformou-se em marrom escuro/vermelho. No final da adição, foi observada alguma evolução gasosa. Após o término da adição, o fluxo de nitrogênio foi interrompido e a agitação foi continuada durante 5 minutos e o pH foi ajustado com ácido clorídrico 1M para neutro/ácido (papel de pH 5). A mistura foi filtrada através de fitas de vidro G4, lavada com água e o filtrado vermelho foi recolhido e diluído por lavagem para 50,00 ml em um frasco graduado. A partir desta solução foi feita uma diluição a 1000 x e da adsorção no espectro UV/Vis a 244, 278, 313, 389 e 483 nm foi calculada a concentração no estoque e o rendimento (baseado na extinção do análogo de PF<sub>6</sub> em água).

**[0043]** A extinção da amostra diluída a 1000 x apresentou

|        |       |
|--------|-------|
| 244 nm | 1,692 |
| 278nm  | 1,619 |
| 313nm  | 1,058 |
| 389 nm | 0,108 |
| 485 nm | 0,044 |

**[0044]** O rendimento calculado foi de 91%, a solução contém 5,2% (em base de peso) do catalisador.

Preparação da solução aquosa de [Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me<sub>3</sub>-TACN)<sub>2</sub>].(OAc)<sub>2</sub>

**[0045]** Em 10 mmol (1,71 g de Me<sub>3</sub>-TACN em 10 ml de água foram adicionados 10 mmol (2,47 g) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O sólido enquanto se agitava sob fluxo de nitrogênio. A mistura mudou para uma solução azulada. Depois de 5 minutos de agitação, uma mistura preparada recentemente de 10 ml de peróxido de hidrogênio 1M e 2 ml de NaOH (20%) 5M foi adicionada, gota a gota, durante 5 minutos. A mistura mudou imediatamente para marrom

escuro/vermelho. No final da adição, foi observada alguma evolução de gás. Após o término da adição, o fluxo de nitrogênio foi interrompido e a agitação foi continuada durante 5 minutos e o pH foi ajustado para neutro/ácido (papel de pH 5) com ácido acético 1 M. A mistura foi filtrada através de fritas de vidro G4, lavada com água e o filtrado vermelho recolhido foi diluído por lavagem até 50,00 ml em um frasco graduado. A partir desta solução, foi feita uma diluição a 1000 x e da adsorção no espectro UV/Vis a 244, 278, 313, 389 e 483 nm foi calculada a concentração no estoque e o rendimento (baseado na extinção do análogo PF<sub>6</sub> em água)

|        |       |
|--------|-------|
| 244 nm | 1,689 |
| 278 nm | 1,626 |
| 313 nm | 1,074 |
| 389 nm | 0,124 |
| 485 nm | 0,051 |

**[0046]** Rendimento calculado de 88%; a solução contém 5,2% (base de peso) do catalisador.

Preparação da solução aquosa de [Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me<sub>3</sub>-TACN)<sub>2</sub>].SO<sub>4</sub>

**[0047]** Em 10 mmol (1,7 g de Me<sub>3</sub>-TACN em 10 ml de água foram adicionados 10 mmol (1,98 g) de MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O sólido enquanto se agitava sob fluxo de nitrogênio. A mistura mudou para uma suspensão branca. Depois de 5 minutos de agitação, uma mistura preparada recentemente de 10 ml de peróxido de hidrogênio 1M e 2 ml de NaOH (20%) 5M foi adicionada, gota a gota, durante 5 minutos. A mistura mudou imediatamente para marrom escuro/vermelho. No final da adição, foi observada alguma evolução de gás. Após o término da adição, o fluxo de nitrogênio foi interrompido e a agitação foi continuada durante 5 minutos e o pH foi ajustado para neutro/ácido (papel de pH 5) com ácido sulfúrico 1 M. A mistura foi filtrada através de fritas de vidro G4, lavada com água e o filtrado vermelho recolhido foi diluído por lavagem até 50,00 ml em um frasco graduado. A partir desta solução, foi feita uma diluição

a 1000 x e da adsorção no espectro UV/Vis a 244, 278, 313, 389 e 483 nm foi calculada a concentração no estoque e o rendimento (baseado na extinção do análogo PF<sub>6</sub> em água)

|        |       |
|--------|-------|
| 244 nm | 1,648 |
| 278 nm | 1,572 |
| 313 nm | 1,022 |
| 389 nm | 0,103 |
| 485 nm | 0,042 |

**[0048]** Rendimento calculado de 98%; a solução contém 5,2% (base de peso) do catalisador.

#### Experiências de estabilidade

**[0049]** São apresentadas as estabilidades das soluções aquosas de cloreto, sulfato e acetato. As soluções do catalisador de branqueamento com cloreto, sulfato e anion de acetato foram trazidas para um pH de 2, 3, 4 e 5 por intermédio de ácido clorídrico, ácido sulfurico e ácido acético, respectivamente. Para o acetato, isto podia produzir somente um pH de 5. Para os valores menores de pH, foi utilizado ácido sulfurico no caso do acetato. As soluções foram mantidas a 37°C e depois de duas semanas a estabilidade foi monitorada a partir das absorções no espectro UV/Via das soluções diluídas a 1000 x.

