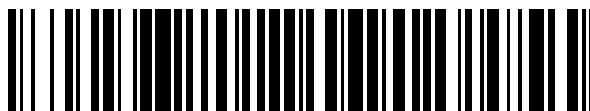


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 431**

51 Int. Cl.:

A01P 1/00 (2006.01)

A61K 31/327 (2006.01)

A61L 2/18 (2006.01)

A01N 37/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2011** **E 11861339 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015** **EP 2688399**

54 Título: **Métodos y composiciones para la generación de ácido peracético en el sitio en el punto de uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2015

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:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 553 431 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

Métodos y composiciones para la generación de ácido peracético en el sitio en el punto de uso

Campo de la invención

5 La invención se relaciona con las composiciones líquidas y métodos de uso de las composiciones líquidas para la generación de un higienizador del ácido peroxiacético en el sitio en la proximidad del punto de uso.

Antecedentes de la invención

A. Higienizadores y desinfectantes líquidos PAA

10 Los higienizadores y desinfectantes a base de ácido peracético (PAA), también conocidos como ácido peracético, se utilizan en las industrias de procesamiento de lácteos, alimentos y bebidas para tuberías de limpieza en el lugar y equipos de desinfección y limpieza, para el lavado de frutas y verduras, y en el tratamiento de la carne, aves y productos del mar. Los desinfectantes de ácido peroxiacético también se utilizan en el tratamiento de agua de refrigeración, agua de proceso, y las aguas residuales municipales. Otros usos incluyen la eliminación del limo y la biopelícula en los procesos de fabricación de papel.

15 Los productos del ácido peroxiacético se suministran como soluciones acuosas ternarias en equilibrio estables del ácido peroxiacético, ácido acético y peróxido de hidrógeno. Ellos se preparan antes de la entrega, por lo general mediante la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido acético en presencia de un catalizador ácido mineral. Aunque algo de PAA se forma inmediatamente, el PAA no alcanza su máxima concentración hasta después de varios días. Un agente quelante de metales, tal como el ácido hidroxietilideno-difosfónico (HEDP) o ácido dipicolínico, se introduce también para suprimir la descomposición catalizada por catión de metal de transición de compuestos peroxigenados. El producto de PAA se coloca entonces en los contenedores, tales como bolsas, tambores y cubetas, en preparación para su envío al usuario final. Los productos comerciales típicos tienen concentraciones de PAA de aproximadamente 1-15 % peso/peso, aunque una concentración de hasta el 30% es posible. Sin embargo, el producto de concentración último sólo encuentra uso en cautiverio debido a sus propiedades extremadamente peligrosas y explosivas.

25 Existen varios problemas con el uso de soluciones de equilibrio de PAA. En primer lugar, la baja concentración de PAA (1-15%) significa que la mayor parte del peso (85-99%) de los productos consiste de cantidades sustanciales de ingredientes inertes, tales como agua, ácido acético y peróxido de hidrógeno. Esto se traduce en la necesidad de áreas de almacenamiento de productos más grandes y aumenta los costes de transporte y manipulación. En segundo lugar, los productos son ineficientes en el uso tanto de peróxido de hidrógeno (peróxido de hidrógeno) y ácido acético (AA). Para mantener la estabilidad de almacenamiento adecuada del PAA, ya sea peróxido de hidrógeno o AA deben estar presentes a un nivel sobre una base porcentual de peso que es mayor que el nivel de PAA, lo que aumenta los costes de las materias primas. En tercer lugar, la presencia de la HEDP o estabilizador del ácido dipicolínico limita la cantidad de PAA que se puede aplicar a ciertos productos alimenticios porque la cantidad de HEDP o ácido dipicolínico está regulado por la Food and Drug Administration (FDA). En cuarto lugar, la reacción entre el peróxido de hidrógeno y AA es bastante lenta en algunos casos, y por lo general requiere un tiempo de varios días antes de que el producto PAA pueda ser probado para la confirmación de la calidad. Por lo tanto, los fabricantes de estos productos deben almacenar grandes existencias del producto PAA antes de que pueda ser enviado al usuario final. En quinto lugar, para fines de transporte, soluciones de equilibrio que son mayores que 6% de PAA se consideran productos peligrosos y deben ser etiquetados con la marca DOT "peróxido orgánico", Clase de riesgo 5.2, 8 (oxidante, corrosivo). Si los productores y usuarios finales exceden la cantidad límite anual de sólo 6,666 libras del PAA al 15%, deben presentar los planes de gestión de riesgo con las dos autoridades federales y estatales de la EPA. Este es un proceso difícil y que consume tiempo. Además, los productores de soluciones de equilibrio de PAA que son más de 6% de PAA deben obtener permisos por el departamento de bomberos local y pagar una tarifa de envío de materiales peligrosos extra cuando el producto sale de sus instalaciones. Por otro lado, hay mucho menos estrictos requisitos para los productos que contienen peróxido de hidrógeno, y todos los informes, permisos y restricciones de envío son elevados para los productos que contienen menos del 27% de peróxido de hidrógeno.

45 Como resultado de estos problemas, ha habido varios intentos de hacer soluciones en estado de no equilibrio de PAA en el sitio, en el punto de uso. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 7,012,154 revela un sistema en el cual AA, peróxido de hidrógeno, agua, y ácido sulfúrico se alimentan a un reactor con camisa para la producción de PAA. Una columna de destilación de película barrida unida al reactor condensa y aísla el PAA puro a partir de la fase gaseosa y lo introduce inmediatamente a la recepción de agua. Este sistema sufre de una serie de inconvenientes. En primer lugar, es extremadamente costoso en capital debido al alto valor del equipo, incluyendo el reactor, calentador, bombas, columna de destilación, y el sistema de control computarizado que garantice una dosificación precisa de los reactivos. En segundo lugar, existen riesgos de seguridad significativos asociados con la producción de PAA pura debido a sus propiedades explosivas. En tercer lugar, el equipo y proceso de síntesis es muy complejo y requiere que técnicos expertos y altamente capacitados operen de forma continua y mantengan el sistema de una manera segura y eficaz.

Otros intentos de hacer que las soluciones en estado de no equilibrio de PAA en el punto de uso se basan en procesos electrolíticos. Las Patentes de los Estados Unidos Nos. 6,171,551 y 6,387,236 revelan procedimientos que emplean una celda dividida por una membrana de intercambio iónico en la que PAA (y otros oxidantes, incluyendo peróxido de hidrógeno y ozono) se producen en el compartimiento anódico que consiste en una solución acuosa de ácido acético o sal de acetato. Además de los altos costes de electricidad y equipos de electrolisis, estos procesos también dan como resultado un rendimiento muy bajo de PAA a partir del precursor de acetilo. Por ejemplo, la patente '551 informa de que menos de 14 ppm de PAA se produjeron después de 90 minutos de la electrólisis de un anolito 490,000 ppm de acetato de potasio acuoso. Además, estos procesos son difíciles de realizar de forma intermitente.

Otros métodos de generación de soluciones en estado de no equilibrio de PAA en el sitio, utilizando la electrólisis, se describen en la Publicación Internacional de la WIPO Nos. WO 2004/0245116 y WO 2008/140988, y la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2009/0314652. Estas referencias revelan celdas de electrólisis divididas de membrana de cationes y el uso de electrodos de difusión para realizar la reducción catódica de gas de oxígeno a peróxido de hidrógeno en condiciones alcalinas. A Continuación, el peróxido de Hidrógeno se dejó reaccionar con ácido acético o un precursor de acetilo para formar PAA en la solución a granel, con lo cual el católito fue dirigido al compartimiento del ánodo de la celda ácida para estabilizar el PAA. Este Sistema sufre de varias desventajas. Debido a la baja solubilidad del oxígeno en agua (máximo aproximadamente 8 ppm), la concentración de especies electroactivas es muy baja, lo que obliga que la celda funcione a una baja densidad de corriente (amperaje por superficie de área de electrodo). Con el fin de producir una cantidad significativa de peróxido de hidrógeno, las células deben tener un área de superficie muy grande. Esto requiere altos costes de capital operativo y una memoria muy grande del 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 el precursor de acetilo al compartimiento catódico con la retirada simultánea de solución de PAA acidificado desde el compartimiento del ánodo. Esto es porque los cationes que llevan la corriente de la celda a través de la membrana de intercambio catiónico siempre se hidratan de manera que los cationes se mueven a través de la membrana, se acompañan de moléculas de agua. Como resultado, el anolito disminuye y el volumen de católito aumenta, haciendo difícil de mantener la condición de estado estacionario, es difícil llevar un cabo este proceso de manera intermitente. Por último, este sistema sólo puede ser de valor económico si la fuente de oxígeno es aire, que comprende el 23% de oxígeno. Sin embargo, el dióxido de carbono contenido en el aire causa que los carbonatos se precipiten, lo que impide el flujo de corriente eléctrica, limitando o eliminando la producción de peróxido de hidrógeno, y por lo tanto de, PAA.

Otro método de fabricación de una solución de no-equilibrio de PAA en el punto de uso se revela en la Publicación Internacional WIPO WO 2008/140988 y la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Nos. 2009/0005590 y 2007/0082832. Estas referencias revelan métodos biosintéticos de la producción de perácidos a partir de ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos. Estos métodos implican el uso de enzimas perhidrolasa para catalizar la perhidrólisis del ácido carboxílico o éster en el perácido utilizando una fuente sólida o líquida de peróxido de hidrógeno. Aunque estos métodos pueden producir composiciones que contienen hasta 20 partes de perácido a una parte de peróxido de hidrógeno, están limitados por la cantidad de perácido que se puede producir antes de que la enzima perhidrolasa se oxide por los productos reaccionantes y deja de funcionar según lo previsto. La mayor concentración de perácido revelada por estas referencias fue de 0.16% (1,600 mg/L). Sin embargo, perácido o soluciones de PAA que se producen con las enzimas tienen apelación limitada porque son muy caros de producir, y por razones regulatorias, la enzima debe ser removidos de la solución antes de que la solución se pueda aplicar a los alimentos o superficies duras para fines de desinfección. Extracción de la enzima a partir de la solución no es una tarea fácil; por lo tanto, por lo general no se hace. Por lo tanto, las soluciones de PAA preparados por métodos enzimáticos no son apropiados para los usos comerciales más amplios en las industrias de alimentos, productos lácteos, bebidas, carne, y aves de corral, que están regulados por la FDA y la Environmental Protection Agency (EPA).

Otro método de generación de PAA no-equilibrio en su punto de uso requiere sustituir el catalizador ácido mineral tradicional con resinas de intercambio iónico de ácido sulfónico, como se revela en la Patente de los Estados Unidos No. 5,122,538. Una solución que contiene una proporción molar 1.5:1 de AA a peróxido de hidrógeno se pasó a través de una columna rellena con una resina de intercambio iónico de ácido sulfónico y produjo una solución de 15% de PAA dentro de los 30 minutos. El método descrito en la patente '538 sufre de la limitación de que se requiere un gran volumen de lecho de resina costoso con el fin de ser eficaz. Por otra parte, todos los sistemas de resina de intercambio de iones existentes están limitados por el hecho de la resina está sujeta a la degradación oxidativa por PAA y tienen una vida útil corta limitada.

Otros intentos de producir soluciones en estado de no equilibrio de PAA en el sitio, en el punto de uso, para el blanqueo de materiales celulósicos tienen peróxido de hidrógeno reaccionado PARR 11 con anhídrido acético. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 3,432,546 revela un proceso donde el peróxido de hidrógeno, anhídrido acético, y un catalizador de hidróxido de amonio se dosificaron a un reactor tubular para producir continuamente una solución que contiene 3.25% de PAA con una conversión de 78% de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, el proceso genera cantidades mensurables de peróxido de diacetilo (0.44%), que es un riesgo de explosión. Por otra parte, el producto de reacción sería inadecuado para cualquier aplicación que no sea con fines de blanqueo de celulosa porque no había ningún intento de eliminar el catalizador de hidróxido de amonio a partir del medio de reacción. El hidróxido de amonio es un contaminante indeseable en productos de PAA que se utilizan como higienizadores y desinfectantes en las

industrias lácteas, de alimentos y de procesamiento de bebidas, y en productos de PAA utilizados en el lavado de frutas y verduras y en el tratamiento de la carne, aves, pescados y productos del mar.

