

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 988**

51 Int. Cl.:

A01N 59/14 (2006.01)

A01N 59/26 (2006.01)

A01N 59/00 (2006.01)

C01B 11/08 (2006.01)

A01N 25/22 (2006.01)

A23L 3/3508 (2006.01)

A23L 3/358 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2007 E 07806168 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2062477**

54 Título: **Procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para uso como bactericida**

30 Prioridad:

28.08.2006 JP 2006231280

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

23.09.2016

73 Titular/es:

**HONBU SANKEI CO., LTD. (100.0%)
12TH FLOOR OSAKA-TOKIO-MARINE-NICHIDO
BLDG. 2-53 SHIROMI 2-CHOME CHUO-KU
OSAKA-SHI OSAKA 540-0001, JP**

72 Inventor/es:

GODA, HISATAKA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 583 988 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

Procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para uso como bactericida

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso, utilizada para la desinfección/esterilización de la comida, para el pretratamiento en las operaciones de procesamiento de los alimentos e instalaciones relacionadas.

Técnica anterior

10 De manera convencional, los óxidos de cloro (por ejemplo, el cloro, el ácido hipocloroso, el ácido cloroso y el dióxido de cloro) se usan básicamente con fines de desinfección o esterilización de la comida, para el pretratamiento en las operaciones de procesamiento de los alimentos —tales como productos alimenticios perecederos frescos, lo cual incluye verduras y frutas— y en las instalaciones relacionadas con el procesamiento y la producción de alimentos procesados, tales como recipientes, maquinarias de preparación/cocción y equipos de la planta. De estos, se sabe que el cloro y el ácido hipocloroso, cuando se los hace reaccionar con compuestos orgánicos, producen trihalometanos, que son compuestos carcinogénicos. Esto, junto con la reciente tendencia de concientización de la salud, ha centrado el foco en una solución de clorito de sodio acidificado (ASC, *acidified sodium chloride*), que se desarrolló en los Estados Unidos de América y que posee un gran efecto bactericida y que se asocia en menor medida con los efectos adversos relacionados con el trihalometano.

Referencia 1: documento de patente de los EE. UU. número 6.524.624.

20 Para producir la solución de ASC antes citada, se mezcla una solución acuosa de ácido cloroso con un ácido “reconocido generalmente como seguro” (GRAS, del inglés *generally recognized as safe*) y se ajusta a un pH variable entre 2,3 y 3,2.

Sin embargo, el principal componente activo de la solución de ASC, el ácido cloroso, se descompone poco tiempo después de la preparación debido a su baja estabilidad, reduciendo de esta manera el potencial bactericida. Por tanto, la solución de ASC antes citada requiere que se la prepare inmediatamente antes de su uso.

25 Este procedimiento de preparación no solo es inconveniente sino que también se lo relaciona con las desventajas resultantes de la producción del gas de dióxido de cloro, que presenta altas probabilidades de surtir efectos tóxicos en los individuos que lo inhalan y que tiene efectos corrosivos sobre la maquinaria procesadora de alimentos y de cocción, así como sobre otros equipos relacionados.

30 El documento de patente de los EE. UU. con el número US 2005/008554 describe un procedimiento que se puede usar para producir dióxido de cloro. El procedimiento comprende: hacer circular agua a través del dispositivo que proporciona el fluido, a fin de crear una corriente descendente de agua y para accionar los dispositivos que transfieren los fluidos; extraer tres o más compuestos precursores, cada uno de ellos desde una fuente separada, y hacer circular cada compuesto por separado, a través de uno de los dispositivos que transfieren los fluidos, e inyectar los compuestos precursores en la corriente descendente de agua.

35 Divulgación de la invención

Problema a solucionar mediante la invención

40 La presente invención se realizó teniendo en cuenta las desventajas antes citadas. El propósito de la presente invención es el de proporcionar una solución acuosa de ácido cloroso fácil de manejar, de acción prolongada y estable. Otro propósito de la presente invención consiste en proveer un desinfectante para usar en el pretratamiento de las operaciones de procesamiento de alimentos, que libere una cantidad reducida de dióxido de cloro, que sea seguro para la salud humana y que posea una alta actividad bactericida.

Medios para solucionar los inconvenientes

45 Para solucionar los problemas antes citados, una primera característica del procedimiento de la presente invención reside en emplear un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, que comprende: hacer reaccionar una solución acuosa de clorato de sodio con un volumen y una concentración de ácido sulfúrico o solución acuosa del mismo apropiada para mantener el pH de dicha solución acuosa en un valor de 2,3 a 3,4, generando de esta manera ácido clórico, y posteriormente, adicionar allí al menos una cantidad de peróxido de hidrógeno requerida para reducir dicho ácido clórico, a fin de producir ácido cloroso.

50 Una segunda característica del procedimiento de la presente invención reside en emplear un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, que comprende: hacer reaccionar una solución acuosa de clorato de sodio con un volumen y una concentración de ácido sulfúrico o solución acuosa del mismo apropiada para mantener el pH de dicha solución acuosa en un valor de 2,3 a 3,4, generando de esta manera ácido clórico, posteriormente, adicionar allí al menos una cantidad de peróxido de hidrógeno requerida para

reducir dicho ácido clórico, a fin de producir ácido cloroso, y adicionar a la solución acuosa resultante al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos inorgánicos y sales o una combinación de ellos, para ajustar su pH en el intervalo de 3,2 a 7,0.

5 Una tercera característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, que comprende: hacer reaccionar una solución acuosa de clorato de sodio con un volumen y una concentración de ácido sulfúrico o solución acuosa del mismo apropiada para mantener el pH de dicha solución acuosa en un valor de 2,3 a 3,4, generando de esta manera ácido clórico, posteriormente, adicionar allí al menos una cantidad de peróxido de hidrógeno requerida para reducir dicho ácido clórico, a fin de producir ácido cloroso, y adicionar a la solución acuosa resultante al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos orgánicos e inorgánicos y sales o una combinación de los mismos, para ajustar su pH en el intervalo de 3,2 a 7,0.

15 Una cuarta característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, que comprende: hacer reaccionar una solución acuosa de clorato de sodio con un volumen y una concentración de ácido sulfúrico o solución acuosa del mismo apropiada para mantener el pH de dicha solución acuosa en un valor de 2,3 a 3,4, generando de esta manera ácido clórico, posteriormente, adicionar allí al menos una cantidad de peróxido de hidrógeno requerida para reducir dicho ácido clórico, a fin de producir ácido cloroso, adicionar a la solución acuosa resultante al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos inorgánicos y sales o una combinación de ellos, y adicionar, asimismo, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos orgánicos e inorgánicos y sales o una combinación de los mismos, para ajustar el pH en el intervalo de 3,2 a 7,0.

Una quinta característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear el procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, donde dicho ácido inorgánico según cualquiera de las características segunda a cuarta del presente procedimiento, incluye ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido bórico o ácido sulfúrico.

25 Una sexta característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear el procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, donde dichas sales inorgánicas según cualquiera de las características segunda a quinta de la presente procedimiento incluyen carbonatos, hidróxidos, fosfatos o boratos.

30 Una séptima característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear el procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, donde dichos carbonatos según la sexta característica de la presente procedimiento incluyen carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio o bicarbonato de potasio.

35 Una octava característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear el procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, donde dichos hidróxidos según la sexta o la séptima característica incluyen hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Una novena característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear el procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, donde dichos fosfatos según una cualquiera de la sexta a la octava características incluyen hidrogenofosfato disódico, dihidrogenofosfato de sodio, fosfato trisódico, fosfato tripotásico, hidrogenofosfato dipotásico o dihidrogenofosfato de potasio.

40 Una décima característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear el procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, donde dichos boratos según una cualquiera de la sexta a la novena características incluyen borato de sodio o borato de potasio.

45 Una undécima característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear el procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, donde dichos ácidos orgánicos según una cualquiera de la tercera a la décima características incluyen ácido succínico, ácido cítrico, ácido málico, ácido acético o ácido láctico.

50 Una duodécima característica del procedimiento de la presente invención consiste en emplear el procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, donde dichas sales orgánicas según una cualquiera de las características tercera a undécima incluyen succinato de sodio, succinato de potasio, citrato de sodio, citrato de potasio, malato de sodio, malato de potasio, acetato de sodio, acetato de potasio, lactato de sodio, lactato de potasio o lactato de calcio.

Efecto ventajoso de la invención

55 Según la presente invención, puede proporcionarse una solución acuosa de ácido cloroso, que es altamente desinfectante y estable, de manera que no requiera ser preparada inmediatamente antes de usar y que se la pueda conservar para uso futuro. Por otro lado, evita la generación de dióxido de cloro para que sea inocua al cuerpo humano y pueda usársela sin causar ansiedad.

Asimismo, la solución acuosa de ácido cloroso producida de acuerdo con la presente invención puede mantener una estabilidad prolongada y ser comercializada como productos desinfectantes.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra A realizada el día de la preparación.

5 La figura 2 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra A realizada a los 10 días de la preparación.

La figura 3 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra A realizada a los 20 días de la preparación.

10 La figura 4 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra A realizada a los 30 días de la preparación.

La figura 5 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra B realizada el día de la preparación.