Resultados após duas semanas a 37°C

|   |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|
| Cloreto                                 | pH 2 | pH 3 | pH 4 | pH 5 |
| % (UV/Vis)                              | 100  | 100  | 97   | 94   |
| (é formado precipitado em todos os pHs) |      |      |      |      |
| Acetato                                 | pH 2 | pH 3 | pH 4 | pH 5 |
| % (UV/Vis)                              | 87   | 91   | 93   | 95   |
| (não é formado nenhum precipitado)      |      |      |      |      |
| Sulfato                                 | pH 2 | pH 3 | pH 4 | pH 5 |
| % (UV/Vis)                              | 78   | 96   | 94   | 98   |
| (precipitado somente no pH = 5)         |      |      |      |      |

**[0050]** Para os resultados de duas semanas fica claro dentro do erro experimental (cerca 5%) que no pH 3 e maior não ocorreu nenhum problema de instabilidade.

**[0051]** Foi utilizada polpa moída química de madeira macia obtida após o estágio de branqueamento DO (abreviado como polpa DO de madeira macia). As experiências de branqueamento foram conduzidas em pequena escala, em vasos de 100 ml, utilizando-se a polpa com uma consistência de 5% (i.e., 5% de polpa de madeira secada em forno; 95% de licor de branqueamento aquoso). A mistura continha 2,5 microM do catalisador (como sais de cloreto, sulfato, acetato e  $PF_6$  - ver tabela), 1 kg/tonelada de  $MgSO_4$ , 8 quilos/tonelada de NaOH e 10 kg/tonelada de  $H_2O_2$  (kg/tonelada: kg de produtos químicos por tonelada de polpa seca em forno). A mistura foi agitada manualmente para se assegurar uma boa distribuição dos produtos químicos de branqueamento. Então o vaso foi colocado em um banho de água e agitado regularmente a 50°C durante 1 h. Todas as experiências foram executadas pelo menos 6 vezes. Como referência, a experiência foi conduzida sem catalisador. As dosagens e as condições exatas de reação são apresentadas na seção abaixo. Depois dos tempos alocados de branqueamento, as bateladas de polpa foram removidas dos vasos, filtradas, utilizando-se um funil

Buchner, e lavadas com 100 ml de água. A partir das amostras resultantes de polpa branqueada, foram feitos discos de 4 x 4 cm tendo uma superfície plana em um lado. As amostras de polpa DO de madeira macia foram secadas utilizando-se um secador L&W Rapid (Lorentzen and Wetter) a 90°C durante 20 minutos. A brancura das polpas branqueadas foi determinada utilizando-se os valores de L, a\*, b\* conforme definido pela CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) da mistura secada foi medida utilizando-se um espectrofotômetro da Minolta.

Os resultados (todos os valores de brancura mostram um desvio standard de 0,3 pontos)

| <b>Complexo</b>   | <b>Brancura</b> |
|---|-----------------|
| $[\text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{Me}_3\text{-TACN})_2].(\text{OAc})_2(\text{PF}_6)_2$ | <b>84.4</b>     |
| <b>exemplo comparativo</b>  |                 |
| $[\text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{Me}_3\text{-TACN})_2].\text{Cl}_2$                   | <b>84.3</b>     |
| $[\text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{Me}_3\text{-TACN})_2].(\text{OAc})_2$                | <b>84.0</b>     |
| $[\text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{Me}_3\text{-TACN})_2].\text{SO}_4$                   | <b>84.1</b>     |
| <b>Neutro (somente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>                                  | <b>77.0</b>     |

**[0052]** Os dados apresentados na tabela mostram claramente que o efeito de branqueamento é o mesmo para todos os complexos diferentes de sal de catalisador.

