

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 470**

51 Int. Cl.:

A01N 25/22	(2006.01)
A01N 37/16	(2006.01)
A01N 59/00	(2006.01)
C02F 1/72	(2006.01)
C11D 3/39	(2006.01)
C02F 103/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2013 PCT/US2013/063512**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14055900**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2013 E 13844411 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2903939**

54 Título: **Composiciones estables de ácido percarboxílico y usos de las mismas**

30 Prioridad:

05.10.2012 US 201261710631 P
08.02.2013 US 201361762777 P
15.03.2013 US 201313844515

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2019

73 Titular/es:

ECOLAB USA INC. (100.0%)
1 Ecolab Place
St. Paul, MN 55102, US

72 Inventor/es:

LI, JUNZHONG;
MCSHERRY, DAVID;
BREWSTER, ALLISON;
STAUB, RICHARD;
DE PAULA, RENATO;
BOLDUC, JOHN WILHELM;
RYTHER, ROBERT J. y
KEASLER, VICTOR V.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 728 470 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

Composiciones estables de ácido percarboxílico y usos de las mismas

Campo técnico

5 La presente invención se refiere en general a composiciones estables de ácido percarboxílico que comprenden, *inter alia*, al menos dos agentes estabilizantes, y diversos usos para tratamientos de agua, incluidos tratamientos de agua en relación con operaciones en yacimientos de petróleo y gas. En la presente memoria también se describen composiciones de fluido de fractura y composiciones basadas en gel que comprenden composiciones estables de ácido percarboxílico y el uso de las mismas en operaciones en yacimientos de petróleo y gas.

Antecedentes de la invención

10 Los ácidos peroxicarboxílicos se utilizan cada vez más como biocidas en diversos campos debido a su amplia eficacia biocida y excelentes perfiles ambientales. El ácido peroxicarboxílico usado más comúnmente es el ácido peracético. El ácido peracético es un líquido incoloro y soluble en agua que tiene una gran eficacia biocida frente a diversos microorganismos, tales como bacterias, virus, levaduras, hongos y esporas. Cuando se descompone, el ácido peracético produce ácido acético (vinagre), agua y oxígeno. Sin embargo, los ácidos peroxicarboxílicos puros, tal como
15 el ácido peracético, son inestables y explosivos y, por lo tanto, los ácidos peroxicarboxílicos disponibles comercialmente se venden generalmente en una disolución de equilibrio. Además del ácido peroxicarboxílico, una disolución de equilibrio también contiene el ácido carboxílico correspondiente, peróxido de hidrógeno y agua. En comparación con el ácido peroxicarboxílico, el peróxido de hidrógeno solo tiene una eficacia biocida despreciable, pero puede plantear problemas medioambientales en algunas aplicaciones si supera la limitación de liberación específica. Además, se ha descrito que la presencia de peróxido de hidrógeno tiene impactos negativos sobre la
20 eficacia del ácido peroxicarboxílico frente a algunos microorganismos.

En aplicaciones tales como el tratamiento de agua para su uso en la perforación por fracturación de pozos de petróleo y gas, el peróxido de hidrógeno que se encuentra en las composiciones de ácido peroxicarboxílico puede interactuar con otros componentes usados en las aplicaciones, tales como agentes gelificantes, reductores de la fricción,
25 inhibidores de la corrosión e inhibidores de incrustaciones, etc. La presencia de peróxido de hidrógeno en estas disoluciones puede causar la falla del desempeño. Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar una composición de ácido peroxicarboxílico que tenga la mayor relación posible de ácido peroxicarboxílico a peróxido de hidrógeno para aplicaciones como un biocida en general, y en particular para el tratamiento de agua en perforaciones de petróleo y gas.

30 Las composiciones de ácido peroxicarboxílico disponibles comercialmente tienen generalmente cantidades en peso significativamente menores, o aproximadamente iguales, de ácido peroxicarboxílico respecto al peróxido de hidrógeno. Se sabe que, entre otros factores, la relación de peróxido de hidrógeno a ácido peroxicarboxílico desempeña un papel significativo en la estabilidad de las composiciones de ácido peroxicarboxílico. Cuanto mayor sea la relación de peróxido de hidrógeno a ácido peroxicarboxílico, más estable será la composición. Algunas composiciones de ácido
35 peroxicarboxílico comúnmente disponibles tienen una relación de aproximadamente 1,5 a 1 de peróxido de hidrógeno a ácido peroxicarboxílico. Mientras las composiciones con mayor relación de ácido peroxicarboxílico a peróxido de hidrógeno están disponibles comercialmente, estas composiciones están en tamaños de envase pequeños limitados por las limitaciones de transporte de la temperatura de descomposición auto acelerada (SADT) y requieren un almacenamiento de temperatura controlada debido a la estabilidad limitada de las composiciones.

40 Se usan diversos estabilizantes en composiciones de ácido peroxicarboxílico para estabilizar las composiciones. Por ejemplo, se usan los estabilizantes a base de ácido piridina carboxílico, tales como el ácido picolínico y las sales, el ácido piridina-2,6-dicarboxílico y las sales, y los estabilizantes a base de fosfonato, tal como el ácido fosfórico y las sales, el ácido pirofosfórico y las sales y, más comúnmente, el ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP) y las sales. Cuando se usan individualmente en el nivel correcto, estos estabilizantes pueden mejorar significativamente la
45 estabilidad de las composiciones de ácido peroxicarboxílico, y para las composiciones de ácido peroxicarboxílico convencionales, el perfil de estabilidad alcanzado con estos estabilizantes permite el uso comercial de estas composiciones. Para composiciones de ácido peroxicarboxílico con altas relaciones de ácido peroxicarboxílico a peróxido de hidrógeno, el desafío de la estabilidad extra no puede ser alcanzado por estos estabilizantes usados en la materia tradicional. El documento WO 91/13058 A1 describe una disolución diluida de un perácido alifático inferior tal como el ácido peracético, que tiene una composición de equilibrio, que se produce al poner en contacto peróxido
50 de hidrógeno con un ácido alifático inferior, cada uno a concentraciones altas iniciales en una mezcla de reacción acuosa para formar rápidamente una mezcla de reacción que contiene, por ejemplo, hasta un 30% en peso de perácido y diluir la mezcla de reacción con agua y con cualquier cantidad requerida de ácido alifático inferior y/o peróxido de hidrógeno para reproducir la composición de equilibrio de la disolución diluida, caracterizándose el proceso en que la
55 mezcla de reacción rica en perácido alifático inferior se diluye antes de que haya alcanzado el equilibrio, por ejemplo, cuando contiene del 20 al 80% de su contenido potencial equilibrado de perácido. El documento EP 0 626 371 A1 se refiere a disoluciones de ácido percarboxílico estabilizadas, en particular aquellas que contienen, además de un ácido percarboxílico, el ácido carboxílico en el que se basa, peróxido de hidrógeno y al menos dos estabilizantes, y un proceso para su preparación. Las disoluciones según dicho documento contienen, como estabilizantes, (a) ácido

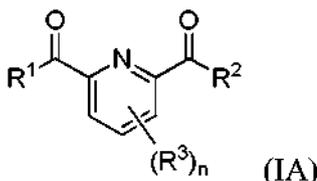
5 pirofosfórico o una sal de metal alcalino o sal de amonio del mismo en una cantidad de 50 a 1,000 ppm y (b) un ácido piridinadicarboxílico o una sal de metal alcalino o sal de amonio del mismo en una cantidad de 5 a 150 ppm, en cada caso basado en la disolución. La combinación de estabilizantes es sinérgicamente activa; el ácido peracético de equilibrio estabilizado con esta cumple los criterios del ensayo SADT "no menos de 60 °C". El documento WO 91/07375 A1 se refiere a una composición que contiene ácido peracético, peróxido de hidrógeno, ácido mineral y agua. Con el fin de mejorar la estabilidad del ácido peracético, también contiene ácido dipicolínico y al menos un ácido fosfónico que tiene la capacidad de unir en complejo cationes metálicos divalentes. El documento también se refiere a un método para preparar ácido peracético a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno.

Resumen breve de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones estables de ácido percarboxílico y a los usos de las mismas. En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición estable de perácido con una alta relación de perácido a peróxido de hidrógeno. Opcionalmente, el nivel de peróxido de hidrógeno se reduce aún más añadiendo una catalasa o peroxidasa bien en disolución de uso o en el concentrado diluido antes del uso. Las composiciones descritas son particularmente útiles en el tratamiento del agua para uso en la perforación por fracturación de pozos de petróleo y gas.

15 En un aspecto, la presente invención está dirigida a una composición, composición que comprende:

- 1) un ácido carboxílico C₁-C₂₂;
- 2) un ácido percarboxílico C₁-C₂₂;
- 3) peróxido de hidrógeno;
- 20 4) un primer agente estabilizante, que es un ácido picolínico o un compuesto que tiene la siguiente fórmula (IA):



en donde

R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

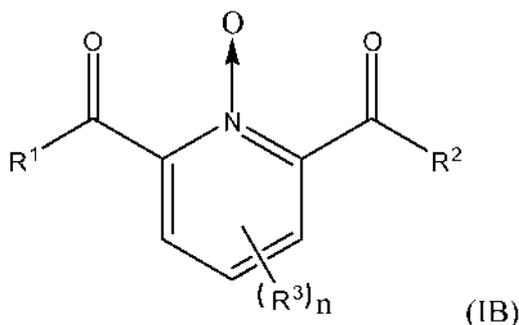
R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

25 cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alqueniilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); y

n es un número de cero a 3;

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):



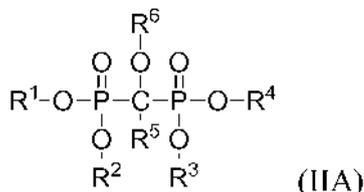
30 En donde

R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆); y n es un número de cero a 3; o una sal del mismo;

5) un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):



en donde

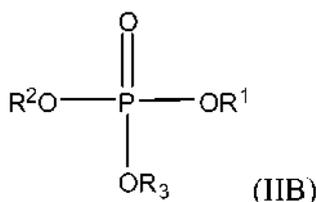
R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;

R⁵ es alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆); y

R⁶ es hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆);

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIB):



en donde

R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;

o una sal del mismo; y

en donde dicho peróxido de hidrógeno tiene una concentración de al menos aproximadamente el 0,1% en peso, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2 veces la concentración de dicho peróxido de hidrógeno, y dicha composición tiene un pH de aproximadamente 4 o menos.

En otro aspecto, en la presente memoria se describe un método para almacenar una composición que contiene ácido percarboxílico, método que comprende almacenar la composición anterior, en donde dicha composición retiene al menos aproximadamente el 80% de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ después del almacenamiento de aproximadamente 30 días a aproximadamente 50 °C.

En otro aspecto más, en la presente memoria se describe un método para transportar una composición que contiene ácido percarboxílico, método que comprende transportar la composición anterior, preferiblemente a granel, en donde la SADT de dicha composición se eleva hasta al menos 45 °C durante el transporte.

En otro aspecto más, la presente invención está dirigida a un método para tratar agua, método que comprende proporcionar la composición anterior a una fuente de agua que necesita tratamiento para formar una fuente de agua tratada, en donde dicha fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 1.000 ppm de dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂.

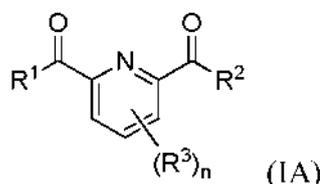
En otro aspecto más, en la presente memoria se describe un método para tratar una diana, método que comprende una etapa de poner en contacto una diana con la composición anterior en un nivel diluido para formar una composición diana tratada, en donde dicha composición diana tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm de dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂, y dicha etapa de contacto dura el tiempo suficiente como para estabilizar o reducir la población microbiana en y/o sobre dicha diana o dicha composición diana tratada.

En otro aspecto más, en la presente memoria se describe un método para reducir el nivel de sulfuro de hidrógeno (H₂S), ácido hidrosulfúrico o una sal del mismo en una fuente de agua, método que comprende una etapa de contacto

de una fuente de agua con la composición anterior en un nivel diluido para formar una fuente de agua tratada, en donde dicha fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm de dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂, y dicha etapa de contacto dura el tiempo suficiente como para estabilizar o reducir el nivel de H₂S, ácido hidrosulfúrico o una sal del mismo en dicha fuente de agua tratada.

5 En la presente memoria también se describen composiciones de fluido de fracturación útiles en la perforación de petróleo y/o gas que comprenden composiciones estables de ácido percarboxílico y los usos de las mismas. En un aspecto, en la presente memoria se describe una composición, composición que comprende:

- 1) un ácido carboxílico C₁-C₂₂;
- 2) un ácido percarboxílico C₁-C₂₂;
- 10 3) peróxido de hidrógeno;
- 4) un primer agente estabilizante, que es un ácido picolínico o un compuesto que tiene la siguiente fórmula (IA):



en donde

R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

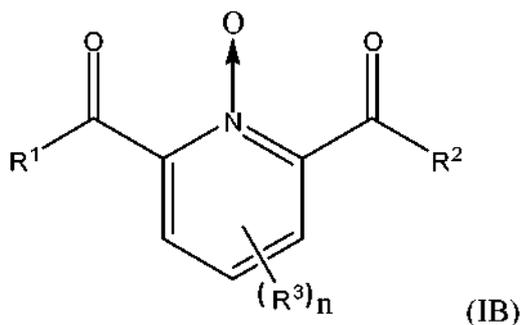
15 R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo (C₁-C₆);

cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alqueni(C₂-C₆) o alquini(C₂-C₆); y

n es un número de cero a 3;

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):



20

en donde

R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo (C₁-C₆);

cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alqueni(C₂-C₆) o alquini(C₂-C₆); y

25 n es un número de cero a 3;

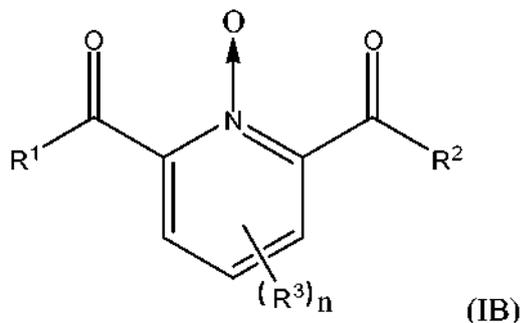
o una sal del mismo;

5) un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):

n es un número de cero a 3;

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):



5 en donde

R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

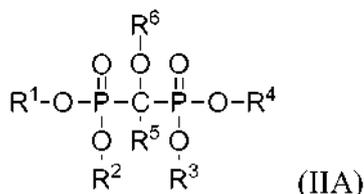
R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo (C₁-C₆);

cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); y

n es un número de cero a 3;

10 o una sal del mismo;

5) un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):



en donde

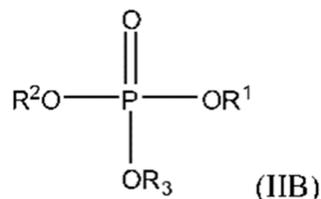
R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;

15 R⁵ es alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); y

R⁶ es hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆);

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIB):



20 en donde

R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀; o una sal del mismo;

6) un potenciador de la viscosidad; y en donde dicho peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 15 ppm, y dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2 veces la concentración de dicho peróxido de hidrógeno.

25

En otro aspecto, en la presente memoria se describe un método para fracturación de alta viscosidad, método que comprende dirigir la composición anterior a un entorno subterráneo.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra la estabilidad de composiciones de ácido peracético con varios estabilizantes.

5 La Figura 2 ilustra el rendimiento estabilizante sinérgico de HEDP y DPA.

La Figura 3 ilustra el ensayo SADT de composiciones de ácido peracético con varios estabilizantes.

La Figura 4 ilustra el perfil de viscosidad cinética de POAA con varios niveles de H₂O₂ en un fluido gel.

La Figura 5A y 5B ilustran un ejemplo de reducción con H₂S usando varios niveles de formulaciones 13523-37-1 y 13523-37-2.

10 La Figura 6A y 6B ilustran otro ejemplo de reducción con H₂S usando varios niveles de formulaciones 13523-37-1 y 13523-37-2.

Descripción detallada de la invención

Para una mayor claridad de la descripción, y no a modo de limitación, la descripción detallada de la invención se divide en las subsecciones que siguen.

15 **A. Definiciones**

A no ser que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto en la técnica a la que pertenece esta invención.

20 Las realizaciones de esta invención no están limitadas a composiciones particulares de ácido peroxicarboxílico y a métodos para usar las mismas, que pueden variar y son entendidas por los expertos en la técnica. Además, debe entenderse que toda la terminología usada en la presente memoria tiene el propósito de describir solo realizaciones particulares, y no pretende ser limitante de ninguna manera o alcance. Por ejemplo, todas las unidades, prefijos y símbolos se pueden denotar en su forma aceptada por el SI. Los rangos numéricos recitados en la memoria descriptiva incluyen los números que definen el rango e incluyen cada número entero dentro del rango definido.