La figura 6 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra B realizada a los 10 días de la preparación.

15 La figura 7 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra B realizada a los 20 días de la preparación.

La figura 8 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra B realizada a los 30 días de la preparación.

La figura 9 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra C realizada el día de la preparación.

20 La figura 10 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra C realizada a 1 hora después de la preparación.

La figura 11 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra C realizada 1 día después de la preparación.

La figura 12 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra C realizada a los 5 días de la preparación.

25 La figura 13 muestra los resultados de la medición estequiométrica de una muestra D realizada el día de la preparación.

La figura 14 muestra los resultados de la medición estequiométrica de una muestra D realizada a los 10 días de la preparación.

30 La figura 15 muestra los resultados de la medición estequiométrica de una muestra D realizada a los 20 días de la preparación.

La figura 16 muestra los resultados de la medición estequiométrica de la muestra A realizada a los 30 días de la preparación.

La figura 17 compara los cambios producidos en el transcurso del tiempo en los valores de pH de las soluciones acuosas de ácido cloroso de los ejemplos 2, 3 y 4 y la solución de ASC convencional.

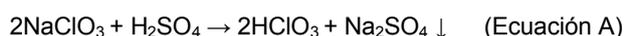
35 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

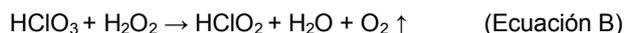
En adelante, se describirán las realizaciones preferidas de la presente invención con referencia a las figuras y tablas adjuntas.

Ejemplo 1

40 El ejemplo 1 de la presente invención provee un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso (HClO₂) para usar como un desinfectante. Según este procedimiento, se adiciona ácido sulfúrico (H₂SO₄) o una solución acuosa de dicho ácido a una solución acuosa de clorato de sodio (NaClO₃) para crear condiciones ácidas, generando de esta manera ácido clórico (HClO₃), y el ácido clórico resultante se somete a una reacción de reducción con una cantidad en exceso de peróxido de hidrógeno, a fin de producir ácido cloroso (HClO₂). Las reacciones químicas esenciales de este procedimiento de producción se presentan mediante las siguientes ecuaciones A y B:

45 Fórmula química 1

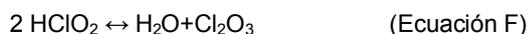
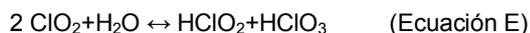
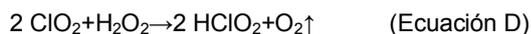
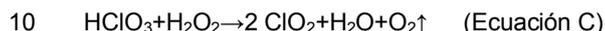




La ecuación A indica que el ácido clórico se genera mediante la adición de una cantidad y concentración de ácido sulfúrico (H_2SO_4) o de una solución acuosa del mismo apropiada para mantener el pH de la solución acuosa del clorato de sodio (NaClO_3) en un valor de 2,3 a 3,4, en tanto que los iones sodio se eliminan de manera concurrente.

- 5 Luego, la ecuación B muestra que el ácido clórico (HClO_3) se somete a una reacción de reducción con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para obtener ácido cloroso (HClO_2). Esta reacción requiere la adición de al menos una cantidad de peróxido de hidrógeno (o una solución acuosa del mismo) estequiométricamente requerida para la reacción de reducción. De lo contrario, la reacción solamente proveerá dióxido de cloro.

Fórmula química 2



- 15 En aquellos casos en los que se genere dióxido de cloro, este se convertirá en ácido cloroso mediante una serie de reacciones que se muestran en las ecuaciones C a F.

El ácido cloroso (HClO_2) producido de esta manera tiene una propensión a descomponerse rápidamente en gas dióxido de cloro o gas cloro mediante interacciones entre una pluralidad de moléculas de ácido cloroso o por la presencia de iones cloruro (Cl^-), ácido hipocloroso (HClO) u otros agentes reductores. Por tanto, es necesario proveer una preparación de ácido cloroso (HClO_2) de acción prolongada, eficaz para usar como un desinfectante.

- 20 En estas circunstancias, es necesario proveer un procedimiento para producir una solución acuosa estable, de acción prolongada, de ácido cloroso (HClO_2) y esto se logra creando un estado de transición para demorar el avance de la reacción de descomposición, mediante la adición de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos orgánicos e inorgánicos y sales o una combinación de los mismos, a la solución acuosa de ácido cloroso (HClO_2) producida según el procedimiento que se describe en el ejemplo 1 anterior. Este procedimiento se representa en los ejemplos 2, 3 y 4.

Ejemplo 2

- 30 Específicamente, según el ejemplo 2, la solución acuosa de ácido cloroso (HClO_2) producida según el procedimiento que se describe en el ejemplo 1 se mezcla con ácido/s inorgánico/s o una o más sales orgánicas, o más específicamente, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonatos y hidróxidos o una combinación de los mismos.

Ejemplo 3

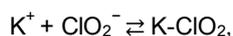
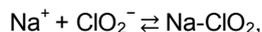
También según el ejemplo 3, la solución acuosa producida en el ejemplo 2 se mezcla con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos orgánicos e inorgánicos y sales o una combinación de los mismos.

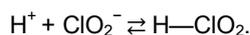
Ejemplo 4

- 35 Además, según el ejemplo 4, la solución acuosa producida en el ejemplo 1 se mezcla con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos orgánicos e inorgánicos y sales o una combinación de los mismos.

- 40 En cuanto a lo anterior, pueden mencionarse los ácidos inorgánicos así como también, el ácido carbónico, el ácido el fosfórico, el ácido bórico y el ácido sulfúrico. Para las sales inorgánicas, pueden mencionarse los carbonatos e hidróxidos, así como también, los fosfatos y boratos. Más específicamente, los carbonatos incluyen carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio y bicarbonato de potasio; los hidróxidos incluyen hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; los fosfatos incluyen hidrogenfosfato disódico, dihidrogenfosfato de sodio, fosfato trisódico, fosfato tripotásico, hidrogenfosfato dipotásico y dihidrogenfosfato de potasio; y los boratos incluyen borato de sodio y borato de potasio. Además, los ácidos orgánicos anteriores incluyen ácido succínico, ácido cítrico, ácido málico, ácido acético y ácido láctico; y los ejemplos apropiados de las sales orgánicas incluyen succinato de sodio, succinato de potasio, citrato de sodio, citrato de potasio, malato de sodio, malato de potasio, acetato de sodio, acetato de potasio, lactato de sodio, lactato de potasio, y lactato de calcio.

En los ejemplos 2, 3 y 4, se crean temporalmente los siguientes estados de transición:





Estos estados contribuyen a demorar el avance de la conversión del ácido cloroso (HClO₂) al dióxido de cloro (ClO₂), lo cual permite la formación de una solución acuosa de ácido cloroso que es capaz de sustentar al ácido cloroso (HClO₂) durante un largo período y libera una cantidad reducida de dióxido de cloro (ClO₂).

5 Ahora, cuanto menor es el pH (mayor la acidez) de un óxido de cloro, mayor se sabe que es su potencial bactericida. Las siguientes tablas muestran los resultados de los experimentos sobre la relación entre los valores de pH y los poderes bactericidas. En estos experimentos, se usó una cepa patogénica de *Escherichia coli* (O157:H7) como microbio de prueba. El clorito de sodio (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japón, 80 %) se usó como óxido de cloro de prueba. Como activador se usaron ácido cítrico (Wako, 98 %), ácido láctico (Wako, 85 % al 92 %) y ácido acético (Wako, 99,7 %). Se ajustaron unas alícuotas de 30 ml de una solución acuosa de clorito de sodio (0,5 g/l, pH 9,8) a valores de pH de: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 y 8,0 mediante la adición de ácido cítrico, ácido láctico o ácido acético. Se empleó el procedimiento de medición del índice de fenol para la evaluación del efecto bactericida. Se transfirieron unas alícuotas de diez ml de las soluciones de prueba, diluidas según resultaba apropiado, a unos tubos de prueba, se permitió que se entibiaran durante al menos 5 minutos en un baño de agua termostático que se había fijado a 20° C ± 1° C. Luego se añadieron unas alícuotas de 1 ml de la preparación de microbios de prueba, se las preentibió de una manera similar, a los tubos de prueba, y se realizó el muestreo usando un bucle de platino a los 2,5; 5, 10 y 15 minutos después de la adición. Las mezclas microbianas de muestra se inocularon en un medio de caldo normal y se incubaron a 37 °C, durante 48 horas. Se observó visualmente el desarrollo de bacterias; el desarrollo positivo se indicó como '+' y el desarrollo negativo se indicó como '-'.

