



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

(21) **PI 0615696-7 A2**



(22) Data de Depósito: 13/09/2006
(43) Data da Publicação: 10/04/2012
(RPI 2153)

(51) *Int.Cl.:*
C07C 407/00
C07C 409/24

(54) **Título:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PEROXIÁCIDOS

(30) **Prioridade Unionista:** 13/09/2005 FI 20050913

(73) **Titular(es):** KEMIRA OYJ

(72) **Inventor(es):** Ilkka Renvall, Reijo Aksela

(74) **Procurador(es):** Claudio Marcelo Szabas

(86) **Pedido Internacional:** PCT FI2006000303 de 13/09/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/031596de
22/03/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PEROXIÁCIDOS. A presente invenção se refere a um processo para a preparação de uma solução compreendendo um primeiro peroxiácido compreendendo ácido perfórmico e um segundo peroxiácido, o dito processo compreendendo a formação de uma solução de ácido carboxílico compreendendo um primeiro ácido carboxílico compreendendo ácido fórmico, um segundo ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio, onde a quantidade de ácido fórmico está entre 0,5 e 20% por peso da quantidade do segundo ácido carboxílico, e permitindo que os componentes reajam para produzir uma solução compreendendo ácido perfórmico e o dito segundo peroxiácido, a quantidade de peroxiácidos sendo de pelo menos 5%, em peso. A invenção também se refere a uma solução estocável compreendendo ácido perfórmico e o dito segundo peroxiácido. A solução pode ser utilizada como um agente desinfetante para o controle de microorganismos.



PI0615696-7

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PEROXIÁCIDOS"

Campo da invenção

A invenção se refere à preparação de soluções
5 estocáveis e relativamente concentradas de peroxiácido
contendo ácido perfórmico. A invenção também se refere às
soluções estocáveis relativamente concentradas de
peroxiácido e ao uso de tais soluções.

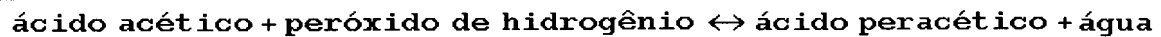
10 **Antecedentes da invenção**

Peróxido de hidrogênio é conhecido como um agente
desinfetante moderadamente eficaz com algumas propriedades
bacteriostáticas. Ele é empregado na desinfecção de águas
residuais, etc. A utilização da reatividade do peróxido de
15 hidrogênio com íons metálicos (reação de Fenton) é o uso
mais potente do peróxido de hidrogênio na desinfecção.
Irradiação de UV é uma outra forma aplicável para ativar o
peróxido de hidrogênio na desinfecção. Tanto a reação de
Fenton quanto a irradiação UV geram radicais hidroxila no
20 meio reacional. Contudo, o poder desinfetante do peróxido
de hidrogênio é insatisfatório para a maioria dos
micróbios.

O ácido peracético (PAA) é conhecido como um agente
desinfetante eficaz que fornece uma rápida redução do
25 crescimento de bactérias para a maioria das bactérias
conhecidas. Ele é utilizado na esterilização de
equipamentos na indústria de pecuária leiteira. Além disso,
PAA é utilizado na indústria de celulose e de papel para o
controle do crescimento microbiano em águas de processo. O
30 ácido peracético ainda é aplicado no pós-branqueamento de

polpas celulósicas após as etapas de deslignificação e branqueamento com peróxido.

O ácido peracético é preparado tradicionalmente através de uma reação de equilíbrio entre ácido acético e peróxido de hidrogênio resultando em uma solução de equilíbrio:



Esta reação ocorre apenas quando catalisada por um ácido mineral forte, por exemplo, ácido sulfúrico.

A solução de equilíbrio de ácido peracético é utilizada como um agente desinfetante, por exemplo, na utilização de água de processo, em estufas, indústrias de pecuária leiteira, etc.

Equilíbrio similar ocorre com o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio, resultando em soluções contendo ácido perfórmico (PFA). Soluções de PFA são, comprovadamente, agentes desinfetantes mais eficazes do que as soluções de ácido peracético. Devido à instabilidade e à alta reatividade do PFA, as soluções de PFA não são estáveis. Portanto, as mesmas devem ser preparadas *in situ*. Um agente desinfetante estável comparável ao PFA seria desejável para uso em estufas, na limpeza e no controle do crescimento microbiano industrial e institucional (I&I) em águas de processo, por exemplo, na indústria de celulose e papel (P&P).

