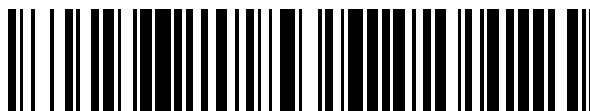


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 675**

51 Int. Cl.:

A01N 37/16 (2006.01)

A01N 25/00 (2006.01)

A61K 31/075 (2006.01)

A61L 9/00 (2006.01)

A61L 2/18 (2006.01)

A61K 31/327 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2011** **E 14185786 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018** **EP 2842423**

54 Título: **Método para la generación de ácido peracético in situ en el punto de uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2018

73 Titular/es:

ENVIRO TECH CHEMICAL SERVICES INC.
(100.0%)
500 Winmoore Way
Modesto, CA 95358, US

72 Inventor/es:

HARVEY, MICHAEL S. y
HOWARTH, JONATHAN N.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 682 675 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la generación de ácido peracético in situ en el punto de uso.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un método para la generación de un desinfectante de ácido peroxiacético in situ cerca del punto de uso.

10 Antecedentes de la invención

A. Desinfectantes e higienizantes de PAA líquido

15 Los desinfectantes e higienizantes basados en ácido peroxiacético (PAA), que se conoce comúnmente como ácido peracético, se usan en las industrias de procesamiento de alimentos, bebidas y lácteos para la limpieza en el lugar de tuberías y para la desinfección y limpieza de equipos, para el lavado de frutas y verduras, y en el tratamiento de carnes, aves y productos del mar. Los desinfectantes de ácido peroxiacético se usan, además, en el tratamiento de agua de refrigeración, agua de procesos y aguas residuales municipales. Otros usos incluyen la eliminación de limo y biopelículas en procesos de fabricación de papel.

20 Los productos de ácido peroxiacético se suministran como soluciones acuosas ternarias en equilibrio estable de ácido peroxiacético, ácido acético y peróxido de hidrógeno. Se preparan antes de la administración, típicamente mediante la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido acético en presencia de un catalizador de ácido mineral. Aunque algunos PAA se forman inmediatamente, el PAA no alcanza su concentración máxima hasta después de varios días. Se introduce, además, un agente quelante de metales, tal como ácido hidroxietilendifosfónico (HEDP) o ácido dipicolínico, para suprimir la descomposición catalizada por cationes de metales de transición de los compuestos de peroxígeno. El producto PAA se coloca después en contenedores, como transportadores, tambores y baldes, en preparación para su envío al usuario final. Los productos comerciales tienen concentraciones de PAA de aproximadamente 1-15 % p/p, aunque es posible una concentración de hasta 30 %. Sin embargo, los productos con esta última concentración solo encuentran un uso restringido debido a sus propiedades extremadamente peligrosas y explosivas.

Existen varios problemas con el uso de soluciones de equilibrio de PAA. Primero, la baja concentración de PAA (1-15 %) significa que la mayoría del peso (85-99 %) de los productos consiste en cantidades sustanciales de ingredientes inertes, como agua, ácido acético y peróxido de hidrógeno. Esto da como resultado la necesidad de áreas de almacenamiento de productos más grandes y provoca un aumento en los costos de transporte y manipulación. En segundo lugar, los productos son ineficientes en el uso de peróxido de hidrógeno (peróxido de hidrógeno) y ácido acético (AA). Para mantener una estabilidad de almacenamiento adecuada del PAA, el peróxido de hidrógeno o el AA deben estar presentes a un nivel en porcentaje de peso que sea mayor que el nivel de PAA, lo que aumenta los costos de la materia prima. En tercer lugar, la presencia de HEDP o estabilizador de ácido dipicolínico limita la cantidad de PAA que puede aplicarse a ciertos alimentos porque la cantidad de HEDP o ácido dipicolínico se regula por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA). En cuarto lugar, la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el AA es bastante lenta en algunos casos, y típicamente requiere varios días antes de que el producto PAA pueda comprobarse para confirmar la calidad. Por lo tanto, los fabricantes de estos productos deben almacenar grandes inventarios del producto PAA antes de que puedan enviarse al usuario final. En quinto lugar, para fines de transporte, las soluciones de equilibrio que están por encima del 6 % de PAA se consideran productos peligrosos y deben etiquetarse con la marca DOT "Peróxido orgánico", clase de peligro 5.2, 8 (oxidante, corrosivo). Si los productores y usuarios finales superan la cantidad umbral anual de solo 6,666 lb. de 15 % de PAA, deben presentar los Planes de gestión de riesgos tanto ante la EPA federal como ante las autoridades estatales. Este es un proceso arduo y lento. En adición, los productores de soluciones de equilibrio de PAA que están por encima del 6 % de PAA deben obtener permisos del departamento de bomberos local y pagar una tarifa de envío de materiales peligrosos adicionales cuando el producto se envía desde sus instalaciones. Por otro lado, existen requisitos mucho menos estrictos para los productos que contienen peróxido de hidrógeno, y se eliminan todas las restricciones de informes, permisos y envío para los productos que contienen menos del 27 % de peróxido de hidrógeno.

Como resultado de estos problemas, se realizaron diversos intentos para fabricar soluciones de PAA no equilibradas in situ, en el punto de uso. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos. núm. 7,012,154 describe un sistema en el que AA, peróxido de hidrógeno, agua y ácido sulfúrico se suministran a un reactor encamisado para la producción de PAA. Una columna de destilación de película limpia unida al reactor condensa y aísla el PAA puro de la fase gaseosa e inmediatamente lo introduce en el agua receptora. Este sistema adolece de una serie de inconvenientes. En primer lugar, requiere de mucho capital debido al alto costo del equipo, que incluye el reactor, el calentador, las bombas, la columna de destilación y el sistema de control computarizado que garantiza la dosificación precisa de los reactivos. En segundo lugar, existen importantes riesgos de seguridad que se asocian con la producción de PAA puro debido a sus propiedades explosivas. En tercer lugar, el equipo y el proceso de síntesis es muy complejo y requiere técnicos bien informados y altamente capacitados para operar y mantener el sistema de manera segura y efectiva.

65 Otros intentos de fabricar soluciones de PAA no equilibradas en el punto de uso se basan en procesos electrolíticos. Las patentes de Estados Unidos. núm. 6,171,551 y 6,387,236 describen procesos que emplean una celda dividida por una

membrana de intercambio iónico en la que se producen PAA (y otros oxidantes que incluyen peróxido de hidrógeno y ozono) en el compartimiento anódico que consiste en una solución acuosa de ácido acético o sal de acetato. En adición a los altos costos de los equipos de electricidad y electrólisis, estos procesos, además, dan como resultado un rendimiento muy bajo de PAA a partir del precursor de acetilo. Por ejemplo, la patente '551 informa que se produjeron menos de 14 ppm de PAA después de 90 minutos de electrólisis de un anolito de 490,000 ppm de acetato de potasio acuoso. En adición, estos procesos son difíciles de realizar intermitentemente.