5 Otro procedimiento para la generación de soluciones en estado de no equilibrio de PAA en el sitio, en el punto de uso se reveló en la Publicación de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2009/0043132. Este proceso utiliza la introducción de peróxido de hidrógeno en una corriente lateral del agua que requiere tratamiento. Esto fue seguido por la introducción de anhídrido acético, después de lo cual PAA fue generado *in-situ*. Se encontró que el anhídrido acético reacciona preferentemente con peróxido de hidrógeno en lugar de someterse a la hidrólisis indeseable con agua. Dentro de los 20 minutos, hasta 3000 ppm de PAA fue generada en la corriente secundaria que luego 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 costoso, muy corrosivo, irritante y altamente inflamable.

15 Aún, otro proceso para la generación de soluciones en estado de no equilibrio de PAA en el sitio en el punto de uso se revela en La Publicación Internacional WIPO No. WO 01/46519 A1. Este proceso utiliza la dosificación de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en un tanque agitado y co-dosificación de una fuente de sólido seco de tetraacetilendiamina (TAED) desde una tolva de almacenamiento mediante un alimentador de tornillo. El agitador mantuvo la TAED sólida suspendida en la solución de peróxido de hidrógeno que después se alimenta a un mezclador estático en línea, donde se introdujo hidróxido de sodio acuoso. La mezcla se dirige a través de 200 metros de tubería flexible sumergida en un tanque de enfriamiento, de manera que estaba contenido el aumento de temperatura que acompaña a la reacción exotérmica. Al salir de la tubería flexible, la mezcla que contiene PAA se podría dirigir al agua que requiere tratamiento. Las desventajas de este enfoque incluyen la dificultad de dosificar con precisión un sólido y un líquido de forma simultánea, y el alto coste del equipo capital del sistema de medición, controladores electrónicos, el tanque de agitación, reactor tubular en espiral, y el sistema de refrigeración.

20 Por lo tanto, existe una necesidad de un método para hacer PAA de no-equilibrio en el sitio en el punto de uso, que aborda los problemas anteriores.

B. Blanqueadores sólidos de PAA y quitamanchas

25 Se utiliza PAA también en aplicaciones de blanqueo de lavandería cuando se genera *in-situ* en el agua de lavado de lavandería. El PAA se produce por lo general 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 la presencia de un precursor sólido de acetilo, más por lo general, tetraacetilendiamina (TAED). Cuando se disuelve en el agua de lavado de ropa, la TAED se somete a una reacción de perhidrólisis con peróxido de hidrógeno para formar PAA. TAED es el precursor acetilo preferido debido a que posee una baja toxicidad, es de bajo impacto ambiental, y es fácilmente biodegradable. Sin embargo, los blanqueadores de lavandería basadas en TAED tienen varios problemas. En primer lugar, de los cuatro grupos acetilo en TAED, sólo dos son conocidos por ser disponible para perhidrólisis, lo que hace la TAED un precursor de acetilo costoso sobre una base de peso. En segundo lugar, TAED tiene baja solubilidad en agua, especialmente en los ciclos de blanqueo la temperatura del agua más fría, que son menos perjudiciales para los tejidos. Este es un gran inconveniente, ya que las tendencias actuales de consumo en la conservación de energía se orientan hacia blanqueo de telas de lavandería con agua a temperatura fresca, en lugar de agua caliente. La TAED no disuelto en agua a temperatura fría es menos disponible como un precursor de acetilo para la fuente disuelta de peróxido de hidrógeno y puede incluso depositarse sobre los tejidos, lo que exige una etapa de aclarado separada para retirarla. En tercer lugar, con el tiempo, cuando se expone a alta humedad, La TAED sólida puede reaccionar con una fuente sólida de peróxido de hidrógeno y el agua libre para formar PAA, así como degradar la actividad, por lo que es menos eficaz en horas extras. Debido a que la PAA es volátil, imparte un olor acre indeseable al producto.

45 La EP1618786 revela una composición para la producción bactericida y un proceso para producir perácido orgánico. El agente de esterilización es una solución a base de agua obtenida mediante la combinación de triacetina y peróxido de hidrógeno. La relación entre estos dos componentes es 1/10 y 20/1. La formulación puede comprender 50% en peso de triacetina, 15% de peróxido de hidrógeno, 0.17% de peróxido de hidrógeno y 57.3% de peróxido restante.

La JP2004230323 revela un agente de esterilización para superficies duras. La triacetina se utiliza como el agente capaz de liberar ácido acético, se adiciona peróxido de hidrógeno y un hidróxido de metal tiene que ser usado para llevar el pH de 8-12. Un ejemplo revela una formulación de 0.23 mol de triacetina, 0.73 mol de peróxido de hidrógeno y 0.5 mol de hidróxido de sodio.

50 La US2010/0227000 revela un sistema de kit de varias partes para la preparación de un desinfectante de tipo ácido peracético que comprende una parte sólida A que comprende al menos un donante de acetilo, una parte líquida B que puede ser una solución de peróxido de hidrógeno acuoso (5-10% en peso). También se adiciona una solución de agua de 0.05 a 5% de hidróxido de sodio.

55 La US6221341 revela una composición para blanquear los dientes. El ácido peracético es el agente blanqueador y se genera por triacetato de glicerilo con la adición de peróxido de hidrógeno en presencia de una base que regula el pH.

Resumen de la presente invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para generar una solución de no-equilibrio del ácido peracético, que comprende

- a. suministro de agua;
- b. introducir una solución de peróxido de hidrógeno-triacetina al agua;
- 5 c. mezclar la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina y el agua para formar una mezcla;
- d. adicionar una fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalino en forma de hidróxido de sodio a la mezcla, en donde el hidróxido de sodio es de 1.82% a 7.28% en peso y la relación molar de hidróxido de sodio al peróxido de hidrógeno con la triacetina es 4.2. 3,8: 1; y
- e. formar un medio de reacción que comprende una solución de no-equilibrio del ácido peracético.

- 10 En una realización, se proporcionan composiciones líquidas para su uso en la generación de soluciones en estado de no equilibrio de PAA. Estas soluciones precursoras de peróxido de hidrógeno-acetilo comprenden una solución de peróxido de hidrógeno acuoso, un precursor de acetilo líquido que es soluble en peróxido de hidrógeno acuoso, una traza de ácido peracético y agua. Un precursor acetilo preferible es la triacetina, que muestra una solubilidad inesperadamente alta en peróxido de hidrógeno. Estas soluciones precursoras peróxido de hidrógeno-acetilo se pueden utilizar para generar una solución en estado de no-equilibrio del ácido peracético para su uso como un desinfectante o higienizador en un sitio que tiene un punto de uso de ácido peracético.

Las soluciones precursoras de peróxido de hidrógeno-acetilo son ventajosas porque se formulan de tal manera que se puede disolver suficiente precursor de acetilo en una cantidad del peróxido de hidrógeno que perhidrolizaría totalmente todos los grupos acetilo del precursor acetilo.

- 20 Por otra parte, el componente de peróxido de hidrógeno de estas composiciones es notablemente estable. Estas composiciones superan uno o más problemas de la técnica anterior conocida, y están libres de la notificación reglamentaria, las restricciones de permisos, y de envío que rigen los productos de PAA de equilibrio.

- En otra realización, se proporciona un método para preparar una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo. El método comprende la introducción de un precursor de acetilo líquido que es soluble en peróxido de hidrógeno acuoso a una solución de peróxido de hidrógeno acuoso; y permitiendo que el precursor de acetilo y el peróxido de hidrógeno acuoso se mezclen para formar una solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo.

- Una realización adicional es un método de generación de forma continua o intermitente de una solución de no-equilibrio del ácido peracético en un sitio que tiene un punto de uso de ácido peracético para su uso como un desinfectante o higienizador. El agua se proporciona en el sitio que tiene el punto de uso. El agua puede ser una corriente acuosa que fluye o puede estar contenida en un tanque de mezcla u otro recipiente. Una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo se proporciona en el sitio que tiene el punto de uso. En una realización, el precursor acetilo líquido es la triacetina y la solución que se forma es una solución de peróxido de hidrógeno-triacetina. La solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo se puede preparar fuera del sitio y luego transportar al sitio que tiene el punto de uso, o el precursor de acetilo y peróxido de hidrógeno acuoso puede ser transportado al sitio que tiene el punto de uso y luego utilizado para preparar la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo en el sitio. A continuación se introduce al agua la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo. Alternativamente, y en otra realización, el precursor de acetilo y el peróxido de hidrógeno acuoso se pueden introducir en el agua por separado, ya sea de forma secuencial, con uno primero, o simultáneamente. La solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo y el agua se mezclan para formar una mezcla. Una fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino, tal como hidróxido de sodio, se proporciona en el sitio que tiene el punto de uso. La fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino se adiciona a la mezcla. Alternativamente, y en otra realización, la fuente acuosa de hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino se puede adicionar simultáneamente con la solución de 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 no-equilibrio del ácido peracético. 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 no-equilibrio de PAA. Dentro de los 30 segundos a cinco minutos, se maximiza la cantidad de peróxido de hidrógeno y precursor de acetilo que se convierte en ácido peracético. Cuando se utiliza la triacetina como el precursor de acetilo y suponiendo que todos los tres grupos acetilo se hacen reaccionar, 40.9% a 85.7% de la triacetina se convierte en ácido peracético, y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante es 0.078% a 1.88%. El medio de reacción opcionalmente puede ser muestreado en diversos momentos después de la adición de la fuente acuosa de hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino para determinar el tiempo necesario para maximizar la cantidad de precursor de peróxido de hidrógeno y acetilo que se convierte en ácido peracético.

- Las soluciones en estado de no equilibrio de PAA que se forman comprenden PAA, peróxido de hidrógeno sin reaccionar, precursor acetilo sin reaccionar, el producto de la reacción de perhidrólisis del precursor de acetilo, la fuente acuosa de hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino, y agua. Las soluciones de ácido peracético son alcalinas,

que tiene un pH de 11.2 a 13.37. La reacción es notablemente rápida, procede con una alta conversión del precursor de acetilo en PAA. Este método produce soluciones con un alto nivel de PAA, del 1% al 7.1%.

5 La solución de PAA se introduce al agua de recepción en el punto de uso. Se puede introducir de inmediato, o estabilizar mediante la adición de una fuente de ácido y se utiliza a lo largo de un día de trabajo. El agua receptora puede ser agua utilizada en las industrias láctea, de alimentación, y elaboración de bebidas, para la limpieza de tubería en el lugar y limpieza de equipos; para el lavado de fruta y verduras; y en el tratamiento de los productos de carne, aves de corral, y productos del mar. El agua de recepción también puede ser agua de enfriamiento, agua de proceso de gas y aceite, o aguas residuales municipales. Otros usos incluyen la eliminación del limo y la biopelícula en los procesos de fabricación de papel.

10 Este método se dirige a uno o más problemas de la técnica anterior conocida. El método es fácil de realizar, de bajo coste de operación, y sólo requiere equipo básico y común. El método es seguro, ya que no aísla PAA puro, y no hay posibilidad de un evento catastrófico debido a un fallo del equipo, tales como el exceso de presurización o explosiones. Cuando se utiliza triacetina como el precursor de acetilo, es barato, no tóxico, seguro, no corrosivo, no irritante, no inflamable, sancionada como reconocido generalmente como seguro (GRAS) por la FDA, y se convirtió rápidamente y con una alta tasa de conversión en PAA. El método no requiere el uso de enzimas perhidrolasas, ácido acético, o anhídrido acético, todas las cuales sufren de las limitaciones y problemas mencionados anteriormente. El método genera un producto de PAA que no contiene hidróxido de amonio. El método se puede llevar a cabo para generar un producto PAA de una manera continua o intermitente. Además, el método permite al usuario final la opción de utilizar la generada PAA en el sitio inmediatamente o más tarde en el transcurso de un día de trabajo.