No documento WO 94/20424 o ácido perfórmico é utilizado com sucesso no controle do crescimento microbiano na horticultura. Uma solução diluída de ácido perfórmico

alimentada na solução de nutrientes ou na água de drenagem previne o crescimento de algas nas tubulações utilizadas nas plantas, prevenindo assim o seu entupimento. Extensivos estudos do Requerente mostraram que as misturas de equilíbrio de PAA não são aplicáveis em tais usos devido à sua baixa reatividade em relação aos micróbios. Ademais, o poder desinfetante do ácido fórmico na ausência de peróxido de hidrogênio é comprovadamente insignificante quando comparado com o dos peroxiácidos.

10 Sabe-se que a estabilidade dos peroxiácidos aumenta com o aumento do peso molecular. Por outro lado, juntamente com a reatividade, o poder desinfetante dos peroxiácidos aumenta com a diminuição do peso molecular. O ácido perfórmico (PFA) é conhecido como o agente desinfetante mais potente entre os peroxiácidos. Diversos estudos mostraram o efeito do ácido perfórmico no controle do crescimento microbiano. Uma das referências mais recentes é *J. Hyg. Epidem. Microbiol. Immunol.* (1968) 12, 115.

20 O documento WO 94/20424 descreve a preparação de soluções de ácido perfórmico *in situ* pela reação de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio em uma razão molar entre 1:10 e 10:1, preferencialmente entre 1:1 e 1:5. A solução de PFA pode ser empregada para prevenção e combate de microorganismos nocivos. PFA é utilizado, normalmente, em 25 uma quantidade de 1-1000 ppm.

O documento EP 231632 A divulga o uso industrial do ácido perfórmico como desinfetante. A solução de ácido perfórmico é preparada *in situ* a partir de uma solução aquosa contendo de 10 a 50%, em peso, de peróxido de 30 hidrogênio e uma solução contendo de 5 a 100%, em peso, de

ácido fórmico, pela reação do mesmo na presença de um catalisador, a razão em peso entre o peróxido de hidrogênio e o ácido fórmico estando na faixa entre 1:6 e 1:1,5.

Para a desinfecção de estufas, a solução de PFA é preparada pela mistura, por exemplo, de 35% de peróxido de hidrogênio com 15% de uma solução de ácido fórmico. A solução resultante é então diluída com a solução nutriente e alimentada às plantas.

Devido ao fato das soluções de ácido perfórmico serem explosivas em altas concentrações, apenas baixas concentrações de soluções de ácido perfórmico podem ser manuseadas com segurança.

Misturas de soluções diluídas de ácido perfórmico e ácido peracético são conhecidas da literatura patentária recente.

O documento US 6 211 237 B1 divulga um agente desinfetante diluído compreendendo pequenas quantidades de ácido perfórmico e ácido peracético, a quantidade total destes peroxiácidos sendo, normalmente, menor do que 4%, em peso. O componente principal do agente é peróxido de hidrogênio, a quantidade do mesmo estando, normalmente, em torno de 50%, em peso. O agente pode ser utilizado, por exemplo, para desinfetar águas de piscinas. As soluções diluídas de PFA e PAA com peróxido de hidrogênio são preparadas *in situ*. É sabido pelos versados na arte que as soluções de peroxiácidos, mesmo as soluções de equilíbrio de ácido perfórmico, são relativamente estáveis a baixas concentrações, até cerca de 2%, em peso, por diversos dias.

A US 2004/0035537 descreve um método para branqueamento de celulose com uma solução contendo ácido

peracético e ácido perfórmico. No presente pedido, soluções diluídas de peroxiácidos também são preparadas *in situ* através da mistura de ácido acético e ácido fórmico com peróxido de hidrogênio a uma concentração maior do que 50%, em peso. A razão entre ácido acético + ácido peracético e ácido fórmico + ácido perfórmico é, preferencialmente, 9 para 1, em volume. A quantidade de peroxiácidos na solução obtida é muito baixa, geralmente menor do que 2%, em peso.