20 TABLA 1

Potencial bactericida para la solución de clorito de sodio: activador: ácido cítrico

pH \ tiempo (min)	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
2,5	-	-	+	+	+	+
5	-	-	+	+	+	+
10	-	-	-	+	+	+
15	-	-	-	-	+	+

TABLA 2

Potencial bactericida para la solución de clorito de sodio: activador: ácido láctico

pH \ tiempo (min)	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
2,5	-	-	+	+	+	+
5	-	-	+	+	+	+
10	-	-	-	+	+	+
15	-	-	-	-	+	+

25

TABLA 3

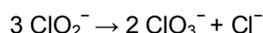
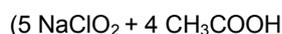
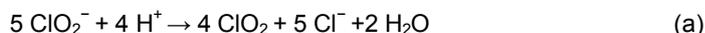
Potencial bactericida para la solución de clorito de sodio: activador: ácido acético

pH \ tiempo (min)	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
2,5	-	-	+	+	+	+
5	-	-	+	+	+	+
10	-	-	-	+	+	+
15	-	-	-	-	+	+

5 Tal como se muestra en las tablas anteriores, las soluciones acuosas de clorito de sodio que tienen un pH de 7,0 o mayor no pudieron erradicar por completo la cepa del *E. coli* dentro de los 15 minutos. Sin embargo, se logró la erradicación completa a los 2,5 minutos, cuando el pH se ajustó a 4,0 o a un valor inferior, a los 10 minutos, cuando el pH se ajustó a 5,0 y a los 15 minutos, cuando el pH se ajustó a 6,0. Estos hallazgos demuestran un mayor potencial bactericida para la solución de clorito de sodio que tiene un valor de pH más ácido. Estos hallazgos también demuestran que la diferencia en el tipo de activador no presenta una diferencia significativa en el poder bactericida de la solución de clorito de sodio.

La solución de clorito denota un mayor efecto bactericida cuando es más ácido. Sin embargo, cuando su pH es marcadamente ácido, por ejemplo, si tiene un valor del orden de 2,0, sus áreas de aplicación en la industria alimenticia están limitadas, debido a sus efectos negativos, tales como desnaturalización de los componentes proteicos de los ítems alimenticios esterilizados.

15 Fórmula química 3



20 (3 NaClO₂ → 2 NaClO₃ + NaCl) Autodescomposición (b)



25 La fórmula química anterior 3 representa la descomposición de los compuestos de clorito en una solución ácida. Cuando la solución tiene un pH menor (más ácido), la descomposición de los compuestos de clorito se potencia, es decir, los índices cinéticos absolutos de las reacciones representadas por las ecuaciones (a), (b), y (c) anteriores se elevan. Prácticamente, con un menor valor de pH, el predominio de los productos de reacción de la ecuación (a) se reduce. Sin embargo, con una reducción en el pH, el porcentaje total de descomposición se traslada a un valor mayor, lo cual deriva en una menor cantidad de ClO₂ (dióxido de cloro) generado. Por consiguiente, cuando más se reduce el valor del pH de la solución acuosa, mayores son las probabilidades de que el desinfectante se torne nocivo para la salud humana y que se dificulte la operación de desinfección debido a la liberación del gas ClO₂ que es tóxico e irritante, aunque mejora sus potenciales bactericida y de blanqueo. También, una solución con un pH menor hace que el ácido cloroso sea más inestable, y por tanto, potencia la conversión de ácido cloroso a dióxido de cloro. Como resultado de ello, la duración de la actividad bactericida se reduce.

35 Por tanto, cuando una solución acuosa de ácido cloroso (HClO₂) se mezcla con cualquiera de los ácidos inorgánicos, las sales inorgánicas, los ácidos orgánicos o las sales orgánicas antes mencionados, la solución debe ajustarse a un pH de 3,2 a 7,0, desde la perspectiva de reprimir la liberación de dióxido de cloro y mantener la actividad bactericida. El pH debe alcanzar valores tal altos como lo permitan los requerimientos sobre las condiciones de actividad bactericida dentro del intervalo anterior. Esto contribuye a producir una solución acuosa de ácido cloroso que emite una cantidad reducida de dióxido de cloro (ClO₂) haciendo más lenta la conversión de de ácido cloroso en clorito de sodio (NaClO₂) manteniendo a la vez ácido cloroso (HClO₂) durante un período extendido.

40 Tal como se describe a continuación, para confirmar los efectos de la presente invención, se prepararon las siguientes muestras y se las sometió a medición.

En primer lugar, una solución de ácido cloroso preparada según el ejemplo 1 se mezcló con 1 mol/l de carbonato de sodio, hasta alcanzar un pH de 5,7. La solución (correspondiente a una solución acuosa de ácido cloroso preparada según el ejemplo 2) se adicionó a un tampón de 0,05 mol/l de borato/succinato de sodio (pH 5,7) para obtener un contenido de ácido cloroso del 3 %. En suma, esta solución (correspondiente a una solución acuosa de ácido cloroso preparada según el ejemplo 3) se preparó adicionando a una solución acuosa de ácido cloroso un compuesto de sal inorgánica, a lo cual siguió la adición de una combinación de una sal inorgánica y una sal orgánica como tampón. Esta solución se denominó muestra A.

En segundo lugar, la solución de ácido cloroso preparada según el ejemplo 1 se mezcló con 1 mol/l de carbonato de sodio hasta alcanzar un pH de 5,7. Con posterioridad, esta solución se mezcló con agua desionizada para obtener un contenido del 3 % de ácido cloroso. En otras palabras, esta solución (correspondiente a una solución acuosa de ácido cloroso preparada según el ejemplo 2) se preparó adicionando a una solución acuosa de ácido cloroso un compuesto de sal inorgánica. Esta solución se denominó muestra B.

Además, una solución acuosa que contenía 25,0 % de ácido cloroso (Wako, 80 %) se mezcló con 1 mol/l de solución de ácido cítrico (Wako, 98 %) hasta alcanzar un pH de 2,6. La solución resultante se mezcló con agua desionizada para obtener un contenido de ácido cloroso del 3 %. Este procedimiento corresponde a una técnica convencional para preparar la solución de ASC antes citada. Esta solución se denominó la muestra C.

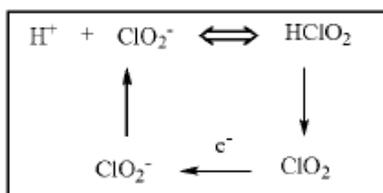
Por otra parte, la solución de ácido cloroso preparada según el ejemplo 1 se adicionó a 0,05 mol/l de tampón de borato/succinato de sodio (pH 6,8) para obtener un pH final de 5,7 y un contenido de ácido cloroso del 3 %. En otras palabras, esta solución (correspondiente a una solución acuosa de ácido cloroso preparada según el ejemplo 4) se preparó adicionando a una solución acuosa de ácido cloroso una combinación de una sal inorgánica y una sal orgánica como tampón. Esta solución se denominó muestra D.

La estabilidad durante el transcurso del tiempo del ácido cloroso (HClO_2) en cada muestra se comparó midiendo los espectros UV y el contenido molecular. Todas las muestras de la medición contenían 3 % de ácido cloroso (HClO_2). La medición del espectro UV se llevó a cabo con un espectrofotómetro ajustado para proveer una absorbancia de aproximadamente 1, a la longitud de onda de la absorción máxima, al usarse para medir las soluciones de la muestra diluidas con un volumen apropiado de agua con intercambio de iones. La medición del contenido de ácido cloroso se llevó a cabo por el método de titulación yodométrica que se describirá más adelante. Las muestras se airearon en un recipiente hermético para eliminar el dióxido de cloro disuelto en las muestras. Luego, se midieron exactamente 10 g de cada muestra, y se adicionó agua, para alcanzar un volumen preciso de 100 ml. Estas soluciones se denominaron soluciones de prueba. Se midió exactamente un volumen de cada una de las soluciones de prueba que contenían aproximadamente 0,06 g de ácido cloroso (HClO_2), se colocaron en un matraz con yodo, mezclado con 12 ml de ácido sulfúrico (3→100), y se adicionó agua, para alcanzar un volumen de aproximadamente 55 ml. Inmediatamente después de adicionar 4 g de yoduro de potasio a la solución, el matraz se tapó y se mantuvo en un lugar oscuro, durante 15 minutos. La titulación se llevó a cabo usando 0,1 mol/l de tiosulfato de sodio y un indicador de almidón, y la cantidad de ácido cloroso en la solución se determinó usando la fórmula: 1 ml de 0,1 mol/l de solución de tiosulfato de sodio = 0,001711 g de HClO_2 . Por separado, se llevaron a cabo pruebas en blanco para la corrección. Las soluciones de prueba se almacenaron en un lugar oscuro para las pruebas de preservación. Unas alícuotas de las soluciones de prueba se sometieron a las mediciones del contenido de ácido cloroso, absorción UV y valores de pH inmediatamente después de la preparación y transcurridas 1, 2, 3, 24, 48, 72, 96, 120, 240, 480 y 720 horas desde la preparación.

En consecuencia, los resultados de la medición espectrométrica identificaron dos picos de absorción en el intervalo de longitudes de onda de 248 a 420 nm inmediatamente después de la preparación de las muestras A, B, C, y D: un pico de absorción en las proximidades de los 260 nm, correspondiente a los iones de clorito ácido ($\text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$) y el otro pico de absorción en las proximidades de los 350 nm, correspondiente al dióxido de cloro (ClO_2). Estos resultados demuestran la presencia de ácido cloroso (HClO_2) (figuras 1, 5, 9, y 13), porque indican la cadena permanentemente concurrente de las reacciones que se muestran en la fórmula química 4 que involucra al ácido cloroso (HClO_2), dióxido de cloro (ClO_2) y al ion de clorito ácido (ClO_2^-).