Otros métodos para generar soluciones de PAA no equilibradas in situ, mediante el uso de electrólisis, se describen en la publicación internacional de WIPO núm. WO 2004/0245116 y WO 2008/140988, y la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos. núm. 2009/0314652. Estas referencias describen celdas de electrólisis divididas por membranas catiónicas y el uso de electrodos de difusión de gases para efectuar la reducción catódica de oxígeno gaseoso a peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas. El peróxido de hidrógeno se dejó reaccionar después con ácido acético o un precursor de acetilo para formar PAA en la solución a granel, después de lo cual el catolito se dirigió al compartimiento del ánodo ácido de la celda para estabilizar el PAA. Este sistema adolece de varias desventajas. Debido a la baja solubilidad del oxígeno en agua (8 ppm máximo), la concentración de especies electroactivas es muy baja, lo que obliga a la celda a operar a baja densidad de corriente (amperaje por área de superficie del electrodo). Para producir una cantidad significativa de peróxido de hidrógeno, las celdas deben tener un área de superficie muy grande. Esto requiere altos costos de capital en equipos y una gran impronta para el equipo de electrólisis. Otra desventaja de este sistema es que es muy difícil mantener las condiciones de estado estacionario y al mismo tiempo equilibrar el suministro de ácido acético o precursor de acetilo al compartimiento del cátodo con la extracción concurrente de la solución de PAA acidificada del compartimiento del ánodo. Esto se debe a que los cationes que transportan la corriente de la celda a través de la membrana de intercambio catiónico siempre se hidratan, de manera que a medida que los cationes se mueven a través de la membrana, van acompañados de moléculas de agua. Como resultado, el volumen del anolito disminuye y el volumen del catolito aumenta, lo que hace que la condición de estado estacionario sea difícil de mantener. Es difícil realizar este proceso intermitentemente. Finalmente, este sistema solo puede ser de valor económico si la fuente de oxígeno es aire, que comprende 23 % de oxígeno. Sin embargo, el dióxido de carbono contenido en el aire hace que los carbonatos se precipiten, lo que impide el flujo de corriente eléctrica, y limita o elimina la producción de peróxido de hidrógeno, y por lo tanto, de PAA.

Otro método para fabricar una solución de PAA no equilibrada en el punto de uso se describe en la publicación internacional de WIPO núm. WO 2008/140988 y las publicaciones de solicitudes de patente de Estados Unidos. núm. 2009/0005590 y 2007/0082832. Estas referencias describen métodos biosintéticos para producir perácidos a partir de ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos. Estos métodos implican el uso de enzimas perhidrolasas para catalizar la perhidrólisis del éster o ácido carboxílico en el perácido mediante el uso de una fuente sólida o líquida de peróxido de hidrógeno. Aunque estos métodos pueden producir composiciones que contienen hasta 20 partes de perácido por una parte de peróxido de hidrógeno, se limitan por la cantidad de perácido que puede producirse antes de que la enzima perhidrolasa se oxide por los productos reaccionantes y deje de funcionar como se pretende. La concentración más alta de perácido revelada por estas referencias fue de 0,16 % (1,600 mg/L). Sin embargo, las soluciones de perácido o PAA que se producen con enzimas tienen un atractivo limitado porque su producción es muy costosa y por razones regulatorias, la enzima debe eliminarse de la solución antes de aplicarla a alimentos o superficies duras para fines de desinfección. Eliminar la enzima de la solución no es una tarea fácil; por lo tanto, típicamente no se hace. Por lo tanto, las soluciones de PAA preparadas por métodos enzimáticos no son adecuadas para los usos comerciales más amplios en las industrias de alimentos, lácteos, bebidas, carnes y aves de corral, que se regulan por la FDA y la Agencia de Protección Ambiental (EPA).

Otro método para generar PAA no equilibrado en su punto de uso requiere sustituir el catalizador de ácido mineral tradicional por resinas de intercambio iónico de ácido sulfónico, como se describe en la patente de Estados Unidos. núm. 5,122,538. Se pasó una solución que contenía una relación molar de 1.5:1 de AA a peróxido de hidrógeno a través de una columna empaquetada con una resina de intercambio iónico de ácido sulfónico y se produjo una solución de PAA al 15 % en 30 minutos. El método descrito en la patente '538 adolece de la limitación de que requiere un gran volumen de lecho de resina para ser eficaz. Además, todos los sistemas de resina de intercambio iónico existentes se limitan por el hecho de que la resina sufre de degradación oxidativa por el PAA y tiene una vida útil limitada corta.

Otros intentos para producir soluciones de PAA no equilibradas in situ, en el punto de uso, para blanquear materiales celulósicos provocaron la reacción del peróxido de hidrógeno con anhídrido acético. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos. núm. 3,432,546 describe un proceso en el que se dosificaron peróxido de hidrógeno, anhídrido acético y un catalizador de hidróxido de amonio en un reactor tubular para producir continuamente una solución que contiene 3.25 % de PAA con una conversión de peróxido de hidrógeno al 78 %. Sin embargo, el proceso generó cantidades medibles de peróxido de diacetilo (0.44 %) que tiene un riesgo de explosión. Además, el producto de reacción sería inadecuado para cualquier aplicación distinta de los propósitos de blanqueo celulósico porque no se intentó eliminar el catalizador de hidróxido de amonio del medio de reacción. El hidróxido de amonio es un contaminante indeseable en los productos de PAA que se usan como desinfectantes e higienizantes en las industrias de procesamiento de lácteos, alimentos y bebidas, y en los productos de PAA que se usan en el lavado de frutas y vegetales y en el tratamiento de carnes, aves de corral y mariscos.

Otro proceso para generar soluciones no equilibradas de PAA en el sitio, en el punto de uso se describió en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos. núm. 2009/0043132. Este proceso utilizó la introducción de peróxido de hidrógeno en una corriente secundaria del agua que requiere tratamiento. Esto se siguió por la introducción de anhídrido acético, después de lo cual el PAA se generó in situ. Se descubrió que el anhídrido acético reaccionaba, preferentemente, con peróxido de hidrógeno en lugar de someterse a una hidrólisis indeseable con agua. En 20 minutos, se generaron hasta 3000 ppm de PAA en la corriente lateral que después se reconstituyó con el cuerpo principal de agua y se diluyó aún más. Todos los procesos que emplean anhídrido acético sufren la limitación de que el anhídrido acético es caro, muy corrosivo, irritante y altamente inflamable.

Otro proceso más para generar soluciones de PAA no equilibradas in situ en el punto de uso se describe en la publicación internacional de WIPO núm. WO 01/46519 A1. Este proceso utilizó la dosificación de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en un tanque agitado y la dosificación simultánea de una fuente sólida y seca de tetraacetiletilendiamina (TAED) desde una tolva de almacenamiento mediante el uso de un alimentador de tornillo. El agitador mantuvo el TAED sólido suspendido en la solución de peróxido de hidrógeno que después se suministró a un mezclador estático en línea donde se introdujo hidróxido de sodio acuoso. La mezcla se dirigió después a través de 200 metros de tubería flexible sumergida en un tanque de enfriamiento de modo que el aumento de temperatura que acompañaba a la reacción exotérmica se contuvo. Al salir de la tubería flexible, la mezcla que contiene PAA podría dirigirse al agua que requiere tratamiento. Las desventajas de este enfoque incluyen la dificultad de medir con precisión un sólido y un líquido simultáneamente, y el alto costo en capital del equipo del sistema de medición, los controladores electrónicos, el tanque de agitación, el reactor tubular en espiral y el sistema de refrigeración.

Así, existe la necesidad de un método para fabricar PAA no equilibrado in situ en el punto de uso que resuelva los problemas anteriores.