A patente US 6 284 793 B1 divulga um agente biocida para tratar água de lastro do mar. O agente biocida está na forma de uma solução contendo ácido peracético, ácido perfórmico, ácido acético, ácido fórmico, peróxido de hidrogênio e água e, opcionalmente, um catalisador de ácido mineral e estabilizadores de oxigênio ativo. Tal solução pode ser obtida adicionando ácido fórmico a uma solução de equilíbrio de ácido peracético contendo, geralmente, de 1 a 15%, em peso, de ácido peracético. De acordo com este documento, o ácido perfórmico é mais eficaz quando comparado com o ácido peracético, mas também mais suscetível à decomposição e, portanto, o ácido fórmico é adicionado à solução contendo ácido peracético apenas exatamente antes da mesma ser utilizada. Quando o ácido peracético e o ácido fórmico em equilíbrio são utilizados em combinação, o ácido fórmico sendo adicionado diretamente ao ácido peracético ou simultaneamente à água de lastro, o ácido fórmico é utilizado em uma quantidade de 10 a 1000%, em peso, tomando por base a soma do ácido peracético e do ácido acético. Nos exemplos experimentais, o ácido fórmico é adicionado ao ácido peracético em equilíbrio em uma

quantidade de cerca de 800%, em peso, tomando por base a soma de ácido peracético e ácido acético.

Soluções de peroxiácidos são mais freqüentemente preparadas através de uma reação de equilíbrio do peróxido de hidrogênio com o ácido carboxílico apropriado. No caso 5 do ácido peracético e dos ácidos carboxílicos que possuem pesos moleculares maiores, um catalisador ácido é necessário para que o equilíbrio seja alcançado em um período de tempo adequado. Ácidos minerais, por exemplo, 10 ácido sulfúrico, ácido clorídrico, etc., são normalmente empregados como catalisadores em tais reações. De acordo com a literatura (Jones, C. W., "Applications of hydrogen peroxide and derivative", Royal Society of Chemistry; Clean Technology Monographs, 1999, pp. 61-77), no caso do ácido 15 fórmico não é necessário um catalisador ácido adicional.

Descrição da invenção

De acordo com a invenção foi observado, surpreendentemente, que em soluções de equilíbrio 20 preparadas pela mistura de ácido acético e peróxido de hidrogênio em razões molares na faixa entre 0,5:1 e 8:1 (mol de ácido acético/mol de peróxido de hidrogênio), o ácido acético pode ser substituído por ácido fórmico em uma quantidade de até 20%, em peso, e ainda fornecer uma 25 solução estável. Na presença de estabilizadores de peróxido comuns, tais soluções de peroxiácido concentradas são estáveis o suficiente para a estocagem por diversas semanas. De acordo com a invenção, observou-se que quantidades substanciais de ácido fórmico podem ser

introduzidas sem que a solução de peroxiácido resultante perca sua estabilidade.

Portanto, um aspecto da invenção consiste em um processo para a preparação de uma solução compreendendo um primeiro peroxiácido compreendendo ácido perfórmico e um segundo peroxiácido, dito processo compreendendo a formação de uma solução de ácido carboxílico compreendendo um primeiro ácido carboxílico compreendendo ácido fórmico, um segundo ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio, onde a quantidade de ácido fórmico está entre 0,5 e 20% em peso da quantidade do segundo ácido carboxílico, e permitindo que os componentes reajam para formar uma solução compreendendo ácido perfórmico e o dito segundo peroxiácido, a quantidade de peroxiácidos sendo de pelo menos 5%, em peso.

A solução de peroxiácido pode ser preparada pré-misturando os primeiro e segundo ácidos carboxílicos e adicionando, em seguida, uma solução de peróxido de hidrogênio. Alternativamente, a solução de peroxiácido pode ser preparada misturando uma solução aquosa do segundo ácido carboxílico, por exemplo, uma solução de ácido acético, e uma solução de peróxido de hidrogênio, seguida pela adição do primeiro ácido carboxílico, isto é, ácido fórmico, à mistura de equilíbrio. O equilíbrio da reação é fixado em 1-2 horas, ou em um período de tempo maior, dependendo, em grande parte, da temperatura da mistura de reação. A temperatura de reação pode estar nos limites de 0°C a 80°C. Preferencialmente, a temperatura de reação deveria estar entre 0°C e 50°C. Mais preferencialmente, a temperatura de reação deveria estar entre 0°C e 25°C de modo a obter a melhor estabilidade da solução de peroxiácido.

As concentrações das soluções de ácido carboxílico utilizadas na formação da solução de peroxiácido podem variar de 30% a 100%, em peso. Geralmente, maiores concentrações são favoráveis de modo a obter concentrações finais maiores dos peroxiácidos.

