

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 968**

51 Int. Cl.:

C02F 1/50	(2006.01) B01D 27/04	(2006.01)
C02F 103/02	(2006.01)	
C02F 103/08	(2006.01)	
C02F 103/10	(2006.01)	
C02F 103/16	(2006.01)	
C02F 103/30	(2006.01)	
C02F 103/32	(2006.01)	
B01D 39/18	(2006.01)	
B01D 39/20	(2006.01)	
B01D 29/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2012** **PCT/FI2012/051277**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013** **WO13098478**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012** **E 12815726 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018** **EP 2797845**

54 Título: **Mejora de la eficacia de perácidos**

30 Prioridad:

30.12.2011 FI 20116335

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

05.10.2018

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI

72 Inventor/es:

EKMAN, JAAKKO;
HESAMPOUR, MEHRDAD y
KOLARI, MARKO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 684 968 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

Mejora de la eficacia de perácidos

La invención se refiere a un método para evitar el crecimiento microbiano en aguas de proceso. La invención resulta particularmente adecuada para el tratamiento de aguas de proceso industriales, tales como agua de proceso de la industria del papel y la pasta de papel, de la industria metalúrgica, de la industria textil o de la industria alimentaria. El tratamiento también puede aplicarse a aguas de procesos de desalinización.

El ácido peracético se ha empleado mucho como biocida. Comparado con otros biocidas, el ácido peracético es muy barato. Sin embargo, si el ácido peracético es el único biocida utilizado, su eficacia se reduce a largo plazo debido a la selección de microbios en la máquina de fabricación de papel que producen mayores cantidades de material extracelular que evita la penetración del ácido peracético, disminuyendo con ello su actividad de destrucción. Por tanto, se sabe que el ácido peracético no proporciona por sí solo una actividad biocida de acción a largo plazo y es necesario otro biocida como reforzador. El ácido peracético se ha empleado junto con un biocida no oxidante, tal como benzisotiazolina (documento US 5 980 758) o con compuestos de triamina (documento WO 03/062149). El ácido perfluorico (PFA) también se ha utilizado para controlar el crecimiento de microorganismos y la formación de biopelículas en diferentes aplicaciones, por ejemplo, en procesos de las industrias del papel y de la pasta de papel. Dependiendo de la población bacteriana y de la biopelícula, son necesarias diferentes concentraciones de ácido perfluorico. En algunos casos, los microbios pueden matarse solo con altas dosis de PFA, que tiene la desventaja de reducir el pH.

El documento WO08056025 A2 describe un método y un compuesto para la prevención del crecimiento microbiano en aguas de proceso, en el que se añade en primer lugar un compuesto de perácido y luego una dialquil hidantoína halogenada al agua de proceso. La proporción en peso del compuesto de perácido a la dialquil hidantoína halogenada debe ser al menos de 2:1. La cantidad del compuesto de perácido se calcula como agente activo, mientras que la cantidad de la dialquil hidantoína halogenada se calcula como cloro activo.

Aunque los perácidos se han utilizado para prevenir la aparición de microbios en aguas de proceso, sigue siendo necesario un método mejorado para la prevención de la aparición de microbios que sea aceptable para el entorno, que carezca de efecto corrosivo sobre el equipo y que sea barato.

Sumario

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método mejorado para la prevención del crecimiento microbiano en aguas de proceso.

En la presente invención se ha descubierto, de modo sorprendente, que la eficacia de los perácidos y, en particular, del ácido perfluorico, puede mejorarse añadiendo iones aluminio.

Por tanto, según la invención, se proporciona un método para la prevención del crecimiento microbiano en aguas de proceso, en el que se añaden iones aluminio al agua de proceso antes o al mismo tiempo que la adición de un perácido o una mezcla de perácidos para alcanzar o para mantener la concentración de iones aluminio en el agua de proceso al nivel de al menos 0,05 ppm. Con ello se mejora la actuación biocida de dicho perácido o mezcla de perácidos en el agua de proceso.