25 Debe entenderse que, tal y como se usan en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un/una" y "el/la" incluyen referentes plurales a menos que el contenido dicte claramente otra cosa. Así, por ejemplo, la referencia a una composición que contiene "un compuesto" incluye una composición que tiene dos o más compuestos. También se debe tener en cuenta que el término "o" se emplea generalmente en su sentido incluyendo "y/o" a menos que el contenido dicte claramente otra cosa.

30 Para que la invención pueda entenderse más fácilmente, primero se definen ciertos términos. A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto en la técnica a la que pertenecen las realizaciones de la invención. Muchos métodos y materiales similares, modificados o equivalentes a los descritos en la presente memoria pueden usarse en la práctica de las realizaciones de la presente invención sin experimentación excesiva, los materiales y métodos preferidos se describen en la presente memoria. Al describir y reivindicar las realizaciones de la presente invención, se usará la siguiente terminología según las definiciones que se exponen a continuación.

35 Tal y como se usa en la presente memoria, el término "aproximadamente" se refiere a la variación en la cantidad numérica que puede ocurrir, por ejemplo, a través de los procedimientos típicos de medición y manejo de líquidos usados para hacer concentrados o disoluciones de uso en el mundo real; por error inadvertido en estos procedimientos; a través de diferencias en la fabricación, fuente o pureza de los ingredientes usados para hacer las composiciones o llevar a cabo los métodos; y similares. El término "aproximadamente" también abarca cantidades que difieren debido a diferentes condiciones de equilibrio para una composición que se produce a partir de una mezcla inicial particular.

40 El término "limpieza", tal y como se usa en la presente memoria, significa realizar o ayudar a eliminar residuos, blanquear, reducir la población microbiana o una combinación de los mismos. Para los fines de esta solicitud de patente, la reducción microbiana exitosa se logra cuando las poblaciones microbianas se reducen en al menos aproximadamente un 50%, o en una cantidad significativamente mayor a la que se logra mediante un lavado con agua. Las mayores reducciones en la población microbiana proporcionan mayores niveles de protección.

45 Tal y como se usa en la presente memoria, "que consiste esencialmente en" significa que los métodos y composiciones pueden incluir etapas, componentes, ingredientes o similares adicionales, pero solo si las etapas, componentes y/o ingredientes adicionales no alteran materialmente las características básicas y novedosas de los métodos y composiciones reivindicados.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "desinfectante" se refiere a un agente que mata a todas las

células vegetativas, incluyendo los microorganismos patógenos más reconocidos, usando el procedimiento descrito en *A.O.A.C. Use Dilution Methods*, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, párrafo 955.14 y secciones aplicables, 15ª edición, 1990 (EPA Directriz 91-2). Tal y como se usa en la presente memoria, el término "desinfección de alto nivel" o "desinfectante de alto nivel" se refiere a un compuesto o composición que mata sustancialmente a todos los organismos, excepto los altos niveles de esporas bacterianas, y se efectúa con un germicida químico aprobado para su comercialización como esterilizante por la Administración de Alimentos y Medicamentos. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "desinfección de nivel intermedio" o "desinfectante de nivel intermedio" se refiere a un compuesto o composición que mata a las micobacterias, la mayoría de los virus y las bacterias con un germicida químico registrado como un tuberculocida por la Agencia de Protección Ambiental (EPA). Tal y como se usa en la presente memoria, el término "desinfección de bajo nivel" o "desinfectante de bajo nivel" se refiere a un compuesto o composición que mata a algunos virus y bacterias con un germicida químico registrado como desinfectante hospitalario por la EPA.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "carece de", "sin", "sustancialmente sin" o "carece sustancialmente de" se refiere a una composición, mezcla o ingrediente que no contiene un compuesto particular o al que no se ha añadido un compuesto particular o un compuesto que contiene un compuesto particular. En algunas realizaciones, la reducción y/o eliminación del peróxido de hidrógeno según las realizaciones proporciona composiciones que carecen de o que carecen sustancialmente de peróxido de hidrógeno. Si el compuesto particular estuviera presente a través de la contaminación y/o uso en una cantidad mínima de una composición, mezcla o ingredientes, la cantidad del compuesto deberá ser inferior a aproximadamente el 3% en peso. Más preferiblemente, la cantidad del compuesto es menor del 2% en peso, menor del 1% en peso, y lo más preferiblemente la cantidad del compuesto es menor del 0,5% en peso.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "microorganismo" se refiere a cualquier organismo no celular o unicelular (incluyendo colonial). Los microorganismos incluyen todos los procariotas. Los microorganismos incluyen bacterias (incluyendo cianobacterias), esporas, líquenes, hongos, protozoos, virinos, viroides, virus, fagos y algunas algas. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "microbio" es sinónimo de microorganismo.

Tal y como se usa en la presente memoria, los términos "mezclado" o "mezcla" cuando se usan en relación con "composición de ácido percarboxílico", "ácidos percarboxílicos", "composición de ácido peroxycarboxílico" o "ácidos peroxycarboxílicos" se refieren a una composición o mezcla que incluye más de un ácido percarboxílico o ácido peroxycarboxílico.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "sanitizante" se refiere a un agente que reduce el número de contaminantes bacterianos hasta niveles seguros según lo juzgado por los requisitos de salud pública. En una realización, los sanitizantes para uso en esta invención proporcionarán al menos una reducción del 99,999% (reducción de orden de 5 log). Estas reducciones se pueden evaluar usando un procedimiento establecido en *Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants*, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, párrafo 960.09 y secciones aplicables, 15ª edición, 1990 (EPA Directriz 91-2). Según esta referencia, un sanitizante debe proporcionar una reducción del 99,999% (reducción de orden de 5 log) en 30 segundos a temperatura ambiente, 2562 °C, frente a varios organismos de ensayo.

La diferenciación de la actividad antimicrobiana "-cida" o "-estática", las definiciones que describen el grado de eficacia y los protocolos oficiales de laboratorio para medir esta eficacia son consideraciones para comprender la relevancia de los agentes y composiciones antimicrobianos. Las composiciones antimicrobianas pueden efectuar dos tipos de daño en las células microbianas. El primero es una acción letal e irreversible que da lugar a la destrucción o incapacitación completa de las células microbianas. El segundo tipo de daño celular es reversible, de modo que si el organismo se libera del agente, puede multiplicarse nuevamente. El primero se denomina microbicida y el último, microbiostático. Un sanitizante y un desinfectante son, por definición, agentes que proporcionan actividad antimicrobiana o microbicida. En contraste, un conservante se describe generalmente como un inhibidor o composición microbiostática.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "agua" para tratamiento según la invención incluye una variedad de fuentes, tales como fuente de agua dulce, agua de estanque, agua de mar, agua salada o salmuera, agua salobre, agua reciclada, o similares. También se entiende que las aguas incluyen opcionalmente fuentes de agua fresca y reciclada (p. ej., "aguas producidas"), así como cualquier combinación de aguas para tratamiento según la invención. En algunas realizaciones, el agua producida (o agua reutilizada) se refiere a una mezcla de agua que comprende tanto agua reciclada de operaciones de yacimientos de gas y petróleo previas o concurrentes, p. ej., fracturación hidráulica, como agua que no se ha usado en operaciones de yacimientos de petróleo y gas, p. ej., agua dulce, agua de estanques, agua de mar, etc.

Tal y como se usa en la presente memoria, "porcentaje en peso", "% en peso", "porcentaje en peso", "% en peso" y variaciones de los mismos se refieren a la concentración de una sustancia como el peso de esa sustancia dividido por el peso total de la composición y multiplicado por 100. Se entiende que, tal y como se usa aquí, "porcentaje", "%" y similares se pretende que sean sinónimos de "porcentaje en peso", "% en peso", etc.

Se entiende que los aspectos y realizaciones de la invención descritos en la presente memoria incluyen "que consiste

en" y/o "que consiste esencialmente en" aspectos y realizaciones.

A lo largo de esta descripción, varios aspectos de esta invención se presentan en un formato de rango. Debe entenderse que la descripción en formato de rango es meramente por conveniencia y brevedad y no debe interpretarse como una limitación inflexible en el alcance de la invención. Por consiguiente, debe considerarse que la descripción de un rango tiene descritos específicamente todos los subrangos posibles, así como los valores numéricos individuales dentro de ese rango. Por ejemplo, debe considerarse que la descripción de un rango tal como de 1 a 6 tiene descritos específicamente subrangos tales como de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5, de 2 a 4, de 2 a 6, de 3 a 6, etc., así como números individuales dentro de ese rango, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 y 6. Esto se aplica independientemente de la amplitud del rango.

- 10 Otros objetos, ventajas y características de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente memoria descriptiva tomada conjuntamente con los dibujos adjuntos.

B. Composiciones estables de ácido percarboxílico y usos de las mismas

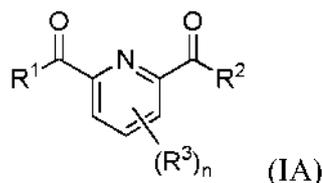
La presente invención se refiere a composiciones estables de ácido percarboxílico y a usos de las mismas. En un aspecto, la presente invención está dirigida a una composición, composición que comprende:

- 15 un ácido carboxílico C₁-C₂₂;

un ácido percarboxílico C₁-C₂₂;

peróxido de hidrógeno;

un primer agente estabilizante, que es un ácido picolínico o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IA):



- 20 en donde

R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

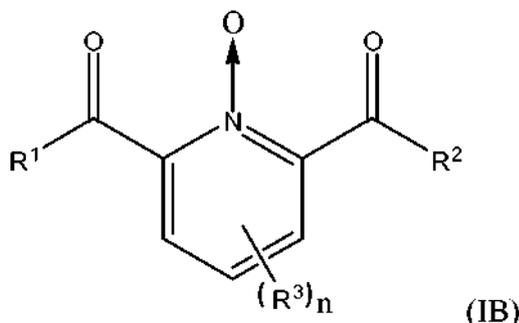
R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alqueni(C₂-C₆) o alquini(C₂-C₆); y

n es un número de cero a 3;

- 25 o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):



en donde

R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

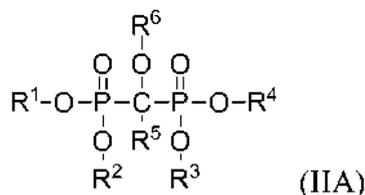
- 30 R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

cada uno es independientemente alquilo(C₁-C₆), alqueni(C₂-C₆) o alquini(C₂-C₆); y

n es un número de cero a 3;

o una sal del mismo;

un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):

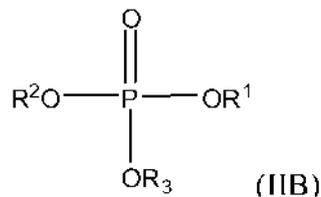


en donde

- 5 R¹, R², R³ y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenoilo(C₂-C₆) o alquinoilo(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;
 R⁵ es alquilo(C₁-C₆), alquenoilo(C₂-C₆) o alquinoilo(C₂-C₆); y
 R⁶ es hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenoilo(C₂-C₆) o alquinoilo(C₂-C₆);

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIB):



10

en donde

R¹, R², y son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenoilo(C₂-C₆) o alquinoilo(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;
 o una sal del mismo; y

15

en donde dicho peróxido de hidrógeno tiene una concentración de al menos aproximadamente el 0,1% en peso, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2 veces la concentración de dicho peróxido de hidrógeno, y dicha composición tiene un pH de aproximadamente 4 o menos.

En algunas realizaciones, la presente composición es una composición equilibrada que comprende perácido, peróxido de hidrógeno, ácido carboxílico y un disolvente, p. ej., agua. En algunas realizaciones, la presente composición no comprende un ácido mineral, p. ej., los ácidos minerales descritos en el documento WO 91/07375.

20

El ácido percarboxílico C₁-C₂₂ se puede usar a cualquier concentración adecuada en relación con la concentración del peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 6 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones más, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 6, 7, 8, 9 o 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.

25

Ácido carboxílico

La presente invención incluye un ácido carboxílico con la composición de perácido y peróxido de hidrógeno. Un ácido carboxílico incluye cualquier compuesto de la fórmula R-(COOH)_n en la que R puede ser hidrógeno, alquilo, alquenoilo, alquino, acíclico, grupo alicíclico, arilo, heteroarilo o grupo heterocíclico, y n es 1, 2, o 3. Preferiblemente, R incluye hidrógeno, alquilo o alquenoilo. Los términos "alquilo", "alquenoilo", "alquino", "acíclico", "grupo alicíclico", "arilo", "heteroarilo" y "grupo heterocíclico" son como se definen a continuación con respecto a los perácidos.

30

Los ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados según los sistemas de equilibrio de perácidos según la invención incluyen una variedad de ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos. Los ácidos monocarboxílicos incluyen, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido salicílico, ácido acetilsalicílico, ácido mandélico, etc. Los ácidos dicarboxílicos incluyen, por ejemplo, ácido adípico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido málico, ácido tartárico, etc. Los ácidos tricarboxílicos incluyen, por ejemplo, ácido cítrico, ácido trimelítico, ácido isocítrico, ácido gaico, etc.

35

En un aspecto de la invención, un ácido carboxílico particularmente adecuado es soluble en agua tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido mandélico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido málico, ácido adipico, ácido succínico, ácido tartárico, etc. Preferiblemente, una composición de la invención incluye ácido acético, ácido octanoico o ácido propiónico, ácido láctico, ácido heptanoico, ácido octanoico o ácido nonanoico.

Se emplean ejemplos adicionales de ácidos carboxílicos adecuados en sistemas de ácido sulfoperoxycarboxílico o perácido sulfonado, que se describen en las Publicaciones de Patente de EE.UU. Nos. 2010/0021557, 2010/0048730 y 2012/0052134.

Se puede usar cualquier ácido carboxílico C₁-C₂₂ adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el ácido carboxílico C₁-C₂₂ es un ácido carboxílico C₂-C₂₀. En otras realizaciones, el ácido carboxílico C₁-C₂₂ es un ácido carboxílico C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₀, C₂₁ o C₂₂. En aún otras realizaciones, el ácido carboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido acético, ácido octanoico y/o ácido oleico sulfonado.

El ácido carboxílico C₁-C₂₂ se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el ácido carboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 90% en peso. En otras realizaciones, el ácido carboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 80% en peso. En otras realizaciones más, el ácido carboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 10% en peso, el 20% en peso, el 30% en peso, el 40% en peso, el 50% en peso, el 60% en peso, el 70% en peso, el 80% en peso, o el 90% en peso.

Perácidos

En algunos aspectos, se incluye un perácido para la eficacia antimicrobiana en las composiciones. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "perácido" también se puede referir como "ácido percarboxílico" o "peroxiácido". Los ácidos sulfoperoxycarboxílicos, perácidos sulfonados y ácidos peroxycarboxílicos sulfonados también se incluyen dentro del término "perácido" tal y como se usa en la presente memoria. Los términos "ácido sulfoperoxycarboxílico", "perácido sulfonado" o "ácido peroxycarboxílico sulfonado" se refieren a la forma de ácido peroxycarboxílico de un ácido carboxílico sulfonado como se describe en las Publicaciones de Patentes de EE. UU. Nos. 2010/0021557, 2010/0048730 y 2012/0052134. Un perácido se refiere a un ácido que tiene el hidrógeno del grupo hidroxilo en el ácido carboxílico reemplazado por un grupo hidroxilo. Los perácidos oxidantes también pueden referirse en la presente memoria como ácidos peroxycarboxílicos.

Un perácido incluye cualquier compuesto de fórmula R-(COOH)_n en la que R puede ser hidrógeno, alquilo, alqueno, alquino, acílico, grupo alicíclico, arilo, heteroarilo o grupo heterocíclico, y n es 1, 2 o 3, y se nombra prefijando el ácido parental con peroxi. Preferiblemente, R incluye hidrógeno, alquilo o alqueno. Los términos "alquilo", "alqueno", "alquino", "acílico", "grupo alicíclico", "arilo", "heteroarilo" y "grupo heterocíclico" son como se definen en la presente memoria.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "alquilo" incluye una cadena de hidrocarburo alifático saturado lineal o ramificada que tiene de 1 a 22 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo (1-metiletilo), butilo, terc-butilo, (1,1-dimetiletilo), y similares. El término "alquilo" o "grupos alquilo" también se refiere a hidrocarburos saturados que tienen uno o más átomos de carbono, incluyendo grupos alquilo de cadena lineal (p. ej., metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, etc.), grupos alquilo cíclicos (o grupos "cicloalquilo" o "alíclicos" o "carbocíclicos") (p. ej., ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, etc.), grupos alquilo de cadena ramificada (p. ej., isopropilo, terc-butilo, sec-butilo, isobutilo, etc.), y grupos alquilo sustituidos con alquilo (p. ej., grupos cicloalquilo sustituidos con alquilo y grupos alquilo sustituidos con cicloalquilo).