B. Quitamanchas y blanqueadores de PAA sólidos

El PAA se usa, además, en aplicaciones de blanqueamiento en lavandería donde se genera in situ en el agua de lavado de la ropa. El PAA normalmente se produce a partir de una fuente sólida de peróxido de hidrógeno, tal como percarbonato de sodio o perborato de sodio. El peróxido de hidrógeno debe estar en presencia de un precursor de acetilo sólido, más típicamente, tetraacetiletilendiamina (TAED). Cuando se disuelve en agua de lavado de ropa, el TAED se somete a una reacción de perhidrólisis con peróxido de hidrógeno para formar PAA. TAED es el precursor de acetilo preferido porque posee baja toxicidad, es de bajo impacto ambiental y es fácilmente biodegradable. Sin embargo, los blanqueadores de lavandería basados en TAED tienen varios problemas. En primer lugar, de los cuatro grupos acetilo en la TAED, solo se sabe que dos están disponibles para la perhidrólisis, lo que hace del TAED un precursor de acetilo caro sobre una base de peso. En segundo lugar, la TAED tiene baja solubilidad en agua, especialmente en los ciclos de blanqueo con temperatura más baja del agua que son menos dañinos para los tejidos. Este es un inconveniente importante, ya que las tendencias actuales del consumidor en la conservación de la energía se dirigen a blanquear las telas de lavandería con agua fría y no con agua caliente. La TAED no disuelta en agua fría no está disponible como un precursor de acetilo para la fuente disuelta de peróxido de hidrógeno y puede incluso depositarse en telas, y necesitaría de un paso de enjuague separado para eliminarlo. Tercero, con el tiempo, cuando se expone a alta humedad, la TAED sólida puede reaccionar con la fuente sólida de peróxido de hidrógeno y el agua libre para formar PAA, así como también degradar la actividad, por lo que se hace menos efectiva con el tiempo. Debido a que el PAA es volátil, imparte un olor acre indeseable al producto. Así, existe la necesidad de un blanqueador de peróxígeno sólido que supere las deficiencias de los blanqueadores que contienen TAED.

La patente núm. EP1618786 describe un proceso para la producción de un bactericida basado en un perácido orgánico. El agente esterilizante es una solución a base de agua que se obtiene mediante la combinación de triacetina y peróxido de hidrógeno. La relación entre estos dos componentes es 1/10 y 20/1.

La patente núm. JP2004230323 describe un agente esterilizante para superficies duras. La triacetina se usa como un agente capaz de liberar ácido acético, se adiciona peróxido de hidrógeno y se usa un hidróxido de metal para tener un pH de 8-12.

La patente de Estados Unidos. núm. US2010/227000 describe un sistema para la preparación de un desinfectante del tipo de ácido peracético. Una parte sólida A que es una fuente de acetilo se combina con una parte líquida B que comprende 3-35 % de peróxido de hidrógeno. Se adiciona una solución acuosa de 0,05 a 5 % de álcali mediante la adición de hidróxido de sodio. El pH se mantiene entre 5-8.

La patente de Estados Unidos. núm. US6221341 describe una composición de blanqueamiento dental. El ácido peracético se usa como agente blanqueador y se genera mediante triacetato de glicerilo con la adición de peróxido de hidrógeno y en presencia de una base que regula el pH.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un método para generar una solución de ácido peracético no equilibrada, que comprende:

- a. proporcionar agua;
 b. introducir triacetina y peróxido de hidrógeno acuoso en el agua por separado, ya sea simultáneamente o secuencialmente, con cualquiera de los dos primero;
 c. mezclar la triacetina y el peróxido de hidrógeno acuoso con el agua para formar una mezcla;
 5 d. adicionar una fuente acuosa de un hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo a la mezcla; y
 e. formar un medio de reacción que comprende una solución de ácido peracético no equilibrada, caracterizado porque la fuente acuosa del hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo es hidróxido de sodio del 1,82 % al 7,28 % en peso, y en donde la relación molar del hidróxido de sodio al peróxido de hidrógeno a la triacetina es 4.2:3.8:1.
- 10 La solicitud describe un método de generación continua o intermitente de una solución de ácido peracético no equilibrada en un sitio que tiene un punto de uso de ácido peracético para usar como desinfectante o higienizante. Se proporciona agua en el sitio que tiene el punto de uso. El agua puede ser una corriente acuosa que fluye o puede contenerse en un tanque de mezclado u otro recipiente. El precursor de acetilo líquido es triacetina. De acuerdo con la invención, el precursor de acetilo y el peróxido de hidrógeno acuoso se introducen en el agua por separado, ya sea secuencialmente, con uno
 15 primero, o simultáneamente. El hidróxido de sodio se proporciona en el sitio que tiene el punto de uso. La fuente acuosa de hidróxido de sodio se adiciona a la mezcla. Alternativamente, y en otra modalidad, la fuente acuosa de hidróxido de sodio puede adicionarse simultáneamente con la solución del precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo o con el precursor de acetilo y el peróxido de hidrógeno acuoso, al agua. Se forma un medio de reacción que comprende una solución de ácido peracético no equilibrada. En el medio de reacción, el peróxido de hidrógeno reacciona con el precursor de acetilo para formar ácido peracético. Casi instantáneamente, se forma una solución de PAA no equilibrada. En un
 20 intervalo de 30 segundos a cinco minutos, se maximiza la cantidad de peróxido de hidrógeno y precursor de acetilo que se convierten en ácido peracético. Con la triacetina usada como precursor de acetilo y mediante la suposición de que reaccionen los tres grupos acetilo, de 40,9 % a 85,7 % de la triacetina se convierte en ácido peracético, y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante es de 0,078 % a 1,88 %. El medio de reacción puede muestrearse opcionalmente en
 25 varios momentos después de la adición de la fuente acuosa de hidróxido de sodio para determinar el tiempo requerido para maximizar la cantidad de peróxido de hidrógeno y precursor de acetilo que se convierte en ácido peracético.
- Las soluciones no equilibradas de PAA que se forman comprenden PAA, peróxido de hidrógeno sin reaccionar, precursor de acetilo sin reaccionar, el producto de la reacción de perhidrólisis del precursor de acetilo, la fuente acuosa de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y agua. Las soluciones de ácido peracético son alcalinas y tienen un pH de 11,2 a 13,37. La reacción es notablemente rápida, prosigue con una alta conversión del precursor de acetilo en PAA. Este método produce soluciones con un alto nivel de PAA, de 1 % a 7,1 %.
- 30 El agua receptora puede ser agua que se usa en las industrias de procesamiento de lácteos, alimentos y bebidas para la limpieza de equipos y de tuberías limpias en el lugar; para el lavado de frutas y vegetales; y en el tratamiento de carnes, aves de corral y productos del mar. El agua receptora puede ser, además, agua de refrigeración, agua de procesos de petróleo y gas, o aguas residuales municipales. Otros usos incluyen la eliminación de limo y biopelículas en procesos de fabricación de papel.
- 35 Este método aborda uno o más problemas de la técnica anterior conocida. El método es fácil de realizar, de bajo costo para operar, y requiere solo equipo básico y común. El método es seguro, ya que no aísla PAA puro, y no hay posibilidad de un evento catastrófico debido a una falla del equipo, tales como sobrepresurización o explosiones. La triacetina que se usa como precursor de acetilo es económica, no tóxica, segura, no corrosiva, no irritante, no inflamable, sancionada como Generalmente reconocida como segura (GRAS) por la FDA, y convertida rápidamente y con una alta tasa de
 40 conversión en PAA. El método no requiere el uso de enzimas perhidrolasas, ácido acético o anhídrido acético, todos los cuales adolecen de las limitaciones y problemas antes mencionados. El método genera un producto de PAA que no contiene hidróxido de amonio. El método puede realizarse para generar un producto PAA de manera continua o intermitente. Además, el método permite al usuario final la opción de utilizar el PAA generado in situ inmediatamente o más tarde en el transcurso de un día de trabajo.
- 50 Descripción detallada de la invención
1. Definiciones
- 55 Los términos "PAA" y "ácido peracético" significan ácido peroxiacético o ácido peracético, y/o la base conjugada de ácido peracético (el ion peracetato).
- Los términos "porcentaje" y "%" significan porcentaje en peso, excepto cuando se refiere al porcentaje convertido.
- 60 El término "agua receptora" significa el agua que se trata.
- El término "punto de uso" significa la ubicación donde el ácido peracético ingresa al agua receptora.
2. Métodos experimentales
- 65