## Reivindicações

1. Método para o tratamento catalítico de substrato, sendo um substrato contendo celulose ou um substrato contendo amido, com um sal de catalisador de metal de transição formado previamente, o sal do catalisador de metal de transição formado previamente tendo um contraíon não coordenador, **caracterizado** pelo fato de que compreende a seguintes etapas:

(i) a adição da solução aquosa do sal de catalisador de metal de transição previamente formado em um vaso de reação; e,

(ii) a adição de peróxido de hidrogênio no vaso da reação;

em que o sal de catalisador de metal de transição é um complexo dinuclear de um catalisador de metal de transição de Mn (III) ou Mn (IV) compreendendo pelo menos um contraíon coordenador  $O^{2-}$ , para o tratamento catalítico do substrato com peróxido de hidrogênio, o contraíon não coordenador do referido metal de transição é escolhido para produzir um sal de catalisador de metal de transição formado previamente que tem uma solubilidade em água de pelo menos 30 g/L a 20 °C e onde o ligando do catalisador de metal de transição é selecionado do grupo consistindo de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $Me_3$ -TACN) e 1,2-bis(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano ( $Me_4$ -DTNE), em que para o  $Me_3$ -TACN o contraíon coordenador são três  $O^{2-}$  e para  $Me_4$ -DTNE o contraíon coordenador são dois  $O^{2-}$  e um acetato,

e em que o sal é selecionado do grupo consistindo de cloreto, acetato, sulfato e nitrato.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela solução aquosa é produzida por meio da dissolução de um concentrado ou forma sólida de um sal de catalisador de metal de transição em um meio aquoso.

3. Método de acordo a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato do sal do catalisador de metal de transição formado previamente ter uma solubilidade em água de pelo menos 50 g/L a 20°C.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato da solução aquosa do sal de catalisador de metal de

transição formado previamente estar em um sistema de solução tampão que mantém a solução na faixa de pH 2 a 7.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato do sal de catalisador de metal de transição formado previamente estar presente em uma concentração na faixa de 0,1 a 10% em peso na solução aquosa na etapa (i).

6. Método de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato da concentração estar na faixa de 0,5 a 8% em peso.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de durante o tratamento do substrato, a solução aquosa é composta pelo menos de 80% em peso de água.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato da solução aquosa ser composta, pelo menos de 90% em peso de água.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato da solução aquosa ser composta, pelo menos de 95% em peso de água.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato do pH da solução aquosa do sal de catalisador de metal de transição formado previamente na etapa (i) estar faixa de 2 a 7.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato do pH estar na faixa de 4 a 6 .

12. Método de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato do pH estar na faixa de 4,5 a 5,5.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato do substrato ser escolhido do grupo consistindo de roupas de algodão tecidas ou tricotadas, lavagem industrial e polpa de madeira.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **caracterizado** pelo fato do substrato ser polpa de madeira.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **caracterizado** pelo fato do sal de catalisador de metal de transição formado previamente ter sido formado por intermédio de uma etapa de contato e oxidação que é executada pelo menos 24 horas antes da utilização.

16. Uso de um sal de catalisador de metal de transição formado previamente em um meio aquoso, **caracterizado** pelo fato de ser para o

branqueamento de um substrato, o substrato sendo um substrato contendo celulose ou um substrato contendo amido, com peróxido de hidrogênio, em que o sal de catalisador de metal de transição é um complexo dinuclear de Mn (III) ou Mn (IV) com pelo menos duas pontes  $O^{2-}$  para tratar cataliticamente o substrato com peróxido de hidrogênio, o referido sal de catalisador de metal de transição, em que o sal de catalisador de metal de transição formado previamente tem uma solubilidade em água de pelo menos 30 g/L a 20°C e onde o ligando do catalisador de metal de transição é selecionado do grupo consistindo de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano ( $Me_3$ -TACN) e 1,2-bis(4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclonon-1-il)-etano ( $Me_4$ -DTNE), em que para o  $Me_3$ -TACN o contraíon coordenador são três  $O^{2-}$  e para  $Me_4$ -DTNE o contraíon coordenador são dois  $O^{2-}$  e um acetato,

em que o sal é selecionado do grupo consistindo de cloreto, acetato, sulfato e nitrato.

**Resumo**

**MÉTODO PARA O TRATAMENTO CATALÍTICO DE UM SUBSTRATO, USO DE  
UM SAL DE CATALISADOR DE METAL DE TRANSIÇÃO FORMADO  
PREVIAMENTE EM UM MEIO AQUOSO**

A invenção atual refere-se ao branqueamento de substratos com uma solução aquosa de sal solúvel em água de um catalisador de metal de transição previamente formado juntamente com peróxido de hidrogênio.