A menos que se especifique otra cosa, el término "alquilo" incluye tanto "alquilos no sustituidos" como "alquilos sustituidos". Tal y como se usa en la presente memoria, el término "alquilos sustituidos" se refiere a grupos alquilo que tienen sustituyentes que reemplazan uno o más hidrógenos en uno o más carbonos de la cadena principal de hidrocarburo. Dichos sustituyentes pueden incluir, por ejemplo, grupos alqueno, alquino, halógeno, hidroxilo, alquilcarbonilo, arilcarbonilo, alcoxycarbonilo, alcoxycarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquiltiocarbonilo, alcoxilo, fosfato, fosfonato, fosfinato, ciano, amino (incluyendo alquil amino, dialquilamino, arilamino, diarilamino y alquilarilamino), acilamino (incluyendo alquilcarbonilamino, arilcarbonilamino, carbamoilo y ureido), imino, sulfhidrilo, alquiltio, ariltio, tiocarbonilo, sulfatos, alquilsulfino, sulfonatos, sulfamoilo, sulfonamido, nitro, trifluorometilo, ciano, azido, heterocíclico, alquilarilo o aromático (incluyendo heteroaromático).

El término "alqueno" incluye una cadena de hidrocarburo alifático insaturado que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-butenilo, 2-metil-1-propenilo, y similares. El alquilo o alqueno puede estar sustituido terminalmente con un heteroátomo, tal como, por ejemplo, un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno, formando un aminoalquilo, oxialquilo o tioalquilo, por ejemplo, aminometilo, tioetilo, oxipropilo y similares. De manera similar, el alquilo o alqueno anterior puede estar interrumpido en la cadena por un heteroátomo formando un alquilaminoalquilo, alquiltioalquilo o alcoxialquilo, por ejemplo, metilaminoetilo, etiltiopropilo, metoximetilo y similares.

Además, tal y como se usa en la presente memoria, el término "alicíclico" incluye cualquier hidrocarbilo cíclico que contiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alicíclicos adecuados incluyen ciclopropanilo, ciclobutanilo, ciclopentanilo, etc. El término "heterocíclico" incluye cualquier estructura de anillo cerrado análoga a los grupos carbocíclicos en los que uno o más de los átomos de carbono en el anillo es un elemento distinto del carbono (heteroátomo), por ejemplo, un átomo de nitrógeno, azufre u oxígeno. Los grupos heterocíclicos pueden ser saturados o insaturados. Los ejemplos de grupos heterocíclicos adecuados incluyen, por ejemplo, aziridina, óxido de etileno (epóxidos, oxiranos), tiorano (episulfuros), dioxirano, azetidina, oxetano, tietano, dioxetano, ditietano, ditiolina, azolidina, pirrolidina, pirrolina, oxolano, dihidrofurano, y furano. Los ejemplos adicionales de grupos heterocíclicos adecuados incluyen grupos derivados de tetrahidrofuranos, furanos, tiofenos, pirrolidinas, piperidinas, piridinas, pirroles, picolina, comalina, etc.

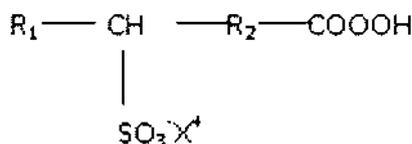
En algunas realizaciones, alquilo, alquenilo, los grupos alicíclicos y los grupos heterocíclicos pueden estar no sustituidos o sustituidos por, por ejemplo, arilo, heteroarilo, alquilo C₁₋₄, alquenilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄, amino, carboxi, halo, nitro, ciano, --SO₃H, fosfona o hidroxilo. Cuando alquilo, alquenilo, grupo alicíclico o grupo heterocíclico está sustituido, preferiblemente la sustitución es alquilo C₁₋₄, halo, nitro, amido, hidroxilo, carboxi, sulfuro o fosfona. En una realización, R incluye alquilo sustituido con hidroxilo. El término "arilo" incluye hidrocarbilo aromático, incluyendo anillos aromáticos fusionados, tales como, por ejemplo, fenilo y naftilo. El término "heteroarilo" incluye derivados aromáticos heterocíclicos que tienen al menos un heteroátomo tal como, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, fósforo o azufre, e incluye, por ejemplo, furilo, pirrolilo, tienilo, oxazolilo, piridilo, imidazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, etc. El término "heteroarilo" también incluye anillos fusionados en los que al menos un anillo es aromático, tal como, por ejemplo, indolilo, purinilo, benzofurilo, etc.

En algunas realizaciones, los grupos arilo y heteroarilo pueden estar no sustituidos o sustituidos en el anillo con, por ejemplo, arilo, heteroarilo, alquilo, alquenilo, alcoxi, amino, carboxi, halo, nitro, ciano, --SO₃H, fosfona, o hidroxilo. Cuando arilo, aralquilo o heteroarilo están sustituidos, preferiblemente la sustitución es alquilo C₁₋₄, halo, nitro, amido, hidroxilo, carboxi, sulfuro o fosfona. En una realización, R incluye arilo sustituido con alquilo C₁₋₄.

Los perácidos adecuados para uso incluyen cualquier ácido peroxycarboxílico, incluyendo longitudes variables de ácidos peroxycarboxílicos y percarboxílicos (p. ej., C₁₋₂₂) que pueden prepararse a partir de la reacción de equilibrio catalizada por ácido entre un ácido carboxílico descrito anteriormente y peróxido de hidrógeno. Un ácido peroxycarboxílico también se puede preparar por autooxidación de aldehídos o por reacción de peróxido de hidrógeno con un cloruro de ácido, hidruro de ácido, anhídrido de ácido carboxílico o alcoholato de sodio. Alternativamente, los perácidos se pueden preparar a través de reacciones de no equilibrio, que pueden generarse para su uso in situ, tales como los métodos descritos en las Solicitudes de Pat. de EE.UU. con Nos. de Ser. 13/331.304 y 13/331.486, cada una titulada "In Situ Generation of Peroxycarboxylic Acids at Alkaline pH, and Methods of Use Thereof,". Preferiblemente, una composición de la invención incluye ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico, ácido peroxipropiónico, ácido peroxiláctico, ácido peroxiheptanoico, ácido peroxioctanoico y/o ácido peroxinonanoico.

En algunas realizaciones, un ácido peroxycarboxílico incluye al menos un ácido peroxycarboxílico soluble en agua en el que R incluye alquilo de 1-22 átomos de carbono. Por ejemplo, en una realización, un ácido peroxycarboxílico incluye ácido peroxiacético. En otra realización, un ácido peroxycarboxílico tiene R que es un alquilo de 1-22 átomos de carbono sustituido con hidroxilo. Los expertos en la técnica conocen los métodos de preparación de ácido peroxiacético, incluyendo los descritos en la Pat. de EE.UU. No. 2.833.813.

En otra realización, un ácido sulfoperoxycarboxílico tiene la siguiente fórmula:



en donde R₁ es hidrógeno, o un grupo alquilo sustituido o no sustituido; R₂ es un grupo alquilo sustituido o no sustituido; X es hidrógeno, un grupo catiónico o un resto formador de éster; o sales o ésteres de los mismos. En realizaciones adicionales, un ácido sulfoperoxycarboxílico se combina con una composición única o mixta de ácido peroxycarboxílico, tal como un ácido sulfoperoxycarboxílico con ácido peroxiacético y ácido peroxioctanoico (PSOA/POOA/POAA).

En otras realizaciones, se emplea un perácido mixto, tal como un ácido peroxycarboxílico que incluye al menos un ácido peroxycarboxílico de solubilidad en agua limitada en el que R incluye alquilo de 5-22 átomos de carbono y al menos un ácido peroxycarboxílico soluble en agua en el que R incluye alquilo de 1-4 átomos de carbono. Por ejemplo, en una realización, un ácido peroxycarboxílico incluye ácido peroxiacético y al menos otro ácido peroxycarboxílico tal como los nombrados anteriormente. Preferiblemente, una composición de la invención incluye ácido peroxiacético y ácido peroxioctanoico. Otras combinaciones de perácidos mixtos son muy adecuadas para su uso en la presente invención.

En otra realización, se usa una mezcla de ácido peracético y ácido peroctanoico para tratar una fuente de agua, tal

como se describe en la Patente de EE.UU. No. 5.314.687. En un aspecto, la mezcla de perácido es un ácido peracético hidrófilo y un ácido peroctanoico hidrófobo, lo que proporciona una sinergia antimicrobiana. En un aspecto, la sinergia de un sistema de perácidos mixto permite el uso de dosificaciones más bajas de los perácidos.

- 5 En otra realización, se usa una composición de mezcla de perácido terciaria, tal como ácido oleico peroxisulfonado, ácido peracético y ácido peroctanoico para tratar una fuente de agua, tal como se describe en la Publicación de patente de EE.UU. No. 2010/00021557. Una combinación de los tres perácidos proporciona una sinergia antimicrobiana significativa que proporciona una composición antimicrobiana eficiente para los métodos de tratamiento de agua según la invención. Además, se cree que la alta acidez incorporada en la composición ayuda a eliminar los contaminantes químicos del agua (p. ej., especies de sulfito y sulfuro).
- 10 Ventajosamente, una combinación de ácidos peroxicarboxílicos proporciona una composición con actividad antimicrobiana deseable en presencia de altas cargas orgánicas del suelo. Las composiciones mixtas de ácido peroxicarboxílico a menudo proporcionan una micro eficacia sinérgica. Por consiguiente, las composiciones de la invención pueden incluir un ácido peroxicarboxílico, o mezclas de los mismos.
- 15 Se encuentran disponibles diversas formulaciones comerciales de perácidos, incluyendo, por ejemplo, ácido peracético (15%) disponible como EnviroSan (EcolabInc., St. Paul MN). La mayoría de las disoluciones comerciales de perácidos establecen una concentración específica de ácido percarboxílico sin hacer referencia a los otros componentes químicos en una disolución de uso. Sin embargo, debe entenderse que los productos comerciales, tales como el ácido peracético, también contendrán el correspondiente ácido carboxílico (p. ej., ácido acético), peróxido de hidrógeno y agua.
- 20 Se puede usar cualquier ácido percarboxílico C₁-C₂₂ adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ es un ácido percarboxílico C₂-C₂₀. En otras realizaciones, el percarboxílico C₁-C₂₂ es un ácido carboxílico C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₀, C₂₁, o C₂₂. En otras realizaciones más, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado.
- 25 El ácido percarboxílico C₁-C₂₂ se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 40% en peso. En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 20% en peso. En otras realizaciones más, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, el 10% en peso, el 11% en peso, el 12% en peso, el 13% en peso, el 14% en peso, el 15% en peso, el 16% en peso, el 17% en peso, el 18% en peso, el 19% en peso, el 20% en peso, el 25% en peso, el 30% en peso, el 35% en peso, o el 40% en peso.

Peróxido de hidrógeno

- 35 La presente invención incluye el uso de peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno, H₂O₂, proporciona las ventajas de tener una elevada relación de oxígeno activo a causa de su bajo peso molecular (34,014 g/mol) y de ser compatible con numerosas sustancias que pueden tratarse por los métodos de la invención porque es un líquido débilmente ácido, claro e incoloro. Otra ventaja del peróxido de hidrógeno es que se descompone en agua y oxígeno. Es ventajoso tener estos productos de descomposición, ya que generalmente son compatibles con las sustancias que se están tratando. Por ejemplo, los productos de descomposición son generalmente compatibles con sustancias metálicas (p. ej., sustancialmente no corrosivas) y generalmente son inocuos al contacto incidental y son respetuosos con el medio ambiente.

- 40 En un aspecto de la invención, el peróxido de hidrógeno está inicialmente en una composición de perácido antimicrobiano en una cantidad efectiva para mantener un equilibrio entre un ácido carboxílico, peróxido de hidrógeno, un disolvente tal como agua y un perácido. La cantidad de peróxido de hidrógeno no debe exceder una cantidad que
- 45 afectaría adversamente la actividad antimicrobiana de una composición de la invención. En aspectos adicionales de la invención, la concentración de peróxido de hidrógeno se reduce significativamente dentro de una composición de perácido antimicrobiano, que contiene preferiblemente peróxido de hidrógeno en una concentración tan cercana a cero como sea posible. Es decir, la concentración de peróxido de hidrógeno se minimiza mediante el uso de una enzima catalasa o peroxidasa seleccionada según la invención. En aspectos adicionales, la concentración de peróxido
- 50 de hidrógeno se reduce y/o se elimina como resultado de composiciones de perácido en equilibrio destilado, otros catalizadores para la descomposición del peróxido de hidrógeno (p. ej., complejos biomiméticos) y/o el uso de perhidrólisis aniónica de ésteres (p. ej., triacetina) para obtener perácidos con un contenido muy bajo de peróxido de hidrógeno.

- 55 En algunas realizaciones, una ventaja de minimizar la concentración de peróxido de hidrógeno es que la actividad antimicrobiana de una composición de la invención se mejora en comparación con las composiciones de perácido en equilibrio convencionales. Sin limitarse a una teoría particular de la invención, las mejoras significativas en la eficacia antimicrobiana resultan de la estabilidad mejorada del perácido a partir de la concentración reducida de peróxido de hidrógeno en la disolución de uso.

El peróxido de hidrógeno se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 10% en peso. En otras realizaciones, el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 2% en peso. En otras realizaciones más, el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, o el 10% en peso. En otras realizaciones más, el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente el 1% en peso, el 1,1% en peso, el 1,2% en peso, el 1,3% en peso, el 1,4% en peso, el 1,5% en peso, el 1,6% en peso, el 1,7% en peso, el 1,8% en peso, el 1,9% en peso, o el 2% en peso.

En algunas realizaciones, el ácido carboxílico C₁-C₂₂ es ácido acético y el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ es ácido peracético. En otras realizaciones, el ácido carboxílico C₁-C₂₂, p. ej., ácido acético, tiene una concentración de aproximadamente el 70% en peso, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂, p. ej., ácido peracético, tiene una concentración de aproximadamente el 15% en peso, y el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de al menos aproximadamente el 1% en peso.

15 *Agentes estabilizantes*

En algunos aspectos, se usa más de un tipo de estabilizante en las composiciones. En algunas realizaciones, al menos un estabilizante es un ácido fosfónico o un derivado del mismo. Sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, se piensa que además de funcionar como un estabilizante a través de la quelación de iones de metales de transición, los estabilizantes basados en ácido fosfónico tales como el HEDP, también actúan como un catalizador ácido y ayudan en la formación del ácido peroxicarboxílico a partir del correspondiente ácido carboxílico y peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, se usa un estabilizante a base de ácido piridina carboxílico como un segundo estabilizante. Los ácidos piridina carboxílicos, tales como el ácido 2,6-piridinadicarboxílico (DPA), son quelantes bien conocidos para iones metálicos. Se piensa que al usar dos tipos diferentes de estabilizantes, los metales de transición responsables de la descomposición catalítica de los ácidos peroxicarboxílicos se desactivan de manera más eficiente al formar un complejo o complejos más estables que involucran a ambos quelantes.

Se puede usar cualquier primer agente estabilizante adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido picolínico, o una sal del mismo. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante es el ácido 2,6-piridinadicarboxílico, o una sal del mismo. El primer agente estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso a aproximadamente el 5% en peso. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso a aproximadamente el 0,15% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso, el 0,01% en peso, el 0,1% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso, el 0,06% en peso, el 0,07% en peso, el 0,08% en peso, el 0,09% en peso, el 0,10% en peso, el 0,11% en peso, el 0,12% en peso, el 0,13% en peso, el 0,14% en peso, o el 0,15% en peso.

Se puede usar cualquier segundo agente estabilizante adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante es el ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP), o una sal del mismo. El segundo agente estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso, p. ej., el 0,1% en peso, el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, o el 10% en peso. En otras realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 5% en peso, p. ej., el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 1,5% en peso, el 2% en peso, el 2,5% en peso, el 3% en peso, el 3,5% en peso, el 4% en peso, el 4,5% en peso o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,6% en peso a aproximadamente el 1,8% en peso, p. ej., el 0,6% en peso, el 0,7% en peso, el 0,8% en peso, el 0,9% en peso, el 1,0% en peso, el 1,1% en peso, el 1,2% en peso, el 1,3% en peso, el 1,4% en peso, el 1,5% en peso, el 1,6% en peso, el 1,7% en peso, el 1,8% en peso.

En algunas realizaciones, la presente composición puede comprender además una sustancia que ayuda a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s). Las sustancias ilustrativas que pueden ayudar a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s) incluyen hidrótrofos tales como sulfonato sódico de xileno, sulfonatos sódicos de cumeno y tensioactivos, tales como los tensioactivos aniónicos y los tensioactivos no iónicos.