El PAA y el peróxido de hidrógeno en solución se determinaron mediante el uso del método del sulfato cérico-tiosulfato de sodio. El método implica adicionar un peso conocido de la muestra que contiene el PAA y el peróxido de hidrógeno (o dilución) a un vaso de precipitados que contiene 50 ml de ácido sulfúrico 0,9 N enfriado. Mediante el uso de una pipeta de transferencia, 1-2 gramos se pesan con precisión en una copa de muestra y se adiciona agua desionizada u obtenida por ósmosis inversa para proporcionar un volumen manejable. Después se adicionan cinco gotas de indicador de ferroína con agitación y después la muestra se titula con sulfato cérico 0,1 N hasta que la muestra pasa de púrpura a azul. Se registra el volumen de sulfato cérico requerido en mL. Después, se adicionan una o dos pequeñas cucharadas de yoduro de potasio a la copa de muestra, lo que convierte la solución en café oscuro. La muestra se tituló posteriormente con tiosulfato de sodio 0,1 N para descargar la coloración marrón y formar una coloración de paja pálida. Después, se introducen 10-15 gotas de solución indicadora de almidón al 0,5 % y la muestra se vuelve azul-negra. El tiosulfato de sodio se adiciona gota a gota hasta que el color cambie a un color naranja brillante. Se registró el volumen de tiosulfato de sodio en mL. El porcentaje de peróxido de hidrógeno y el porcentaje de PAA se calculan de la siguiente manera:

$$\% \text{ de peróxido de hidrógeno} = \frac{\text{mL de sulfato cérico 0,1 N} \times 0}{\text{peso muestra}}$$

$$\% \text{ de PAA} = \frac{\text{mL de tiosulfato de sodio 0,1 N} \times 0,38}{\text{peso muestra}}$$

Para ensayos cinéticos que implicaban medir el PAA y el peróxido de hidrógeno en muestras a intervalos de uno, tres y cinco minutos después de adicionar los reactivos juntos, la reacción de generación se inactivó mediante la adición de una muestra del medio de reacción al ácido sulfúrico. Esto detuvo la reacción de generación y estabilizó el PAA y el peróxido de hidrógeno a reacciones de degradación de pH elevadas. Esto permitió que las muestras se tomaran en el intervalo de tiempo apropiado (uno, tres y cinco minutos) y se analizaran más tarde.

En circunstancias donde se usaron bajas concentraciones de PAA, se empleó el método de DPD modificado (patente de Estados Unidos. núm. 7,651,724). Esta técnica analítica se basa en un método colorimétrico modificado de DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamina) aceptado por la EPA para medir el cloro total en agua potable y aguas residuales. Se basa en la capacidad del PAA para comportarse como el cloro ya que oxida rápidamente y cuantitativamente el ion yoduro (I^-) en yodo (I_2) que reacciona con un indicador de color (DPD), que convierte la solución en un tono rosa, la intensidad de la cual es proporcional a la concentración de PAA. Se usa un colorímetro que se programa para medir la intensidad (absorbancia) de la coloración rosa y mostrar el resultado en términos de ppm como Cl_2 . Un cálculo convierte este número en ppm como PAA, basado en la relación en peso de PAA a Cl_2 ($76/71 = 1,07$).

El peróxido de hidrógeno no interfiere con la medición de PAA, siempre que el análisis se complete dentro de los 30 segundos de la introducción del reactivo DPD. Para que pueda medirse el peróxido de hidrógeno, debe activarse mediante la adición de un catalizador de molibdato de sodio y después se le da un tiempo (seis minutos) para reaccionar con el ion I^+ para liberar I_2 . Al adicionar el indicador DPD, la intensidad de la coloración rosa medida por el colorímetro es ahora la suma de las concentraciones de PAA y peróxido de hidrógeno expresadas como ppm de Cl_2 . Después de restar la lectura de ppm que se obtuvo anteriormente para la contribución debida a PAA, se usa un cálculo para convertir este número en ppm como peróxido de hidrógeno, y se basa en la relación en peso de peróxido de hidrógeno a Cl_2 ($34/71 = 0,479$).

3. Métodos de generación de PAA no equilibrado in situ en el punto de uso

Se proporcionan métodos de generación continuamente o intermitente de soluciones de PAA no equilibradas en un sitio que tiene un punto de uso de PAA para su uso como desinfectante o higienizante, mediante el uso de una fuente de agua que es una corriente acuosa o mediante un proceso por lotes que usa agua en un contenedor.

En una modalidad, un método de generación continuamente o intermitente de soluciones de PAA no equilibradas en un sitio que tiene un punto de uso, mediante el uso de una fuente de agua que es una corriente acuosa, comprende las siguientes etapas.

(a) Proporcionar agua.

El agua que fluye se proporciona en un sitio que tiene un punto de uso de ácido peracético.

El agua puede fluir en, por ejemplo, una tubería, una ranura, un canal, u otros tipos de corrientes acuosas. La presión del agua debe regularse y la tasa de flujo debe supervisarse o medirse. Puede usarse cualquier medidor de flujo adecuado, como un rotámetro, un medidor de flujo magnético, un medidor de flujo ultrasónico, un medidor de flujo Doppler, un medidor de flujo de presión diferencial, un medidor de flujo de turbina o un medidor de flujo Coriolis.

El agua debe ablandarse, desionizarse o tener una dureza suficiente para que no precipite las sales de calcio cuando se introduce el hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo en la etapa (d).

(b) Introducir una solución precursora de peróxido de hidrógeno-acetilo en el agua.

Se proporciona una solución precursora de peróxido de hidrógeno-acetilo en el sitio que tiene el punto de uso del PAA. La solución precursora de peróxido de hidrógeno-acetilo puede prepararse mediante las etapas expuestas en la sección 3 anterior. La solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo puede prepararse fuera del sitio y después transportarse al sitio que tiene el punto de uso, o el precursor de acetilo y el peróxido de hidrógeno acuoso pueden transportarse al sitio que tiene el punto de uso y usarse para preparar la solución precursora de peróxido de hidrógeno-acetilo en el sitio.

El precursor de acetilo líquido es triacetina. Cuando se usa triacetina, se introduce una solución de peróxido de hidrógeno y triacetina.

La solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo se introduce en el agua que fluye en una cantidad tal que la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo es del 5,6 % al 22,5 % del total.

La solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo se bombea desde su contenedor a la corriente de agua acuosa, por ejemplo, a través de una llave de inyección montada en la tubería. Puede usarse cualquier bomba adecuada capaz de superar la presión del agua que fluye en la tubería. Los ejemplos incluyen una bomba de diafragma impulsada por aire o accionada por solenoide o una bomba peristáltica. La velocidad a la que la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo se bombea al agua que fluye se rige por un controlador que se interconecta a un medidor de flujo que mide el flujo del agua. De esta manera, la velocidad a la que se bombea la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo puede adaptarse al flujo del agua en la corriente acuosa. Si el flujo de agua disminuye, la velocidad a la que se bombea la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo debe disminuir en consecuencia. Si el flujo del agua se detiene, la bomba del precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo debe detenerse.

Como una alternativa a la etapa (b), el precursor de acetilo líquido y la solución de peróxido de hidrógeno acuoso pueden introducirse en el agua por separado, ya sea simultáneamente o secuencialmente. Si se introducen secuencialmente, cualquiera de los dos puede adicionarse primero. Si el precursor de acetilo líquido y el peróxido de hidrógeno acuoso se introducen separadamente, en lugar de como una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo, entonces en la etapa (c) el precursor de acetilo líquido y el peróxido de hidrógeno acuoso se mezclan con el agua para formar una mezcla.