A concentração da solução de peroxiácido utilizada para a formação da solução de peroxiácido pode estar entre 10% e 80%, em peso. O peróxido de hidrogênio é introduzido na solução como uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio possuindo, preferencialmente, uma concentração de 10% a 55%, mais preferencialmente 30% a 55%, em peso. Geralmente, maiores concentrações de peróxido de hidrogênio são favoráveis de modo a alcançar maiores concentrações finais dos peroxiácidos. Contudo, aspectos referentes à segurança devem ser levados em conta na preparação de soluções de peroxiácidos concentradas. Os princípios de aspectos de segurança referentes à preparação de misturas de peróxido de hidrogênio e matéria orgânica são descritos, por exemplo, em "*Concentrated Hydrogen Peroxide: Summary of Research Data and Safety Limitations*" (Shell Chemical Corp., Bull. SC 59-44).

O tempo de reação depende, em grande parte, dos ácidos carboxílicos utilizados. A cinética da formação do ácido peroxifórmico é descrita por Mosovsky et. al. em *Collect Czech. Chem. Commun. vol 61, 1996, pp. 1457-1463* e por O. D. Shapilov e Ua. L. Kostyukovskii em *Kinetika Kataliz vol. 15, no 4, 1974, p. 1065*. As cinéticas de formação do ácido peracético também é bem conhecida na literatura. Contudo, as cinéticas de formação das misturas de peroxiácidos podem

ser diferentes quando misturas de ácidos carboxílicos são utilizadas.

A quantidade de peroxiácidos na solução obtida está, preferencialmente, na faixa de 5 a 20%, em peso, mais preferencialmente de 10 a 20%, em peso.

A quantidade de ácido fórmico está, preferencialmente, na faixa de 2 a 15%, em peso, da quantidade do segundo ácido carboxílico.

A razão molar entre os ácidos carboxílicos e o peróxido de hidrogênio na solução de ácido carboxílico está, preferencialmente, na faixa entre 0,5:1 a 8:1, mais preferencialmente entre 0,7:1 a 2:1. A dita razão molar também pode estar na faixa entre 2:1 a 8:1.

A solução obtida é, preferencialmente, uma solução de equilíbrio compreendendo, adicionalmente, ácido fórmico, o segundo ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio.

A quantidade de ácido fórmico e ácido perfórmico na solução de equilíbrio está, preferencialmente, na faixa entre 2 e 20%, em peso.

O dito segundo ácido carboxílico é, preferencialmente, um ácido carboxílico C_2-C_{18} alifático, incluindo ácido acético, ácido propiônico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido málico, ácido maléico e ácido fumárico, e misturas dos mesmos, e o dito segundo peroxiácido é, preferencialmente, um ácido peroxicarboxílico C_2-C_{18} alifático, incluindo ácido peracético, ácido perpropiônico, ácido peroxiftálico, ácido peroxioxálico, ácido peroximálico, ácido peroximaléico e ácido peroxifumárico, e misturas dos mesmos. Especialmente preferidos são o ácido acético e o ácido peracético.

A formação das misturas de equilíbrio de peroxiácidos pode ser catalisada pela adição de ácidos fortes. Os ácidos fortes podem ser ácidos orgânicos. Preferencialmente, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular podem ser utilizados como catalisadores da reação. Mais preferencialmente, o ácido fórmico pode ser utilizado como catalisador.

Alternativamente, a formação das misturas de equilíbrio de peroxiácidos pode ser catalisada por ácidos minerais. Os ácidos minerais que podem ser utilizados como catalisadores na formação de peroxiácidos incluem ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, ácido pirofosfórico e ácido polifosfórico, e misturas dos mesmos. Uma vantagem no uso, por exemplo, do ácido sulfúrico como catalisador, é que ele também produz alguma quantidade de peroxiácido (ácido Caron).

A quantidade do catalisador ácido pode estar entre 0,1 e 20% do peso da solução, mais preferencialmente entre 1 e 10% do peso da solução, mais preferencialmente de 1 a 5% do peso da solução.

Ademais, resinas trocadoras de íons nas suas formas ácidas podem ser usadas como catalisador da dita reação.

Além disso, aditivos convencionais podem ser introduzidos na solução. Os aditivos incluem estabilizadores tais como fosfonatos, por exemplo, o ácido 1-hidróxi-etileno-1,1-difosfônico (HEDPA), e ácidos piridinocarboxílicos, por exemplo, o ácido dipicolínico, agentes quelantes e seqüestradores de radical. Também podem ser empregadas misturas de estabilizantes. A quantidade de

estabilizante(s) pode estar entre 0,01 a 1%, em peso, preferencialmente, de 0,05 a 0,5%, em peso.