Fórmula química 4

Cadena de reacciones del ácido cloroso, del dióxido de cloro y del ion de clorito ácido



Para la muestra C, aunque la presencia de dos picos fue claramente reconocible luego de 1 hora (figura 10), los dos picos fueron menos visibles a las 24 horas (figura 11), y posteriormente, los resultados de la medición presentaron

un solo pico cerca de los 350 nm (figura 12). Estos cambios indican el avance de la conversión del ácido cloroso al dióxido de cloro.

Mientras tanto, las muestras A, B y D mostraron dos picos cerca de los 260 y 350 nm después de 30 días (figuras 4, 8 y 16). De esto se desprende que la solución acuosa de ácido cloroso de la presente invención provee soluciones de ácido cloroso más estables que los desinfectantes convencionales.

De estas, la muestra B, tal como se la muestra en las figuras 5, 6, 7 y 8, que ilustran la cronología de los cambios en la absorción UV, demuestra cambios marcados en forma de dos picos a medida que el período se extiende a 10, 20, y 30 días. Por el contrario, las muestras A y D mantuvieron el día 30 los dos picos observados el día 0 (figuras 1, 2, 3, 4, 13, 14, 15 y 16). Estos resultados sugieren un pequeño cambio en el tiempo, para las muestras A y D en la composición de ácido cloroso, los iones clorito, el dióxido de cloro y los otros compuestos del óxido de cloro. Por tanto, resulta evidente que el ejemplo 2 (que implica la adición de sal inorgánica), el ejemplo 3 (que implica la adición de sal inorgánica seguida por la adición de ácido inorgánico y sal) y el ejemplo 4 (que implica la adición de ácido orgánico y sal) preservan la composición inicial de la solución mejor que los desinfectantes convencionales.

La tabla 4 ilustra los cambios producidos en el transcurso del tiempo en el contenido de ácido cloroso. Los resultados denotan que la muestra C (ASC) perdió la mitad del contenido inicial de ácido cloroso al cabo de 2 horas de la preparación, y lo perdió casi por completo el día 4. Por otra parte, las muestras A, B y D retuvieron gran parte del contenido inicial de ácido cloroso incluso el día 30. Por tanto, las soluciones acuosas de ácido cloroso de la presente invención son superiores a los desinfectantes convencionales, porque mantienen el contenido de ácido cloroso durante un período prolongado.

De estas, las muestras A y D mantuvieron el contenido inicial de ácido cloroso (preparado el día 0) durante 30 días. Esto indica que las soluciones acuosas de ácido cloroso preparadas según el ejemplos 3 y 4 poseen las mayores capacidades de mantener la estabilidad del ácido cloroso en el transcurso del tiempo.

Tabla 4

Comparación del mantenimiento del ácido cloroso (HClO₂) en las soluciones (contenido de HClO₂ del 3 %)

Curso temporal	0 h	1 h	2 h	3 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	240 h	480 h	720 h
Muestra A	+ 3,0	+ 2,9	+ 2,8	+ 2,7								
Muestra B	+ 3,2	+ 3,2	+ 3,2	+ 3,2	+ 3,1	+ 3,0	+ 3,0	+ 2,9	+ 2,9	+ 2,6	+ 2,3	+ 2,1
Muestra C	+ 3,0	+ 1,9	- 1,6	- 1,4	- 1,0	- 0,9	- 0,9	- ND	- ND	- ND	- ND	- ND
Muestra D	+ 3,0	+ 3,0	+ 3,0	+ 3,0	+ 2,9	+ 2,9	+ 2,9	+ 3,0	+ 3,0	+ 2,9	+ 2,9	+ 2,7

Las cifras de abajo de cada celda representan el contenido de HClO₂ (%), y los signos de arriba designan los resultados de la medición UV: +, presencia de dos picos de absorción identificados a los 260 y 350 nm; -, presencia de un pico de absorción máxima identificado solo en las proximidades de los 350 nm.

La figura 17 muestra el curso temporal de los cambios en los valores de pH para las muestras A, B, C, y D. El valor de pH de la muestra B, que se estableció inicialmente en 5,7, se elevó temporalmente al orden de 6, y con posterioridad, se fue reduciendo gradualmente. Por otra parte, la muestra A, que tuvo un valor inicial de pH de 5,8, retuvo el nivel de pH después de 30 días, indicando la efectividad de la acción tamponadora. Del mismo modo, la muestra D, que tuvo un valor de pH inicial de 5,7, mantuvo el nivel de pH después de 30 días, indicando la efectividad de acción tamponadora. Estos resultados indican que el pH puede estabilizarse ya sea de manera directa, agregando un agente tamponador, a la solución acuosa o bien, adicionando un agente tampón después del ajuste de pH con carbonato de sodio.

Según puede observarse por lo anterior, la solución acuosa obtenida al acidificar una solución acuosa de clorito de sodio, como en el procedimiento para producir ASC, pierde rápidamente el contenido de ácido cloroso (HClO₂) por

5 una conversión muy acelerada del ácido a dióxido de cloro (ClO_2). Las soluciones acuosas obtenidas según la presente invención, sin embargo, ajustan la merma o el exceso de los iones hidrógeno resultantes de las reacciones de oxidación-reducción de los óxidos de cloro al tiempo que regulan el pH dentro de un intervalo estrecho. En consecuencia, la estabilización de pH contribuye a preservar el estado de transición del ácido cloroso (HClO_2): $\text{H}^+ + \text{ClO}_2^- \rightleftharpoons \text{HClO}_2$, y esto permite la mantención del contenido de ácido cloroso al sostener el equilibrio estequiométrico de las moléculas y los iones en la solución acuosa de ácido cloroso.

Estas observaciones afirman que el procedimiento de la presente invención denota superioridad al proveer una solución acuosa que tiene una alta actividad bactericida y una mayor estabilidad del ácido cloroso (HClO_2).

10 La presente invención logra una estabilización a largo plazo del de ácido cloroso, que tiene un alto potencial bactericida. Por tanto, permitirá la distribución comercial de las soluciones acuosas de ácido cloroso en el mercado que no han circulado exitosamente como productos de ventas. También contribuirá a la extensiva adopción social del ácido cloroso, que es de utilidad como desinfectante.

15 Hasta el momento, la presente invención se ha explicado basándose en las realizaciones con referencia a las figuras y las tablas. Sin embargo, la presente invención no se restringe a estas implementaciones, y puede llevarse a la práctica de diversas maneras dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Aplicabilidad industrial

La solución acuosa de ácido cloroso obtenida según la presente invención puede aplicarse para blanqueo, eliminación de manchas de sangre y otros usos similares, además de los propósitos bactericidas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, que comprende las siguientes etapas:
 - 5 hacer reaccionar una solución acuosa de clorato de sodio con un volumen y una concentración de ácido sulfúrico o solución acuosa del mismo apropiada para mantener el pH de dicha solución acuosa en 2,3 a 3,4, generando de esta manera ácido clórico, y
 - con posterioridad adicionar allí al menos una cantidad de peróxido de hidrógeno requerida para reducir dicho ácido clórico, a fin de producir ácido cloroso.
2. Un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según la reivindicación 1, que comprende, asimismo, la siguiente etapa:
 - 10 adicionar a la solución acuosa resultante al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos inorgánicos y sales o una combinación de ellos, para ajustar su pH en el intervalo de 3,2 a 7,0.
3. Un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según la reivindicación 1, que comprende, asimismo, la siguiente etapa:
 - 15 adicionar a la solución acuosa resultante al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos inorgánicos y orgánicos y sales o una combinación de ellos, para ajustar su pH en el intervalo de 3,2 a 7,0.
4. Un procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según la reivindicación 1, que comprende, asimismo, la siguiente etapa:
 - 20 adicionar a la solución acuosa resultante al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos inorgánicos y sales o una combinación de ellos y
 - adicionar, además, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos inorgánicos y orgánicos y sales o una combinación de ellos, para ajustar su pH en el intervalo de 3,2 a 7,0.
5. El procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que dichos ácidos inorgánicos incluyen ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido bórico o ácido sulfúrico.
 - 25
6. El procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, donde dichas sales inorgánicas incluyen carbonatos, hidróxidos, fosfatos o boratos.
 - 30
7. El procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según la reivindicación 6, en el que dichos carbonatos incluyen carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio o bicarbonato de potasio.
 - 35
8. El procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según la reivindicación 6 o 7, en el que dichos hidróxidos incluyen hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
 - 40
9. El procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que dichos fosfatos incluyen hidrogenfosfato disódico, dihidrogenfosfato de sodio, fosfato trisódico, fosfato tripotásico, hidrogenfosfato dipotásico o dihidrogenfosfato de potasio.
 - 45
10. El procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que dichos boratos incluyen borato de sodio o borato de potasio.
 -
11. El procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en el que dichos ácidos orgánicos incluyen ácido succínico, ácido cítrico, ácido málico, ácido acético o ácido láctico.
 -
12. El procedimiento para producir una solución acuosa de ácido cloroso para usar como un desinfectante, según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, en el que dichas sales orgánicas incluyen succinato de sodio, succinato de potasio, citrato de sodio, citrato de potasio, malato de sodio, malato de potasio, acetato de sodio, acetato de potasio, lactato de sodio, lactato de potasio o lactato de calcio.
 -