(c) Mezclar la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo y el agua para formar una mezcla.

Puede usarse cualquier dispositivo de mezcla adecuado para mezclar líquidos. Un ejemplo es un mezclador estático ubicado justo después del punto en que la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo se introduce en el agua que fluye. Un tipo de mezclador estático utiliza un elemento no móvil, tal como una serie de deflectores. A medida que la mezcla fluye a través del mezclador estático bajo la fuerza motriz del agua que fluye, el elemento no móvil divide el flujo varias veces para proporcionar un mezclado radial. Otro tipo de mezclador estático utiliza una serie de obstrucciones, tal como el relleno de la columna o las perlas de vidrio, siempre que haya una caída de presión diferencial baja en el mezclador. Las obstrucciones proporcionan una mezcla turbulenta de la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo y el agua que fluye. La mezcla debe producir una solución homogénea sin gradientes de concentración antes de realizar la siguiente etapa. La velocidad del agua determinará el tiempo que lleva completar la mezcla y la eficiencia de la mezcla. Por ejemplo, con una tubería de $1,9 \times 10^{-2}$ m (3/4"), un mezclador estático de diámetro $1,9 \times 10^{-2}$ m (3/4") y 6" de largo, y una velocidad de $6,3 \times 10^{-5}$ m³/s (1 gal/ min), la mezcla debe realizarse en menos de aproximadamente un segundo.

(d) Adicionar una fuente acuosa de un hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo a la mezcla.

Se proporciona una fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo en el sitio que tiene el punto de uso. La fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio, y el de la máxima preferencia es el hidróxido de sodio al 50 %.

Se adiciona suficiente NaOH al 50 % a la mezcla que fluye de tal manera que la cantidad de hidróxido de sodio es del 1,82 % al 7,28 % de la cantidad total. Con el precursor de acetilo como triacetina, una relación molar de NaOH: peróxido de hidrógeno: triacetina es 4.2:3.8:1.

La solución de NaOH al 50 % se adiciona a la mezcla mediante el bombeo desde su contenedor con un dispositivo de bombeo adecuado y dentro de la mezcla a través de una llave de inyección montada en la tubería. Puede usarse cualquier bomba adecuada capaz de superar la presión hidráulica de la tubería. Los ejemplos incluyen una bomba de diafragma impulsada por aire o accionada por solenoide o una bomba peristáltica.

La velocidad a la que la solución de NaOH al 50 % se bombea a la tubería se rige por el mismo controlador que se conecta tanto al medidor de flujo que mide el flujo de la mezcla como a la bomba que controla la velocidad de introducción de la solución precursora de peróxido de hidrógeno-acetilo. De esta manera, la velocidad a la que se introduce la solución de NaOH al 50 % puede adaptarse tanto al flujo de la mezcla como a la velocidad de introducción de la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo. Si el flujo de la mezcla se ralentiza por alguna razón, la velocidad a la que se bombea

la solución de NaOH al 50 % debería disminuir en consecuencia. Si el flujo de la mezcla se detiene, la bomba de NaOH al 50 % también debe detenerse.

La etapa (d) puede realizarse después de la etapa (c), o puede realizarse simultáneamente con la etapa (b).

(e) Formar un medio de reacción que comprende una solución de ácido peracético no equilibrada.

El medio de reacción que se forma en esta etapa forma casi instantáneamente una solución no equilibrada de PAA. El peróxido de hidrógeno reacciona con el precursor de acetilo para formar ácido peracético. En dependencia de la temperatura del agua, la eficiencia de la mezcla y la relación molar de NaOH:peróxido de hidrógeno:precursor de acetilo empleado, la cantidad de peróxido de hidrógeno y precursor de acetilo que se convierte en PAA se maximiza en un intervalo de 30 segundos a cinco minutos.

Las soluciones no equilibradas de PAA preparadas mediante este método comprenden PAA, peróxido de hidrógeno sin reaccionar, precursor de acetilo sin reaccionar, el producto de la reacción de perhidrólisis del precursor de acetilo, la fuente acuosa de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y agua. Con los precursores de acetilo como triacetina, el producto de la reacción de perhidrólisis es 1,2,3-propanotriol (glicerina).

Este método puede incluir, además, una etapa opcional después de la etapa (e) de muestrear el medio de reacción varias veces después de la adición de la fuente acuosa de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo para determinar el tiempo requerido en las condiciones existentes para maximizar la cantidad de peróxido de hidrógeno y precursor de acetilo que se convierten en PAA. Esto puede lograrse mediante el direccionamiento del flujo de medio de reacción a través de una serie de cámaras de residencia equipadas con puertos de muestreo. Las cámaras de residencia se diseñan para tener un volumen suficiente de manera que transcurra un cierto tiempo desde la introducción del NaOH al 50 %. Así, a cualquier tasa de flujo dada en la tubería, la primera cámara de residencia tiene un volumen tal que transcurren 30 segundos desde la introducción de NaOH al 50 %, transcurre un minuto en el momento en que el flujo llega al puerto de muestreo inmediatamente después de la segunda cámara de residencia, y el tiempo adicional transcurre en el momento en que el flujo llega a los puertos de muestreo restantes. Pueden colocarse hasta cuatro cámaras de residencia y puertos de muestreo en series como esta para proporcionar al usuario entre 30 segundos y cinco minutos de tiempo de residencia después de la introducción del NaOH al 50 %. Una vez que se estableció el flujo de medio de reacción, se toman muestras de los cuatro puertos de muestreo asociados con las cámaras de residencia y se analizan para determinar el ácido peracético. La muestra que registra la cantidad más alta de ácido peracético se considera para extraer del puerto de muestreo asociado con la cámara de residencia correspondiente al tiempo de conversión máxima del precursor de acetilo en ácido peracético. En este punto, todo el flujo del medio de reacción se dirige a través del punto de muestreo de máxima conversión del precursor de acetilo y al punto de uso.

La solicitud describe, además, un método para generar continuamente o intermitentemente una solución de PAA no equilibrada en un sitio que tiene el punto de uso en un proceso por lotes que comprende las siguientes etapas:

(a) Proporcionar agua.

Se proporciona un recipiente de agua, tal como un tanque de mezclado u otro recipiente, en un sitio que tiene un punto de uso de ácido peracético. El agua debe ablandarse, desionizarse o tener una dureza suficiente para que no precipite las sales de calcio cuando se introduce el hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo en la etapa (d).

(b) Introducir una solución precursora de peróxido de hidrógeno-acetilo en el agua.

Se proporciona una solución precursora de peróxido de hidrógeno-acetilo en el sitio que tiene el punto de uso del PAA. La solución precursora de peróxido de hidrógeno-acetilo puede prepararse mediante las etapas expuestas en la sección 3 anterior. La solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo puede prepararse fuera del sitio y después transportarse al sitio que tiene el punto de uso, o el precursor de acetilo y el peróxido de hidrógeno acuoso pueden transportarse al sitio que tiene el punto de uso y usarse para preparar la solución precursora de peróxido de hidrógeno-acetilo en el sitio.

El precursor de acetilo líquido es triacetina. Cuando se usa triacetina, se introduce una solución de peróxido de hidrógeno y triacetina.

La solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo se introduce en el agua en una cantidad tal que la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo es del 5,6 % al 22,5 % del total.

La solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo se bombea desde su contenedor al recipiente de agua a través de una llave de inyección montada en el lateral del contenedor de agua. Puede usarse cualquier bomba adecuada. Los ejemplos incluyen una bomba de diafragma impulsada por aire o accionada por solenoide o una bomba peristáltica.