20 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática de un ejemplo de un sistema que puede ser usado para generar PAA continua o intermitente para un sitio que tiene un punto de uso del ácido peracético.

Descripción detallada de la invención

1. Definiciones

25 Los términos "PAA" y "ácido peracético" significan ácido peroxiacético o ácido peracético, y/o la base conjugada del ácido peracético (el ion peracetato).

Los términos "por ciento" y "%" significan por ciento en peso, excepto cuando se relaciona con el porcentaje convertido.

El término "recibir agua" significa que el agua está siendo tratada.

El término "punto de uso" significa el lugar donde el ácido peracético entra en el agua de recepción.

30 2. Métodos Experimentales

Se determinaron PAA y peróxido de hidrógeno en solución utilizando el método de tiosulfato de sodio-sulfato cérico. El método implica la adición de un peso conocido de muestra que contiene el PAA y peróxido de hidrógeno (o dilución) a un vaso de precipitados que contiene 50 mL de ácido sulfúrico 0.9 N frío. Usando una pipeta de transferencia, 1-2 gramos se pesan con precisión a una copa de muestra y ósmosis inversa (RO) o agua desionizada se adiciona para proporcionar un volumen viable. A continuación, se adicionan con agitación, cinco gotas de indicador de ferroína y la muestra se titula luego con sulfato cérico 0.1 N hasta que la muestra se convierte de púrpura a azul. Se registra el volumen de sulfato cérico requerido en mL. A continuación, se adicionan una o dos pequeñas bolas de yoduro de potasio a la taza de la muestra, lo queda a la solución un color marrón oscuro. La muestra se titula luego con tiosulfato de sodio 0.1 N para descargar la coloración marrón y formar una coloración paja pálido. Entonces, se introducen 10-15 gotas de solución indicadora de almidón al 0.5% se y la muestra se vuelve azul-negro. A continuación, se adiciona el tiosulfato de sodio gota a gota hasta las transiciones de color 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:

$$\% \text{ peróxido de hidrógeno} = \frac{\text{mL de sulfato cérico } 0.1\text{N} \times 0.17}{\text{peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ PAA} = \frac{\text{mL de tiosulfato de sodio } 0.1\text{N} \times 0.38}{\text{peso de la muestra}}$$

45

5 Para las corridas de cinética que implicaban la medición del PAA y peróxido de hidrógeno en las muestras a intervalos de uno, tres y cinco minutos después de la adición de los reactivos juntos, la reacción de generación se inactivó mediante la adición de una muestra del medio de reacción con el ácido sulfúrico. Esto detuvo la reacción de generación y estabilizó la PAA y peróxido de hidrógeno para reacciones de degradación a pH elevado. Esto permitió que las muestras se tomen en el intervalo de tiempo apropiado (uno, tres y cinco minutos), y se analizan más adelante.

10 En los casos donde se utilizan bajas concentraciones de PAA, se empleó el método DPD modificado (la Patente de los Estados Unidos No. 7,651,724). Esta técnica analítica se basa en un método colorimétrico modificado (N, N-dietil-p-fenilendiamina) de DPD aceptado por la EPA para la medición de cloro total en agua potable y aguas residuales. Se basa en la capacidad de PAA a comportarse como el cloro en que rápida y cuantitativamente oxida ion yoduro (I-) a yodo (I₂) que reacciona con un indicador de color (DPD), que convierte la solución de un tono de color rosa, la intensidad de la cual es proporcional a la concentración del PAA. Se utiliza un colorímetro que está programado para medir la intensidad (absorbancia) de la coloración rosa y mostrar el resultado en términos de ppm como Cl₂. Un cálculo convierte este número en ppm como PAA, basado en la relación en peso de PAA a Cl₂ ($76/71 = 1.07$).

15 El peróxido de hidrógeno no interfiere con la medición de PAA dado que el análisis se completó dentro de los 30 segundos después de introducir el reactivo DPD. Con el fin de medir el peróxido de hidrógeno, debe ser activado mediante la adición de un catalizador de molibdato de sodio y después del tiempo dado (seis minutos) para reaccionar con el ion I⁻ para liberar I₂. Después de la adición del indicador de 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 en ppm de Cl₂. Después de restar la lectura en ppm obtenida anteriormente para la contribución debida al PAA, entonces se utiliza un cálculo para convertir este número en ppm como peróxido de hidrógeno, y se basa en la relación en peso de peróxido de hidrógeno para Cl₂ ($34/71 = 0.479$).

3. Composiciones líquidas para generar soluciones en estado de no equilibrio de PAA en un sitio que tiene un punto de uso

25 En una realización, se proporcionan composiciones líquidas para la generación de soluciones en estado de no equilibrio de PAA en un sitio que tiene un punto de uso del ácido peracético. Estas soluciones se conocen como "soluciones precursoras de peróxido de hidrógeno-acetilo". Estas soluciones comprenden peróxido de hidrógeno acuoso, un precursor de acetilo líquido que es soluble en peróxido de hidrógeno acuoso, una cantidad traza de ácido peracético y agua.

Las soluciones precursoras de peróxido de hidrógeno-acetilo se preparan mediante las siguientes etapas.

30 (a) La introducción de un precursor de acetilo líquido que es soluble en peróxido de hidrógeno acuoso a una solución de peróxido de hidrógeno acuoso.

35 La triacetina es un precursor de acetilo líquido preferible y peróxido de hidrógeno al 50% es una solución preferible de peróxido de hidrógeno acuoso. La triacetina se adiciona preferiblemente al peróxido de hidrógeno al 50% a temperatura ambiente. Alternativamente, el peróxido de hidrógeno al 70% se puede usar, pero no está ampliamente disponible y requiere un manejo y transporte especial. Dado que la solubilidad de triacetina en agua es sólo 7% a 25 °C, la triacetina es inesperadamente muy soluble en peróxido de hidrógeno al 50%. Se solubiliza sin una reacción exotérmica (aumento de la temperatura).

La proporción molar de peróxido de hidrógeno:triacetina es de aproximadamente 2.98:1 a aproximadamente 12.84:1.

40 (b) Permitir que el precursor de acetilo y el peróxido de hidrógeno acuoso se mezclen para formar una solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo.

45 La solución se mezcla hasta que se haya formado una solución homogénea. La solución se deja mezclar por difusión o mediante el uso de un dispositivo de mezcla que es apropiado para mezclar líquidos entre sí. Por ejemplo, se puede introducir peróxido de hidrógeno al 50% a un tanque por lotes equipado con un agitador de cuchilla superior. La triacetina puede ser introducida entonces en el peróxido de hidrógeno al 50% cuando el agitador está en movimiento de manera que los componentes se mezclan a fondo.

50 La solución que se forma es una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo, que también incluye cantidades variables de agua, dependiendo de la formulación utilizada. Cuando se utiliza triacetina como el precursor de acetilo líquido, la solución que se forma es una solución de peróxido de hidrógeno-triacetina. Una dicha solución de peróxido hidrógeno-triacetina comprende 23% a 40% de peróxido de hidrógeno (a partir de peróxido de hidrógeno acuoso al 50%), 20% a 52% de triacetina, agua, y una cantidad traza de PAA que se forma durante el primer día de preparación de la solución de precursor peróxido de hidrógeno -acetilo. El pH es 1.46 a 2.2 y no se hace ningún intento deliberado para ajustar adicionalmente el pH.

Una solución preferible de peróxido de hidrógeno-triacetina comprende peróxido de hidrógeno al 27.15% (a partir del 50% de peróxido de hidrógeno acuoso), triacetina al 45.67%, agua, y una cantidad traza de PAA que se forma durante

el primer día de preparación de la solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo. La proporción molar de peróxido de hidrógeno:triacetina es 3.8:1.

5 Las soluciones de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo preparadas por este método pueden ser utilizadas para generar soluciones en estado de no equilibrio de PAA en un sitio que tiene un punto de uso de ácido peracético, en los métodos descritos en la sección 4 a continuación. Las soluciones precursoras de peróxido de hidrógeno-acetilo pueden ser transportadas en cualquier recipiente apropiado para el transporte de líquidos, tales como contenedores de plástico de asas de 1041 a 1249 L (275-330 galones), tambores de 57 a 208 L (15-55 galones), cubos de 19 L (cinco galones), jarros de 3.79 L (un galón), u otros recipientes.

Ejemplo 1

10 Se adicionó triacetina (83.05 g) a una solución de peróxido de hidrógeno al 50% (75 g) para formar 158.05 g de una mezcla. No hubo desprendimiento de gas indicando que el peróxido de hidrógeno se había descompuesto a oxígeno, ni hubo ninguna reacción exotérmica indicativa de que se hubiera producido una reacción química. La solución no se volvió oleosa ni turbia sino que permaneció clara. La solución se calculó para comprender peróxido de hidrógeno al 23.73% y triacetina al 52.55%, siendo el resto agua, y tenía un pH medido de 2.2. La proporción molar de peróxido de hidrógeno a triacetina se calculó que era 2.98:1. La titulación de la solución inmediatamente después de la preparación de peróxido de hidrógeno dio 24.1%, que está dentro del error experimental de la cantidad calculada de peróxido de hidrógeno.

20 Este experimento mostró que la triacetina es notablemente soluble en peróxido de hidrógeno al 50%. Se encontró que la solubilidad de la triacetina era al menos 52.55%. Esto es sorprendente, dado que la solubilidad de la triacetina en agua es sólo 7% a 25 °C.

Con el fin de probar la estabilidad de la mezcla, la cantidad de peróxido de hidrógeno restante y la cantidad de PAA generada fueron seguidas durante varios meses. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente lejos de fuentes de luz. La Tabla I resume los datos.

Tabla I

Día #	% Peróxido de hidrógeno restante	% PAA Generado
1	23.79	0.00
29	23.32	1.28
57	22.56	2.36
92	21.06	4.22
120	19.54	6.05
134	18.57	6.87

25 La Tabla I muestra que, aunque hubo una disminución constante de peróxido de hidrógeno, fue acompañada por un aumento en PAA. Al final del estudio de 134 días, la composición había perdido 5.22% de peróxido de hidrógeno. Si todo el peróxido de hidrógeno agotado se hubiera ido hacia la generación de PAA, se habría generado PAA al 11.67%. Debido a que se generó PAA al 6.87%, las pérdidas no contabilizadas de peróxido de hidrógeno ascendieron a 2.15%. Esta pérdida de peróxido de hidrógeno fue sorprendentemente pequeña dado que el peróxido de hidrógeno se usa a menudo para destruir compuestos orgánicos por oxidación y la composición originalmente contenía 52.55% de triacetina, un compuesto orgánico.

Ejemplo 2

35 Una formulación que contiene peróxido de hidrógeno y triacetina en una proporción molar de 12.84:1 se preparó mediante la adición de triacetina (100.0 g) al peróxido de hidrógeno al 50% (400.0 g) de modo que la mezcla era de 40% de peróxido de hidrógeno y 20% de triacetina, siendo el resto agua. El pH de la solución fue 1.46 y el pH de una dilución 1:100 fue 3.69. Para acelerar las características de almacenamiento, la muestra se colocó en una incubadora ajustada entre 30-31 °C (86-87 ° F). La Tabla II muestra el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante y el porcentaje de PAA generado durante un período de más de seis meses.