Um segundo aspecto da invenção refere-se a uma solução estocável compreendendo um primeiro peroxiácido compreendendo ácido perfórmico, um segundo peroxiácido, um primeiro ácido carboxílico compreendendo ácido fórmico, um segundo ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio, a quantidade de ácido fórmico e ácido perfórmico estando na faixa de 0,5 a 20%, em peso, da quantidade total do segundo ácido carboxílico e do segundo peroxiácido, e a quantidade de peroxiácidos sendo de, pelo menos, 5%, em peso.

No presente pedido, o termo "estocável" significa que a diminuição do oxigênio ativo (peroxiácidos + peróxido de hidrogênio) na solução de peroxiácido é menos do que 20% por mol após uma estocagem de 7 dias à temperatura ambiente. A diminuição é, preferencialmente, menor do que 15% por mol e, mais preferencialmente, menor do que 10% por mol.

A quantidade de peroxiácidos na solução está, preferencialmente, na faixa de 5 a 20%, em peso, mais preferencialmente entre 10 e 20%, em peso.

A razão molar entre os peroxiácidos e ácidos carboxílicos e o peróxido de hidrogênio na solução está, preferencialmente, na faixa de 0,5:1 a 8:1, mais preferencialmente de 0,7:1 a 2:1. A dita razão molar também pode estar na faixa de 2:1 a 8:1.

A solução é, preferencialmente, uma solução de equilíbrio.

A quantidade de ácido fórmico e de ácido perfórmico na solução está, preferencialmente, na faixa de 2 a 20%, em peso.

O dito segundo ácido carboxílico e o dito segundo peroxiácido são como definidos acima.

Preferencialmente a solução compreende, adicionalmente, um estabilizador, como definido acima.

A invenção também se refere ao uso da solução como definida acima como um agente desinfetante para o controle de microorganismos. A solução da invenção pode ser utilizada como um agente desinfetante, por exemplo, na utilização de águas de processo, estufas, indústria da pecuária leiteira, limpeza I&I, indústria P&P, por exemplo, para o controle de crescimento microbiano sobre máquinas de papel, etc. A solução de peroxiácido também pode ser utilizada como agente branqueador no branqueamento de celulose, onde o mesmo pode ser utilizado, por exemplo, como um agente pós-branqueamento de lignina residual. Adicionalmente, a solução de peroxiácido é um agente impregnante efetivo de raspas de madeira antes da preparação da pasta mecânica.

Soluções concentradas de ácido perfórmico e ácido peracético de acordo com a invenção possuem efetividade superior no controle do crescimento microbiano em água de processo, soluções nutrientes de estufas, desinfecção de águas residuais, etc, quando comparadas às soluções de ácido peracético puro.

Ademais, estas soluções de PFA/PAA podem ser preparadas e estocadas por diversas semanas sem pronunciada decomposição. Como as características anti-microbianas das

ditas soluções são iguais às soluções de ácido perfórmico, o uso de soluções de PFA/PAA fornece uma alternativa segura para a utilização de soluções de ácido perfórmico.

Esta é uma vantagem extraordinária, visto que as
5 soluções de ácido perfórmico não são estocáveis e, portanto, devem ser preparadas *in situ* antes do uso. Uma outra vantagem em relação às soluções de ácido perfórmico é aumento do fator de segurança. Soluções de PFA/PAA são comparáveis à solução de PAA pura em termos de aspectos de
10 segurança.

A boa estabilidade das soluções de PFA/PAA da presente invenção foi surpreendente, já que soluções de ácido perfórmico a altas concentrações são consideradas como instáveis.

15 Comparada ao uso de ácido perfórmico, estas soluções de PAA e PFA fornecem uma boa alternativa também em termos de corrosividade. Aplicando uma mistura de PAA e PFA possuindo as características anti-microbianas similares do ácido perfórmico, o risco de corrosão do equipamento é
20 consideravelmente menor.

Conforme explicado acima, até 20%, em peso, preferencialmente até 15%, em peso, de ácido peracético ou um outro peroxiácido pode ser substituído por ácido perfórmico, ainda mantendo as soluções estocáveis. As
25 seguintes vantagens podem ser obtidas pela presente invenção:

Primeiramente, uma quantidade substancial de ácido perfórmico é produzida dentro da solução e isto deveria aumentar o poder desinfetante da solução de peroxiácido. Em
30 segundo lugar, soluções de peroxiácidos, apropriadas para

utilizações em estufas, etc., podem ser preparadas e estocadas enquanto que, nos dias de hoje, soluções de PFA devem ser preparadas *in situ* a partir de soluções de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. Em terceiro lugar, a
5 solução de peroxiácido resultante poderia ser utilizada como agente branqueador no branqueamento de celulose, onde poderia ser utilizada, por exemplo, como um agente pós-branqueamento de lignina residual. Além disso, a mistura de peroxiácido é um agente impregnante efetivo de rasps de
10 madeira antes da preparação da pasta mecânica.