La ventaja de la invención es que son necesarios menos perácidos para conseguir la misma actuación que con los perácidos por sí solos. Por ejemplo, se ha demostrado que es necesaria menos de la mitad de la cantidad de ácido perfluorico con iones aluminio para obtener el mismo resultado que con el ácido perfluorico por sí solo. Por tanto, se mejora el coste del método de destruir microbios, puesto que son necesarios menos perácidos cuando se emplean sales de aluminio, que son muy baratas, en combinación con los perácidos.

Otra ventaja de la invención es que los iones aluminio mejoran el efecto destructor de los perácidos, en particular frente a microbios que nadan libremente.

Descripción detallada de la invención

En la presente se ha descubierto que se logra un efecto excelente mediante la adición de ácido perfluorico, ácido peracético u otro perácido a aguas de proceso en presencia de iones aluminio para destruir a los microbios presentes, por medio de un agente aceptable desde el punto de vista ambiental y no corrosivo. La eficacia de los perácidos puede aumentar significativamente añadiendo al agua de proceso iones aluminio, o si ya existen iones aluminio presentes en dicha agua de proceso, manteniendo el nivel de iones aluminio residuales en dicha agua de proceso al nivel de al menos 0,05 ppm.

Así, según la invención, se proporciona un método para la prevención del crecimiento microbiano en aguas de proceso, en el que se añade un perácido e iones aluminio a dicha agua de proceso.

Se sabe que los iones aluminio se han empleado como floculante o coagulante en algunos procesos de tratamiento de agua. Sin embargo, en las aplicaciones floculantes o coagulantes, los iones aluminio son eliminados del agua

procesada junto con el material floculado o coagulado, mientras que en la presente invención, los iones aluminio se mantienen a un nivel específico en el agua de proceso para potenciar la eficacia de los perácidos.

La ventaja de los perácidos y, en particular, del ácido perbórico se basa en la capacidad del ácido perbórico de alcanzar la membrana superficial de los microbios. Sin embargo, en algunas aplicaciones, tales como en la desalinización, la concentración máxima del ácido perbórico está limitada, puesto que una alta concentración de ácido perbórico disminuye el pH en el agua de proceso tratada. La mejora de la eficacia del ácido perbórico por medio de iones aluminio permite usar el ácido perbórico en áreas de aplicación en las que antes se empleaban otros productos químicos.

Una ventaja de la invención se basa, en particular, en la capacidad de los perácidos, en particular del ácido perbórico, junto con iones aluminio libres para matar con eficacia y rapidez a los microbios que nadan libremente en el agua de proceso, mientras que, por ejemplo, el uso de hidantoína para mejorar el efecto de los perácidos se basa principalmente en la capacidad de la hidantoína para penetrar en las células microbianas.

Si las aguas de proceso comprenden iones aluminio como aluminio residual, según la presente descripción, la cantidad de iones aluminio puede determinarse y ajustarse a un nivel de al menos 0,05 ppm y mantenerse en este nivel u otro mayor. La expresión "se añaden iones aluminio hasta un nivel o se mantienen a ese nivel" significa que el nivel de iones aluminio se ajusta en el agua de proceso a un nivel específico. Si el nivel de iones aluminio residuales es menor que 0,05 ppm, se añaden iones aluminio para alcanzar el nivel deseado, o si el nivel de iones aluminio es de al menos 0,05 ppm, el nivel se mantiene ajustando la concentración de iones aluminio al nivel deseado.

"Ajustar" significa que los iones aluminio se añaden en una cantidad suficiente para alcanzar el nivel deseado, al menos 0,05 ppm y/o se añade una cantidad suficiente para mantener el nivel deseado, al menos 0,05 ppm, en el agua de proceso.

Dicho perácido puede ser un percarbonato o perácido orgánico.