En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido 2,6-piridinadicarboxílico, o una sal del mismo, y el segundo agente estabilizante es HEDP, o una sal del mismo. En otras realizaciones, el primer y segundo agentes estabilizantes actúan de forma sinérgica para retrasar o evitar que la composición alcance su temperatura de descomposición autoacelerada (SADT). SADT se refiere a la temperatura más baja a la cual se puede producir una descomposición autoacelerada con una composición. En algunas realizaciones, SADT se refiere a la temperatura más

baja a la cual se puede producir una descomposición autoacelerada bajo las condiciones comerciales de envasado, almacenamiento, transporte y/o uso. SADT se puede estimar, calcular, predecir y/o medir mediante cualquier método adecuado. Por ejemplo, SADT se puede estimar o medir directamente por uno de los 3 métodos (H1, H2 y H4) recomendados por el Comité de la ONU para el Transporte de Mercancías Peligrosas en "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations" (Rev.17) ST/SG/AC.10/1/Rev.17. Por ejemplo, se puede usar la metodología descrita en Malow y Wehrstedt, J. Hazard Mater., 120 (1-3): 21-4 (2005).

Las presentes composiciones pueden retener cualquier nivel o porcentaje adecuado de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en las condiciones habituales de envasado, almacenamiento, transporte y/o uso. En algunas realizaciones, las presentes composiciones retienen al menos aproximadamente el 80% de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ después del almacenamiento de aproximadamente 30 días a aproximadamente 50 °C. Preferiblemente, las presentes composiciones retienen al menos aproximadamente el 85%, 90% o un porcentaje mayor de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ después del almacenamiento de aproximadamente 30 días a aproximadamente 50 °C.

Materiales opcionales adicionales

Las presentes composiciones pueden incluir opcionalmente ingredientes adicionales para mejorar la composición para el tratamiento de agua según la invención, incluyendo, por ejemplo, reductores de la fricción, potenciadores de la viscosidad y similares. Los ingredientes funcionales opcionales adicionales pueden incluir, por ejemplo, estabilizantes perácidos, emulsionantes, inhibidores de la corrosión y/o agentes desincrustantes (es decir, inhibidores de incrustaciones), tensioactivos y/o agentes antimicrobianos adicionales para mejorar la eficacia (p. ej., perácidos mixtos, biocidas), agentes antiespumantes, acidulantes (p. ej., ácidos minerales fuertes), ácidos carboxílicos adicionales y similares. En una realización, no se emplean ingredientes funcionales adicionales.

Reductores de la fricción

Los reductores de la fricción se usan en agua u otros fluidos a base de agua usados en tratamientos de fracturación hidráulica para formaciones de pozos subterráneos con el fin de mejorar la permeabilidad del gas y/o petróleo deseado que se recupera de las grietas o vías conductoras de fluido creadas a través del proceso de fracturación. Los reductores de la fricción permiten que el agua se bombee hacia las formaciones más rápidamente. Varios aditivos de polímeros se han usado ampliamente como reductores de la fricción para mejorar o modificar las características de los fluidos acuosos usados en las aplicaciones de perforación, recuperación y producción de pozos.

Los ejemplos de reductores de la fricción usados comúnmente incluyen polímeros y copolímeros de poliacrilamida. En un aspecto, los reductores de la fricción adecuados adicionales pueden incluir polímeros y copolímeros derivados de acrilamida, tales como poliacrilamida (a veces abreviado como PAM), copolímeros de acrilamida-acrilato (ácido acrílico), copolímeros de ácido acrílico-metacrilamida, copolímeros de poliacrilamida parcialmente hidrolizados (PHPA), polimetacrilamida parcialmente hidrolizada, copolímeros de acrilamida-metil-propano sulfonato (AMPS) y similares. Debe entenderse que varios derivados de dichos polímeros y copolímeros, p. ej., sales de amina cuaternaria, versiones hidrolizadas y similares, se incluyen con los polímeros y copolímeros descritos en la presente memoria.

Los reductores de la fricción se combinan con agua y/u otros fluidos acuosos, que en combinación a menudo se refieren como fluidos de "agua resbaladiza". Los fluidos de agua resbaladiza tienen una resistencia a la fricción reducida y características de flujo beneficiosas que permiten el bombeo de los fluidos acuosos en varias áreas productoras de gas y/o petróleo, incluyendo, por ejemplo, para la fracturación.

En un aspecto de la invención, un reductor de la fricción está presente en una disolución de uso en una cantidad entre aproximadamente 100 ppm y 1.000 ppm. En un aspecto adicional, un reductor de la fricción está presente en una disolución de uso en una cantidad de al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 10% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 5% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 1% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 0,5% en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 0,1% en peso. De manera beneficiosa, las composiciones y métodos de la invención no interfieren negativamente con los reductores de la fricción incluidos en una disolución acuosa. Sin limitarse a una teoría particular de la invención, se cree que la reducción y/o eliminación del peróxido de hidrógeno oxidante de la composición de perácido promueve la estabilidad y eficacia de cualquier variación en la cantidad de reductor de la fricción presente en una disolución de uso.

Potenciadores de la viscosidad

Los potenciadores de la viscosidad son polímeros adicionales que se usan en el agua u otros fluidos a base de agua que se usan en los tratamientos de fracturación hidráulica para proporcionar una potenciación de la viscosidad. Los polímeros naturales y/o sintéticos que potencian la viscosidad pueden emplearse en composiciones y métodos según la invención. Los potenciadores de la viscosidad también pueden referirse como agentes gelificantes y los ejemplos incluyen guar, xantano, derivados de celulosa y polímeros y copolímeros de poliacrilamida y poliacrilato, y similares.

En un aspecto de la invención, un potenciador de la viscosidad está presente en una disolución de uso en una cantidad

entre aproximadamente 100 ppm y 1.000 ppm. En un aspecto adicional, un potenciador de la viscosidad está presente en una disolución de uso en una cantidad de al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 10% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 5% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 1% en peso, al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 2% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 1% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 0,5% en peso. De manera beneficiosa, las composiciones y métodos de la invención no interfieren negativamente con el potenciador de la viscosidad incluido en una disolución acuosa. Sin limitarse a una teoría particular de la invención, se cree que la reducción y/o eliminación del peróxido de hidrógeno oxidante de la composición de perácido promueve la estabilidad y eficacia de cualquier variación en la cantidad de potenciador de la viscosidad presente en una disolución de uso.

Inhibidores de la corrosión

Los inhibidores de la corrosión son moléculas adicionales usadas en las operaciones de recuperación de petróleo y gas. Los inhibidores de la corrosión que pueden emplearse en la presente descripción incluyen los inhibidores de la corrosión ilustrativos descritos en la Patente de EE.UU. No. 5.965.785, Solicitud de Patente de EE.UU. No. de Ser. 12/263.904, Pat. GB No. 1.198.734, WO/03/006581, WO04/044266, y WO08/005058.

En un aspecto de la invención, un inhibidor de la corrosión está presente en una disolución de uso en una cantidad entre aproximadamente 100 ppm y 1.000 ppm. En un aspecto adicional, un inhibidor de la corrosión está presente en una disolución de uso en una cantidad de al menos aproximadamente el 0,0001% en peso a aproximadamente el 10% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,0001% en peso a aproximadamente el 5% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,0001% en peso a aproximadamente el 1% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,0001% en peso a aproximadamente el 0,1% en peso, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente el 0,0001% en peso a aproximadamente el 0,05% en peso. De manera beneficiosa, las composiciones y métodos de la invención no interfieren negativamente con el inhibidor de la corrosión incluido en una disolución acuosa. Sin limitarse a una teoría particular de la invención, se cree que la reducción y/o eliminación del peróxido de hidrógeno oxidante de la composición de perácido promueve la estabilidad y eficacia de cualquier variación en la cantidad de inhibidor de la corrosión presente en una disolución de uso.

Inhibidores de las incrustaciones

Los inhibidores de las incrustaciones son moléculas adicionales usadas en las operaciones de recuperación de petróleo y gas. Los inhibidores de las incrustaciones comunes que pueden emplearse en estos tipos de aplicaciones incluyen polímeros y copolímeros, fosfatos, ésteres de fosfato y similares.

En un aspecto de la invención, un inhibidor de las incrustaciones está presente en una disolución de uso en una cantidad entre aproximadamente 100 ppm y 1.000 ppm. En un aspecto adicional, un inhibidor de las incrustaciones está presente en una disolución de uso en una cantidad de al menos aproximadamente el 0,0001% en peso a aproximadamente el 10% en peso, al menos aproximadamente el 0,0001% en peso a aproximadamente el 1% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,0001% en peso a aproximadamente el 0,1% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,0001% en peso a aproximadamente el 0,05% en peso. De manera beneficiosa, las composiciones y métodos de la invención no interfieren negativamente con el inhibidor de las incrustaciones incluido en una disolución acuosa. Sin limitarse a una teoría particular de la invención, se cree que la reducción y/o eliminación del peróxido de hidrógeno oxidante de la composición de perácido promueve la estabilidad y eficacia de cualquier variación en la cantidad de inhibidor de las incrustaciones presente en una disolución de uso.

Agentes Antimicrobianos Adicionales

Se pueden incluir agentes antimicrobianos adicionales en las composiciones y/o métodos de la invención para una eficacia antimicrobiana mejorada. Además del uso de composiciones de perácido, se pueden emplear agentes antimicrobianos y biocidas adicionales. Los biocidas adicionales pueden incluir, por ejemplo, un compuesto de amonio cuaternario como se describe en la Patente de EE.UU. No. 6.627.657. De manera beneficiosa, la presencia del compuesto de amonio cuaternario proporciona eficiencias antimicrobianas sinérgicas con perácidos, así como también mantiene la eficacia biocida de las composiciones a largo plazo.

En otra realización, el biocida adicional puede incluir un biocida de fosfonio compatible con un oxidante, tal como el cloruro de tributil tetradecilfosfonio. El biocida de fosfonio proporciona ventajas antimicrobianas similares al compuesto de amonio cuaternario en combinación con los perácidos. Además, el biocida de fosfonio es compatible con los productos químicos poliméricos aniónicos usados comúnmente en las aplicaciones de yacimientos petrolíferos, tales como los métodos de fracturación hidráulica descritos según la invención.

Pueden emplearse agentes antimicrobianos y biocidas adicionales en cantidades suficientes como para proporcionar una eficacia antimicrobiana, que puede variar dependiendo de la fuente de agua que necesite tratamiento y los contaminantes en la misma. Dichos agentes pueden estar presentes en una disolución de uso en una cantidad de al menos aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 50% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente el

0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso.

Acidulantes

Los acidulantes pueden incluirse como ingredientes funcionales adicionales en una composición según la invención. En un aspecto, se puede usar un ácido mineral fuerte tal como ácido nítrico o ácido sulfúrico para tratar fuentes de agua, como se describe en la Patente de EE.UU. No. 4.587.264. El uso combinado de un ácido mineral fuerte con la composición de perácido proporciona una mayor eficacia antimicrobiana como resultado de la acidez que ayuda a eliminar los contaminantes químicos dentro de la fuente de agua (p. ej., especies de sulfito y sulfuro). Además, algunos ácidos minerales fuertes, tales como el ácido nítrico, proporcionan un beneficio adicional al reducir el riesgo de corrosión hacia los metales en contacto con las composiciones de perácido según la invención. Los productos ilustrativos están disponibles comercialmente en Enviro Tech Chemical Services, Inc. (marca Reflex) y en Solvay Chemicals (marca Prox- itane® NT).

Los acidulantes pueden emplearse en cantidades suficientes como para proporcionar la eficacia antimicrobiana deseada y/o los beneficios anticorrosivos, que pueden variar dependiendo de la fuente de agua que necesite tratamiento y los contaminantes de la misma. Dichos agentes pueden estar presentes en una disolución de uso en una cantidad de al menos aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 50% en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso.

Enzima catalasa y peroxidasa

En un aspecto de la invención, se usa una enzima catalasa o peroxidasa para reducir y/o eliminar la concentración de peróxido de hidrógeno en una composición de perácido antimicrobiana. Las enzimas catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno. De manera beneficiosa, la reducción y/o eliminación del peróxido de hidrógeno (oxidante fuerte) hace que otros aditivos para una fuente de tratamiento de agua (p. ej., una fuente de agua) no se degraden o se vuelvan incompatibles. Varios aditivos usados para mejorar o modificar las características de los fluidos acuosos usados en las aplicaciones de perforación, recuperación y producción de pozos presentan riesgo de degradación por los efectos oxidantes del peróxido de hidrógeno. Estos pueden incluir, por ejemplo, reductores de la fricción y potenciadores de la viscosidad usados en aplicaciones comerciales de perforación de pozos, completión y estimulación de pozos, o de producción.

Según la invención, pueden emplearse diversas fuentes de enzimas catalasas, que incluyen: fuentes animales tales como la catalasa bovina aislada de hígados de buey; catalasas fúngicas aisladas de hongos que incluyen *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium notatum* y *Aspergillus niger*; fuentes vegetales; fuentes bacterianas tales como *Staphylococcus aureus*, y variaciones genéticas y modificaciones de las mismas. En un aspecto de la invención, se utilizan catalasas fúngicas para reducir el contenido de peróxido de hidrógeno de una composición de perácido. Las catalasas están disponibles comercialmente en diversas formas, incluyendo formas líquidas y secadas por pulverización. La catalasa disponible comercialmente incluye tanto la enzima activa como ingredientes adicionales para mejorar la estabilidad de la enzima. Algunas enzimas catalasas disponibles comercialmente ilustrativas incluyen Genecor CA-100 y CA-400, así como Mitsubishi Gas and Chemical (MGC) ASC super G y ASC super 200, y Optimase CA 400L de Genecor International. Una descripción adicional de las enzimas catalasas adecuadas se describe en la Publicación de Patente de EE.UU. No. 2009/0269324.

En un aspecto de la invención, las enzimas catalasas tienen una gran capacidad para descomponer el peróxido de hidrógeno. De manera beneficiosa, la reducción o eliminación del peróxido de hidrógeno de las composiciones oxidantes obvia los diversos detrimentos causados por los agentes oxidantes. En particular, el uso de catalasa con las composiciones de perácido proporciona beneficios antimicrobianos mejorados sin causar el daño asociado con los agentes oxidantes convencionales (p. ej., ácido peracético, hipoclorito o ácido hipocloroso y/o dióxido de cloro), tal como la corrosión.

Las enzimas peroxidasa también pueden emplearse para descomponer el peróxido de hidrógeno a partir de una composición de perácido. Aunque las enzimas peroxidasa funcionan principalmente para permitir la oxidación de sustratos por el peróxido de hidrógeno, también son adecuadas para reducir efectivamente las relaciones de peróxido de hidrógeno a perácido en las composiciones. Según la invención, pueden emplearse diversas fuentes de enzimas peroxidasa, que incluyen, por ejemplo, fuentes animales, peroxidasa fúngicas y variaciones genéticas y modificaciones de las mismas. Las peroxidasa están disponibles comercialmente en varias formas, incluyendo formas líquidas y secadas por pulverización. Las peroxidasa disponibles comercialmente incluyen tanto la enzima activa como ingredientes adicionales para mejorar la estabilidad de la enzima.

En algunas realizaciones, la enzima catalasa o peroxidasa es capaz de degradar al menos aproximadamente el 50% de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en una composición de perácido. Preferiblemente, la enzima se proporciona en una cantidad suficiente como para reducir la concentración de peróxido de hidrógeno de una composición de perácido en al menos más de aproximadamente el 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 60%, al menos aproximadamente el 70%, al menos aproximadamente el 80%, al menos aproximadamente el 90%. En algunas realizaciones, la enzima reduce la concentración de peróxido de hidrógeno de

una composición de perácido en más del 90%.

5 En un aspecto de la invención, las enzimas son adecuadas para su uso y tienen una tolerancia a un amplio rango de temperaturas, incluyendo los rangos de temperaturas en las aplicaciones de tratamiento de agua que pueden oscilar entre aproximadamente 0-180 °C. Una enzima catalasa adecuada mantendrá al menos el 50% de su actividad bajo dichas temperaturas de almacenamiento y/o aplicación durante al menos aproximadamente 10 minutos, preferiblemente durante al menos aproximadamente 1 hora.

10 En un aspecto adicional de la invención, las enzimas catalasa o peroxidasa descritas en la presente memoria tienen una tolerancia a los rangos de pH encontrados en las aplicaciones de tratamiento de agua. Los niveles de ácido acético (u otro ácido carboxílico) en una aplicación de tratamiento de agua pueden variar ampliamente en partes por millón (ppm) de ácido acético u otro ácido carboxílico. Las disoluciones pueden tener un rango correspondiente de rango de pH de más de 0 a aproximadamente 10. Una enzima catalasa o peroxidasa adecuada mantendrá al menos aproximadamente el 50% de su actividad en dichas disoluciones de ácido acético u otro ácido carboxílico durante un período de aproximadamente 10 minutos.