Como una alternativa a la etapa (b), el precursor de acetilo líquido y la solución de peróxido de hidrógeno acuoso pueden introducirse en el agua por separado, ya sea simultáneamente o secuencialmente. Si se introducen secuencialmente,

cualquiera de los dos puede adicionarse primero. Si el precursor de acetilo líquido y el peróxido de hidrógeno acuoso se introducen separadamente, en lugar de como una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo, entonces en la etapa (c) el precursor de acetilo líquido y el peróxido de hidrógeno acuoso se mezclan con el agua para formar una mezcla.

- 5 (c) Mezclar la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo y el agua para formar una mezcla.

Puede usarse cualquier dispositivo de mezcla adecuado para mezclar líquidos. Un ejemplo es un agitador suspendido, tal como una cuchilla agitadora. El contenedor de agua se equipa con un deflector para ayudar al proceso de mezcla. La mezcla debe producir una solución homogénea sin gradientes de concentración antes de realizar la siguiente etapa.

10

- (d) Adicionar una fuente acuosa de un hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo a la mezcla.

Se proporciona una fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo en el sitio que tiene el punto de uso. La fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio, y el de la máxima preferencia es el hidróxido de sodio al 50 %.

15

Se adiciona suficiente NaOH al 50 % a la mezcla de manera que la cantidad de hidróxido de sodio sea del 1,82 % al 7,28 % de la cantidad total. Con el precursor de acetilo como triacetina, una relación molar preferida de NaOH:peróxido de hidrógeno:triacetina es 4,2:3,8:1.

20

La solución de NaOH al 50 % se adiciona a la mezcla mediante el bombeo desde su contenedor con un dispositivo de bombeo adecuado y a la mezcla a través de una llave de inyección montada en el lateral del contenedor de agua. Puede usarse cualquier bomba adecuada. Los ejemplos incluyen una bomba de diafragma impulsada por aire o accionada por solenoide o una bomba peristáltica.

25

La etapa (d) puede realizarse después de la etapa (c), o puede realizarse simultáneamente con la etapa (b).

- (e) Formar un medio de reacción que comprende una solución de ácido peracético no equilibrada.

30

El medio de reacción que se forma en esta etapa forma casi instantáneamente una solución no equilibrada de PAA. El peróxido de hidrógeno reacciona con el precursor de acetilo para formar ácido peracético. En dependencia de la temperatura del agua, la eficiencia de la mezcla y la relación molar de NaOH:peróxido de hidrógeno:precursor de acetilo empleado, la cantidad de peróxido de hidrógeno y precursor de acetilo que se convierte en PAA se maximiza en un intervalo de 30 segundos a cinco minutos.

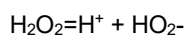
35

Las soluciones no equilibradas de PAA preparadas mediante este método comprenden PAA, peróxido de hidrógeno sin reaccionar, precursor de acetilo sin reaccionar, el producto de la reacción de perhidrólisis del precursor de acetilo, la fuente acuosa de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y agua. Con los precursores de acetilo como triacetina, el producto de la reacción de perhidrólisis es 1, 2, 3-propanotriol (glicerina).

40

Aunque sin desear limitarse por la teoría, se cree que, bajo condiciones elevadas de pH creadas por la adición de una fuente de hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, el peróxido de hidrógeno se disocia de acuerdo con la siguiente ecuación:

45



El anión perhidroxilo (HO_2^-) después afecta a las reacciones de sustitución nucleofílica en los grupos carbonilo del precursor de acetilo en una reacción de perhidrólisis para formar ácido peracético y el producto de la reacción de perhidrólisis del precursor de acetilo. Con el precursor de acetilo como triacetina y los tres grupos acetilo se hacen reaccionar, el producto de la reacción de perhidrólisis es 1,2,3-propanotriol (glicerina).

50

En estos métodos, la reacción de perhidrólisis es rápida y la cantidad máxima de PAA se genera dentro de aproximadamente de 30 segundos a aproximadamente cinco minutos a temperatura ambiente. Los métodos utilizan de manera eficiente el precursor de acetilo y la fuente de peróxido de hidrógeno. Con la triacetina usada, mediante la suposición de que reaccionen los tres grupos acetilo, del 40,9 % al 85,7 % de la triacetina se convierte en PAA. El porcentaje de peróxido de hidrógeno restante es del 0,078 % al 1,88 %.

55

Las soluciones no equilibradas de PAA preparadas por estos métodos tienen varias características únicas. Las soluciones de PAA tienen altos niveles de PAA, del 1 % al 7,1 %. Además, las soluciones de PAA son alcalinas, con un pH de 11,2 a 13,37.

60

Las soluciones de PAA no equilibradas pueden introducirse inmediatamente en el agua receptora en el punto de uso. Alternativamente, las soluciones pueden estabilizarse mediante la detención de la descomposición del PAA mediante la adición de una fuente de ácido para bajar el pH elevado del medio de reacción provocado por la adición de un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, y para proporcionar condiciones de pH neutro a ligeramente ácido para estabilizar el

65

PAA a una degradación de pH elevada. Las soluciones de PAA estabilizadas con ácido pueden almacenarse y usarse en el punto de uso cuando sea necesario durante un día laboral.

Las soluciones de PAA no equilibradas producidas por estos métodos pueden usarse ventajosamente siempre que se usen soluciones de equilibrio tradicionales de PAA. Así, las soluciones de PAA pueden usarse como desinfectantes e higienizantes en las industrias de procesamiento de lácteos, alimentos y bebidas para la limpieza de equipos y tuberías limpias en el lugar; para el lavado de frutas y vegetales; y en el tratamiento de carnes, aves de corral y productos del mar. Estas soluciones de PAA pueden usarse, además, en el tratamiento de agua de refrigeración, agua de procesos de petróleo y gas, y aguas residuales municipales. Otros usos incluyen la eliminación de limo y biopelículas en procesos de fabricación de papel.

Para ambos métodos anteriores, las etapas de la (a) a la (e) pueden realizarse de manera continua o intermitente. De manera continua, las etapas se realizan en condiciones de estado estacionario, y la solución PAA se produce a la misma velocidad en función del tiempo. Sin embargo, la ejecución intermitente de las etapas de la (a) a la (e) es posible si la demanda de la solución de PAA cae por cualquier razón (por ejemplo, cambio en el turno de trabajo o porque se logre el nivel objetivo de PAA en el agua receptora), en cuyo caso, las etapas de la (a) a la (e) pueden discontinuarse y reanudarse cuando la demanda aumente.

Ejemplo 1:

Las pruebas se realizaron mediante el uso de aproximadamente un litro de agua que se obtuvo por ósmosis inversa (RO) o agua ablandada que se tamponó a un pH alcalino. Los medios tampón incluyen soluciones de Na_2CO_3 0,1 y 0,2 M, en adición a las soluciones de NaOH 0,1 y 0,2 M. Se adicionaron medios tampón suficientes al agua para alcanzar el pH deseado. La cantidad de peróxido de hidrógeno (introducido como peróxido de hidrógeno al 50 %) y de triacetina usada en los ensayos se resume en la Tabla VIII. Los reactivos se introdujeron en la solución de una de tres maneras: simultáneamente (a los que se hace referencia en la Tabla VIII como "doble"), secuencialmente (la triacetina seguida en breve por peróxido de hidrógeno) o mediante la mezcla del peróxido de hidrógeno y la triacetina juntos y su adición en una sola carga (a la que se hace referencia en el cuadro VIII como "mixta"). Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente cuando el vaso de precipitados de un litro se agitó con una barra de agitación magnética. Mediante el uso del método de titulación yodométrica de sulfato cérico, se midió el porcentaje de PAA generado y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante cinco minutos después de la introducción de los reactivos en el tampón. Se calculó el porcentaje del donante de acetilo de triacetina convertido a PAA, mediante la suposición de que los tres grupos de acetilo estaban disponibles para la perhidrólisis.