Dicho perácido orgánico es ácido peracético o ácido perbórico o una de sus mezclas. Según una realización de la invención, la mezcla comprende ácido perbórico a ácido peracético en la proporción de 1/10 a 10/1. Según otra realización de la invención, la proporción de ácido perbórico a ácido peracético es de 1/5 a 5/1. En una realización preferida, la proporción es de 2/1.

El ácido peracético puede ser una disolución en equilibrio de este o ácido peracético destilado.

Según una realización particularmente preferida de la invención, el perácido es ácido perbórico. El ácido perbórico puede ser preferiblemente una disolución en equilibrio de este. La disolución en equilibrio se prepara generalmente mezclando una disolución de ácido fórmico con una disolución de peróxido de hidrógeno y empleando el ácido sulfúrico como catalizador.

Los iones aluminio proceden preferiblemente de sales de aluminio, tales como cloruro de aluminio, policloruro de aluminio, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio o clorhidrato de aluminio. Una fuente adecuada de iones aluminio es, en particular, cloruro de aluminio, sulfato de aluminio o policloruro de aluminio.

El perácido se añade al agua de proceso. La cantidad del perácido se expresa como sustancia activa. Según la invención, la cantidad de perácido añadido en el agua de proceso es de 0,2-50 ppm, en otra realización es de 0,5-20 ppm, y en otra realización es de 0,7-7 ppm. Habitualmente resulta ventajoso si se emplea una cantidad baja de perácido en diversas aplicaciones. La cantidad añadida de perácido en el agua de proceso puede ser de al menos 0,2 ppm, al menos 0,4 ppm, al menos 0,5 ppm, al menos 0,7 ppm o al menos 1 ppm. El perácido añadido puede encontrarse en el agua de proceso en una cantidad de 50 ppm o menor, preferiblemente 30 ppm o menor, más preferiblemente 20 ppm o menor, lo más preferiblemente 10 ppm o menor, o incluso 5 ppm o menor. Los valores en ppm indican la concentración del perácido en las aguas de proceso y son iguales a mg/l. Unas cantidades altas de perácido evitan el crecimiento microbiano con eficacia. Sin embargo, cuando se emplean junto con el aluminio, pueden usarse unas cantidades menores del perácido. Esto resulta beneficioso, puesto que es menos necesario, por ejemplo, ajustar el pH del agua de proceso tratada.

La cantidad de iones aluminio se ajusta en el agua de proceso antes de la adición del perácido o al mismo tiempo que se añade el perácido. En una realización, la cantidad de iones aluminio se ajusta al nivel de 0,05-100 ppm, en otra realización a 0,5-20 ppm, en otra realización a 0,5-5 ppm. Las sales de aluminio son baratas, pero sigue siendo ventajoso si se añade una cantidad baja de sales de aluminio en diversas aplicaciones. Los iones aluminio pueden añadirse a 100 ppm o menor, preferiblemente 50 ppm o menor, más preferiblemente a 20 ppm o menor, lo más preferiblemente a 10 ppm, o incluso a 5 ppm o menor. Para lograr el efecto deseado, la cantidad de iones aluminio puede ajustarse al nivel de al menos 0,05 ppm, al menos 0,1 ppm, al menos 0,5 ppm, al menos 1 ppm, al menos 2 ppm, al menos 3 ppm o al menos 4 ppm. Los componentes preferidos de la combinación de la invención y las cantidades preferidas se definieron anteriormente.

Según una realización de la invención, los iones aluminio se añaden en primer lugar, seguido del tratamiento del

agua de proceso con dicho perácido, sin un periodo de tiempo largo entre los tratamientos. En el caso de aguas de proceso en corriente, esto se realiza preferiblemente añadiendo los iones aluminio, por ejemplo, en el lado de succión de una bomba, lo cual produce un mezclado rápido y eficaz, seguido de la adición de dicho perácido en la misma tubería después de la bomba o al siguiente tanque. La disolución elegida dependerá, entre otras cosas, del caudal, y es fundamental que el tratamiento se dirija sustancialmente a la misma fracción de agua.