15 En un aspecto de la invención, una enzima catalasa o peroxidasa está presente en una disolución de uso de la composición de tratamiento de agua y perácido en cantidades suficientes como para reducir la concentración de peróxido de hidrógeno de la composición de perácido en al menos un 50% en aproximadamente 10 minutos, preferiblemente en aproximadamente 5 minutos, preferiblemente en aproximadamente 2 a 5 minutos, más preferiblemente en aproximadamente 1 minuto. Los rangos de concentración de las enzimas variarán dependiendo de la cantidad de tiempo en el cual se elimina el 50% del peróxido de hidrógeno de la composición de perácido. En ciertos aspectos de la invención, una enzima catalasa o peroxidasa está presente en una composición de disolución de uso que incluye la fuente de agua a tratar en cantidades entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 1.000 ppm, preferiblemente entre aproximadamente 5 ppm y 500 ppm, y más preferiblemente entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 100 ppm.

Usos de las presentes composiciones

25 En otro aspecto, en la presente memoria se describe un método para almacenar una composición que contiene ácido percarboxílico, método que comprende almacenar las composiciones anteriores, en donde dicha composición retiene al menos aproximadamente el 80% de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ después del almacenamiento durante cualquier tiempo adecuado bajo cualquier condición adecuada, p. ej., reteniendo al menos aproximadamente el 80% de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ después del almacenamiento de aproximadamente 30 días a aproximadamente 50 °C. Preferiblemente, las presentes composiciones retienen al menos aproximadamente el 85%, el 90% o más de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ después del almacenamiento de aproximadamente 30 días a aproximadamente 50 °C.

35 En otro aspecto más, en la presente memoria se describe un método para transportar una composición que contiene ácido percarboxílico, método que comprende transportar las composiciones anteriores en condiciones ambientales, preferiblemente a granel, p. ej., 37.854 hectolitros (1.000 galones) y más, en donde la SADT de dicha composición es Al menos 45 °C durante el transporte. Preferiblemente, la SADT de dicha composición es mayor de al menos 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C o 70 °C.

40 En otro aspecto más, la presente invención está dirigida a un método para tratar agua, método que comprende proporcionar las composiciones anteriores a una fuente de agua que necesita tratamiento para formar una fuente de agua tratada, en donde dicha fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 1.000 ppm de dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂.

45 Los presentes métodos pueden usarse para tratar cualquier fuente de agua adecuada o deseable. Por ejemplo, los presentes métodos se pueden usar para tratar agua dulce, agua de estanques, agua de mar, agua producida y una combinación de las mismas. En algunas realizaciones, la fuente de agua comprende al menos aproximadamente el 1% en peso de agua producida. En otras realizaciones, la fuente de agua comprende al menos aproximadamente el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, o el 10% en peso, el 15% en peso, el 20% en peso, el 25% en peso, el 30% en peso o más de agua producida.

50 La fuente de agua tratada puede comprender cualquier concentración adecuada del ácido percarboxílico C₁-C₂₂. En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 200 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂. En otras realizaciones, la fuente de agua tratada comprende aproximadamente 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm, 700 ppm, 800 ppm, 900 ppm o 1.000 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂. Los presentes métodos se pueden usar para tratar cualquier fuente de agua adecuada o deseable. En otro ejemplo, los presentes métodos se pueden usar para tratar agua dulce, agua de estanques, agua de mar, agua producida y una combinación de las mismas. En algunas realizaciones, la fuente de agua comprende al menos aproximadamente el 1% en peso de agua producida. En otras realizaciones, la fuente de agua comprende al menos aproximadamente el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, o el 10% en peso, el 15% en peso, el 20% en peso, el 25% en peso, el

30% en peso o más de agua producida.

Se puede usar cualquier ácido percarboxílico C₁-C₂₂ adecuado en los presentes métodos. Por ejemplo, se pueden usar ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado. En algunas realizaciones, se usa una combinación de ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y ácido oleico peroxisulfonado.

5 La fuente de agua tratada puede comprender cualquier concentración adecuada de peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 15 ppm del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones, la fuente de agua tratada comprende aproximadamente 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm, 8 ppm, 9 ppm, 10 ppm, 11 ppm, 12 ppm, 13 ppm, 14 ppm, o 15 ppm del peróxido de hidrógeno.

15 La fuente de agua tratada puede retener cualquier concentración y/o porcentaje adecuado de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en la fuente de agua tratada durante cualquier período de tiempo adecuado después de la formación de la fuente de agua tratada. En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada retiene al menos aproximadamente el 60%, el 65%, el 70%, el 75%, el 80%, el 85% o el 90% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en la fuente de agua tratada durante un tiempo adecuado después de la formación de la fuente de agua tratada. En otras realizaciones, la fuente de agua tratada retiene al menos aproximadamente el 60%, el 65%, el 70%, el 75%, el 80%, el 85% o el 90% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en la fuente de agua tratada durante al menos 15 minutos después de la formación de la fuente de agua tratada.

20 En algunas realizaciones, el nivel de un microorganismo, si está presente en la fuente de agua, se estabiliza o reduce mediante los presentes métodos. Por ejemplo, al menos el 10%, el 20%, el 30%, el 40%, el 50%, el 60%, el 70%, el 80% o el 90% o más del microorganismo, si está presente en la fuente de agua, se mata, se destruye, se elimina y/o se inactiva por los presentes métodos.

25 En algunas realizaciones, la eficacia antimicrobiana de la composición usada en los presentes métodos sobre la fuente de agua tratada es comparable al efecto antimicrobiano de una fuente de agua que no contiene agua producida. En otras realizaciones, la fuente de agua tratada reduce la corrosión causada por el peróxido de hidrógeno y reduce la corrosión inducida por microbios, y la composición usada en los presentes métodos no interfiere sustancialmente con un reductor de la fricción, un potenciador de la viscosidad, otros ingredientes funcionales presentes en la fuente de agua tratada, o una combinación de los mismos.

30 En algunas realizaciones, los presentes métodos pueden comprender añadir una peroxidasa o una catalasa para reducir adicionalmente el nivel de peróxido de hidrógeno en la fuente de agua tratada. La peroxidasa o catalasa se puede añadir de cualquier manera adecuada. En algunas realizaciones, la peroxidasa o catalasa se puede añadir a la fuente de agua antes de que se proporcione a la fuente de agua una composición usada en los presentes métodos. En otras realizaciones, las presentes composiciones se pueden diluir en un volumen intermedio adecuado, y la peroxidasa o catalasa se pueden añadir al volumen intermedio diluido. Posteriormente, el volumen intermedio diluido, que contiene la peroxidasa o catalasa, se puede añadir a la fuente de agua. Cualquier peroxidasa o catalasa adecuada, incluyendo las que se describen a continuación, se puede usar en los presentes métodos.

En algunas realizaciones, los presentes métodos pueden comprender además dirigir la fuente de agua tratada a un entorno subterráneo o desechar la fuente de agua tratada.

40 En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada por los presentes métodos no comprende agua reutilizada, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 20 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 2 ppm del peróxido de hidrógeno y la fuente de agua tratada no comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología.

45 En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada por los presentes métodos es una fuente de agua mezclada que comprende aproximadamente el 80% en peso de agua dulce o agua de estanque y aproximadamente el 20% en peso de agua reutilizada, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 35 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 3 ppm de peróxido de hidrógeno y catalasa, la fuente de agua tratada no comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología, y la fuente de agua tratada se forma antes de llegar a un contenedor de mezclado.

50 En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada por los presentes métodos es una fuente de agua mezclada que comprende aproximadamente el 80% en peso de agua dulce o agua de estanque y aproximadamente el 20% en peso de agua reutilizada, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 35 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 3 ppm de peróxido de hidrógeno y catalasa, la fuente de agua tratada comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología, y la fuente de agua tratada se forma en un contenedor de mezclado.

55 En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 30 ppm o menos del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y aproximadamente 0,5 ppm o menos del peróxido de hidrógeno, la fuente de agua tratada comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología, y la fuente de agua tratada se dirige hacia o

está en un entorno subterráneo.

En algunos aspectos, los métodos descritos para el tratamiento de agua en la recuperación de petróleo y gas proporcionan una eficacia antimicrobiana efectiva sin interacción perjudicial con agentes funcionales, que incluyen, por ejemplo, reductores de la fricción. En un aspecto adicional, los métodos para el tratamiento del agua proporcionan una mayor eficacia antimicrobiana en comparación con el uso de los perácidos antimicrobianos solos. En un aspecto adicional más, los métodos de uso dan como resultado la disponibilidad de agua más limpia con un bajo número de microorganismos. En un aspecto adicional más de los métodos de la invención, la reducción y/o eliminación de H₂O₂ a partir de las composiciones de perácido minimiza los efectos negativos del H₂O₂ oxidante. Aún más, los métodos de la invención reducen la expansión de volumen dentro de los sistemas sellados usados en los métodos de recuperación de petróleo y gas, como resultado de la reducción y/o eliminación de H₂O₂ de los sistemas.

Uso en tratamiento de agua

Las composiciones de perácido tratadas se pueden usar para una variedad de aplicaciones industriales, p. ej., para reducir las poblaciones microbianas o virales en una superficie u objeto o en un cuerpo o corriente de agua. En algunos aspectos, la invención incluye métodos para usar las composiciones de perácido tratadas para prevenir el ensuciamiento biológico en diversos procesos industriales e industrias, incluyendo las operaciones de petróleo y gas, para controlar el crecimiento de microorganismos, eliminar la contaminación microbiana, limitar o prevenir el ensuciamiento biológico en sistemas líquidos, aguas de procesos o en las superficies de equipos que entran en contacto con dichos sistemas líquidos. Como se hace referencia en la presente memoria, la contaminación microbiana puede ocurrir en varios sistemas líquidos industriales incluyendo, pero no limitados a, la contaminación transportada por el aire, composición del agua, las fugas del proceso y el equipo que no se ha limpiado correctamente. En otro aspecto, las composiciones de perácido y catalasa (u otras composiciones de perácido tratadas que tienen un contenido de peróxido de hidrógeno bajo a sustancialmente nulo) se usan para controlar el crecimiento de microorganismos en el agua usada en diversas operaciones de petróleo y gas. En un aspecto adicional, las composiciones son adecuadas para ser incorporadas en fluidos de fracturación para controlar o eliminar microorganismos.

Tal y como se usa en la presente memoria para los métodos de la invención, las composiciones de perácido tratadas pueden emplear una variedad de composiciones de perácido que tienen una concentración de peróxido de hidrógeno baja o sustancialmente nula. Estas composiciones de perácido tratadas incluyen composiciones de perácido con una enzima catalasa o peroxidasa para reducir la relación de peróxido de hidrógeno a perácido y/u otras composiciones con un contenido de peróxido de hidrógeno reducido descritas en la presente memoria. En una realización preferida, las disoluciones de uso de perácido y catalasa que tienen un contenido de peróxido de hidrógeno reducido o sustancialmente nulo se introducen en una fuente de agua que necesita tratamiento.

Los métodos por los cuales las disoluciones de uso de perácido tratadas se introducen en los fluidos acuosos según la invención no son críticos. La introducción de las composiciones de perácido tratadas se puede llevar a cabo de manera continua o intermitente y dependerá del tipo de agua que se esté tratando. En algunas realizaciones, las composiciones de perácido tratadas se introducen en un líquido acuoso según los métodos descritos en la Solicitud de Patente de EE. UU. No. de Serie 13/645.671 (Expediente de Abogado No. 8421), titulada "New Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Hydrofracturing Process and Oil and Gas Applications".

En un aspecto, las disoluciones de uso de perácido tratadas se añaden a las aguas que necesitan tratamiento antes de las etapas de perforación y fracturación hidráulica con el fin de restringir la introducción de microbios en el reservorio y evitar que los microbios tengan un efecto negativo en la integridad de los fluidos. El tratamiento de las aguas de origen (p. ej., estanque, lago, municipal, etc.) y/o las aguas producidas es particularmente adecuado para el uso según la invención.

Las aguas tratadas según la invención se pueden usar para fracturación por agua resbaladiza (es decir, usando reductores de la fricción) y/o para fracturar por gel (es decir, usando potenciadores de la viscosidad), dependiendo del tipo de formación que se fractura y el tipo de hidrocarburo que se espera producir. El uso de una disolución de uso de perácido tratada, incluyendo una disolución de uso de composición de perácido tratada con catalasa que tiene un contenido de peróxido de hidrógeno bajo o sustancialmente nulo, es adecuado tanto para la fractura con agua resbaladiza como para la fractura con gel.

En un aspecto, el tratamiento previo del ácido peracético perácido (incluyendo una mezcla de ácido acético, peróxido de hidrógeno y agua) con catalasa elimina sustancialmente el peróxido de hidrógeno con un impacto mínimo o nulo en los fluidos de fracturación y en el pozo en sí mismo. En un aspecto, el ácido peracético pretratado con catalasa permite la formación de un gel adecuado para la fractura con gel, a diferencia de las disoluciones de ácido peracético/peróxido de hidrógeno no tratadas que no permiten la formación de un gel bajo ciertas condiciones. En un aspecto adicional, las disoluciones de uso de perácido tratadas se añaden a las aguas que necesitan tratamiento en las formaciones de pozos subterráneos (p. ej., introducidas a través de un orificio en una formación subterránea). Estos métodos proporcionan un control adicional dentro de la formación del pozo adecuado para reducir las poblaciones microbianas ya presentes dentro del tubo del fondo del pozo o dentro del reservorio en sí mismo.

En un aspecto adicional más, las disoluciones de uso de perácido tratadas se añaden a las aguas que necesitan tratamiento antes de su eliminación. En dicho aspecto, las aguas de retorno (p. ej., después de la fracturación hidráulica) se tratan para minimizar las contaminaciones microbianas en las aguas y para eliminar los sólidos antes de desechar el agua en un pozo subterráneo, reutilizarla en una aplicación de fracturación posterior o devolver el agua a fuentes de agua ambientales locales.

En un aspecto, la fuente de agua que necesita tratamiento puede variar significativamente. Por ejemplo, la fuente de agua puede ser una fuente de agua dulce (p. ej., agua de estanque), una fuente de agua salada o salmuera, una fuente de agua salobre, una fuente de agua reciclada o similar. En un aspecto, en donde están implicadas operaciones de perforación de pozos en alta mar, a menudo se emplean fuentes de agua de mar (p. ej., agua salada o agua no salada). De manera beneficiosa, las composiciones de perácido, con o sin catalasa, de la invención son adecuadas para su uso con cualquier tipo de agua y proporcionan una eficiencia antimicrobiana efectiva con cualquiera de dichas fuentes de agua.

Según la invención, se emplean grandes volúmenes de agua, tal como se requiere en operaciones con fluidos en pozos. Como resultado, en un aspecto de la invención, las fuentes de agua reciclada (p. ej., las aguas producidas) se emplean a menudo para reducir la cantidad de una fuente de agua dulce, agua de estanque o agua de mar requerida. Se entiende que el agua reciclada o producida incluye fuentes de agua no potable. El uso de dichas aguas producidas (en combinación con agua dulce, agua de estanque o agua de mar) reduce ciertas restricciones económicas y/o ambientales. En un aspecto de la invención, se pueden emplear miles a millones de galones de agua y la combinación de agua producida con fuentes de agua dulce proporciona ventajas económicas y ambientales significativas. En un aspecto de la invención, se emplea tanta agua producida como sea práctica. En una realización, se emplea al menos el 1% de agua producida, preferiblemente se emplea al menos el 5% de agua producida, preferiblemente se emplea al menos el 10% de agua producida, preferiblemente se emplea al menos el 20% de agua producida, o más preferiblemente se emplea más del 20% de agua producida.

En un aspecto de la invención, el método incluye una etapa de pretratamiento, en donde la composición de perácido se trata con una enzima catalasa para reducir la concentración de peróxido de hidrógeno en una disolución de uso. La etapa de pretratamiento ocurre antes de combinar la composición antimicrobiana de perácido y/o la catalasa con una fuente de agua que necesita tratamiento. En un aspecto de la invención, el pretratamiento puede ocurrir en unos pocos minutos a horas antes de la adición a una fuente de agua. Preferiblemente, se emplea una formulación comercial de perácido (p. ej., ácido peracético). Después, la disolución de uso de la composición de perácido y catalasa se puede diluir para obtener las concentraciones de ácido peracético deseadas, con una concentración de peróxido de hidrógeno baja y/o nula.