Tabla VIII

#	Moles de peróxido de hidrógeno/ moles de triacetina	Tipo de adición (doble, secuencial o mixta)	pH del tampón	Peróxido de hidrógeno usado (peso, g)	Triacetina usada (peso, g)	% de PAA generado	% de peróxido de hidrógeno remanente	% de triacetina convertido a PPA
1	4.99	Doble	10.50	8.60	5.53	0.170	0.329	29.6%
2	5.47	Doble	10.50	8.60	5.04	0.178	0.333	33.9%
3	5.45	Doble	10.80	8.61	5.07	0.192	0.329	36.4%
4	5.68	Doble	11.00	8.87	5.01	0.201	0.322	38.6%
5	5.72	Doble	11.00	9.13	5.12	0.068	0.416	12.8%
6	5.49	Doble	12.42	8.60	5.02	0.169	0.306	32.4%
7	5.59	Doble	12.91	8.60	4.93	0.320	0.265	62.4%
8	5.53	Doble	12.80	8.69	5.04	0.335	0.273	63.9%
9	25.0	Doble	12.65	9.03	1.16	0.104	0.413	85.9%
10	5.26	Doble	12.60	8.70	5.30	0.298	0.247	54.1%
11	5.52	Secuencial	12.83	8.68	5.04	0.276	0.248	52.4%
12	5.47	Secuencial	12.81	17.11	10.03	0.120	0.371	11.4%
13	28.8	Mixto	11.12	8.74	0.973	0.039	0.398	38.9%
14	28.8	Mixto	11.99	8.75	0.974	0.038	0.374	37.9%
15	28.8	Mixto	13.02	8.69	0.967	0.055	0.367	55.2%
16	28.8	Mixto	7.91	8.70	0.968	0.024	0.435	23.7%
17	28.8	Mixto	11.22	8.76	0.975	0.029	0.309	28.4%
18	28.8	Mixto	12.07	8.68	0.966	0.028	0.311	27.7%
19	28.8	Mixto	13.22	8.72	0.971	0.026	0.321	25.6%
20	25.2	Mixto	12.97	8.77	1.12	0.031	0.249	26.5%
21	25.2	Mixto	12.98	9.08	1.16	0.066	0.393	54.5%
22	25.2	Mixto	13.00	9.10	1.16	0.074	0.409	61.0%
23	25.2	Mixto	13.02	9.10	1.16	0.02	0.261	16.5%
24	25.2	Mixto	12.99	9.12	1.16	0.017	0.376	14.0%
25	16.0	Mixto	12.99	5.80	1.16	0.070	0.246	57.7%
26	16.0	Mixto	13.05	5.79	1.16	0.013	0.189	10.7%
27	16.0	Mixto	12.55	5.78	1.16	0.031	0.234	25.6%
28	16.0	Mixto	12.49	5.80	1.16	0.013	0.144	10.7%
29	16.0	Mixto	12.01	5.85	1.17	0.016	0.259	13.1%
30	16.0	Mixto	12.05	5.82	1.16	0.011	0.080	9.0%
31	16.0	Mixto	10.50	0.601	0.120	0.00077	0.028	6.1%
32	16.0	Mixto	10.97	0.595	0.119	0.00023	0.021	1.8%
33	16.0	Mixto	10.50	0.614	0.123	0.00012	0.019	0.9%
34	16.0	Mixto	10.97	0.595	0.119	0.00035	0.018	2.8%

La Tabla VIII muestra que la cantidad de PAA generado fue independiente del método de introducción de la triacetina y el peróxido de hidrógeno a las soluciones tampón. Puede verse que el pH del tampón tuvo un efecto significativo sobre el porcentaje de triacetina que se convirtió en PAA. Solo cuando el pH estaba por encima de 12 fue un porcentaje significativo de la triacetina convertida en PAA.

Ejemplo 2:

Después se realizó una serie de experimentos en los que la relación molar de NaOH:TA se fijó a 8:1 y la relación molar de peróxido de hidrógeno:triacetina se varió de 2:1 a 8:1. Se adicionó triacetina (5 g) a 965 mL de agua ablandada junto con peróxido de hidrógeno al 50,7 % en pruebas sucesivas (3,06 g para la relación molar 2:1; 6,19 g para la proporción molar 4:1; 9,23 g para la dosis de relación molar de 6:1; y 12,32 g para la relación molar de 8:1) para producir una solución con un pH de 4,8-5,5. El volumen de la mezcla se ajustó a 990 mL con agua ablandada. Con la mezcla, se introdujo NaOH al 50 % (14,67 g). Mediante el uso del método de titulación yodométrica de sulfato cérico, se midió el porcentaje de PAA generado y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante en los siguientes 20 minutos. El método se realizó por duplicado para cada punto de muestra. Los promedios de los resultados para el ciclo cinético que emplea la relación molar de 8:6:1 de NaOH:peróxido de hidrógeno:TA se muestran en la Tabla XI.

Tabla XI

Tiempo (minutos)	% de PAA generado	% de peróxido de hidrógeno restante	% de triacetina convertida en PAA (3 acetilos)
1	0,331	0,317	63,8
3	0,330	0,303	63,6
5	0,319	0,303	61,5
10	0,300	0,295	57,8
20	0,256	0,274	49,3

Después de la adición de NaOH, se generó inmediatamente PAA, con la cantidad máxima de 0,331 % después de solo un minuto, correspondiente a una conversión calculada de triacetina en PAA de 63,8 %, mediante la suposición de que los tres grupos acetilos de triacetina estaban disponibles para la hidrólisis.

Este ejercicio se repitió para relaciones molares de peróxido de hidrógeno:triacetina que varían de 2:1 a 6:1. La Tabla XII resume los datos y muestra el porcentaje máximo de PAA generado, el tiempo después de la adición de NaOH que se tardó en alcanzar el porcentaje máximo de PAA generado, el pH después de la adición del NaOH, el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante en el tiempo del porcentaje máximo de PAA, y el porcentaje calculado de triacetina convertida a PAA mediante la suposición de que los tres grupos de aceto estaban disponibles para la perhidrólisis.

Tabla XII

Relación molar de peróxido de hidrógeno:triacetina	Tiempo al Máx, PAA (minutos)	Máx % de PAA generado	% de hidrógeno restante	% de triacetina convertida en PAA (3 acetilos)	pH
2:1	3	0,214	0,079	40,9	12,6
4:1	1	0,272	0,195	51,9	12,4
6:1	1	0,331	0,317	63,8	12,3
8:1	3	0,374	0,445	72,0	11,9

Puede verse que la cantidad de PAA generado y, por lo tanto la conversión de triacetina en PAA, aumentó con la relación molar creciente de peróxido de hidrógeno:triacetina. Para las cuatro relaciones molares empleadas, la cantidad máxima de PAA se generó entre uno y tres minutos. La relación molar óptima de peróxido de hidrógeno:triacetina fue 8:1, ya que resultó en la utilización más eficiente de la triacetina convertida en PAA.