Si el agua de proceso se circula, tal como cuando el agua de proceso, por ejemplo, es agua de refrigeración en un sistema cerrado, tras haber añadido los iones aluminio, su concentración puede mantenerse aproximadamente igual en el agua de proceso que se va a tratar, y la adición de los iones aluminio puede realizarse solo si la concentración disminuye por debajo del nivel deseado.

Si el agua de proceso fluye a través del sistema y el nivel de iones aluminio no se mantiene, el intervalo entre las dosificaciones de los iones aluminio y el perácido puede ser de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 24 horas, en algunas aplicaciones de 10 segundos a 60 minutos, en otras aplicaciones de 1 hora a 20 horas.

Según otra realización de la invención, los iones aluminio se añaden al mismo tiempo que dicho perácido, sin ningún intervalo entre los tratamientos.

Según esta descripción, también es posible añadir dichos iones aluminio y perácido en el mismo punto, tal como un tanque, y dichos iones aluminio se añaden en primer lugar, seguido de dicho perácido después de un intervalo de tiempo, tal como se definió anteriormente. Como alternativa, los iones aluminio y dicho perácido se añaden al mismo tiempo.

La adición de dichos iones aluminio puede ser continua o intermitente. La adición de dicho perácido puede ser continua o intermitente. En el caso de una dosificación intermitente, es importante para lograr el efecto deseado según la invención que dicho perácido se añada a la misma fracción de agua que dichos iones aluminio añadidos en primer lugar.

La invención se dirige a la prevención del crecimiento microbiano y, en general, se incluyen todos los microorganismos presentes en aguas de proceso, tales como bacterias aerobias, bacterias anaerobias facultativas, bacterias reductoras de sulfato, bacterias formadoras de biopelículas, levaduras, mohos y protozoos.

La invención resulta particularmente adecuada para el tratamiento de aguas de proceso que incluyen aguas naturales y agua en sistemas de refrigeración. Las aplicaciones particularmente adecuadas incluyen aguas circuladas en la producción de papel y cartón, pasta de papel química o reciclada, aguas de refrigeración circulantes y aguas en torres de refrigeración. Otras aplicaciones incluyen aguas de refrigeración y circulantes en la industria alimentaria, la industria textil y la industria metalúrgica, efluentes de procesos industriales y otras aguas en sistemas de refrigeración de hospitales (para evitar la bacteria *Legionella*). La invención también es útil para el tratamiento de aguas de lastre de barcos. Otra aplicación comprende aguas en campos petrolíferos. Las aplicaciones particularmente adecuadas son aguas de procesos de desalinización, en particular de desalinización por ósmosis inversa.

En algunos de los ensayos descritos en los ejemplos y las tablas, la combinación de iones de aluminio y perácidos proporciona un evidente efecto de actividad biocida, es decir, el resultado es mejor que cuando se emplean los perácidos por sí solos. Resulta notable que la eficacia del perácido, en particular el ácido perfoómico, puede mejorar mediante la adición de iones aluminio, de modo que es necesaria menos de la mitad de la cantidad de perácidos comparado con el uso de los perácidos por sí solos.

Los resultados de los ensayos demuestran con claridad que la cantidad de perácidos puede reducirse significativamente. Como consecuencia, los costes de evitar el crecimiento microbiano pueden reducirse en varias decenas de porcentaje.

La invención se ilustrará con más detalle a continuación mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Como microorganismo de ensayo en los experimentos se empleó la bacteria *Pseudomonas aeruginosa*, cepa VTTE-96726 (la cepa está disponible también como DSM 939 y ATCC 15442). Se cultivó durante la noche en caldo de cultivo de nutrientes (Lab M, Bury, Reino Unido) a 37°C con agitación a 75 rpm. El cultivo se recolectó mediante centrifugación (3000 rpm, 10 min), se lavó con una disolución de NaCl al 0,9% y, por último, se suspendió en agua de mar artificial (preparada según el estándar ASTM D1 141) hasta una concentración final de células de aproximadamente 10⁵ cfu/ml. La disolución en equilibrio de ácido perfoómico se preparó mezclando, en una proporción en peso de 1:1, una disolución que contenía peróxido de hidrógeno al 50% con una disolución que contenía ácido fórmico al 75% en peso, ácido sulfúrico al 12% en peso, y agua al 13% en peso. El contenido en PFA de la disolución en equilibrio era de aproximadamente 14% en peso.