Según las realizaciones de la invención, una cantidad suficiente de la composición de disolución de uso de perácido pretratada, con o sin catalasa, se añade a la fuente de agua acuosa que necesita tratamiento para proporcionar la concentración de perácido deseada para la eficacia antimicrobiana. Por ejemplo, una fuente de agua se dosifica con cantidades de la composición de disolución de uso de perácido y catalasa hasta que se detecta una concentración de perácido dentro de la fuente de agua dentro del rango de concentración preferido (p. ej., aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 100 ppm de perácido). En un aspecto, se prefiere tener un recuento microbiano de menos de aproximadamente 100.000 microbios/ml, más preferiblemente menos de aproximadamente 10.000 microbios/ml, o más preferiblemente menos de aproximadamente 1.000 microbios/ml.

Los métodos de uso como se describen en la presente memoria pueden variar en las condiciones de temperatura y pH asociadas con el uso de los fluidos de tratamiento acuosos. Por ejemplo, los fluidos de tratamiento acuosos pueden someterse a temperaturas ambientales variables según las aplicaciones de uso descritas en la presente memoria, incluyendo variar de aproximadamente 0 °C hasta aproximadamente 130 °C en el curso de las operaciones de tratamiento. Preferiblemente, el rango de temperatura está entre aproximadamente 5 °C y aproximadamente 100 °C, más preferiblemente entre aproximadamente 10 °C y aproximadamente 80 °C. Sin embargo, como la mayoría de la actividad antimicrobiana de las composiciones de la invención ocurre durante un corto período de tiempo, la exposición de las composiciones a temperaturas relativamente altas no es una preocupación sustancial. Además, los fluidos de tratamiento acuosos de la composición de perácido (es decir, disoluciones de uso) pueden someterse a rangos de pH variables, tales como de 1 a aproximadamente 10,5. Preferiblemente, el rango de pH es inferior a aproximadamente 9, inferior a aproximadamente 8,2 (valor pKa del ácido peracético perácido representativo) para garantizar la eficacia antimicrobiana efectiva del perácido.

Las composiciones antimicrobianas de la invención son de acción rápida. Sin embargo, los presentes métodos requieren un cierto tiempo mínimo de contacto de las composiciones con el agua que necesita tratamiento para que se produzca un efecto antimicrobiano suficiente. El tiempo de contacto puede variar con la concentración de las composiciones de uso, el método para aplicar las composiciones de uso, la temperatura de las composiciones de uso, el pH de las composiciones de uso, la cantidad de agua a tratar, la cantidad de tierra o sustratos en el agua a tratar o similares. El tiempo de contacto o exposición puede ser de al menos unos 15 segundos. En algunas realizaciones, el tiempo de exposición es de aproximadamente 1 a 5 minutos. En otras realizaciones, el tiempo de exposición es de al menos aproximadamente 10 minutos, 30 minutos o 60 minutos. En otras realizaciones, el tiempo de exposición es de unos pocos minutos a horas. El tiempo de contacto variará además según la concentración de perácido en una disolución de uso.

Efectos beneficiosos de los métodos de uso en el tratamiento del agua

En un aspecto, los métodos de uso proporcionan un antimicrobiano para uso que no afecta negativamente al medio ambiente. Beneficiosamente, la degradación de las composiciones de la invención proporciona una alternativa "verde". En un aspecto de la invención, la utilización de ácido peroxiacético es beneficiosa ya que los subproductos no son tóxicos, no persisten en el medio ambiente, están certificados como orgánicos y se permite su descarga en aguas superficiales.

En un aspecto adicional, los métodos de uso proporcionan un antimicrobiano para uso que no interfiere negativamente con los reductores de la fricción, los potenciadores de la viscosidad y/u otros ingredientes funcionales. En un aspecto adicional, los métodos de uso no interfieren negativamente con ningún agente funcional adicional utilizado en los métodos de tratamiento de agua, incluyendo, por ejemplo, inhibidores de la corrosión, agentes desincrustantes y similares. Las composiciones administradas según la invención proporcionan un control extremadamente efectivo de microorganismos sin afectar adversamente las propiedades funcionales de cualquier polímero aditivo de un sistema acuoso. Además, las disoluciones de uso de la composición de perácido tratadas proporcionan beneficios adicionales a un sistema, que incluyen, por ejemplo, reducir la corrosión dentro del sistema debido a la disminución o la eliminación sustancial de peróxido de hidrógeno de una composición de perácido tratada. De manera beneficiosa, los efectos no perjudiciales de las composiciones de perácido tratadas (con o sin catalasa) sobre los diversos ingredientes funcionales usados en los métodos de tratamiento de agua se logran independientemente de la composición de la fuente de agua que necesita tratamiento.

En un aspecto adicional, los métodos de uso previenen la contaminación de los sistemas, tales como la acidificación de los pozos o reservorios. En otros aspectos, los métodos de uso previenen la corrosión influenciada microbiológicamente de los sistemas sobre los cuales se emplea.

En aspectos adicionales de la invención, la reducción y/o eliminación de H₂O₂ a partir de los sistemas reduce la expansión de volumen dentro de los sistemas sellados (p. ej., pozos). Como resultado, existe un riesgo significativamente disminuido o eliminado de sufrir explosiones en los pozos debido a la eliminación de gases dentro de las composiciones antimicrobianas usadas para tratar las diversas fuentes de agua.

En aspectos adicionales, los métodos de uso emplean la actividad antimicrobiana y/o blanqueadora de las composiciones de perácido. Por ejemplo, la invención incluye un método para reducir una población microbiana y/o un método para el blanqueo. Estos métodos pueden operar en un artículo, superficie, en un cuerpo o corriente de agua o un gas, o similares, al poner en contacto el artículo, superficie, cuerpo o corriente con las composiciones. El contacto puede incluir cualquiera de los numerosos métodos para aplicar las composiciones, que incluyen, pero no están limitados a, proporcionar las composiciones antimicrobianas de perácido en una disolución de uso acuosa y sumergir cualquier artículo, y/o proporcionar a una fuente de agua que necesite tratamiento.

Las composiciones son adecuadas para la eficacia antimicrobiana frente a un amplio espectro de microorganismos, proporcionando una actividad bactericida y fungistática de amplio espectro. Por ejemplo, los biocidas perácidos de esta invención proporcionan una actividad de amplio espectro frente a un amplio rango de diferentes tipos de microorganismos (incluidos los microorganismos aerobios y anaerobios), que incluyen bacterias, levaduras, mohos, hongos, algas y otros microorganismos problemáticos asociados con las operaciones en yacimientos de petróleo y gas.

Los microorganismos ilustrativos susceptibles a las composiciones de perácido de la invención incluyen bacterias gram positivas (p. ej., *Staphylococcus aureus*, especies de *Bacillus* (sp.) como *Bacillus subtilis*, *Clostridia* sp.), bacterias gram negativas (p. ej., *Escherichia coli*, *Pseudomonas* sp., *Klebsiella pneumoniae*, *Legionella pneumophila*, *Enterobacter* sp., *Serratia* sp., *Desulfovibrio* sp., y *Desulfotomaculum* sp.), levaduras (p. ej., *Saccharomyces cerevisiae* y *Candida albicans*), mohos (p. ej., *Aspergillus niger*, *Cephalosporium acremonium*, *Penicillium notatum*, y *Aureobasidium pullulans*), hongos filamentosos (p. ej., *Aspergillus niger* y *Cladosporium resinae*), algas (p. ej., *Chlorella vulgaris*, *Euglena gracilis* y *Selenastrum capricornutum*) y otros microorganismos análogos y organismos unicelulares (p. ej., fitoplancton y protozoos). Otros microorganismos ilustrativos susceptibles a las composiciones de perácido de la invención incluyen los microorganismos ilustrativos descritos en la solicitud de patente de EE.UU. US 2010/0160449 A1, p. ej., las bacterias reductoras de azufre o sulfato, tales como las especies *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum*.

Uso en otros tratamientos

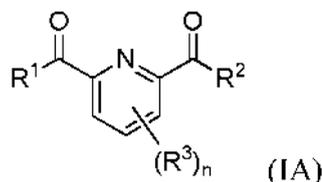
Las realizaciones adicionales de la invención incluyen tratamientos de agua para diversos procesos industriales para tratar sistemas líquidos. Tal y como se usa en la presente memoria, "sistema líquido" se refiere a aguas de inundación o a un entorno dentro de al menos un artefacto artificial, que contiene una cantidad sustancial de líquido que es capaz de experimentar contaminación biológica. Los sistemas líquidos incluyen, pero no están limitados a, sistemas líquidos industriales, sistemas de agua industriales, corrientes de procesos líquidos, corrientes de procesos líquidos industriales, sistemas de agua de procesos industriales, aplicaciones de aguas de proceso, aguas de proceso, aguas de utilidad, agua usada en la fabricación, agua usada en servicios industriales, corrientes líquidas acuosas, corrientes líquidas que contienen dos o más fases líquidas, y cualquier combinación de las mismas.

5 En un aspecto adicional, las composiciones también se pueden usar para tratar otros sistemas líquidos en los que se puede utilizar tanto la función antimicrobiana de las composiciones como las propiedades oxidantes. Aparte de los problemas microbianos que rodean el agua residual, el agua residual es a menudo rica en compuestos malolientes de azufre reducido, nitrógeno o fósforo. Un oxidante fuerte tal como las composiciones descritas en la presente memoria convierte estos compuestos de manera eficiente en sus derivados sin olor, p. ej., los sulfatos, fosfatos y óxidos de amina. Estas mismas propiedades son muy útiles en la industria de la pasta y el papel, donde la propiedad del blanqueo también es de gran utilidad.

C. Composiciones de agua resbaladiza y usos de las mismas

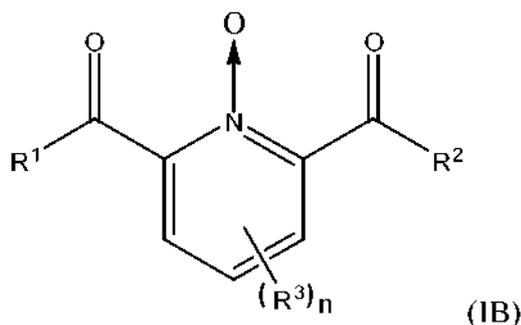
10 En la presente memoria también se describen composiciones de agua resbaladiza útiles en la perforación de petróleo y /o gas que comprenden composiciones estables de ácido percarboxílico y usos de las mismas. En un aspecto, en la presente memoria se describe una composición, composición que comprende:

- 1) un ácido carboxílico C₁-C₂₂;
- 2) un ácido percarboxílico C₁-C₂₂;
- 3) peróxido de hidrógeno;
- 15 4) un primer agente estabilizante, que es un ácido picolínico o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IA):



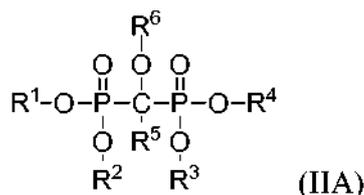
en donde

- R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- 20 cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); y
- n es un número de cero a 3; o una sal del mismo;
- o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):



en donde

- 25 R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); y
- n es un número de cero a 3;
- o una sal del mismo;
- 30 5) un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):



en donde

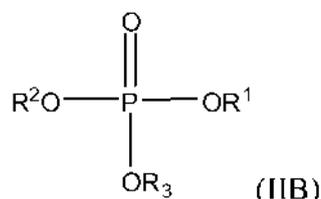
R¹, R², R³, y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;

R⁵ es alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); y

5 R⁶ es hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆);

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIB):



en donde

10 R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀; o una sal del mismo;

6) un reductor de la fricción; y

en donde dicho peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 20 ppm, y el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2 veces la concentración de dicho peróxido de hidrógeno.

15

En algunas realizaciones, la presente composición es una composición equilibrada que comprende perácido, peróxido de hidrógeno, ácido carboxílico y un disolvente, p. ej., agua. En algunas realizaciones, la presente composición no comprende un ácido mineral, p. ej., los ácidos minerales descritos en el documento WO 91/07375.

La presente composición puede comprender cualquier nivel adecuado de peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el peróxido de hidrógeno en las presentes composiciones tiene una concentración de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10 ppm, p. ej., 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm, 8 ppm, 9 ppm, o 10 ppm.

20

La presente composición puede comprender cualquier nivel adecuado del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en relación con el nivel del peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 6 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones más, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.

25

La presente composición puede comprender cualquier reductor de la fricción adecuado. En algunas realizaciones, el reductor de la fricción es un polímero y/o copolímero de poli(acrilamida), o un polímero y/o copolímero derivado de acrilamida. Otros ejemplos de reductores de la fricción incluyen los descritos en la Sección B anterior. La presente composición puede comprender cualquier nivel adecuado del reductor de la fricción. En algunas realizaciones, el reductor de la fricción tiene una concentración de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 5.000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 1.000 ppm. En otras realizaciones, el reductor de la fricción tiene una concentración de aproximadamente 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm, 700 ppm, 800 ppm, 900 ppm, 1.000 ppm, 2.000 ppm, 3.000 ppm, 4.000 ppm, o 5.000 ppm.

30

35

La presente composición puede comprender además cualquier sustancia adecuada para la perforación de petróleo y/o gas. En algunas realizaciones, la presente composición puede comprender además un apuntalante, un tensioactivo y/o un inhibidor de incrustaciones. Se puede usar cualquier apuntalante adecuado. En algunas realizaciones, el

apuntalante es un lecho de arena o cerámico. Se puede usar cualquier inhibidor de incrustaciones adecuado. En algunas realizaciones, el inhibidor de incrustaciones es un polímero, un fosfonato o un éster de fosfato.

Se puede usar cualquier ácido percarboxílico C₁-C₂₂ adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ es un ácido percarboxílico C₂-C₂₀. En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado. Otros ejemplos de ácidos percarboxílicos C₁-C₂₂ se describen en la Sección B anterior. La presente composición puede comprender cualquier nivel adecuado de ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 30 ppm, p. ej., 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm o 30 ppm, y el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 3 ppm, p. ej., 1 ppm, 1,5 ppm, 2 ppm, 2,5 ppm o 3 ppm.

Se puede usar cualquier primer agente estabilizante adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido picolínico, o una sal del mismo. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante es el ácido 2,6-piridinadicarboxílico, o una sal del mismo. El primer agente estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso a aproximadamente el 5% en peso. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso a aproximadamente el 0,15% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso, el 0,01% en peso, el 0,1% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso, el 0,06% en peso, el 0,07% en peso, el 0,08% en peso, el 0,09% en peso, el 0,10% en peso, el 0,11% en peso, el 0,12% en peso, el 0,13% en peso, el 0,14% en peso, o el 0,15% en peso.

Se puede usar cualquier segundo agente estabilizante adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante es el ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), o una sal del mismo. El segundo agente estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso, p. ej., el 0,1% en peso, el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, o el 10% en peso. En otras realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 5% en peso, p. ej., el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 1,5% en peso, el 2% en peso, el 2,5% en peso, el 3% en peso, el 3,5% en peso, el 4% en peso, el 4,5% en peso o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,6% en peso a aproximadamente el 1,8% en peso, p. ej., el 0,6% en peso, el 0,7% en peso, el 0,8% en peso, el 0,9% en peso, el 1,0% en peso, el 1,1% en peso, el 1,2% en peso, el 1,3% en peso, el 1,4% en peso, el 1,5% en peso, el 1,6% en peso, el 1,7% en peso, o el 1,8% en peso.

En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido 2,6 piridinadicarboxílico, o una sal del mismo, y el segundo agente estabilizante es HEDP, o una sal del mismo.

Las presentes composiciones pueden retener cualquier nivel o porcentaje adecuado de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado después de la formación de la composición. En algunas realizaciones, la presente composición retiene al menos aproximadamente el 60%, el 65%, el 70%, el 75%, el 80%, el 85% o el 90% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado después de la formación de la composición. En otras realizaciones, la presente composición retiene al menos aproximadamente el 60% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30 minutos, 1, 2, 5, 10, 15, 20 o 24 horas, o más después de la formación de la composición.

En algunas realizaciones, las presentes composiciones pueden comprender una peroxidasa o una catalasa para reducir adicionalmente la concentración de peróxido de hidrógeno. Se puede usar cualquier peroxidasa adecuada o una catalasa en las presentes composiciones. Las peroxidases y catalasas ilustrativas se describen en la Sección B anterior. En otras realizaciones, las presentes composiciones pueden comprender además una sustancia que ayuda a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s). Las sustancias ilustrativas que pueden ayudar a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s) incluyen hidrótrofos tales como el sulfonato sódico de xileno, sulfonatos sódicos de cumeno y tensioactivos, tales como los tensioactivos aniónicos y los tensioactivos no iónicos.

En otro aspecto, en la presente memoria se describe un método para la fracturación con agua resbaladiza, método que comprende dirigir la composición anterior a un entorno subterráneo.