40

Tabla II

Días de estudio	% de Peróxido de hidrógeno restante	% de PAA generado
1	40.21	0.004
33	38.02	3.499
54	35.5	5.992
96	29.27	8.36
127	25.05	6.66
173	18.49	4.43
201	15.67	3.51

La Tabla II indica que después de 96 días, la generación de PAA se maximizó en 8.36% y correspondió a una pérdida de peróxido de hidrógeno de 10.94%. Si todo el peróxido de hidrógeno agotado se hubiera ido a la generación de PAA, se habría generado 24.45% de PAA. Debido a que sólo se generó 8.36% de PAA, las pérdidas no contabilizadas de peróxido de hidrógeno ascienden a 7.2%.

Ejemplo 3

Una formulación que contiene peróxido de hidrógeno y triacetina en una proporción molar de 5.8:1 se preparó mediante la adición de triacetina (37.5008 g) a peróxido de hidrógeno al 50% (65.2504 g) de modo que la mezcla fue de peróxido de hidrógeno al 31.75% y triacetina al 36.5%, siendo el resto agua. El pH de la solución fue 1.57 y el pH de una dilución 1:100 fue 5.17. Para acelerar la degradación, la muestra se colocó en una incubadora fijada a 30-31 °C (86-87 °F). La Tabla III muestra el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante y el porcentaje de PAA generado durante un período de seis días.

Tabla III

Días de estudio	% de Peróxido de hidrógeno restante	% de PAA generado
1	31.72	0.33
6	31.63	0.716

En este estudio, después de seis días, la mezcla había perdido solamente el peróxido de hidrógeno al 0.09%, sin embargo, habían generado un 0.386% de PAA adicional. Si toda la pérdida de peróxido de hidrógeno se hubiera debido a la formación de PAA, solamente habría sido generado un adicional de 0.201%. Está claro que los métodos analíticos empleados para soluciones con alto contenido de peróxido de hidrógeno, pero bajo en PAA están sujetos a errores de límite de detección.

Ejemplo 4

Una formulación que contiene peróxido de hidrógeno y triacetina en una proporción molar de 3.2:1 se preparó mediante la adición de triacetina (35.0 g) a peróxido de hidrógeno al 50% (35.0 g) de modo que la mezcla fue peróxido de hidrógeno al 25% y triacetina al 50 %, siendo el resto agua. El pH de la solución fue 1.66 y el pH de una dilución 1:100 fue 4.09. Para acelerar la degradación, la muestra se colocó en una incubadora fijada para 30-31 °C (86-87 °F). La Tabla IV muestra el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante y el porcentaje de PAA generado durante un período de 22 días.

Tabla IV

Días de estudio	% de Peróxido de hidrógeno restante	% de PAA generado
1	25	0.62
8	24.51	1
15	24.17	1.17
22	23.68	1.14

5 La Tabla IV indica que después de 15 días, la generación de PAA maximiza en 1.17% y correspondió a una pérdida de peróxido de hidrógeno al 0.83%. Todo el peróxido de hidrógeno agotado se habría ido a la generación de PAA, se habría generado PAA al 1.86%. Debido a que sólo se generó PAA al 1.17%, las pérdidas no contabilizadas de peróxido de hidrógeno ascendieron a 0.31%.

Ejemplo 5

10 Una formulación que contiene peróxido de hidrógeno y triacetina en una proporción molar de 4.8:1 se preparó mediante la adición de triacetina (37.50 g) a peróxido de hidrógeno al 50% (56.25 g) de modo que la mezcla fue de peróxido de hidrógeno al 30% y triacetina al 40%, siendo el resto agua. El pH de la solución fue 1.67 y el pH de una dilución 1:100 fue 4.62. Para acelerar la degradación, la muestra se colocó en una incubadora fijada para (30° -31 °C) 86 a 87 °F. La Tabla V muestra el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante y el porcentaje de PAA generado durante un período de 43 días.

Tabla V

Días de estudio	% de Peróxido de hidrógeno restante	% de PAA generado
1	30.08	0.38
8	29.85	0.784
15	29.63	1.22
22	29.37	1.71
29	28.76	2.26
36	28.67	2.78
43	28.31	3.41

15

La Tabla V muestra que aunque hubo una disminución constante en el peróxido de hidrógeno, que estuvo acompañada por el aumento asociativo de PAA. Al final del estudio en el día 43, la composición había perdido peróxido de hidrógeno al 1.77%. Todo el peróxido de hidrógeno agotado se habría ido a la generación de PAA, se habría generado PAA al 3.96%. Debido a que sólo se generó 3.41% de PAA, las pérdidas no contabilizadas de peróxido de hidrógeno ascendieron a 0.24%.

20

Ejemplo 6

25 Una formulación que contiene peróxido de hidrógeno y triacetina en una proporción molar de 6.42:1 se preparó mediante la adición de triacetina (25.0007 g) al peróxido de hidrógeno al 50% (50.0007 g) de modo que la mezcla fue de 33,33% de peróxido de hidrógeno y 33,33% de triacetina, siendo el resto agua. El pH de la solución fue 1.56 y el pH de una dilución 1: 100 fue 5.15. Para acelerar la degradación, la muestra se colocó en una incubadora fijada para 30-31 °C (86-87 °F).

25

La Tabla VI muestra el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante y el porcentaje de PAA generado durante un período de 36 días.

Tabla VI

Días de estudio	% de Peróxido de hidrógeno restante	% de PAA generado
1	33.13	0.81
8	32.88	1.35
15	32.61	1.88
22	31.69	2.58
29	31.75	3.03
36	31.29	3.28

La Tabla VI muestra que aunque hubo una disminución constante de peróxido de hidrógeno, que fue acompañado por un aumento asociativo de PAA. Al final del estudio de 36 días, la composición había perdido peróxido de hidrógeno al 1.84%. Todo el peróxido de hidrógeno agotado se habría ido a la generación de PAA, se habría generado PAA al 4.11%. Debido a que sólo se generó PAA al 3.28%, las pérdidas no contabilizadas de peróxido de hidrógeno ascendieron a 0.37%.

Ejemplo 7

Un lote de 113.6 L (30 galones) de peróxido de hidrógeno al 50% y triacetina se preparó mezclando 62 kg (137 libras) de triacetina con 74 kg (163 libras) de peróxido de hidrógeno al 50% de manera que la mezcla fuera peróxido de hidrógeno 27.15% y 45.67% de triacetina, siendo el resto agua. Por lo tanto, la proporción molar de peróxido de hidrógeno: triacetina fue 3.8: 1. La mezcla se almacena en un tambor opaco en un entorno de temperatura no controlada. En el almacenamiento, la mezcla se formó lentamente PAA en el recipiente. Puesto que esta reacción de peróxido de hidrógeno con PAA no representa una pérdida destructiva de peroxígeno total, para determinar la verdadera estabilidad del peróxido de hidrógeno, tanto el peróxido de hidrógeno como el ácido peracético generado deben ser cuantificados y reportados así como el peroxígeno total recuperado.

Después de 295 días de almacenamiento, la mezcla se analizó para peroxígeno total recuperado (expresado como peróxido de hidrógeno) para determinar el porcentaje de pérdida de peroxígeno. Utilizando el método de titulación yodométrica-sulfato cérico, se midieron el PAA generado y el peróxido de hidrógeno restantes. El total de peroxígeno se recuperó después de 295 días y las concentraciones iniciales teóricas se muestran en la Tabla VII. Todo el peroxígeno se expresa como % de peróxido de hidrógeno.

Tabla VII

	% teórico inicial	% (después de 295 días)
Peróxido de hidrógeno recuperado	27.17	15.20
PAA formado	0	15.57
Peróxido de hidrógeno reaccionar para formar PAA	0	6.97
Peróxido de hidrógeno recuperado total	27.17	22.17
Pérdida no productiva de peróxido de hidrógeno total		5.00

Después de 295 días, 22.17% del total de peroxígeno se recuperó, ya sea como el peróxido de hidrógeno o peróxido de hidrógeno valorable reaccionado para formar PAA. Para determinar la estabilidad del peroxígeno en la mezcla, el peróxido de hidrógeno total recuperado después de 295 días (22.17%) se restó del peróxido de hidrógeno total recuperado del valor teórico inicial (27.17%). El resultado, 5%, es la pérdida de peroxígeno (expresado como peróxido de hidrógeno) después de 295 días de almacenamiento en un entorno de temperatura no controlada.

4. Métodos de generación de PAA de no-equilibrio en el lugar en el Punto de Uso

Los métodos de generación de forma continua o intermitente de soluciones en estado de no equilibrio de PAA en un sitio que tiene un punto de uso de PAA para su uso como un desinfectante o higienizador, se proporcionan utilizando una fuente de agua que es una corriente acuosa o por un proceso por lotes utilizando agua en un recipiente.

5 En una realización, un método de generación de forma continua o intermitente de soluciones en estado de no equilibrio de PAA en un sitio que tiene un punto de uso, utilizando una fuente de agua que es una corriente acuosa, comprende las siguientes etapas.

(a) Suministro de agua.

La corriente de agua se proporciona en un sitio que tiene un punto de uso de ácido peracético.

10 El agua puede estar fluyendo en, por ejemplo, una tubería, un ducto, un canal, u otros tipos de corrientes acuosas. La presión del agua debe ser regulada y la velocidad de flujo se debe controlar o medir. Cualquier medidor de flujo apropiado se puede utilizar, tal 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.

15 El agua debe ser ablandada, desionizada, o de baja dureza suficiente que no va a precipitar sales de calcio cuando el hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino se introduce en la etapa (d).

(b) La introducción de una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo al agua.

20 Se proporciona una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo en el sitio que tiene el punto de uso del PAA. La solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo se pueden preparar por las etapas establecidas en el apartado 3 anterior. La solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo se puede preparar fuera del sitio y luego transportar al sitio que tiene el punto de uso, o el precursor de acetilo y peróxido de hidrógeno acuoso puede ser transportado al sitio que tiene el punto de uso y se usa para preparar la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo en el sitio.

Un precursor acetilo líquido preferible es la triacetina. Cuando se utiliza la triacetina, se introduce una solución de peróxido de hidrógeno-triacetina.

25 La solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo se introduce en el agua de corriente en una cantidad tal que la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo es 5.6% a 22.5% del total.

30 Solución de precursor peróxido hidrógeno-acetilo es bombeado desde su recipiente en la corriente de agua acuosa, por ejemplo, a través de una pluma de inyección montada en la tubería. Se puede utilizar cualquier bomba apropiada capaz de superar la presión del agua que fluye en la tubería. Los ejemplos incluyen una bomba accionada por solenoide o de diafragma accionado por aire o una bomba peristáltica. La velocidad a la que la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo se bombea en el agua que fluye es dirigida por un controlador que está interconectado a un medidor de flujo que está midiendo el flujo del agua. De esta manera, la velocidad a la que se bombea la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo puede ser emparejada con el flujo del agua en la corriente acuosa. Si el flujo del agua disminuye, la velocidad a la que se bombea la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo debe reducir la velocidad de acuerdo con lo anterior. Si el flujo del agua se detiene, se debe detener la bomba del precursor de hidrógeno peróxido-acetilo.

35 Como alternativa a la etapa (b), el precursor acetilo líquido y la solución de peróxido de hidrógeno acuoso se pueden introducir en el agua por separado, ya sea simultánea o secuencialmente. Si se introducen secuencialmente, cualquiera de ellos se puede adicionar primero. Si el precursor acetilo líquido y el peróxido de hidrógeno acuoso se introducen por separado, 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.

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

45 Se puede utilizar cualquier dispositivo de mezcla apropiado para la mezcla de líquidos. Un ejemplo es un mezclador estático situado justo después del punto 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 que no se mueve 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 una mezcla radial. Otro tipo de mezclador estático utiliza una serie de obstáculos, tales como embalaje de columna o perlas de vidrio, siempre y cuando haya una baja caída de presión diferencial a través del mezclador. Las obstrucciones proporcionan la 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 que se realice la siguiente etapa. La velocidad del agua determinará el tiempo que se necesita para completar la mezcla y la eficiencia de la mezcla. Por ejemplo, con tubería de ¾", un mezclador estático de diámetro

de ¾" y de 6" de largo, y una velocidad de aproximadamente 1 gal/min., la mezcla se debe llevar a cabo en menos de aproximadamente un segundo.