Las células se expusieron en un experimento a 0,7 ppm de ácido perfoómico como sustancia activa (que se corresponde con 5 ppm de la disolución en equilibrio) y, en otro experimento, a 0,7 ppm de ácido perfoómico como

sustancia activa y 0,5 ppm de iones Al^{3+} (procedentes de AlCl_3) y, en un tercer experimento, a 0,7 ppm de ácido per fórmico como sustancia activa y 2,0 ppm de iones Fe^{3+} (procedentes de FeCl_3) durante 15 minutos a 25°C con agitación a 75 rpm. Las células vivas se contaron en una placa de recuento de agar (PCA). Los resultados en la tabla 1 demuestran que 0,5 ppm de aluminio en 0,7 ppm de PFA mejora la eficacia del PFA en 2 unidades logarítmicas.

Tabla 1 - Efecto de Al^{3+} y Fe^{3+} con PFA sobre *P. aeruginosa*

PFA (ppm)	Al^{3+} (ppm)	Fe^{3+} (ppm)	Células de <i>P. aeruginosa</i> viables (cfu/ml)
0	0	0	51091
0,7	0	0	43636
0,7	0,5	0	1273
0,7	0	2	49909

Ejemplo 2

Se cultiva *Pseudomonas aeruginosa* VTTE-96726 durante la noche en caldo de cultivo de nutrientes como se describió en el ejemplo 1 a 37°C con agitación a 75 rpm. El cultivo se recolectó mediante centrifugación, se lavó con una disolución de NaCl al 0,9% y, por último, se suspendió en agua de mar artificial. Se preparó la disolución en equilibrio de ácido per fórmico como en el ejemplo 1.

Las células se expusieron a 0,4-1 ppm de ácido per fórmico como sustancia activa (que se corresponde con 2,8-7,1 ppm de la disolución en equilibrio) y a 0-4 ppm de Al (procedente de AlCl_3) durante 15 minutos a 25°C con agitación a 75 rpm. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2 - Efecto de Al^{3+} con PFA sobre *P. aeruginosa*

PFA (ppm)	Al^{3+} (ppm)	Células de <i>P. aeruginosa</i> viables (cfu/ml)
0	0	63.818
0	0,05	54.818
0	0,5	57.545
0	2	56.818
0	4	54.273
0,4	0	59.636
0,4	0,05	62.545
0,4	0,5	24.364
0,4	2	2.818
0,4	4	7.727
0,7	0	42.545
0,7	0,05	26.727
0,7	0,5	182
0,7	2	<100
0,7	4	<100
1	0	6.636
1	0,05	1.182
1	0,5	<100
1	2	<100
1	4	<100

Los resultados demuestran que los iones aluminio aumentan la eficacia de PFA. Con 0,4 ppm de PFA y 2 ppm de

Al^{3+} se obtiene una mayor destrucción que con 1 ppm de PFA sin aluminio. Los iones aluminio por sí solos no tuvieron ningún efecto sobre *P. aeruginosa*.