Figura 1

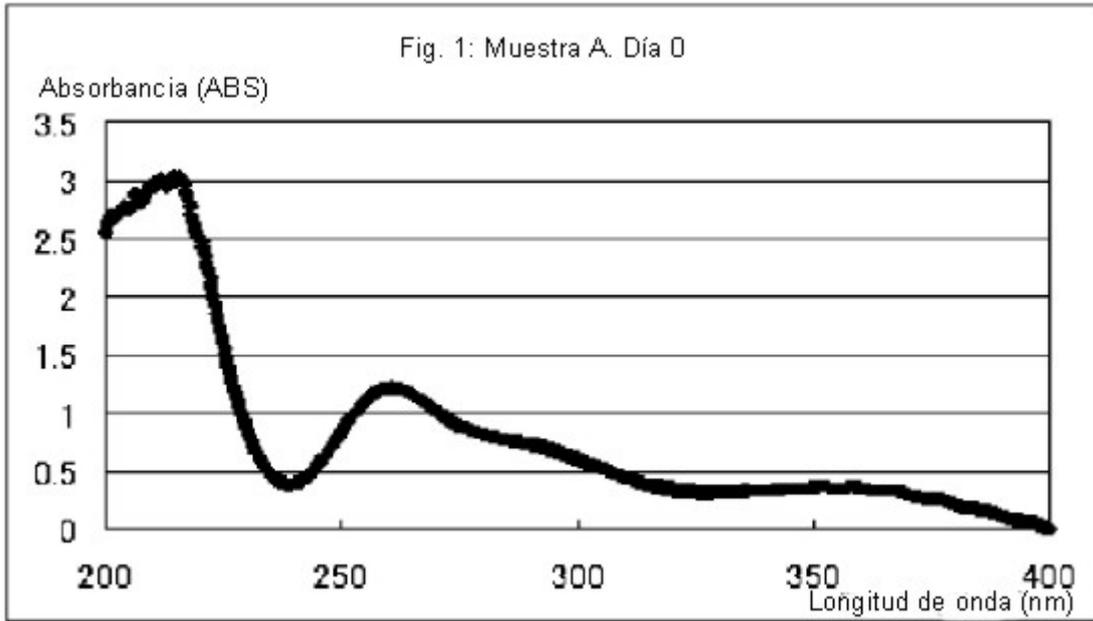


Figura 2

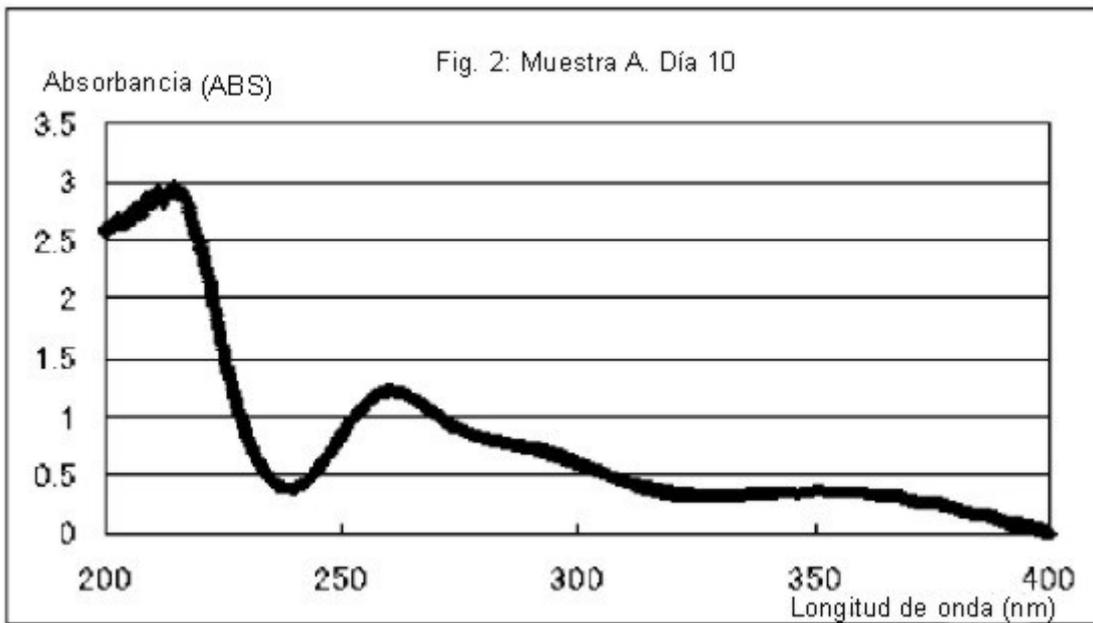


Figura 3

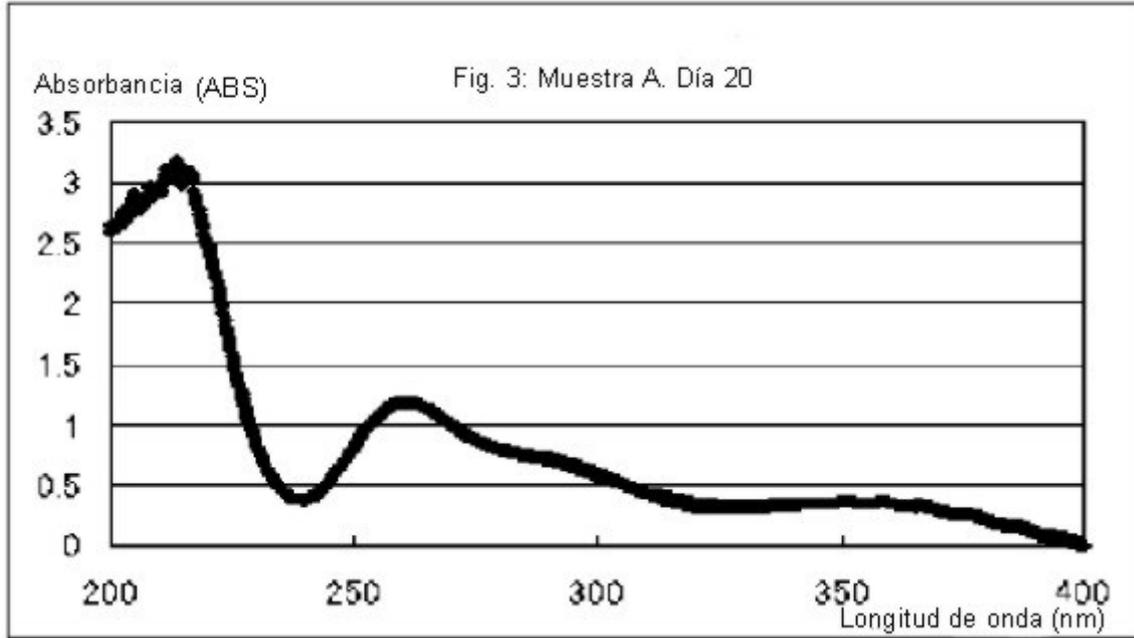


Figura 4

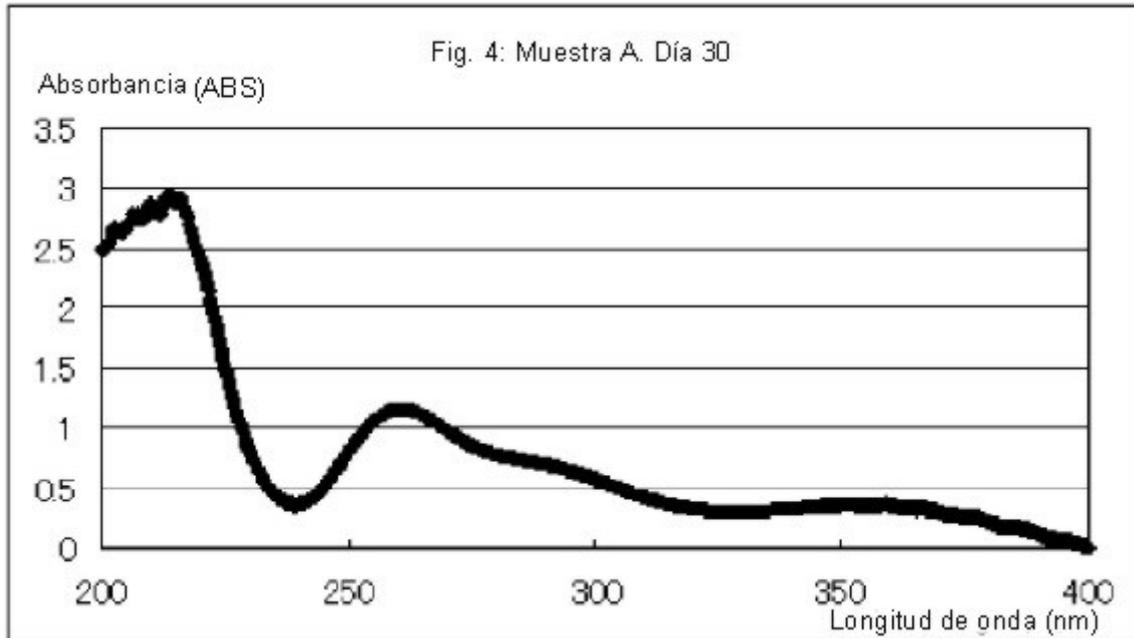