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

5 Se proporciona una fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino en el sitio que tiene el punto de uso. Una fuente preferible acuosa de un hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio, y 50% de hidróxido de sodio es más preferible. Otros hidróxidos de metales alcalinos apropiados incluyen 45% de hidróxido de potasio.

Suficiente NaOH al 50% se adiciona a la mezcla que fluye, de tal manera que la cantidad de hidróxido de sodio es de 1.82% a 7.28% de la cantidad total. Cuando el precursor de acetilo es triacetina, una proporción molar preferida de NaOH:peróxido de hidrógeno: triacetina es 4.2:3.8:1.

10 La solución de NaOH al 50% se adiciona a la mezcla mediante el bombeo desde su recipiente con un dispositivo de bombeo apropiado y en la mezcla a través de una pluma de inyección montada en la tubería. Se puede utilizar cualquier bomba apropiada capaz de superar la presión hidráulica de la tubería. Los ejemplos incluyen una bomba accionado por solenoide o de diafragma accionado por aire o una bomba peristáltica.

15 La velocidad a la que la solución de NaOH al 50% se bombea en la tubería se rige por el mismo controlador que está interconectado tanto al medidor de flujo que está midiendo el flujo de la mezcla como a la bomba de control de la velocidad de introducción de la solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo. De esta manera, la velocidad a la que se introduce la solución de NaOH al 50% puede ser igualada tanto para el flujo de la mezcla como la velocidad de introducción de la solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo. Si el flujo de la mezcla disminuye por cualquier razón, la velocidad a la que se bombea la solución de NaOH al 50% debe reducir la velocidad de acuerdo con lo anterior. Si el flujo de la mezcla se detiene, también se debe detener la bomba de NaOH al 50%.

La etapa (d) se puede llevar a cabo después de la etapa (c), o se puede llevar a cabo simultáneamente con la etapa (b).

(e) La formación de un medio de reacción que comprende una solución de no-equilibrio del ácido peracético.

25 El medio de reacción que se forma en esta etapa forma casi instantáneamente una solución de no-equilibrio de PAA. El peróxido de hidrógeno reacciona con el precursor de acetilo para formar ácido peracético. Dependiendo de la temperatura del agua, la eficiencia de la mezcla, y la proporción molar de precursor NaOH: peróxido de hidrógeno: acetilo empleado, la cantidad de precursor de peróxido de hidrógeno y acetilo que se convierte en PAA se maximiza dentro de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente cinco minutos.

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

35 Este método también puede incluir una etapa opcional después de la etapa (e) de toma de muestras del medio de reacción en diversos momentos después de la adición de la fuente acuosa de hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino para determinar el tiempo requerido en las condiciones existentes para maximizar la cantidad de precursor de peróxido de hidrógeno y de acetilo que se convierten en PAA. Esto se puede lograr dirigiendo el flujo del medio de reacción a través de una serie de cámaras de residencia equipadas con puertos de muestreo. Las cámaras de residencia están diseñadas para tener un volumen suficiente de tal manera que haya transcurrido una cierta cantidad de tiempo desde la introducción de la NaOH al 50%. Por lo tanto, en cualquier velocidad de flujo dada en la tubería, la primera cámara de residencia es de un volumen tal que hayan transcurrido 30 segundos desde la introducción de NaOH al 50%, un minuto ha transcurrido en el momento que el flujo alcanza el puerto de muestreo inmediatamente después de la segunda cámara de residencia, y el tiempo adicional que transcurre por el tiempo que el flujo alcanza los puertos de muestreo restantes. Hasta cuatro cámaras de residencia y puertos de muestreo pueden ser colocados en serie como esta para proporcionar al usuario unos 30 segundos a cinco minutos de tiempo de residencia después de la introducción del NaOH al 50%. Una vez se ha establecido el flujo del medio de reacción, las muestras se extraen de los cuatro puertos de muestreo asociados con las cámaras de residencia y analizadas con respecto al ácido peracético. La muestra que registra la mayor cantidad de ácido peracético se considerará que se dispone desde el puerto de muestreo asociado con la cámara de residencia correspondiente al momento de la 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 conversión máxima del precursor acetilo y en el punto de uso.

50 En otra realización, un método para generar continua o intermitentemente una solución de no-equilibrio de PAA en un sitio que tiene un punto de uso en un procedimiento discontinuo comprende las siguientes etapas:

(a) El suministro de agua.

Un recipiente de agua, tal como un tanque de mezcla u otro recipiente, se proporcionan en un sitio que tiene un punto de uso de ácido peracético. El agua debe ser ablandada, desionizada, o de baja dureza suficiente que no va a precipitar sales de calcio cuando el hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo se introduce en la etapa (d).

(b) La introducción de una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo al agua.

- 5 Se proporciona una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo en el sitio que tiene el punto de uso del PAA. La solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo se pueden preparar por las etapas establecidas en el apartado 3 anterior. La solución de precursor peróxido de hidrógeno-acetilo se puede preparar fuera del sitio y luego transportado al sitio que tiene el punto de uso de, o el precursor de acetilo y peróxido de hidrógeno acuoso puede ser transportado al sitio que tiene el punto de uso y se usa para preparar la solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo en el sitio.

Un precursor acetilo líquido preferible es la triacetina. Cuando se utiliza la triacetina, se introduce una solución de peróxido de hidrógeno-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-acetil es 5.6% a 22.5% del total.

- 15 La solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo es bombeada desde su recipiente en el recipiente de agua a través de una pluma de inyección montada en el lateral del recipiente de agua. Cualquiera bomba apropiada puede ser utilizada. Los ejemplos incluyen una bomba accionada por solenoide o diafragma accionado por aire o una bomba peristáltica.

- 20 Como alternativa a la etapa (b), el precursor acetilo líquido y la solución de peróxido de hidrógeno acuoso se pueden introducir en el agua por separado, ya sea simultánea o secuencialmente. Si se introducen secuencialmente, cualquiera de ellos se puede adicionar primero. Si el precursor acetilo líquido y el peróxido de hidrógeno acuoso se introducen por separado, en lugar de como una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo, entonces en la etapa (c) el precursor 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.

- 25 Se puede utilizar cualquier dispositivo de mezcla apropiado para la mezcla de líquidos. Un ejemplo es un agitador superior, tal como una hoja agitadora. El recipiente de agua está equipado con un deflector para ayudar al proceso de mezcla. La mezcla debe producir una solución homogénea sin gradientes de concentración antes de que se realice la siguiente etapa.

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

- 30 Se proporciona una fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino en el sitio que tiene el punto de uso. Una fuente preferible acuosa de un hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio, e hidróxido de sodio al 50% es más preferible. Otros hidróxidos de metales alcalinos apropiados incluyen hidróxido de potasio al 45%.

- 35 Se adiciona suficiente NaOH al 50% a la mezcla de tal manera que la cantidad de hidróxido de sodio sea de 1.82% a 7.28% de la cantidad total. Cuando el precursor de acetilo es la triacetina, una proporción molar preferida 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 recipiente con un dispositivo de bombeo apropiado y en la mezcla a través de una pluma de inyección montada en el lado 29 del recipiente de agua. Cualquiera bomba apropiada puede ser utilizada. Los ejemplos incluyen una bomba accionada por solenoide o de diafragma accionado por aire o una bomba peristáltica.

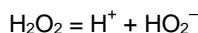
- 40 La etapa (d) se puede llevar a cabo después de la etapa (c), o se puede llevar a cabo simultáneamente con la etapa (b).

(e) La formación de un medio de reacción que comprende una solución de no-equilibrio del ácido peracético.

- 45 El medio de reacción que se forma en esta etapa forma casi instantáneamente una solución de no-equilibrio de PAA. El peróxido de hidrógeno reacciona con el precursor de acetilo para formar ácido peracético. Dependiendo de la temperatura del agua, la eficiencia de la mezcla, y la proporción molar del precursor NaOH:peróxido de hidrógeno:acetilo empleado, la cantidad de precursor de peróxido de hidrógeno y acetilo que se convierte en PAA se maximiza dentro de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente cinco minutos.

- 50 Las soluciones en estado de no equilibrio de PAA preparadas por 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 alcalinotérreo o metal alcalino, y agua. Cuando los precursores de acetilo es la triacetina, el producto de la reacción de perhidrólisis es 1, 2, 3-propanotriol (glicerina).

Si bien no se desea estar limitado por la teoría, se cree que bajo condiciones de pH elevado creadas por la adición de una fuente de hidróxido de metal alcalinotérreo o de hidróxido metal alcalino, el peróxido de hidrógeno se disocia de acuerdo con la siguiente ecuación:



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

10 En estos métodos, la reacción de perhidrólisis es rápida y la cantidad máxima de PAA se genera dentro de aproximadamente 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. Cuando se utiliza la triacetina, suponiendo que todos los tres grupos acetilo se hacen reaccionar, alrededor de 40.9% a aproximadamente 85.7% de la triacetina se convierte en PAA. El porcentaje de peróxido de hidrógeno restante es de aproximadamente 0.078% a aproximadamente 1.88%.

15 Las soluciones en estado de no equilibrio 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, que tienen un pH de 11.2 a 13.37.

20 Las soluciones en estado de no equilibrio de PAA se pueden introducir inmediatamente en el agua de recepción en el punto de uso. Alternativamente, las soluciones pueden ser estabilizadas 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 causado por la adición de un hidróxido de metal alcalinotérreo o metal alcalino, y para proporcionar condiciones de pH neutro a ligeramente ácido para estabilizar la PAA a la degradación pH elevado. Las soluciones de PAA estabilizadas con ácido pueden entonces ser almacenadas y utilizadas en el punto de uso según sea necesario a lo largo de un día de trabajo.

25 Las soluciones en estado de no equilibrio de PAA producidas por estos métodos se pueden utilizar ventajosamente siempre que se utilizan soluciones de equilibrio tradicionales de PAA. Por lo tanto, las soluciones de PAA se pueden usar como higienizador y desinfectante en las industrias de lácteos, alimentos y de elaboración de bebidas para tuberías de limpieza en el lugar y equipos de limpieza; para el lavado de frutas y verduras; y en el tratamiento de los productos de carne, aves de corral, y productos del mar. Estas soluciones de PAA también se pueden usar en el tratamiento de agua de refrigeración, agua de proceso de aceite y gas, y las aguas residuales municipales. Otros usos incluyen la eliminación del limo y la biopelícula en los procesos de fabricación de papel.

30 Para ambos de los métodos anteriores, las etapas (a) a (e) se pueden realizar sobre una base continua o intermitente. En una base continua, las etapas se llevan a cabo bajo condiciones de estado estacionario, y la solución PAA se produce a la misma velocidad como una función del tiempo. Sin embargo, rendimiento intermitente de las etapas (a) a (e) es posible si la demanda de la solución PAA cae por cualquier razón (por ejemplo, se ha logrado el cambio de turno de trabajo o el nivel objetivo del PAA en el agua de recepción), en el caso, que las etapas (a) a (e) se puedan suspender y reanudar cuando la demanda aumenta.

Ejemplo 8

35 Las pruebas se realizaron utilizando aproximadamente un litro de ósmosis inversa (RO) o agua ablandada que fue tamponada a un pH alcalino. Los medios reguladores incluyen soluciones Na_2CO_3 0.1 y 0.2 M, además soluciones de NaOH 0.1 y 0.2 M. Se adicionó suficiente medio regulador al agua con el fin de conseguir el pH deseado. La cantidad de peróxido de hidrógeno (introducido como peróxido de hidrógeno al 50%) y triacetina utilizado en los ensayos se resumen en la Tabla VIII. Los reactantes se introdujeron a la solución en una de tres maneras: al mismo tiempo (denominado en la Tabla VIII como "doble"), secuencialmente (triacetina seguido en breve por el peróxido de hidrógeno), o mediante la mezcla del peróxido de hidrógeno y triacetina juntos y la adición de ellos en una sola carga (contemplado en la Tabla VIII como "mezclado").