Ejemplo 3

5 Como microorganismo de ensayo en los experimentos se empleó la bacteria *Pseudomonas aeruginosa*, cepa VTTE-96726 (la cepa está disponible también como DSM 939 y ATCC 15442). Se cultivó durante la noche en caldo de cultivo de nutrientes (Lab M, Bury, Reino Unido) a 37°C con agitación a 75 rpm. El cultivo se recolectó mediante centrifugación (3000 rpm, 10 min), se lavó con una disolución de NaCl al 0,9% y, por último, se suspendió en agua de mar artificial (preparada según el estándar ASTM D1 141) hasta una concentración final de células de aproximadamente 10^6 cfu/ml. La disolución en equilibrio de ácido per fórmico se preparó mezclando, en una proporción en peso de 1:1, una disolución que contenía peróxido de hidrógeno al 50% con una disolución que contenía ácido fórmico al 75% en peso, ácido sulfúrico al 12% en peso, y agua al 13% en peso. El contenido en PFA de la disolución en equilibrio era de aproximadamente 14% en peso.

15 Las células se expusieron en un experimento a 1,0 ppm de ácido per fórmico como sustancia activa (que se corresponde con 7 ppm de la disolución en equilibrio) y, en otro experimento, a 1,0 ppm de ácido per fórmico como sustancia activa y 2,0 ppm de iones Al^{3+} (procedentes de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y, en un tercer experimento, a 1,0 ppm de ácido per fórmico como sustancia activa y 2,0 ppm de iones Mn^{2+} (procedentes de MnSO_4) durante 15 minutos a 25°C con agitación a 75 rpm. Las células vivas se contaron en una placa de recuento de agar (PCA). Los resultados demuestran que 2,0 ppm de aluminio en 1,0 ppm de PFA mejoran la eficacia del PFA en 2 unidades logarítmicas, pero el manganeso no potencia la eficacia del PFA.

20 Tabla 3 - Efecto de Al^{3+} y Mn^{2+} con PFA sobre *P. aeruginosa*

PFA (ppm)	Al^{3+} (ppm)	Mn^{2+} (ppm)	Células de <i>P. aeruginosa</i> viables (cfu/ml)
0	0	0	900.000
0	0	2	720.000
1	0	0	4.234
1	2	0	<100
1	0	2	5.091

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para la prevención del crecimiento microbiano en agua de proceso, que comprende añadir iones aluminio al agua de proceso antes o al mismo tiempo que la adición de un perácido o una mezcla de perácidos para mantener la concentración de iones aluminio en el agua de proceso al nivel de al menos 0,05 ppm, potenciando con ello la actuación biocida de dicho perácido o mezcla de perácidos en el agua de proceso, en el que el perácido es ácido peracético o ácido perfórmico, o una de sus mezclas, y en el que la cantidad de perácido añadida en el agua de proceso es de 0,2 ppm-50 ppm.
- 2.- El método según la reivindicación 1, en el que el perácido es ácido perfórmico.
- 3.- El método según la reivindicación 1 o 2, en el que los iones aluminio proceden de sales de aluminio, tales como cloruro de aluminio, policloruro de aluminio, sulfato de aluminio, clorhidrato de aluminio, hidróxido de aluminio.
- 4.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad de perácido añadida en el agua de proceso es de 0,5-20 ppm, más preferiblemente de 0,7-7 ppm.
- 5.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los iones aluminio se ajustan al nivel de 0,05-100 ppm, preferiblemente a 0,5-20 ppm, más preferiblemente a 0,5-5 ppm, en el agua de proceso antes o al mismo tiempo que la adición del perácido.
- 6.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el agua del proceso comprende agua dulce, agua de refrigeración, aguas de recirculación y efluentes de procesos industriales, aguas de procesos de desalinización.
- 7.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agua de proceso comprende agua de proceso industrial procedente de la industria del papel y la pasta de papel, la industria metalúrgica, la industria textil o la industria alimentaria.
- 8.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el agua de proceso comprende agua procedente de procesos de desalinización.
- 9.- El uso de iones aluminio en una concentración de al menos 0,05 ppm en agua de proceso para mejorar el efecto de compuestos de perácidos para evitar el crecimiento microbiano en agua de proceso, en el que el perácido es ácido peracético o ácido perfórmico, o una de sus mezclas, y en el que la cantidad de perácido añadida en el agua de proceso es de 0,2 ppm-50 ppm.