Figura 5

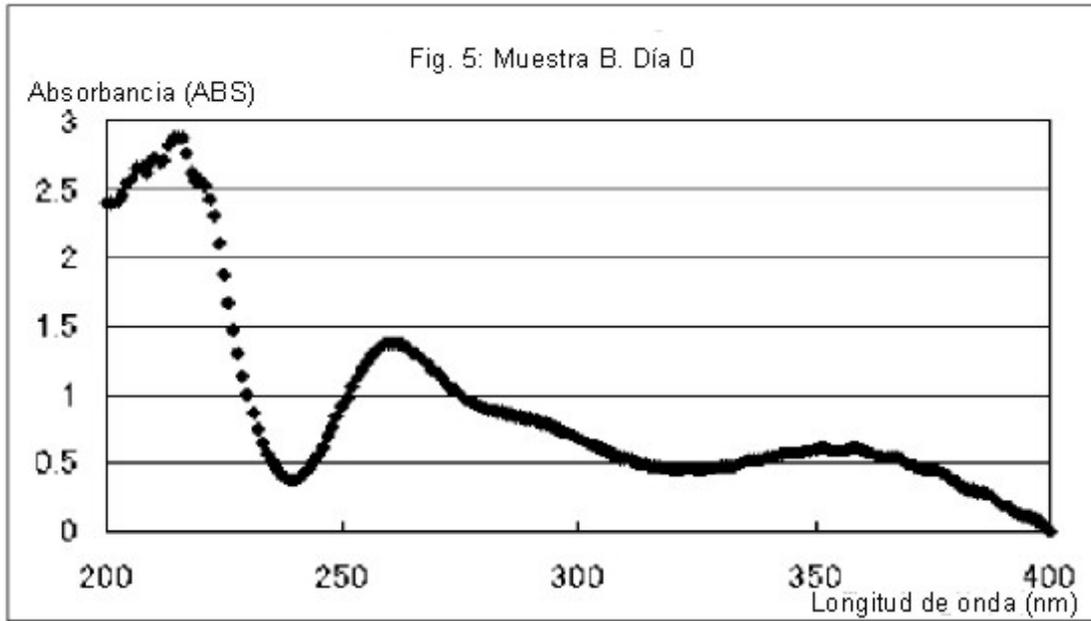


Figura 6

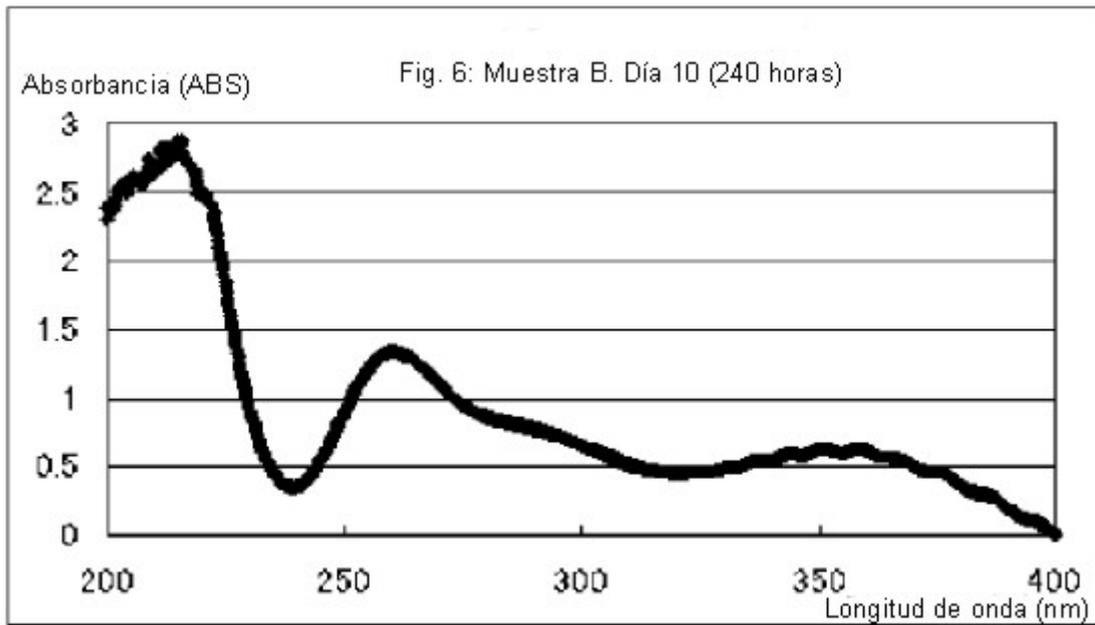


Figura 7

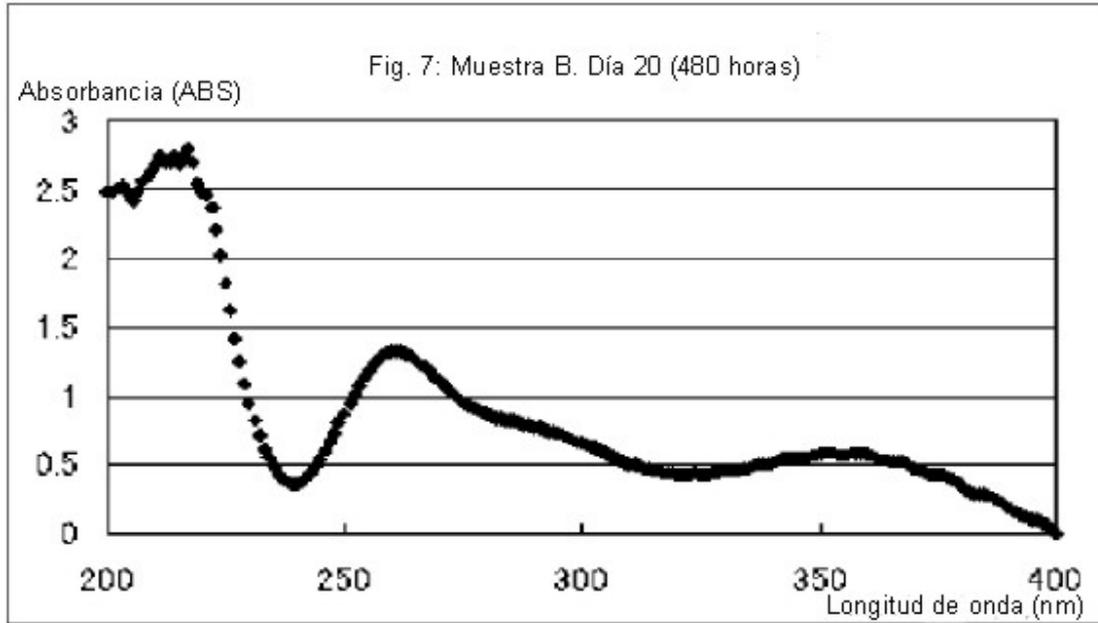


Figura 8

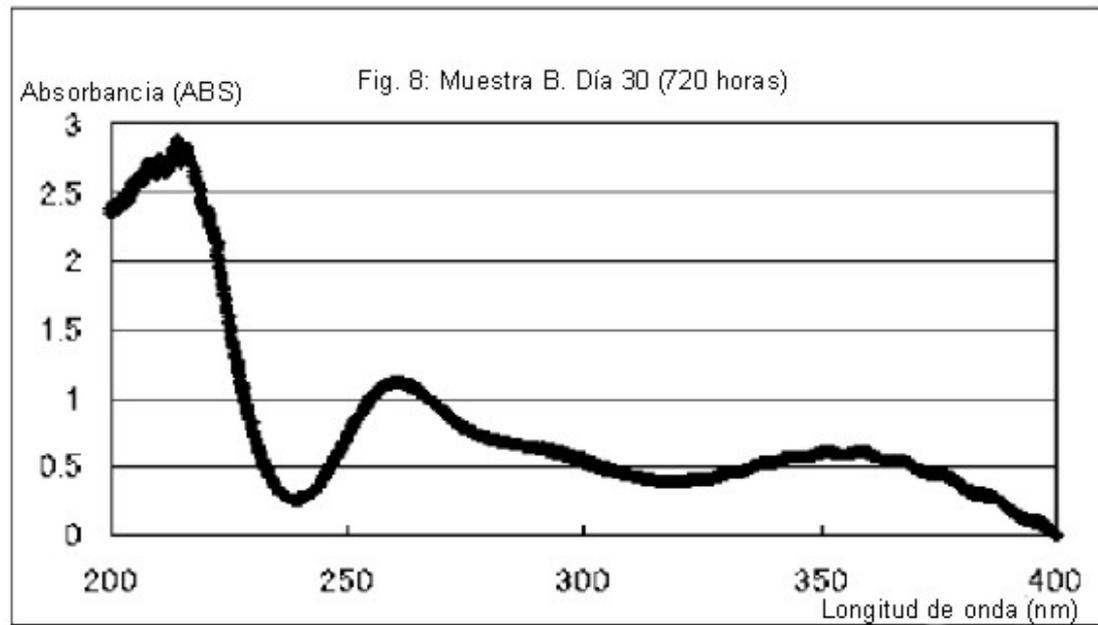


Figura 9