45 Todas las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente como el vaso de precipitados de un litro se agitó con una barra agitadora magnética. Utilizando el método de titulación yodométrica-sulfato cérico, el porcentaje de PAA generado y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante se midieron cinco minutos después de la introducción de los reactivos a la memoria intermedia. Se calculó el porcentaje del acetilo triacetina donante convertido al PAA, asumiendo que todos los tres grupos acetilo estaban disponibles para la perhidrólisis.

50

Tabla VIII

Tit #	Moles peróxido de hidrógeno/mol de triacina	Tipo de adición (doble, secuencial o mezcla)	pH de solución reguladora	Peróxido de hidrógeno utilizado (Peso, g)	Triacina utilizada (Peso, g)	% PAA Generado	% Peróxido de hidrógeno restante g	% de triacina convertida a PAA
	4.99	Doble	10.50	8.60	5.53	0.170	0.329	29.6%
	5.47	Doble	10.50	8.60	5.04	0.178	0.333	33.9%
	5.45	Doble	10.80	8.61	5.07	0.192	0.329	36.4%
	5.68	Doble	11.00	8.87	5.01	0.201	0.322	38.6%
	5.72	Doble	11.00	9.13	5.12	0.068	0.416	12.8%
	5.49	Doble	12.42	8.60	5.02	0.169	0.306	32.4%
	5.59	Doble	12.91	8.60	4.93	0.320	0.265	62.4%
	5.53	Doble	12.80	8.69	5.04	0.335	0.273	63.9%
	25.0	Doble	12.65	9.03	1.16	0.104	0.413	85.9%
0	5.26	Doble	12.60	8.70	5.30	0.298	0.247	54.1%
1	5.52	secuencial	12.83	8.68	5.04	0.276	0.248	52.4%
2	5.47	secuencial	12.81	17.11	10.03	0.120	0.371	11.4%
3	28.8	Mezcla	11.12	8.74	0.973	0.039	0.398	38.9%
4	28.8	Mezcla	11.99	8.75	0.974	0.038	0.374	37.9%
5	28.8	Mezcla	13.02	8.69	0.967	0.055	0.367	55.2%
6	28.8	Mezcla	7.91	8.70	0.968	0.024	0.435	23.7%
7	28.8	Mezcla	11.22	8.76	0.975	0.029	0.309	28.4%
8	28.8	Mezcla	12.07	8.68	0.966	0.028	0.311	27.7%
9	28.8	Mezcla	13.22	8.72	0.971	0.026	0.321	25.6%
lup	25.2	Mezcla	12.97	8.77	1.12	0.031	0.249	26.5%
0	25.2	Mezcla	12.98	9.08	1.16	0.066	0.393	54.5%
lup	25.2	Mezcla	13.00	9.10	1.16	0.074	0.409	61.0%
1	25.2	Mezcla	13.02	9.10	1.16	0.02	0.261	16.5%
lup	25.2	Mezcla	12.99	9.12	1.16	0.017	0.376	14.0%
2	16.0	Mezcla	12.99	5.80	1.16	0.070	0.246	57.7%
3	16.0	Mezcla	13.05	5.79	1.16	0.013	0.189	10.7%
4	16.0	Mezcla	12.55	5.78	1.16	0.031	0.234	25.6%
5	16.0	Mezcla	12.49	5.80	1.16	0.013	0.144	10.7%
6	16.0	Mezcla	12.01	5.85	1.17	0.016	0.259	13.1%
7	16.0	Mezcla	12.05	5.82	1.16	0.011	0.080	9.0%
8	16.0	Mezcla	10.50	0.601	0.120	0.00077	0.028	6.1%
9	16.0	Mezcla	10.97	0.595	0.119	0.00023	0.021	1.8%
0	16.0	Mezcla	10.50	0.614	0.123	0.00012	0.019	0.9%
2	16.0	Mezcla	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 peróxido de hidrógeno a las soluciones reguladas. Se puede observar que el pH de la solución regulada tuvo un efecto significativo en el porcentaje de la triacetina que fue convertido en PAA. Sólo cuando el pH estaba por encima de 12 fue un porcentaje significativo de la triacetina convertida en PAA.

5

Ejemplo 9

Una mezcla de peróxido de hidrógeno y triacetina se preparó mezclando 50% de peróxido de hidrógeno (63.4%) y triacetina (36.6%). Por lo tanto, la proporción molar de peróxido de hidrógeno: triacetina fue 5,57: 1. La mezcla (13.68 g) se adicionó a agua blanda de tal manera que la solución final contenía 5 g/L de triacetina y tenía un pH de 4.1. Luego, en experimentos sucesivos, suficiente NaOH al 50% se adicionó al vaso de precipitados de modo que la proporción molar de NaOH:TA se varió de 3:1 (obtenido mediante la introducción de 5.49 g de NaOH al 50%) a 8:1 (obtenido mediante la introducción de 14.68 g de NaOH al 50%). Utilizando el método de titulación yodométrica-sulfato cérico, el porcentaje de PAA generado y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante se mide durante los próximos 20

10

minutos. El método se realizó por duplicado para cada punto de muestra. Los promedios de los resultados para la proporción molar 6:1 de NaOH:TA se muestran en la Tabla IX.

Tabla IX

Tiempo (min)	% PAA generado	% Peróxido de Hidrógeno restante	% Triacetina convertida a PAA (3 acetilos)
0	0.015	0.437	2.9
1	0.275	0.298	53.1
3	0.312	0.274	60.2
5	0.326	0.258	62.9
11	0.302	0.233	58.3
21	0.246	0.199	47.5

- 5 Se puede observar que incluso antes de la introducción de NaOH al 50%, algunos PAA estaba presente en solución como resultado de ser generada en la mezcla diluida de los dos componentes. Tras la adición del NaOH, el PAA se genera inmediatamente, con la cantidad máxima de 0.326% que ocurre en cinco minutos, lo que corresponde a un rendimiento del 62.9% suponiendo que todos los tres grupos aceto de triacetina estaban disponibles para la perhidrólisis.
- 10 Este ejercicio se repitió para relaciones molares de NaOH: triacetina que van desde 3:1 a 8:1. La Tabla X resume el siguiente conjunto de 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 momento de porcentaje máximo de PAA, y el porcentaje calculado de triacetina convertida a PAA suponiendo que todos los tres grupos aceto estaban disponibles para perhidrólisis.

15 Tabla X

Proporción molar NaOH:TA	Tiempo a PAA Max. (min)	% Max de PAA generado	% de peróxido de hidrógeno restante	% de triacetina convertida a PAA (3 acetilos)	pH
3:1	3	0.229	0.291	43.8	11.2
4:1	6	0.285	0.251	54.8	11.3
6:1	5	0.326	0.258	62.9	11.6
8:1	3	0.335	0.271	64.7	12.2

- 20 Se puede ver que la cantidad de PAA generado, y por lo tanto la conversión de triacetina en PAA, aumentó con el aumento de la proporción molar de NaOH: TA. Para las cuatro relaciones molares empleadas, se generó la cantidad máxima de PAA entre tres y seis minutos. La proporción molar óptima de NaOH: TA fue 6: 1, ya que dio lugar a una utilización eficiente de triacetina convertido en PAA, y porque el pH del medio de reacción resultante tendría menos impacto en el pH de las aguas receptoras que el pH más alto del medio de reacción resultante de la proporción molar 8:1.

Ejemplo 10

- 25 Se llevó a cabo luego una serie de experimentos en los que la proporción molar de NaOH:TA se fijó en 8:1 y la proporción molar de peróxido de hidrógeno: triacetina se varió de 2:1 a 8:1. Triacetina (5 g) se adicionó a aproximadamente 965 mL de agua ablandada junto con peróxido de hidrógeno al 50.7% en las pruebas sucesivas (3.06 g para la proporción molar 2:1; 6.19 g para la proporción molar 4:1; 9.23 g para la proporción molar 6:1; y 12.32 g para el proporción molar 8:1) para dar una solución con un pH de aproximadamente 4.8 - 5.5. El volumen de la mezcla se ajustó a 990 mL con agua ablandada. Con mezcla, se introdujo NaOH al 50% (14.67 g). Utilizando el método de titulación yodométrica-sulfato cérico, el porcentaje de PAA generado y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante se midió durante los próximos 20 minutos. El método se realizó por duplicado para cada punto de muestra. Los

promedios de los resultados para la carrera cinética que emplean la proporción molar de 8:6:1 NaOH: peróxido de hidrógeno: TA se muestran en la Tabla XI.

Tabla XI

Tiempo (min)	% de PAA generado	% de peróxido de hidrógeno restante	% de triacetina convertida a 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

- 5 Tras la adición del NaOH, se generó de inmediato PAA, con la cantidad máxima de 0.331% que se produce después de sólo un minuto, lo que corresponde a una conversión calculada de triacetina en PAA del 63.8%, suponiendo que todos los tres grupos acetilo de triacetina estaban disponibles para la perhidrólisis.

- 10 Este ejercicio se repitió para proporciones molares de peróxido de hidrógeno: triacetina que van desde 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 en PAA, suponiendo que todos los tres grupos acetilo estaban disponibles para la perhidrólisis.

Tabla XII

Proporción molar peróxido de hidrógeno: triacetina	Tiempo a PAA Max. (min)	% Max de PAA generado	% de peróxido de hidrógeno restante	% de triacetina convertida a 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

- 15 Se puede ver que la cantidad de PAA generado, y por lo tanto la conversión de triacetina en PAA, aumentó con el aumento de la proporción molar de peróxido de hidrógeno: triacetina. Para las cuatro proporciones molares empleadas, se generó la mayor cantidad de PAA entre uno y tres minutos. La proporción molar óptima de peróxido de hidrógeno: triacetina fue 8:1, ya que dio lugar a la utilización más eficiente de triacetina convertida en PAA.

Ejemplo 11

- 20 Se llevó a cabo otra serie de experimentos en los que la proporción molar de peróxido de hidrógeno para triacetina se fijó en 4:1 y la proporción molar de NaOH con la triacetina se varió de 3:1 a 8:1. Se adicionó triacetina (5 g) a alrededor de 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 mezcla, se introdujo NaOH al 50% en las pruebas sucesivas (5.51 g para la proporción 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 proporción molar 8:1). El volumen de la mezcla se ajustó a 1000 mL con agua ablandada. Utilizando el método de titulación yodométrica-sulfato cérico, el porcentaje de PAA generado y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante se mide durante los próximos 20 minutos. El método se realizó por duplicado para cada punto de muestra. Los promedios de los resultados para la carrera cinética empleando la proporción molar de NaOH:peróxido de hidrógeno: triacetina de 4:4:1 se muestran en la Tabla XIII.

30

Tabla XIII

Tiempo (min)	% de PAA generado	% de peróxido de hidrógeno restante	% de triacetina convertida a PAA (3 acetilos)
1	0.247	0.207	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 del NaOH, se generó de inmediato PAA, con la cantidad máxima de 0.292% que se produce después de cinco minutos, lo que corresponde, a una conversión calculada de 55.9% de triacetina en PAA suponiendo que todos los tres grupos acetilo de triacetina estaban disponibles para la perhidrólisis.

Este ejercicio se repitió para proporciones molares de NaOH:TA que van desde 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 en PAA suponiendo que todos los tres grupos acetilo estaban disponibles para la perhidrólisis.