No presente pedido, percentagens se referem a % em peso, a menos que especificada de outra forma. A invenção é explicada em mais detalhes nos exemplos a seguir.

15 **Exemplo 1**

Soluções de ácido fórmico (AF) a 0,6%; 3,04%; 4,99%; 10,04% e 15,01% em ácido acético (AA) foram preparadas. As soluções foram misturadas em uma razão molar de 2:1 (AA/H₂O₂) com 50,5% de H₂O₂. Fosfonato (HEDPA, 500 mg/l) e
20 ácido dipicolínico (DPA, 300 mg/l) foram adicionados como estabilizantes em cada solução. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação durante a noite (*overnight*) a temperatura ambiente. As soluções foram estocadas em um ambiente escuro, a temperatura ambiente, por 7 dias e as
25 concentrações de peroxiácidos (calculadas como ácido peracético) e peróxido de hidrogênio foram determinadas por titulações. Após 3 dias de estocagem, 0,48% de ácido sulfúrico foi adicionado com o objetivo de catalisar a
30 reação. O conteúdo de oxigênio ativo total (perácido + peróxido) foi determinado para cada amostra. Os resultados

do teste são mostrados a seguir, nas Tabelas 1 a 3. A estabilidade % descreve a razão entre a quantidade de perácido analisada (mol/kg) + H₂O₂ (mol/kg) e o H₂O₂ originalmente adicionado (mol/kg).

5

Tabela 1 (resultados após 1 dia)

%AF no AA	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O ₂ mol/kg	Perácido g/kg	Perácido mol/kg	Ativo (O) mol/kg	Estabilidade %
0,60	141,18	4,15	87,34	1,12	5,27	100,59
3,04	129,06	3,80	101,29	1,30	5,09	97,33
4,99	129,74	3,82	103,64	1,33	5,14	97,61
10,04	117,09	3,44	113,88	1,46	4,90	93,32
15,01	110,41	3,25	117,73	1,51	4,76	90,65

Tabela 2 (resultados após 3 dias)

%AF no AA	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O ₂ mol/kg	Perácido g/kg	Perácido mol/kg	Ativo (O) mol/kg	Estabilidade %
0,60	122,27	3,60	123,16	1,58	5,18	99,36
3,04	112,31	3,30	135,52	1,74	5,04	96,16
4,99	111,32	3,27	131,05	1,68	4,95	94,64
10,04	99,34	2,92	137,37	1,76	4,68	89,46
15,01	89,29	2,63	136,67	1,75	4,38	84,67

10 **Tabela 3** (resultados após 7 dias)

%AF no AA	H ₂ O ₂ g/kg	H ₂ O ₂ mol/kg	Perácido g/kg	Perácido mol/kg	Ativo (O) mol/kg	Estabilidade %
0,60	68,18	2,01	241,53	3,10	5,10	98,06
3,04	68,66	2,02	233,59	2,99	5,01	94,89
4,99	67,66	1,99	224,47	2,88	4,87	92,90
10,04	64,33	1,89	204,29	2,62	4,51	86,64
15,01	62,55	1,84	191,27	2,45	4,29	82,01

As Tabelas 1 a 3 mostram as quantidades e as taxas de formação de perácidos quando diferentes quantidades de ácido acético são substituídos por ácido fórmico. A

diminuição de oxigênio ativo (perácido + peróxido) indica a decomposição de peroxiácidos totais quando a quantidade de ácido fórmico na solução de partida aumenta. Contudo, mesmo quando 15% do ácido acético foi substituído por ácido fórmico, mais do que 80% do oxigênio ativo foi mantido após uma estocagem de 7 dias.

Exemplo 2

10 Eficácia das misturas de PFA-PAA em relação ao pré-crescimento de biofilme sobre a superfície do aço inoxidável.

Kemira desenvolveu um novo teste para avaliar de forma rápida a eficácia de agentes anti-biofilme. O teste é divulgado no pedido de patente WO 2005/045132. Nesta análise diferentes produtos são comparados em relação à sua eficácia relativa na inativação/remoção de biofilmes pré-crescidos. A situação real em máquinas de papel é que, geralmente, ela não é suficiente para prevenir a formação de novos filmes, mas os agentes anti-biofilme também deveriam atuar sobre as superfícies pré-contaminadas. No novo teste, biofilmes pré-crescidos são expostos por um curto período de tempo e, então, a viabilidade dos biofilmes remanescentes é quantificada.