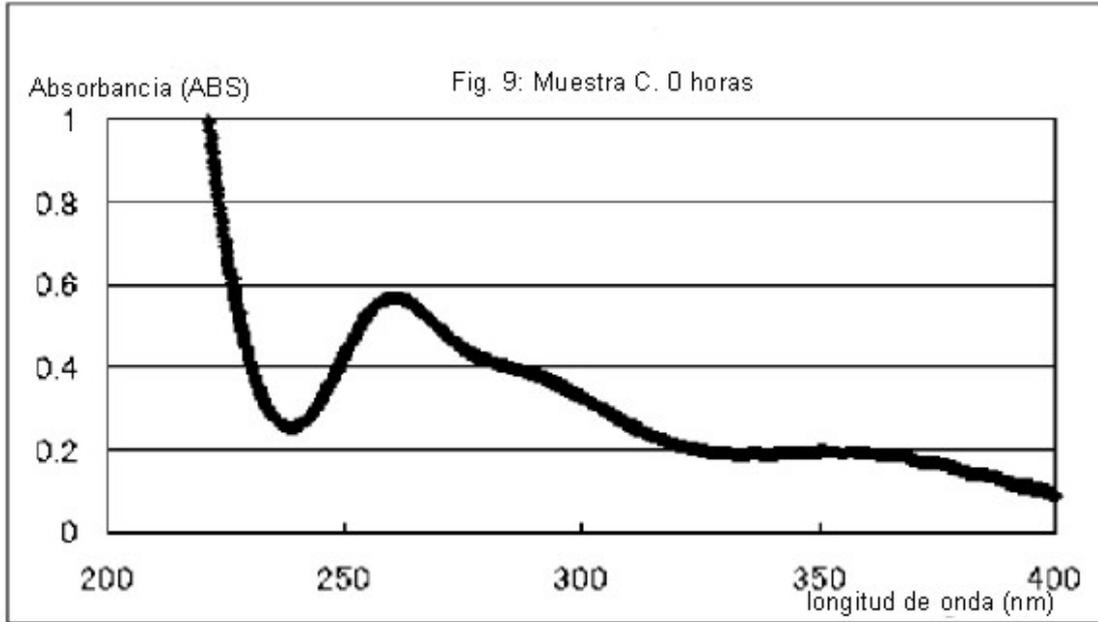


Figura 10

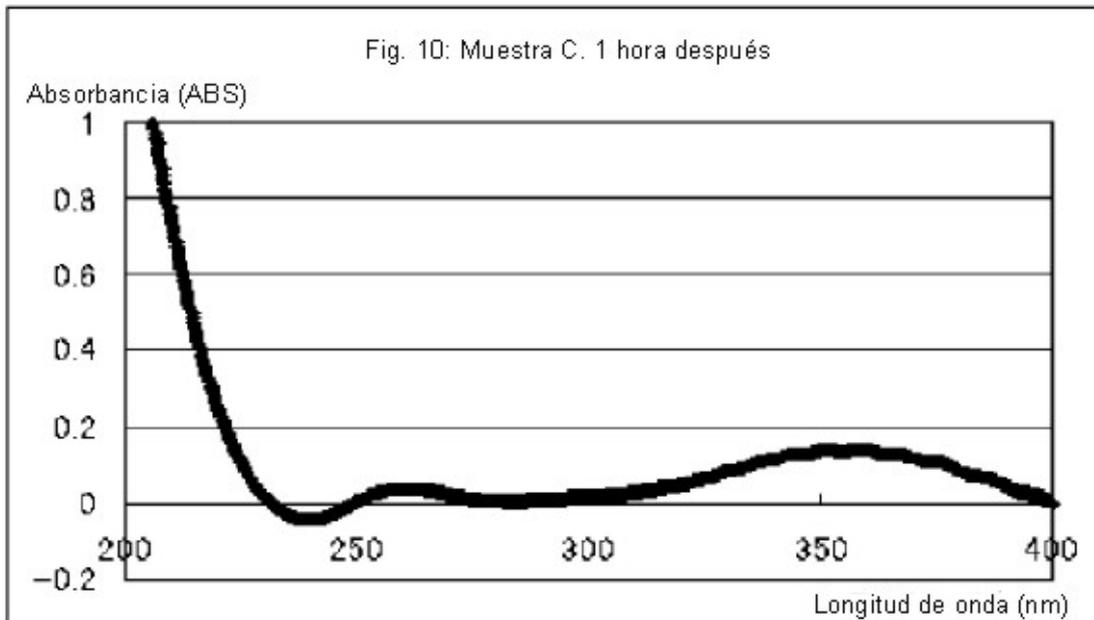


Figura 11

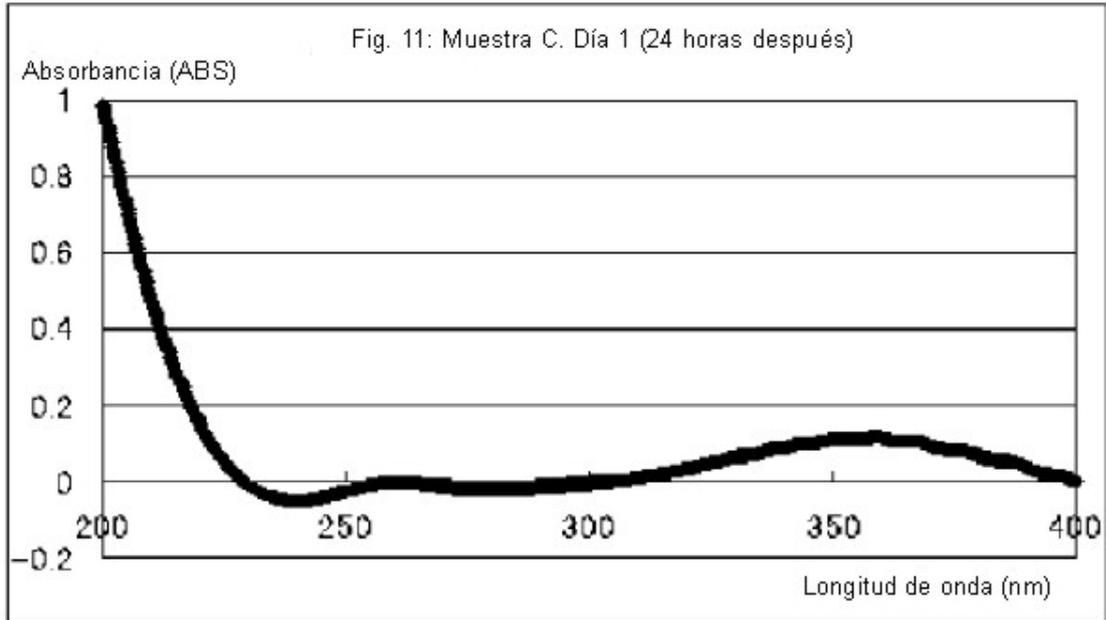


Figura 12

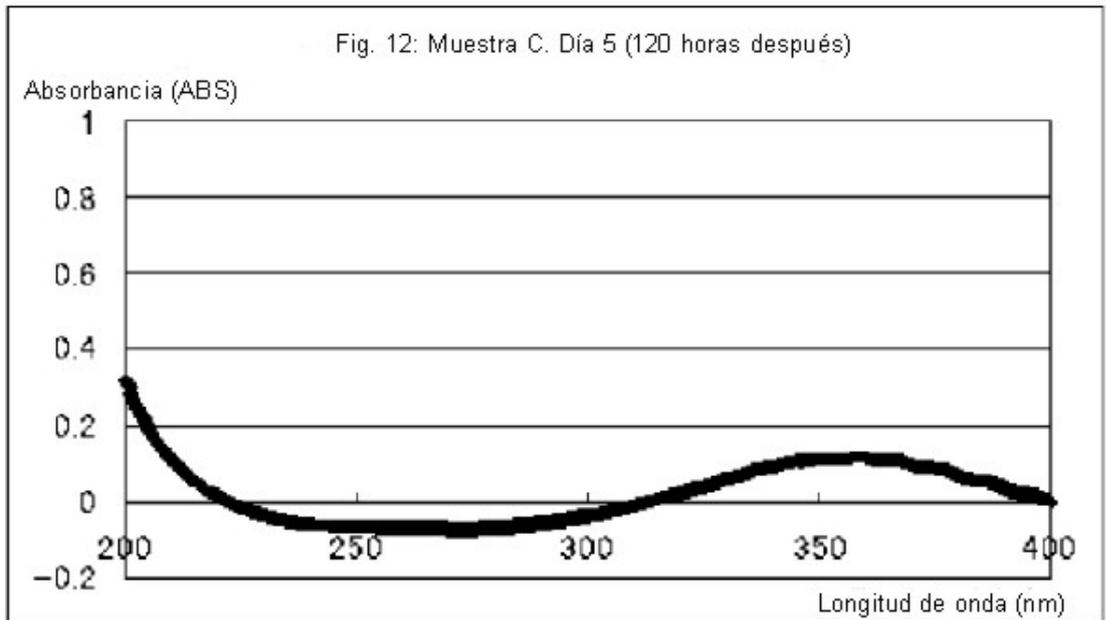


Figura 13