Tabla XIV

Proporción molar NaOH:TA	Tiempo a PAA Max. (min)	% Max de PAA generado	% de peróxido de hidrógeno restante	% de triacetina convertida a 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

Se puede ver que la cantidad de PAA generado maximiza cuando la proporción molar de NaOH:peróxido de hidrógeno: triacetina fue 4:4:1. La proporción molar óptima de NaOH: peróxido de hidrógeno: triacetina fue 4:4:1, ya que dio lugar a una utilización eficiente de la triacetina convertida en PAA, y porque el pH del medio de reacción resultante tendría menos impacto en el pH de las aguas receptoras mayor que el pH del medio de reacción resultante de la proporción molar 4: 1: 6 de NaOH:peróxido de hidrógeno: triacetina. Para las cuatro proporciones molares empleadas, se generó la cantidad máxima de PAA entre tres y cinco minutos.

Ejemplo 12

En la primera prueba, una mezcla de peróxido de hidrógeno y triacetina se preparó mezclando peróxido de hidrógeno al 50% (54.24%) y triacetina (45.76%). Por lo tanto, la proporción molar de peróxido de hidrógeno: triacetina fue 3.65:1. La mezcla (51.22 g) se disolvió en agua blanda (911.9 g) en un vaso de precipitados de un litro para dar una solución con un pH de 6.47. A continuación, se introdujo NaOH al 50% (36.47 g) con agitación. Por lo tanto, la proporción molar de la mezcla combinada de NaOH:peróxido de hidrógeno triacetina fue 4.2:3.8:1. El pH de la solución resultante inicialmente midió 12.1. Utilizando el método de titulación yodométrica-sulfato cérico, el PAA generado y el peróxido de hidrógeno restante se midieron durante los próximos 10 minutos. Se observó que la temperatura de la muestra se elevó inmediatamente después de la adición de NaOH al 50%.

En la segunda prueba, se repitió la primera prueba, excepto que el agua fue agua blanda fría.

En la tercera prueba, la primera prueba se repitió utilizando tres veces la cantidad original de mezcla de peróxido de hidrógeno: triacetina y tres veces la cantidad original de NaOH al 50%. La proporción molar de la mezcla combinada de NaOH: peróxido de hidrógeno: triacetina siguió siendo la misma que antes, a 4.2: 3.8: 1. El peróxido de hidrógeno y la

mezcla de triacetina (153.96 g) se introdujo al agua blanda enfriada (735.6 g) en un vaso de precipitados de un litro para dar una solución con un pH inicial de 5.14. A continuación, se introdujo NaOH al 50% (111.21 g). Utilizando el método de titulación yodométrica-sulfato cérico, el PAA generado y el peróxido de hidrógeno restante se midieron durante los próximos 10 minutos.

- 5 En la cuarta prueba, la primera prueba se repitió utilizando cuatro veces la cantidad original de mezcla de peróxido de hidrógeno:triacetina y cuatro veces la cantidad original de NaOH al 50%. La proporción molar de la mezcla combinada de NaOH:peróxido de hidrógeno:triacetina siguió siendo la misma que antes, a 4.2: 3.8: 1. El peróxido de hidrógeno y la mezcla de triacetina (204.7 g) se introdujo al agua blanda enfriada (647.5 g) en un vaso de precipitados de un litro para dar una solución con un pH inicial de 6.32. A continuación, se introdujo NaOH al 50% (155.4 g). Utilizando el método de titulación yodométrica-sulfato cérico, el PAA generado y el peróxido de hidrógeno restante se midieron durante los próximos 10 minutos.

La Tabla XV resume los resultados obtenidos para las cuatro pruebas y muestra las temperaturas inicial y final de la solución, el pH de la solución después de la adición del NaOH al 50%, el porcentaje máximo de PAA generado, el tiempo de máxima generación de PAA, y el porcentaje de peróxido de hidrógeno restante.

15 Tabla XV

Prueba #	Temp. Inicial (°F)	Temp. Final (°F)	pH Final	Max. % de PAA generado (tiempo, min)	% de peróxido de hidrógeno restante
1	NM	NM	12.14	1.71 (1)	0.58
2	38	50	12.67	2.1(4)	0.43
3	44	88	12.77	6.3 (1)	1.18
4	34	92	13.17	7.2 (1)	1.88

NM = no medido

La Tabla XVI muestra el porcentaje de peróxido de hidrógeno convertido en general, el porcentaje de peróxido de hidrógeno convertido al PAA, y el porcentaje de triacetina convertida al PAA (suponiendo que todos los tres grupos acetilo en la triacetina están disponibles para la conversión a PAA) para cada uno de las pruebas en la Tabla XV.

20 Tabla XVI

Prueba #	% de peróxido de hidrógeno convertido general	% de peróxido de hidrógeno convertido a PAA (al tiempo de conversión máximo)	% de triacetina convertida a PAA (3 acetilos)
1	67.8	88.1	69.7
2	68.8	94.4	85.8
3	71.6	94.3	85.7
4	66.1	88.1	73.8

- 25 Los datos de las Tablas XV y XVI indican que son posibles cantidades mucho más altas de PAA si la solución de hidróxido de sodio al 50% es el último componente de la mezcla que va a ser introducido. Además, hasta el 7.1% de PAA se generó, aunque esta solución se calentó a pesar de enfriar el agua fuente. La generación de la solución de PAA 6.3% fue muy eficiente, ya que representaba un uso elevado de 85.7% de triacetina convertida en PAA. Hubo claramente una relación lineal entre la Prueba 2, que generó 2.1% de PAA, y la Prueba 3, que utiliza tres veces más de los reactivos y generó 6.3% de PAA. Los datos de la Tabla XV indican que el momento de la conversión máxima de triacetina fue entre uno y cuatro minutos. A partir de entonces, la cantidad de PAA en la solución se reduce, ya que sufre una degradación de alto pH, lentamente durante los siguientes 10 minutos.

30 Ejemplo 13

La Fig. 1 es una representación esquemática de un ejemplo de un sistema 10 que se utilizó para llevar a cabo una forma de realización de uno de los métodos descritos anteriormente para preparar una solución de no-equilibrio de PAA

en un sitio que tiene un punto de uso. La triacetina se utilizó como precursor de acetilo y se usó hidróxido de sodio al 50% como la fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalino.

5 Un recipiente 120 de una solución de precursor de peróxido de hidrógeno-acetilo, que fue una solución de peróxido de hidrógeno-triacetina, y un recipiente 140 de hidróxido de sodio al 50% fueron cada uno equipado con bombas 115 y 135 de diafragma de distribución de productos químicos, respectivamente. El agua 90 de entrada, que fue ablandada, se proporcionó a partir de una fuente de agua en el sitio que tiene el punto de uso. El agua 90 de entrada se dirige a través de un regulador 100 de presión y el medidor 105 de flujo, a continuación, en una sección de la tubería, donde la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina se introdujo a través de pluma 110 de inyección. La mezcla se llevó a cabo utilizando un mezclador 125 estático. A continuación, la solución de hidróxido de sodio fue adicionada a través de la pluma 130 de inyección para formar un medio de reacción.

15 La solución de peróxido de hidrógeno-triacetina y la solución de hidróxido de sodio se pueden adicionar de una manera secuencial como se ha descrito, donde se adicionó primero la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina, o se pueden adicionar al agua de forma simultánea a través de una "T" colocada antes del mezclador 125 estático. Si se utiliza una conexión en T, la solución triacetina-peróxido de hidrógeno y la solución de hidróxido de sodio al 50% se introducen en extremos opuestos de la conexión en T y la mezcla se inyecta en la tubería de agua. En otras realizaciones, el peróxido de hidrógeno y triacetina se pueden adicionar por separado, o secuencialmente, con uno primero, o simultáneamente, con el hidróxido de sodio adicionado, ya sea simultáneamente con, o después del peróxido de hidrógeno y triacetina.

20 El medio de reacción se introdujo en una cámara 145 de residencia que proporciona el tiempo de reacción y contenía un material de embalaje para favorecer la mezcla. La cámara 145 de residencia fue diseñada para ser de un volumen tal que, a un velocidad de flujo total de 3.79 L (un galón) por minuto, en el momento el medio de reacción alcanzó el puerto 160 de muestreo, habían transcurrido 30 segundos desde que la solución de hidróxido de sodio se había añadido. Una sonda 155 de pH monitoriza el pH de la mezcla.

25 Un controlador 150 se interconectó con el medidor 105 de flujo de la entrada de agua 90, y también a las bombas 115 y 135 de diafragma de distribución de productos químicos. El controlador 150 monitoreado la velocidad del agua 90 de entrada y rige la velocidad a la cual se introdujeron la solución de peróxido hidrógeno -triacetina y la solución de NaOH.. Si el flujo de agua 90 de entrada se redujo debido a los requisitos de PAA inferiores en el punto de uso 195, las tasas a las que se bombearon la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina y la solución de NaOH disminuyeron en consecuencia. Si el flujo de agua 90 de entrada aumenta debido a los requisitos de PAA más altos en el punto de uso 195, las tasas a las que se bombearon la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina y la solución de NaOH aumenta de acuerdo con lo anterior. Si el flujo de agua 90 de entrada se detuvo, las bombas 115 y 135 se detienen. Por lo tanto, la generación de PAA fue a la vez continua e intermitente, y se adapta a los requisitos de PAA en el punto de uso.

35 La velocidad de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y la triacetina para formar PAA es dependiente de la temperatura del agua 90 de entrada. Si la temperatura del agua 90 de entrada es alta (por ejemplo, aproximadamente 21 °C (70 °F)), la conversión máxima de triacetina en PAA se puede producir después de 30 segundos, en cuyo caso todo el medio de reacción se dirige al punto de uso 195. Sin embargo, si la temperatura del agua 90 de entrada es baja (por ejemplo, aproximadamente 0 °C (32 °F)), los tiempos de reacción más largos pueden ser necesarios para maximizar la conversión de triacetina en PAA. A continuación, el medio de reacción se dirige a través de una o más cámaras 165, 175, y 185 de residencia, que también contenían un material de embalaje para promover la turbulencia y causar una mezcla completa. Las cámaras 165, 175, y 185 de residencia, fueron diseñadas para tener los volúmenes, de tal manera que a una velocidad de flujo total de 3.79 L (un galón) por minuto, el medio de reacción alcance el puerto 170 de muestreo en un minuto, el puerto 180 de muestreo en dos minutos, y el puerto 190 de muestreo en cinco minutos, para permitir la toma de muestras a diferentes intervalos de tiempo.

45 Por lo tanto, dependiendo de la temperatura del agua de entrada, el tiempo para lograr la conversión máxima de peróxido de hidrógeno y triacetina en PAA se determinó mediante el muestreo y análisis de la solución de muestra en los puertos 160, 170, 180, y 190. La totalidad entonces del flujo se dirigió desde el puerto de muestreo con la más alta cantidad de PAA hasta el punto de uso 195. En la práctica, el PAA generado a partir de la reacción de peróxido de hidrógeno con triacetina se diluye por lo general en el punto de uso 195.

50 El punto de uso 195 puede ser del agua de refrigeración de recirculación; aguas residuales municipales; agua de tanque de aves de corral; el agua utilizada para desinfectar la carne, aves o productos del mar; frutas y verduras de enjuague de agua; o el agua usada para limpiar y desinfectar los equipos utilizados en las industrias de productos lácteos, alimentos, o de procesamiento de bebidas.

Ejemplo 14

55 Haciendo referencia de nuevo a la Fig. 1, un recipiente 120 de tambor de 208 L (55 galones) de una solución de peróxido de hidrógeno-triacetina se preparó mezclando 114 kg de triacetina (251.5 libras) con 135 kg de peróxido de hidrógeno al 50% (298.4 libras). Los resultantes 249.5 (550 libras) de solución de peróxido de hidrógeno-triacetina tenían una gravedad específica de 1.19 g/mL (10 libras/gal) y contenían 54.3% de peróxido de hidrógeno y 45.7% de

triacetina. Por lo tanto, la proporción molar de peróxido de hidrógeno: triacetina fue 3.8: 1. El aparato representado en la Fig. 1 se utilizó para preparar de forma continua e intermitentemente una solución PAA de aproximadamente 1%.