Os biofilmes foram produzidos sobre as superfícies de protruções do aço inoxidável. Isto foi conseguido pela imersão da placa de aço com protruções a uma mistura de formadores reais de biofilme-primário da indústria de papel (*Deinococcus geothermalis*, *Pseudoxanthomonas taiwanensis* e *Meiothermus silvanus*) misturados com um filtrado claro

oriundo de uma máquina de cartão neutro e cultivada sob agitação contínua (2 dias, 45°C).

Biofilmes crescidos sobre as protrusões foram expostos a diferentes biocidas por 1,5 horas a temperatura ambiente. A viabilidade dos biofilmes remanescentes foi medida transferindo as placas de aço inoxidável a um meio de cultura R2 estéril e incubando a 45°C por 21 horas. A quantidade de novos biofilmes formados indicou a taxa de sobrevivência dos biofilmes tratados originais. Os biocidas tratados foram:

PFA-PAA: uma mistura de ácido perfórmico e ácido peracético foi preparada misturando 5,9 g de uma solução de ácido fórmico (concentração de 75%, em peso) a 44,6 g de uma solução de ácido acético (concentração de 99%, em peso), e 100 g de uma solução de peróxido de hidrogênio (concentração de 50%, em peso) foi adicionada à mistura de ácido carboxílico por resfriamento. Adicionalmente, 2,0 g de um estabilizador e 7,5 g de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados. O conteúdo de peroxiácido era de 9,3%, em peso, e o conteúdo de H₂O₂ de 28%, em peso.

ePAA: uma solução de equilíbrio de ácido peracético de nome comercial Kemirox WT contendo 15%, em peso, de ácido peracético puro, 15%, em peso, de peróxido de hidrogênio, e 24%, em peso, de ácido acético.

A dosagem da mistura foi baseada na soma dos perácidos. As seguintes dosagens foram utilizadas 0, 2, 3, 4, 5, 6, 7^{1/2}, 10 e 15 ppm de PAA ou uma mistura de PAA e PFA, respectivamente. Todos os biocidas foram tratados com ingredientes ativos e pesados em água deionizada e diluídos com água da torneira.

Os resultados dos testes mostram que a mistura de PFA-PAA era um biocida claramente melhor do ePPA. Um efeito claro foi observado com 3 ppm e uma completa inativação com 5 ppm. Quando uma solução comum de ePPA foi aplicada um efeito claro não foi observado até que uma concentração de 10 ppm de PPA fosse aplicada. Mesmo concentrações de 15 ppm de ePPA não resultaram na completa inativação dos micróbios. Tomando por base o conteúdo de PAA ativo, misturas de PFA-PAA foram 3 a 4 vezes mais eficientes do que ePAA. Como produto, PFA-PAA foi aproximadamente 2 vezes mais eficiente do que ePAA na inativação do biofilme.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma solução compreendendo um primeiro peroxiácido compreendendo ácido perfórmico e um segundo ácido peróxido, dito processo
5 compreendendo a formação de uma solução de ácido carboxílico compreendendo um primeiro ácido carboxílico compreendendo ácido fórmico, um segundo ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio, onde a quantidade de ácido fórmico
10 está entre 0,5 e 20% por peso da quantidade do segundo ácido carboxílico, e onde a razão molar dos ácidos carboxílicos para peróxido de hidrogênio na solução de ácido carboxílico está na faixa de 0,5:1 a 8:1, e permitindo que os componentes reajam para produzir uma
15 solução compreendendo ácido perfórmico e o dito segundo peroxiácido, a quantidade de peroxiácidos sendo de pelo menos 5% em peso.

2. O processo de acordo com a reivindicação 1, onde a quantidade de peroxiácidos na solução obtida está entre 5 e
20 20%, em peso.

3. O processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, onde a razão molar entre os ácidos carboxílicos e o peróxido de hidrogênio na solução de ácido carboxílico está na faixa de 0,7:1 a 2:1.

25 4. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, onde a solução obtida é uma solução de equilíbrio compreendendo, adicionalmente, ácido fórmico, o segundo ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio.

5. O processo de acordo com a reivindicação 4, onde a quantidade de ácido fórmico e ácido perfórmico na solução de equilíbrio está entre 2 e 20%, em peso.