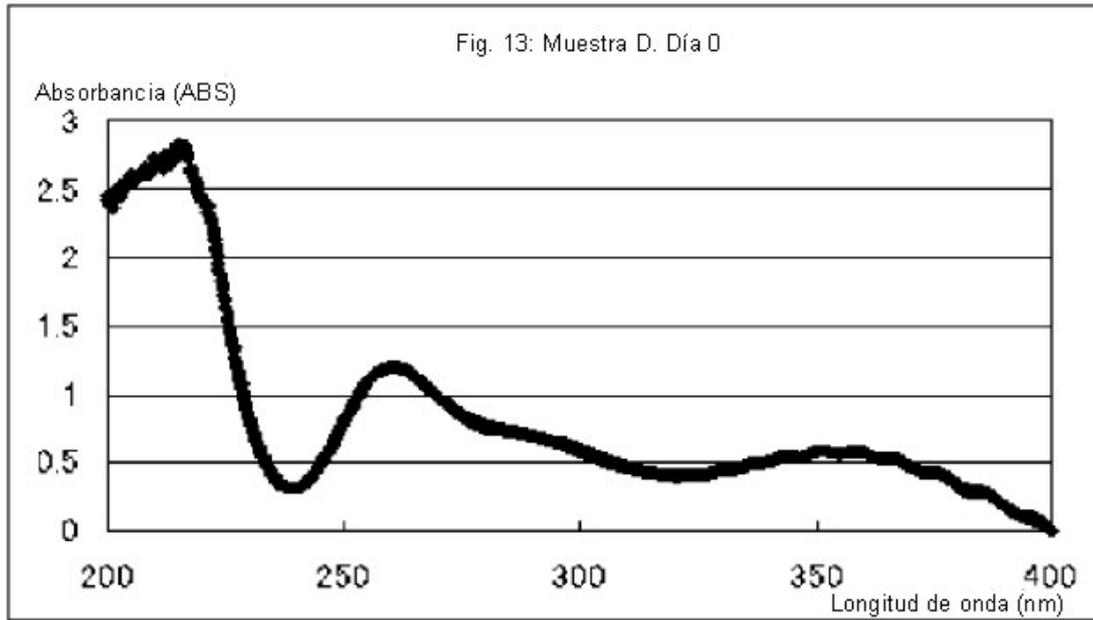


Figura 14

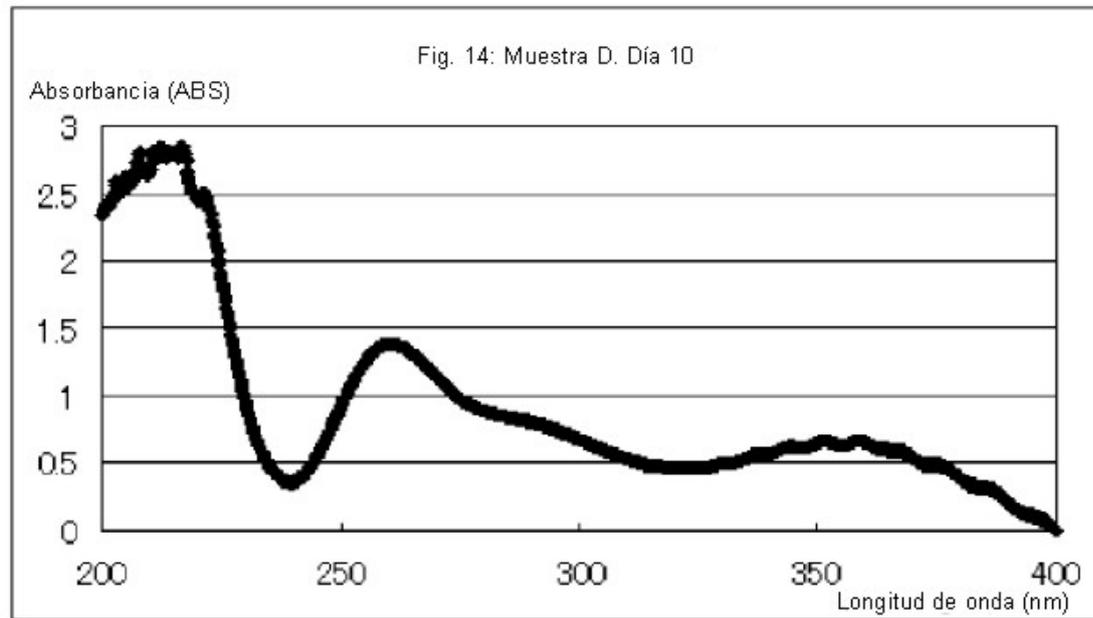


Figura 15

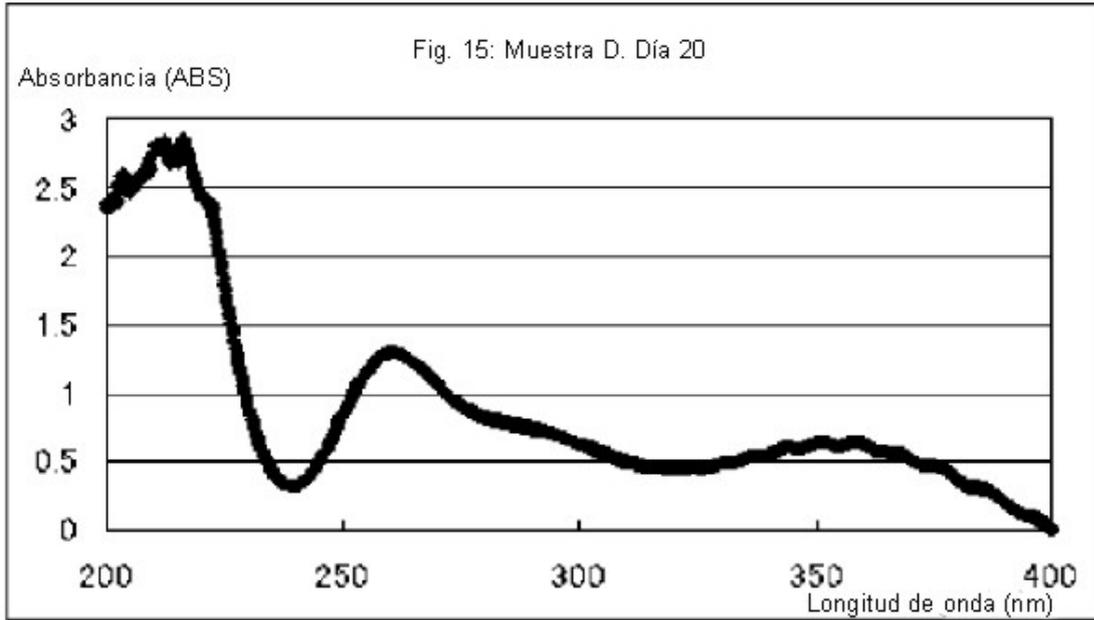


Figura 16

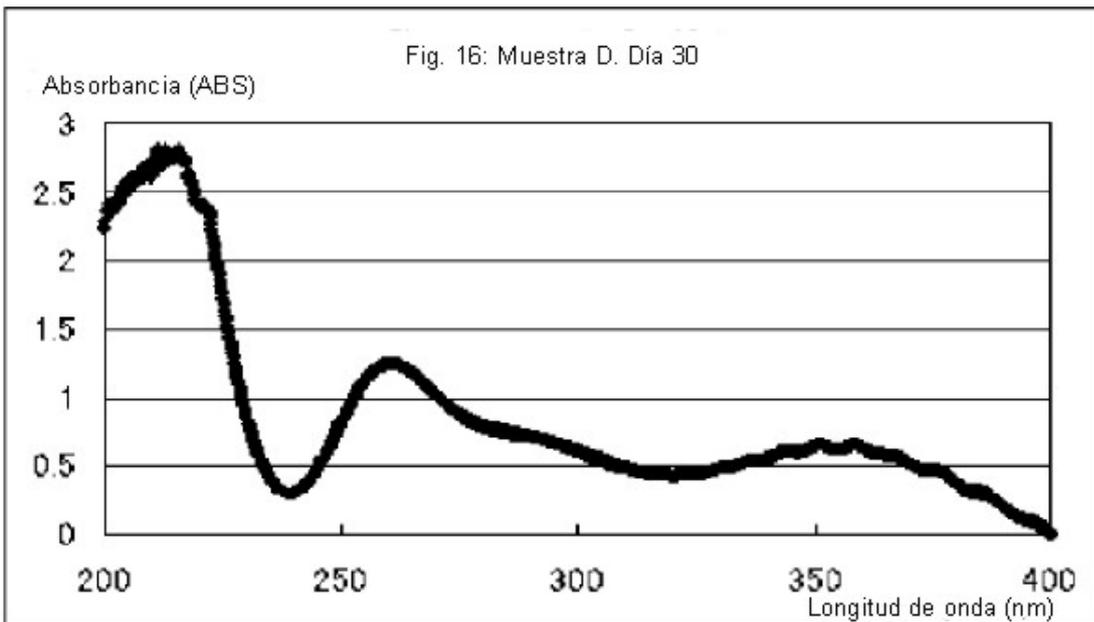


Figura 17