5 Agua ablandada local de la ciudad se dirige a través del regulador 100 de presión a una velocidad de flujo de 3.79 L (un galón) por minuto medido por medidor 105 de flujo. El recipiente 120 de solución de peróxido de hidrógeno-triacetina estaba equipado con un tubo de tracción hacia abajo de modo que la velocidad de flujo de la mezcla se podía medir. La bomba 115 de diafragma inyectó la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina a través de la pluma 110 de inyección. A continuación, la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina se mezcló con el agua ablandada utilizando el mezclador 125 estático. Un recipiente 140 de NaOH al 50% también estaba equipado con un tubo de tracción hacia abajo para medir el flujo bombeado por la bomba 135 de diafragma en la pluma 130 de inyección.

10 El porcentaje de PAA generado se midió enfriando muestras extraídas a través de los puertos de muestreo en ácido mineral, seguido por el uso del método de titulación yodométrica-sulfato cérico. La Tabla XVII resume los resultados de varios ensayos en los que se solicitó para maximizar la conversión de triacetina en PAA y minimizar la cantidad de NaOH al 50% utilizada.

Tabla XVII

Prueba #	Puerto de muestra	% de PAA generado	% Triacetina convertida a PAA	Mezcla de peróxido de hidrógeno-triacetina Velocidad de flujo (mL/min)	Velocidad de flujo de NaOH (mL/min)	pH (solución de PAA)
1	160	1.083	65.42	115.73	112.11	~13
2	170	1.073	64.82	115.73	112.11	13.19
3	160	0.955	57.32	116.79	122.12	13.37
4	160	1.058	63.39	116.79	114.93	13.11
5	160	1.061	63.3	116.79	98.1	12.9
6	160	1.102	68.96	110.82	85.01	12.91
7	170	1.055	55.59	132.64	99.77	12.95
8	160	0.978	59.91	115.5	74	12.62
9	180	0.936	56.7	114.25	78	12.64

15 Se puede ver que la cantidad de PAA generado, y por lo tanto la conversión de triacetina en PAA, aumentó con la mayor velocidad de flujo de NaOH. Para esta proporción molar de peróxido de hidrógeno: triacetina de 3.8: 1, se generó la cantidad máxima de PAA entre 30 segundos (puerto 160 de la muestra) y dos minutos (puerto 180 de la muestra) desde el momento en que el NaOH se adicionó a la pluma 130 de inyección. La velocidad de flujo de 74-78 de mL/min de NaOH al 50 % fue la velocidad de flujo óptima, ya que resultó en una utilización eficiente de triacetina convertida en PAA, consumido sólo una cantidad moderada de NaOH al 50%, y tenía un pH más bajo que tendría menos impacto en el pH de las aguas receptoras.

Ejemplo 15

25 La bacteria *E. coli* O157: H7 (ATCC 35150) se cultivó en caldo nutriente (Sigma, St. Louis, MO) por incubación durante dos días a 35 °C. Las bacterias se separaron del caldo nutriente por centrifugación y se resuspendieron cuidadosamente en dos litros de solución reguladora de fosfato estéril, que a continuación se dividió en dos soluciones de prueba de un litro.

30 La bacteria *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028) se cultivó en caldo nutriente (Sigma, St. Louis, MO) por incubación durante dos días a 35 °C. Las bacterias se separaron del caldo nutriente por centrifugación y se resuspendieron cuidadosamente en dos litros de solución reguladora de fosfato estéril, que a continuación se dividió en dos soluciones de prueba de un litro.

La cantidad de bacterias *E. coli* O157: H7 y *Salmonella typhimurium* se midió mediante la dilución en serie y en placas sobre placas de *E. coli* 3M y 3M *Enterobacteriaceae* Petrifilms, respectivamente.

5 Se preparó una solución de reserva de 1000 ppm de PAA, pesando 0.6386 g de Perasan MP-2 (peróxido de hidrógeno al 5.83% y PAA al 15.66%) y añadiendo agua hasta 100 g. Perasan MP-2 es un producto de equilibrio de PAA (Enviro Tech Chemical Services, Inc., Modesto, California). Paralelo, una de las soluciones de ensayo de *E. coli* y una de la de *Salmonella* fueron tratados con una dosis nominal de 1.0 ppm de PAA, mediante la adición de un mL de la solución de reserva de 1.000 ppm de PAA a cada muestra. Después de un minuto, aproximadamente 100 mL de cada solución de ensayo se eliminó, y se adicionó tiosulfato de sodio (0.5 g) para neutralizar el PAA y peróxido de hidrógeno. Después de cinco minutos, se adicionó tiosulfato de sodio (0.5 g) a la solución de ensayo restante para neutralizar el peróxido de hidrógeno y PAA en el resto de las soluciones de ensayo. La cantidad de bacterias viables de *E. coli* O157: H7 y *Salmonella typhimurium* que permanece en las soluciones de ensayo en los tiempos de contacto de un minuto y cinco minutos, se midieron mediante la dilución en serie y placas en 3M *E. coli* Petrifilms y 3M *Enterobacteriaceae* Petrifilms, respectivamente.

15 Una solución al 1% de PAA se preparó combinando 30.90 g de una mezcla de peróxido de hidrógeno al 50% y triacetina (54.22% de peróxido de hidrógeno y 45.78% de triacetina) con 929.4 g de agua, y después la adición de NaOH al 50% (40.53 g). La solución PAA tenía un pH de 12.79. La proporción molar de esta mezcla fue NaOH: peróxido de hidrógeno: triacetina 3.8: 7.8: 1. Un minuto después de la preparación, la segunda solución de *E. coli* de un litro y la segunda solución de *Salmonella* de un litro fueron tratadas con una dosis nominal de 1.0 ppm de PAA mediante la adición de 0.10 g de la solución de PAA al 1% a cada muestra. Los tiempos de contacto de la solución de ensayo, procedimientos de neutralización y de siembra en placas fueron replicados para aquellos que empleaban PAA de Perasan MP-2.

20 Todos los 3M *E. coli* Petrifilms y 3M *Enterobacteriaceae* Petrifilms se incubaron a 35 °C durante 24 horas. Después de la incubación, se enumeraron las placas.

25 La Tabla XVIII muestra los resultados microbiológicos de las soluciones de ensayo de *E. coli* O157: H7 antes del tratamiento con PAA, un minuto después de que las muestras se dosificaron con 1.0 ppm de PAA nominal, y cinco minutos después de ser dosificado con PAA. La solución de ensayo *E. coli* inició con log₁₀ 6.99 UFC/mL antes de ser tratada con 1.0 ppm de PAA de Perasan MP-2 o con 1 ppm de PAA de la solución de PAA al 1%.

30 La solución de ensayo de *E. coli* se trató con 1.0 ppm de PAA de Perasan MP-2 que contenía un log₁₀ 6.74 UFC/mL después de un minuto. Esto corresponde a una reducción del 43.48%. Después de cinco minutos, log₁₀ 6.34 UFC/mL se mantuvo (reducción del 77.50%). La solución de *E. coli* tratada con un 1.0 ppm de PAA nominal de la solución de PAA 1% contenía un log₁₀ 6.78 UFC/mL después de un minuto y 6.63 UFC/mL después de cinco minutos, respectivamente, correspondientes a 38.02% y 56.12% de reducción, respectivamente.

Tabla XVIII

***E. coli* O157:H7**

Descripción	log ₁₀ UFC/mL remanentes	reducción log ₁₀	% de reducción
Control	6.99	N/A	N/A
Perasan MP-2 (1 min)	6.74	0.25	43.48
Perasan MP-2 (5 min)	6.34	0.65	77.50
solución de PAA al 1% (1 min)	6.78	0.21	38.02
solución de PAA al 1% (5 min)	6.63	0.36	56.12

35 La Tabla XIX muestra los resultados microbiológicos de las soluciones de ensayo *Salmonella typhimurium* antes del tratamiento con PAA, un minuto después de que las muestras se dosificaron con un nominal de 1.0 ppm de PAA, y cinco minutos después de ser dosificado con PAA. La solución de ensayo *Salmonella* comenzó con log₁₀ 7.07 UFC/mL antes de ser tratada con PAA de Perasan MP-2 o con la solución de PAA al 1%.

40 La solución de *Salmonella* tratada con un nominal de 1.0 ppm de PAA de Perasan MP-2 contenía un log₁₀ 1.76 UFC/mL después de un minuto y 0.70 UFC/mL después de cinco minutos, correspondiente a una reducción de > 99.999% en ambos tiempos de contacto. La solución de ensayo *Salmonella* tratada con 1.0 ppm de PAA de la solución de PAA al 1% contenía un log₁₀ 6.69 UFC/mL, después de un minuto. Esto corresponde a una reducción del 58.31%. Después de cinco minutos, log₁₀ 4.95 UFC/mL se mantuvo (reducción de 99.24%).

Tabla XIX

Salmonella typhimurium

Descripción	log ₁₀ UFC/mL remanentes	reducción log ₁₀	% de reducción
Control	7.07	N/A	N/A
Perasan MP-2 (1 min)	1.76	5.31	99.9995
Perasan MP-2 (5 min)	0.70	6.37	>99.9999
solución de PAA al 1% (1 min)	6.69	0.38	58.31
solución de PAA al 1% (5 min)	4.95	2.12	99.24

5 Los datos en las tablas XVIII y XIX demuestran que el PAA al 1% tuvo una eficacia antimicrobiana. Después de cinco minutos, la eficacia de este PAA fue del 99.24%, aproximadamente igual a la del Perasan MP-2, que fue > 99,9999%. La diferencia en la eficacia en un minuto probablemente no fue de significación estadística, dado que la comparación era sólo en el intervalo de un minuto.

Reivindicaciones

1. Un método para generar una solución de no-equilibrio del ácido peracético, que comprende:
 - a. suministro de agua;
 - b. introducir una solución de peróxido de hidrógeno-triacetina al agua;
 - 5 c. mezclar la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina y el agua para formar una mezcla;
 - d. la adición de una fuente acuosa de un hidróxido de metal alcalino en forma de hidróxido de sodio a la mezcla, en donde el hidróxido de sodio es de 1.82% a 7.28% en peso, aún más, en donde la relación molar del hidróxido de sodio con el peróxido de hidrógeno con la triacetina es 4.2:3.8:1; y
 - e. formar un medio de reacción que comprende una solución de no-equilibrio del ácido peracético.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, que comprende además, antes de la etapa (b), una etapa de proporcionar la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina que comprende: la introducción de triacetina a una solución de peróxido de hidrógeno acuoso; y permitiendo que la triacetina y la solución de peróxido de hidrógeno acuoso se mezclen para formar la solución de peróxido de hidrógeno-triacetina.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el agua suministrada es una corriente acuosa.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en donde el agua suministrada está contenida en un tanque de mezcla u otro recipiente.
5. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa (d) se realiza simultáneamente con la etapa (b).
6. El método de la reivindicación 1, que comprende además permitirle al medio de reacción tiempo suficiente para convertir el peróxido de hidrógeno-triacetina en ácido peracético, siendo dicho tiempo de 30 segundos a cinco minutos.
- 20 7. El método de la reivindicación 1, que comprende además, después de la etapa (e), una etapa de muestreo del medio de reacción para determinar el tiempo necesario para maximizar la cantidad de peróxido de hidrógeno-triacetina que se convierte en ácido peracético.
8. El método de la reivindicación 1, en donde la solución de ácido peracético es para uso inmediato.
9. El método de la reivindicación 1, que comprende además, después de la etapa (e), una etapa de adición de una fuente de ácido para estabilizar la solución de no-equilibrio del ácido peracético para el almacenamiento y el uso a lo largo de un día de trabajo.
- 25 10. El método de la reivindicación 1, en donde la solución de ácido peracético se prepara en un sitio que tiene un punto de uso.