Ejemplo 3

Se realizó una serie adicional de experimentos en los que la relación molar de peróxido de hidrógeno a triacetina se fijó a 4:1 y la relación molar de NaOH a triacetina varió de 3:1 a 8:1. Se adicionó triacetina (5 g) a aproximadamente 975 mL de agua ablandada junto con peróxido de hidrógeno al 50,7 % (6.18 g) para dar una solución con un pH de 4,8 a 5,3. Con la mezcla, se introdujo NaOH al 50 % en pruebas sucesivas (5,51 g para la relación molar 3:1; 7,30 g para la proporción molar 4:1; 11,03 g para la proporción molar 6:1; y 14,67 g para la relación molar 8:1). El volumen de la mezcla se ajustó a 1000 mL con agua ablandada. Mediante el uso del método de titulación yodométrica de sulfato cérico, se midió el porcentaje de PAA generado y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante en los siguientes 20 minutos. El método se realizó por duplicado para cada punto de muestra. Los promedios de los resultados para el ciclo cinético que emplea la relación molar de NaOH:peróxido de hidrógeno:triacetina de 4:4:1 se muestran en la Tabla XIII.

Tabla XIII

Tiempo (minutos)	% de PAA generado	% de peróxido de hidrógeno restante	% de triacetina convertida en PAA (3 acetilos)
1	0,247	0,208	47.3
3	0,280	0,178	53.6
5	0,292	0,167	55.9
10	0,267	0,142	51.1
20	0,229	0,111	43.8

Tras la adición de NaOH, se generó inmediatamente PAA, con una cantidad máxima de 0,292 % después de cinco minutos, correspondiente a una conversión calculada de 55,9 % de triacetina en PAA, mediante la suposición de que los tres grupos acetilo de la triacetina estaban disponibles para cada hidrólisis.

Este ejercicio se repitió para proporciones molares de NaOH:TA que varían de 3:1 a 8:1. La Tabla XIV resume los datos y registra el porcentaje máximo de PAA generado, el tiempo después de la adición de NaOH que se tardó en alcanzar el porcentaje máximo de PAA generado, el pH después de la adición del NaOH, el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante en el tiempo del porcentaje máximo de PAA, y el porcentaje calculado de triacetina convertida a PAA mediante la suposición de que los tres grupos de acetilo estaban disponibles para cada hidrólisis.

Tabla XIV

Relación molar NaOH:TA	Tiempo al Máx, PAA (minutos)	Máx % de PAA generado	% de hidrógeno restante	% de triacetina convertida en PAA (3 acetilos)	pH
3:1	3	0,246	0,202	47,2	11,3
4:1	5	0,292	0,167	55,9	11,6
6:1	3	0,290	0,181	55,6	12,2
8:1	3	0,272	0,195	51,9	12,4

Puede observarse que la cantidad de PAA generada se maximiza cuando la relación molar de NaOH:peróxido de hidrógeno:triacetina es 4:4:1. La relación molar óptima de NaOH:peróxido de hidrógeno:triacetina fue 4:4:1, ya que resultó en una utilización eficiente de la triacetina convertida en PAA, y porque el pH del medio de reacción resultante tendría menos impacto en el pH del agua receptora que el pH más alto del medio de reacción resultante de la relación molar 4:6:1 de NaOH:peróxido de hidrógeno:triacetina. Para las cuatro relaciones molares empleadas, la cantidad máxima de PAA se generó entre tres y cinco minutos.

Reivindicaciones

1. Un método para generar una solución no equilibrada de ácido peracético, que comprende:
 - a. proporcionar agua;
 - 5 b. introducir triacetina y peróxido de hidrógeno acuoso en el agua por separado, ya sea simultáneamente o secuencialmente, con cualquiera de los dos primero;
 - c. mezclar la triacetina y el peróxido de hidrógeno acuoso con el agua para formar una mezcla;
 - d. adicionar una fuente acuosa de un hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo a la mezcla; y
 - 10 e. formar un medio de reacción que comprende una solución de ácido peracético no equilibrada, caracterizado porque la fuente acuosa del hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo es hidróxido de sodio de 1,82 % a 7,28 % en peso, y en donde la relación molar del hidróxido de sodio al peróxido de hidrógeno a la triacetina es 4,2:3,8:1.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende, además, dejar que el medio de reacción tenga un tiempo de
15 reacción de 30 segundos a cinco minutos.

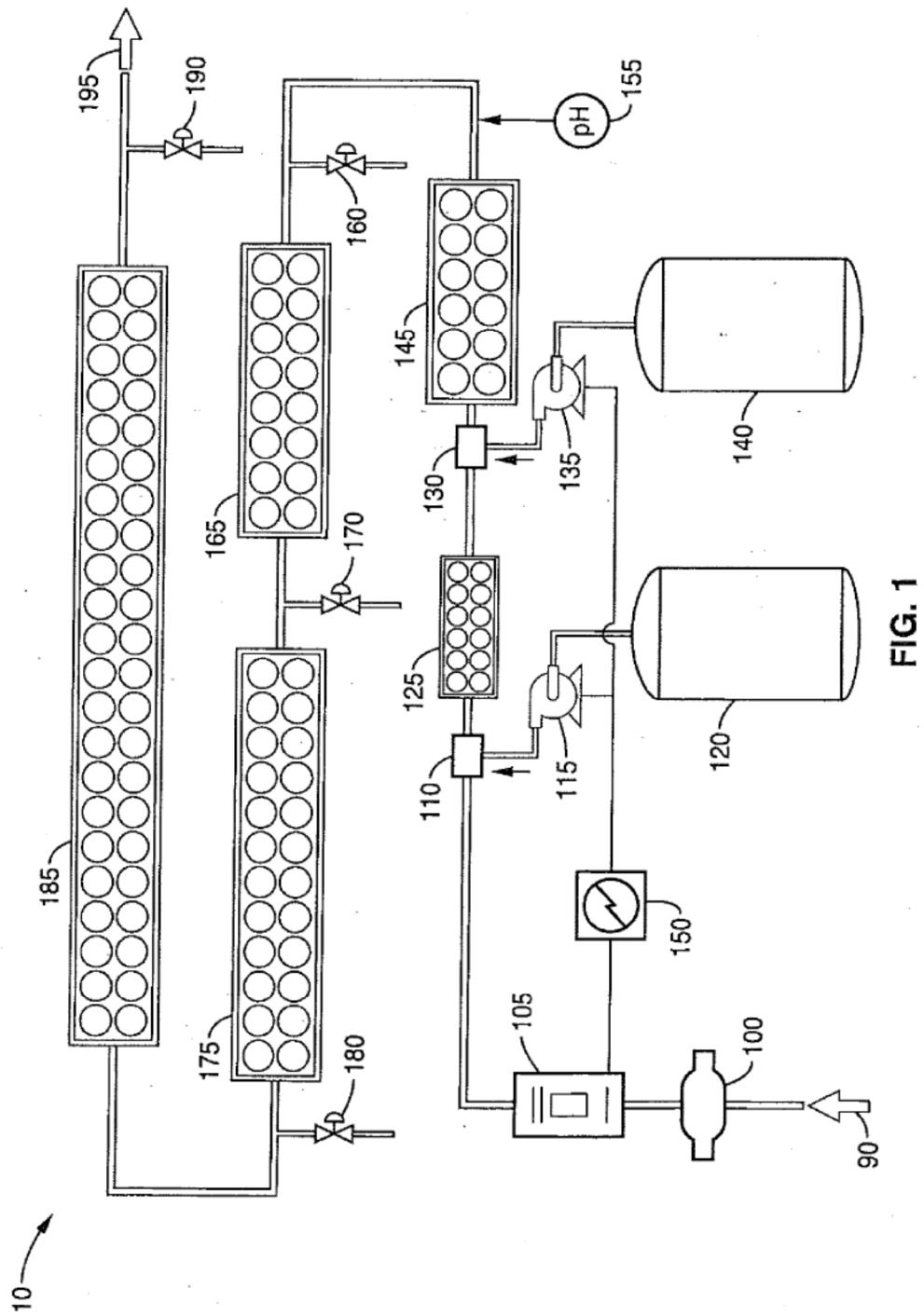


FIG. 1