Las presentes composiciones pueden dirigirse a un entorno subterráneo a cualquier velocidad adecuada. En algunas realizaciones, la presente composición se dirige a un entorno subterráneo a una velocidad superior a 30 barriles (bbl)/min. En otras realizaciones, la presente composición se dirige a un entorno subterráneo a una velocidad de aproximadamente 50 bbl/min. a aproximadamente 100 bbl/min., p. ej., 50, 60, 70, 80, 90 o 100 bbl/min.

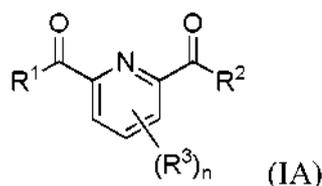
Las presentes composiciones pueden dirigirse a cualquier entorno subterráneo adecuado. En algunas realizaciones, el ambiente subterráneo comprende un pozo en un reservorio de gas y/o petróleo de esquisto.

Las presentes composiciones pueden dirigirse a un entorno subterráneo por cualquier método adecuado. En algunas realizaciones, la composición se bombea a través del orificio del pozo.

5 **D. Composiciones basadas en gel y usos de las mismas**

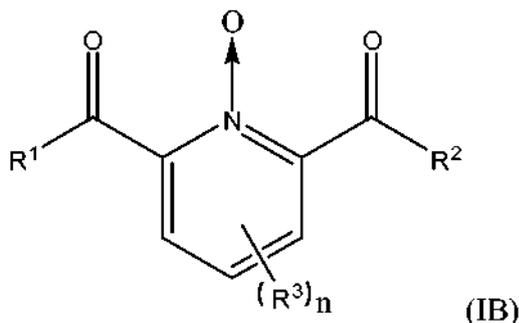
En la presente memoria también se describen composiciones basadas en gel útiles en la perforación de petróleo y/o gas que comprenden composiciones estables de ácido percarboxílico y usos de las mismas. En un aspecto, en la presente memoria se describe una composición, composición que comprende:

- 1) un ácido carboxílico C₁-C₂₂;
- 10 2) un ácido percarboxílico C₁-C₂₂;
- 3) peróxido de hidrógeno;
- 4) un primer agente estabilizante, que es un ácido picolínico o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IA):



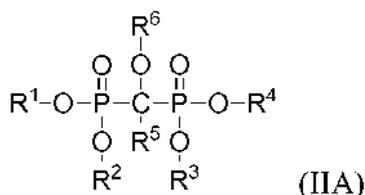
en donde

- 15 R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alquenilo (C₂-C₆) o alquinilo (C₂-C₆); y
- n es un número de cero a 3;
- o una sal del mismo;
- 20 o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):



en donde

- R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- 25 cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); y
- n es un número de cero a 3;
- o una sal del mismo;
- 5) un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):



en donde

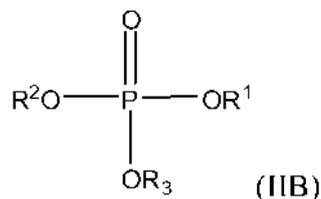
R¹, R², R³, y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;

R⁵ es alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆); y

5 R⁶ es hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆);

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIB):



en donde

10 R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆) o arilo C₆₋₂₀;

o una sal del mismo;

6) un potenciador de la viscosidad; y

en donde dicho peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 15 ppm, y dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2 veces la concentración de dicho peróxido de hidrógeno.

15

En algunas realizaciones, la presente composición es una composición equilibrada que comprende perácido, peróxido de hidrógeno, ácido carboxílico y un disolvente, p. ej., agua. En algunas realizaciones, la presente composición no comprende un ácido mineral, p. ej., los ácidos minerales descritos en el documento WO 91/07375.

La presente composición puede comprender cualquier nivel adecuado de peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el peróxido de hidrógeno en las presentes composiciones tiene una concentración de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 15 ppm, p. ej., 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm, 8 ppm, 9 ppm, 10 ppm, 11 ppm, 12 ppm, 13 ppm, 14 ppm o 15 ppm.

20

La presente composición puede comprender cualquier nivel adecuado del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ relación con el nivel del peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 6 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones más, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.

25

Se puede usar cualquier potenciador de la viscosidad adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el potenciador de la viscosidad es un gel lineal convencional, un gel reticulado con borato, un gel reticulado organometálico o un gel de aceite de éster de fosfato de aluminio. Otros potenciadores de la viscosidad ilustrativos incluyen los descritos en la Sección B anterior. El potenciador de la viscosidad se puede usar en cualquier nivel adecuado. En algunas realizaciones, el potenciador de la viscosidad tiene una concentración de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 unidades de libras por mil galones, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 65 unidades de libras por mil galones. En otras realizaciones, el mejorador de viscosidad tiene una concentración de aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 o 100 unidades de libras por mil galones.

30

35

La presente composición puede comprender además cualquier sustancia adecuada para la perforación de petróleo y/o gas. En algunas realizaciones, la presente composición puede comprender además un apuntalante, un

tensioactivo, un inhibidor de incrustaciones y/o un agente de ruptura. Se puede usar cualquier apuntalante adecuado. En algunas realizaciones, el apuntalante es un lecho de arena o cerámico. Se puede usar cualquier inhibidor de incrustaciones adecuado. En algunas realizaciones, el inhibidor de incrustaciones es un polímero, un fosfonato o un éster de fosfato. Se puede usar cualquier agente de ruptura adecuado. En algunas realizaciones, el agente de ruptura es un oxidante, una enzima o un modificador de pH.

Se puede usar cualquier ácido percarboxílico C_1-C_{22} adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C_1-C_{22} es un ácido percarboxílico C_2-C_{20} . En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C_1-C_{22} comprende ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado. Otros ejemplos de ácidos percarboxílicos C_1-C_{22} se describen en la Sección B anterior.

La presente composición puede comprender cualquier nivel adecuado de ácido percarboxílico C_1-C_{22} y peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C_1-C_{22} tiene una concentración que es efectiva para su función antimicrobiana y el peróxido de hidrógeno tiene una concentración que no causará falla del gel. En otras realizaciones, el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente 14 ppm o menos. En aún otras realizaciones, el ácido percarboxílico C_1-C_{22} tiene una concentración de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 30 ppm, p. ej., 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm o 30 ppm, y el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 3 ppm, p. ej., 1 ppm, 1,5 ppm, 2 ppm, 2,5 ppm o 3 ppm.

Se puede usar cualquier primer agente estabilizante adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido picolínico, o una sal del mismo. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante es el ácido 2,6-piridinadicarboxílico, o una sal del mismo. El primer agente estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso a aproximadamente el 5% en peso. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso a aproximadamente el 0,15% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso, el 0,01% en peso, el 0,1% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso, el 0,06% en peso, el 0,07% en peso, el 0,08% en peso, el 0,09% en peso, el 0,10% en peso, el 0,11% en peso, el 0,12% en peso, el 0,13% en peso, el 0,14% en peso, el 0,15% en peso.

Se puede usar cualquier segundo agente estabilizante adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante es el ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), o una sal del mismo. El segundo agente estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso, p. ej., el 0,1% en peso, el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, o el 10% en peso. En otras realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 5% en peso, p. ej., el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 1,5% en peso, el 2% en peso, el 2,5% en peso, el 3% en peso, el 3,5% en peso, el 4% en peso, el 4,5% en peso o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,6% en peso a aproximadamente el 1,8% en peso, p. ej., el 0,6% en peso, el 0,7% en peso, el 0,8% en peso, el 0,9% en peso, el 1,0% en peso, el 1,1% en peso, el 1,2% en peso, el 1,3% en peso, el 1,4% en peso, el 1,5% en peso, el 1,6% en peso, el 1,7% en peso, o el 1,8% en peso.

En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido 2,6 piridinadicarboxílico, o una sal del mismo, y el segundo agente estabilizante es HEDP, o una sal del mismo.

Las presentes composiciones pueden retener cualquier nivel o porcentaje adecuado de la actividad del ácido percarboxílico C_1-C_{22} durante cualquier tiempo adecuado después de la formación de la composición. En algunas realizaciones, la presente composición retiene al menos aproximadamente el 60%, el 65%, el 70%, el 75%, el 80%, el 85% o el 90% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C_1-C_{22} durante cualquier tiempo adecuado después de la formación de la composición. En otras realizaciones, la presente composición retiene al menos aproximadamente el 60% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C_1-C_{22} durante al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30 minutos, 1, 2, 5, 10, 15, 20 o 24 horas, o más después de la formación de la composición.

En algunas realizaciones, las presentes composiciones pueden comprender una peroxidasa o una catalasa para reducir adicionalmente la concentración de peróxido de hidrógeno. Se puede usar cualquier peroxidasa adecuada o una catalasa en las presentes composiciones. Las peroxidases y catalasas ilustrativas se describen en la Sección B anterior. En otras realizaciones, las presentes composiciones pueden comprender además una sustancia que ayuda a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s). Las sustancias ilustrativas que pueden ayudar a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s) incluyen hidrótrofos como el sulfonato sódico de xileno, sulfonatos sódicos de cumeno y tensioactivos, tales como los tensioactivos aniónicos y los tensioactivos no iónicos.

En otro aspecto, en la presente memoria se describe un método para fracturación de alta viscosidad, método que

comprende dirigir la composición anterior a un entorno subterráneo.

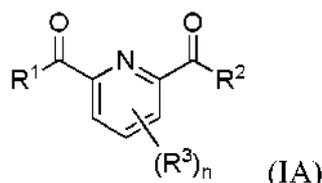
Los presentes métodos se pueden usar para dirigir la composición anterior a cualquier entorno subterráneo adecuado. En algunas realizaciones, los presentes métodos se pueden usar para dirigir la composición anterior a un entorno subterráneo que comprende un pozo en un yacimiento de gas y/o petróleo.

- 5 Los expertos en la materia reconocerán, o podrán determinar usando solo experimentación rutinaria, numerosos equivalentes a los procedimientos, realizaciones, reivindicaciones y ejemplos específicos descritos la presente memoria. Dichos equivalentes se consideran dentro del alcance de esta invención. Todas las publicaciones y solicitudes de patente en esta memoria descriptiva son indicativas del nivel de experiencia ordinaria en la técnica a la que pertenece esta invención. La invención se ilustra con más detalle con los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse como una limitación adicional.
- 10

E. Métodos para tratar una diana

En otro aspecto más, en la presente memoria se describe un método para tratar una diana, método que comprende una etapa de poner en contacto una diana con una composición en un nivel diluido para formar una composición diana tratada, en donde dicha composición comprende:

- 15 1) un ácido carboxílico C₁-C₂₂;
 2) un ácido percarboxílico C₁-C₂₂;
 3) peróxido de hidrógeno;
 4) un primer agente estabilizante, que es un ácido picolínico o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IA):



20 en donde

R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

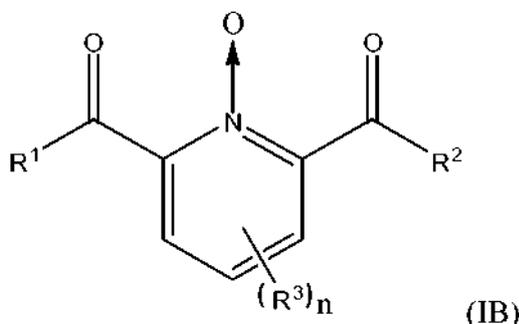
cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alquenilo (C₂-C₆) o alquinilo (C₂-C₆); y

o una sal del mismo;

25 n es un número de cero a 3;

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):



en donde

30 R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

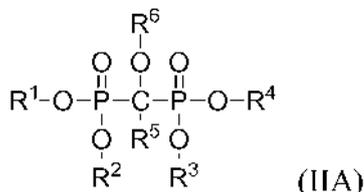
R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alquenilo (C₂-C₆) o alquinilo (C₂-C₆); y

n es un número de cero a 3;

o una sal del mismo;

5) un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):



5

en donde

R¹, R², R³, y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;

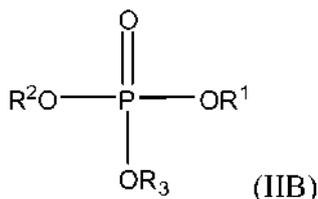
R⁵ es alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); y

R⁶ es hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆);

10

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIB):



en donde

R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆) o arilo C₆₋₂₀.

15

o una sal del mismo; y

en donde dicho peróxido de hidrógeno tiene una concentración de al menos aproximadamente el 0,1% en peso, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2 veces la concentración de dicho peróxido de hidrógeno, y dicha composición tiene un pH de aproximadamente 4 o menos, y

20

en donde dicha composición diana tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm de dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y dicha etapa de contacto dura el tiempo suficiente como para estabilizar o reducir la población microbiana en y/o sobre dicha diana o dicha composición diana tratada.

25

En algunas realizaciones, la composición usada en los presentes métodos es una composición equilibrada que comprende perácido, peróxido de hidrógeno, ácido carboxílico y un disolvente, p. ej., agua. En algunas realizaciones, la composición usada en los presentes métodos no comprende un ácido mineral, p. ej., los ácidos minerales descritos en el documento WO 91/07375.

30

La composición usada en los presentes métodos puede comprender cualquier nivel adecuado de peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el peróxido de hidrógeno en la composición equilibrada tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 15%, p. ej., aproximadamente el 0,1%, el 0,2%, el 0,3%, el 0,4%, el 0,5%, el 0,6%, el 0,7%, el 0,8%, el 0,9%, el 1%, el 2%, el 3%, el 4%, el 5%, el 6%, el 7%, el 8%, el 9%, el 10%, el 11%, el 12%, el 13%, el 14% o el 15%. Antes o durante el uso, las composiciones ilustrativas pueden diluirse hasta un nivel deseado.

35

La composición usada en los presentes métodos puede comprender cualquier nivel adecuado del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en relación al nivel del peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 6 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones más, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una

concentración de al menos aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.

Se puede usar cualquier ácido percarboxílico C₁-C₂₂ adecuado en los presentes métodos. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ es un ácido percarboxílico C₂-C₂₀. En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado. Otros ejemplos de ácidos percarboxílicos C₁-C₂₂ se describen en la Sección B anterior. La composición usada en los presentes métodos puede comprender cualquier nivel adecuado de ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en la composición equilibrada tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 30%, p. ej., aproximadamente el 0,1%, el 0,2%, el 0,3%, el 0,4%, el 0,5%, el 0,6%, el 0,7%, el 0,8%, el 0,9%, el 1%, el 2%, el 3%, el 4%, el 5%, el 6%, el 7%, el 8%, el 9%, el 10%, el 11%, el 12%, el 13%, el 14%, el 15%, el 16%, el 17%, el 18%, el 19%, el 20%, el 21%, el 22%, el 23%, el 24%, el 25%, el 26%, el 27%, el 28%, el 29% o el 30%. Antes o durante el uso, las composiciones ilustrativas pueden diluirse hasta un nivel deseado.

Se puede usar cualquier primer agente estabilizante adecuado en la composición usada en los presentes métodos. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido picolínico, o una sal del mismo. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante es el ácido 2,6 piridinadicarboxílico, o una sal del mismo. El primer agente estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso a aproximadamente el 5% en peso. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso a aproximadamente el 0,15% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso, el 0,01% en peso, el 0,1% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso, el 0,06% en peso, el 0,07% en peso, el 0,08% en peso, el 0,09% en peso, el 0,10% en peso, el 0,11% en peso, el 0,12 % en peso, el 0,13% en peso, el 0,14% en peso, o el 0,15% en peso.

Se puede usar cualquier segundo agente estabilizante adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante es el ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), o una sal del mismo. El segundo agente estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso, p. ej., el 0,1% en peso, el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, o el 10% en peso. En otras realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 5% en peso, p. ej., el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 1,5% en peso, el 2% en peso, el 2,5% en peso, el 3% en peso, el 3,5% en peso, el 4% en peso, el 4,5% en peso o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,6% en peso a aproximadamente el 1,8% en peso, p. ej., el 0,6% en peso, el 0,7% en peso, el 0,8% en peso, el 0,9% en peso, el 1,0% en peso, el 1,1% en peso, el 1,2% en peso, el 1,3% en peso, el 1,4% en peso, el 1,5% en peso, el 1,6% en peso, el 1,7% en peso, o el 1,8% en peso.

En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido 2,6 piridinadicarboxílico, o una sal del mismo, y el segundo agente estabilizante es HEDP, o una sal del mismo.

La composición usada en los presentes métodos puede retener cualquier nivel o porcentaje adecuado de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado después de la formación de la composición diana tratada. En algunas realizaciones, la presente composición retiene al menos aproximadamente el 50%, el 55%, el 60%, el 65%, el 70%, el 75%, el 80%, el 85% o el 90% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado después de la formación de la composición diana tratada. En otras realizaciones, la presente composición retiene al menos aproximadamente el 60% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30 minutos, 1, 2, 5, 10, 15, 20 o 24 horas, o más después de la formación de la composición diana tratada.