6. O processo de acordo com qualquer uma das
5 reivindicações 1 a 5, onde o dito segundo ácido carboxílico compreende ácido acético, ácido propiônico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido málico, ácido maléico ou ácido fumárico, ou uma mistura dos mesmos, e o dito segundo peroxiácido compreende ácido peracético, ácido
10 perpropiônico, ácido peroxiftálico, ácido peroxioxálico, ácido peroximálico, ácido peroximaléico ou ácido peroxifumárico, ou uma mistura dos mesmos.

7. O processo de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações 1 a 6, onde um catalisador é introduzido dentro da solução.

8. O processo de acordo com a reivindicação 7, onde o catalisador compreende um ácido mineral, preferencialmente ácido sulfúrico ou ácido hidrolórico, ou uma mistura dos mesmos.

9. O processo de acordo com a reivindicação 7, onde o catalisador compreende um ácido orgânico, preferencialmente ácido fórmico.

10. O processo de acordo com qualquer uma das
25 reivindicações 1 a 9, onde um estabilizador é introduzido dentro da solução.

11. O processo de acordo com a reivindicação 10, onde o estabilizador compreende um fosfonato, tal como o ácido 1-hidróxi-etileno-1,1-difosfônico, ou um ácido piridinocarboxílico, como o ácido dipicolínico, ou uma
30 mistura dos mesmos.

12. Uma solução estocável compreendendo um primeiro peroxiácido compreendendo ácido perfórmico, um segundo peroxiácido, um primeiro ácido carboxílico compreendendo ácido fórmico, um segundo ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio, a quantidade de ácido fórmico e ácido perfórmico estando entre 0,5 e 20% por peso da quantidade total do segundo ácido carboxílico e do segundo peroxiácido, a razão molar dos ácidos peroxiácidos e ácidos carboxílicos para peróxido de hidrogênio estando na faixa de 0,5:1 a 8:1, e a quantidade de peroxiácidos sendo de pelo menos 5%, em peso.

13. A solução de acordo com a reivindicação 12, onde a quantidade de peroxiácidos na solução está entre 5 e 20%, em peso.

14. A solução de acordo com as reivindicações 12 ou 13, onde a razão molar entre os peroxiácidos e os ácidos carboxílicos e o peróxido de hidrogênio está na faixa entre 0,7:1 e 2:1.

15. A solução de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 14, onde a solução é uma solução de equilíbrio.

16. A solução de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 15, onde a quantidade de ácido fórmico e ácido perfórmico na solução está entre 2 e 20%, em peso.

17. A solução de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 16, onde o dito segundo ácido carboxílico compreende ácido acético, ácido propiônico, ácido ftálico, ácido oxálico, ácido málico, ácido maléico ou ácido fumárico, ou uma mistura dos mesmos, e o dito segundo peroxiácido compreende ácido peracético, ácido

perpropiónico, ácido peroxiftálico, ácido peroxioxálico, ácido peroximálico, ácido peroximaléico ou ácido peroxifumárico, ou uma mistura dos mesmos.

5 18. A solução de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 17, compreendendo adicionalmente um estabilizador.

10 19. A solução de acordo com a reivindicação 18, onde o estabilizador compreende um fosfonato, tal como o ácido 1-hidróxi-etileno-1,1-difosfônico, ou um ácido piridinocarboxílico, como o ácido dipicolínico, ou uma mistura dos mesmos.

20. Uso da solução de qualquer uma das reivindicações 12 a 19 como um agente desinfetante para controlar microorganismos.

15 21. O uso de acordo com a reivindicação 20 para a desinfecção de estufa, ou desinfecção de água residual, ou para o controle do crescimento microbiano em máquinas de papel.

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PEROXIÁCIDOS"

A presente invenção se refere a um processo para a
5 preparação de uma solução compreendendo um primeiro
peroxiácido compreendendo ácido perfórmico e um segundo
peroxiácido, o dito processo compreendendo a formação de
uma solução de ácido carboxílico compreendendo um primeiro
10 ácido carboxílico compreendendo ácido fórmico, um segundo
ácido carboxílico e peróxido de hidrogênio, onde a
quantidade de ácido fórmico está entre 0,5 e 20% por peso
da quantidade do segundo ácido carboxílico, e permitindo
que os componentes reajam para produzir uma solução
15 compreendendo ácido perfórmico e o dito segundo
peroxiácido, a quantidade de peroxiácidos sendo de pelo
menos 5%, em peso. A invenção também se refere a uma
solução estocável compreendendo ácido perfórmico e o dito
segundo peroxiácido. A solução pode ser utilizada como um
agente desinfetante para o controle de microorganismos.