En algunas realizaciones, la composición usada en los presentes métodos puede comprender una peroxidasa o una catalasa para reducir adicionalmente la concentración de peróxido de hidrógeno. Se puede usar cualquier peroxidasa adecuada o una catalasa en las presentes composiciones. Las peroxidases y catalasas ilustrativas se describen en la Sección B anterior. En otras realizaciones, la composición usada en los presentes métodos puede comprender además una sustancia que ayuda a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s). Las sustancias ilustrativas que pueden ayudar a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s) incluyen hidrótrofos tales como sulfonato sódico de xileno, sulfonatos sódicos de cumeno y tensioactivos, tales como los tensioactivos aniónicos y los tensioactivos no iónicos.

Los presentes métodos pueden usarse para tratar cualquier diana adecuada. Por ejemplo, la diana puede ser un ítem alimenticio o un ítem vegetal y/o al menos una parte de un medio, un contenedor, un equipo, un sistema o una instalación para cultivar, conservar, procesar, envasar, almacenar, transportar, preparar, cocinar o servir el ítem alimenticio o ítem vegetal.

Los presentes actuales se pueden usar para tratar cualquier ítem vegetal adecuado. En algunas realizaciones, el ítem vegetal es un ítem vegetal de grano, fruta, verdura o flor. En otras realizaciones, el ítem vegetal es un ítem vegetal vivo o un ítem vegetal cosechado. En otras realizaciones más, el ítem vegetal comprende una semilla, un tubérculo, una planta en crecimiento, un esqueje o un rizoma. En otras realizaciones más, los presentes métodos se usan para tratar un tejido vegetal vivo que comprende tratar el tejido vegetal con la composición anterior en un nivel diluido para estabilizar o reducir la población microbiana en y/o sobre el tejido vegetal. En otras realizaciones más, los presentes métodos se usan para cultivar una planta en un sustrato hidropónico en un medio de suministro de líquido hidropónico, que comprende: (a) establecer un tejido vegetal vivo y en crecimiento en el sustrato hidropónico; (b) poner en contacto el tejido vegetal vivo, el sustrato hidropónico y el líquido hidropónico con una composición diluida de la presente invención para estabilizar o reducir la población microbiana en y/o sobre el tejido vegetal vivo; y (c) cosechar un producto vegetal utilizable con una contaminación microbiana reducida.

Los presentes métodos se pueden usar para tratar cualquier ítem alimenticio adecuado. Por ejemplo, el ítem alimenticio puede ser un producto animal, p. ej., un cadáver de animal o un huevo, un ítem de fruta, un ítem vegetal o un ítem de grano. En algunas realizaciones, la carcasa animal puede ser una carcasa de buey, cerdo, ternera, búfalo, cordero, pescado, mariscos o aves de corral. En otras realizaciones, el cadáver de marisco puede ser vieira, camarón, cangrejo, pulpo, mejillón, calamar o langosta. En otras realizaciones más, el ítem de fruta puede ser una fruta botánica, una fruta culinaria, una fruta simple, una fruta agregada, una fruta múltiple, una baya, una fruta accesoria o una fruta sin semillas. En otras formas de realización, el ítem vegetal puede ser un capullo de flor, una semilla, una hoja, una vaina de hoja, un capullo, un tallo, un tallo de hojas, un brote de tallo, un tubérculo, un brote de planta entera, una raíz o un bulbo. En otras realizaciones más, el ítem de grano puede ser maíz, arroz, trigo, cebada, sorgo, mijo, avena, triticale, centeno, trigo sarraceno, fonio o quinoa.

Los presentes métodos se pueden usar para tratar una diana que es al menos una parte de un contenedor, un equipo, un sistema o una instalación para manejar, procesar, envasar, almacenar, transportar, preparar, cocinar o servir el ítem alimenticio o el ítem vegetal. En algunas realizaciones, la diana es al menos una parte de un contenedor, un equipo, un sistema o una instalación para manejar, procesar, envasar, almacenar, transportar, preparar, cocinar o servir un ítem de carne, un ítem de fruta, un ítem vegetal, o un ítem de grano. En otras realizaciones, la diana es al menos una parte de un contenedor, un equipo, un sistema o una instalación para manejar, procesar, envasar, almacenar o transportar un cadáver de animal. En otras realizaciones más, la diana es al menos una parte de un contenedor, un equipo, un sistema o una instalación usada en el procesamiento de alimentos, el servicio de alimentos o la industria del cuidado de la salud. En otras realizaciones más, la diana es al menos una parte de una instalación de proceso en lugar fijo. Una instalación de proceso en lugar fijo ilustrativo puede comprender una lechería de línea de leche, un sistema de elaboración de cerveza continuo, un sistema de alimentos bombeables o una línea de procesamiento de bebidas.

Los presentes métodos se pueden usar para tratar una diana que es al menos una parte de una superficie sólida o medio líquido. En algunas realizaciones, la superficie sólida es una superficie sólida inanimada. La superficie sólida inanimada puede estar contaminada por un fluido biológico, p. ej., un fluido biológico que comprende sangre, otro fluido corporal peligroso o una mezcla de los mismos. En otras realizaciones, la superficie sólida puede ser una superficie contaminada. Una superficie contaminada ilustrativa puede comprender la superficie de los utensilios o equipos de servicio de alimentos, o la superficie de una tela.

La composición diana tratada puede comprender cualquier nivel adecuado del ácido percarboxílico C₁-C₂₂. En algunas realizaciones, la composición diana tratada comprende de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 200 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂, p. ej., aproximadamente 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm, 80 ppm, 90 ppm, 100 ppm, 110 ppm, 120 ppm, 130 ppm, 140 ppm, 150 ppm, 160 ppm, 170 ppm, 180 ppm, 190 ppm, o 200 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂.

La composición diana tratada puede comprender cualquier ácido percarboxílico C₁-C₂₂ adecuado. En algunas realizaciones, la composición diana tratada comprende ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado.

La composición diana tratada puede comprender cualquier nivel adecuado de peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, la composición diana tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 15 ppm de peróxido de hidrógeno, p. ej., aproximadamente 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm, 8 ppm, 9 ppm, 10 ppm, 11 ppm, 12 ppm, 13 ppm, 14 ppm o 15 ppm del peróxido de hidrógeno.

La composición diana tratada puede comprender cualquier nivel adecuado del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en relación con el nivel del peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, la composición diana tratada comprende el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ que tiene una concentración de al menos aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.

La composición diana tratada puede comprender cualquier primer agente estabilizante y segundo agente estabilizante adecuados. En algunas realizaciones, la composición diana tratada comprende un primer agente estabilizante que es un ácido 2,6-piridinadicarboxílico, o una sal del mismo, y un segundo agente estabilizante que es HEDP, o una sal del mismo.

La composición diana tratada puede retener cualquier nivel adecuado de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado. En algunas realizaciones, la composición diana tratada retiene al menos aproximadamente el 50%, el 60%, el 70%, el 80%, el 90%, el 95%, el 99% o el 100% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado. En otras realizaciones, la composición diana tratada retiene un nivel adecuado de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante al menos 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, 4 minutos, 5 minutos, 6 minutos, 7 minutos, 8 minutos, 9 minutos, 10 minutos, 11 minutos, 12 minutos, 13 minutos, 14 minutos o 15 minutos después de la formación de la composición diana tratada. En otras realizaciones más, la composición diana tratada retiene al menos aproximadamente el 60% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante 15 minutos después de la formación de la composición diana tratada.

La etapa de contacto puede durar cualquier tiempo adecuado. En algunas realizaciones, la etapa de contacto dura al menos 10 segundos, 20 segundos, 30 segundos, 40 segundos, 50 segundos, 1 minuto, 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 8 horas, 16 horas, 1 día, 3 días, 1 semana o más.

La composición diluida se puede aplicar a la diana de cualquier manera adecuada. En algunas realizaciones, la composición diluida se aplica a la diana por medio de una pulverización, una niebla o una espuma. En otras realizaciones, la composición diluida se aplica a la diana aplicando en la forma de una disolución espesada o gelificada. En otras realizaciones más, toda o parte de la diana se sumerge en la composición diluida. La diana y/o la composición diluida pueden someterse a cualquier movimiento adecuado para ayudar o facilitar el contacto entre la diana y la composición diluida. En algunas realizaciones, la composición diluida se puede agitar. En otras realizaciones, la composición diluida se puede pulverizar sobre una diana, p. ej., un cadáver de animal, bajo presión adecuada y a una temperatura adecuada. Por ejemplo, la composición diluida se puede pulverizar sobre un cadáver de animal a una presión de al menos 50 psi a una temperatura de hasta aproximadamente 60 °C, lo que da lugar a un tiempo de contacto de al menos 30 segundos.

Los presentes métodos pueden comprender cualquier etapa adicional adecuada. En algunas realizaciones, los presentes métodos pueden comprender una etapa de tratamiento al vacío. En otras realizaciones, los presentes métodos pueden comprender una etapa de aplicación de una fuente de luz activada a la diana, p. ej., un cadáver de animal.

Los presentes métodos se pueden usar para lograr cualquier reducción adecuada de la población microbiana en y/o sobre la diana o la composición diana tratada. En algunas realizaciones, los presentes métodos se pueden usar para reducir la población microbiana en y/o sobre la diana o la composición diana tratada en al menos un log₁₀. En otras realizaciones, los presentes métodos se pueden usar para reducir la población microbiana en y/o sobre la diana o la composición diana tratada en dos log₁₀. En aún otras realizaciones, los presentes métodos se pueden usar para reducir la población microbiana en y/o sobre la diana o la composición diana tratada en al menos tres log₁₀.

Los presentes métodos se pueden usar para estabilizar o reducir cualquier población microbiana adecuada en y/o sobre la diana o la composición diana tratada. En algunas realizaciones, los presentes métodos se pueden usar para estabilizar o reducir una población microbiana procariótica en y/o sobre la diana o la composición diana tratada. Una población microbiana procariota ilustrativa puede comprender una población bacteriana o arquea. En otras realizaciones, los presentes métodos se pueden usar para estabilizar o reducir una población microbiana eucariótica en y/o sobre la diana o la composición diana tratada. Una población microbiana eucariota ilustrativa puede comprender una población protozoaria o fúngica. En otras realizaciones más, los presentes métodos se pueden usar para estabilizar o reducir una población viral en y/o sobre la diana o la composición diana tratada. La población viral ilustrativa puede comprender una población de un virus de ADN, un virus de ARN y un virus con transcripción inversa.

Los presentes métodos se pueden usar para estabilizar o reducir una población microbiana en y/o sobre la diana o la composición diana tratada, en donde la diana es un ítem alimenticio o un ítem vegetal y la etapa de contacto minimiza o no induce un efecto organoléptico en y/o sobre el ítem alimenticio o ítem vegetal. Las propiedades organolépticas típicas incluyen los aspectos de los alimentos u otras sustancias experimentadas por los sentidos, incluido el gusto, la vista, el olfato y el tacto, en los casos en los que se deben considerar factores de sequedad, humedad y frescura. Véase, p. ej., Jasper Womach, el documento del Servicio de Investigación del Congreso "Report for Congress: Agriculture: A Glossary of Term, Programs, and Laws, 2005 Edition". En algunas realizaciones, los procedimientos organolépticos se realizan como parte de las inspecciones de carne y aves de corral para detectar signos de enfermedad o contaminación. En otras realizaciones, los ensayos organolépticos se llevan a cabo para determinar si los materiales y componentes del envase pueden transferir sabores y olores a los alimentos o productos farmacéuticos en los que están envasados. Los estudios de vida útil a menudo usan el gusto, la vista y el olfato (además de la química de los alimentos y ensayos de toxicología) para determinar si un producto alimenticio es adecuado para el consumo. En otras realizaciones más, los ensayos organolépticos se realizan como parte de la tecnología Hurdle. En general, la tecnología Hurdle se refiere a una combinación inteligente de obstáculos que garantiza la seguridad y estabilidad microbiana, así como la calidad organoléptica y nutricional y la viabilidad económica de los productos alimenticios. Véase, en general, Leistner L (1995) "En Gould GW (Ed.) New Methods of Preservation Food, Springer, p. 1-21; y Leistner I (2000) International Journal of Food Microbiology, 55: 181-186.

Los presentes métodos se pueden realizar a cualquier temperatura adecuada. En algunas realizaciones, los presentes

métodos se llevan a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 70 °C, p. ej., de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 4 °C o 5 °C, de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 10 °C, de aproximadamente 11 °C a aproximadamente 20 °C, de aproximadamente 21 °C a aproximadamente 30 °C, de aproximadamente 31 °C a aproximadamente 40 °C, incluyendo a aproximadamente 37 °C, de aproximadamente 41 °C a aproximadamente 50 °C, de aproximadamente 51 °C a aproximadamente 60 °C, o de aproximadamente 61 °C a aproximadamente 70 °C.

Los presentes métodos se pueden usar en los métodos, procesos o procedimientos descritos y/o reivindicados en las Patentes de EE. UU. Nos. 5.200.189, 5.314.687 y 5.718.910. En algunas realizaciones, los presentes métodos se pueden usar para instalaciones o equipos de desinfección que comprenden las etapas de poner en contacto las instalaciones o equipos con la composición diluida (o de uso) de la presente invención a una temperatura en el rango de aproximadamente 4 °C a aproximadamente 60 °C. La composición diluida (o de uso) se hace circular o se deja en contacto con las instalaciones o el equipo durante un tiempo suficiente como para sanitizar (generalmente al menos 30 segundos) y, posteriormente, la composición diana tratada se drena o se elimina de las instalaciones o el equipo.

Como se señaló anteriormente, los presentes métodos son útiles para la limpieza o sanitización de las instalaciones o equipos de procesamiento en las industrias de servicios de alimentos, procesamiento de alimentos o atención médica. Los ejemplos de instalaciones de proceso en las que se pueden emplear los presentes métodos incluyen una lechería de línea de leche, un sistema de elaboración de cerveza continuo, líneas de procesamiento de alimentos tales como sistemas de alimentos bombeables y líneas de bebidas, etc. Los utensilios de los servicios de alimentos también pueden desinfectarse con los presentes métodos. Los presentes métodos también son útiles para sanitizar o desinfectar superficies sólidas tales como suelos, mostradores, muebles, herramientas y equipos médicos, etc., que se encuentran en la industria de la salud. Dichas superficies a menudo se contaminan con derrames de líquidos corporales, tales como sangre, otros fluidos corporales peligrosos o mezclas de los mismos.

En general, la limpieza real del sistema en el lugar u otra superficie (es decir, la eliminación de los despojos no deseados en el mismo) se puede lograr con un material diferente, tal como un detergente formulado que se introduce con agua caliente. Después de esta etapa de limpieza, la presente composición se puede aplicar o introducir en el sistema a una concentración de disolución de uso en agua a temperatura ambiente no calentada. En algunas realizaciones, se encuentra que la presente composición permanece en disolución en agua fría (p. ej., 40 °F/4 °C) y agua calentada (p. ej., 140 °F/60 °C). Aunque normalmente no es necesario calentar la disolución de uso acuosa de la presente composición, en algunas circunstancias el calentamiento puede ser deseable para mejorar aún más su actividad antimicrobiana.

En algunas realizaciones, un método para sanitizar instalaciones de proceso en sitio sustancialmente fijas comprende las siguientes etapas. La composición diluida (o de uso) de la presente invención se introduce en las instalaciones del proceso a una temperatura en el rango de aproximadamente 4 °C a aproximadamente 60 °C. Después de la introducción de la disolución de uso, la disolución se hace circular por todo el sistema durante un tiempo suficiente como para sanitizar las instalaciones del proceso (es decir, para matar los microorganismos no deseados). Después de que el sistema ha sido sanitizado por medio de la presente composición, la composición o disolución de uso se drena del sistema. Una vez completada la etapa de sanitización, el sistema se puede aclarar opcionalmente con otros materiales, tales como agua potable. La presente composición se hace circular preferiblemente a través de las instalaciones del proceso durante 10 minutos o menos.

En otras realizaciones, la presente composición también se puede emplear sumergiendo el equipo de procesamiento de alimentos en la composición o disolución diluida (o de uso) de la presente invención, empapando el equipo durante un tiempo suficiente como para sanitizar el equipo y limpiando o drenando el exceso de disolución del equipo. La composición se puede emplear adicionalmente pulverizando o limpiando las superficies de procesamiento de alimentos con la disolución de uso, manteniendo las superficies húmedas durante un tiempo suficiente como para sanitizar las superficies, y eliminando el exceso de composición o disolución limpiando, drenando verticalmente, aspirando, etc.

En otras realizaciones más, la presente composición también se puede usar en un método para sanitizar superficies duras tales como equipos de tipo institucional, utensilios, platos, equipos o herramientas para el cuidado de la salud y otras superficies duras. La presente composición también se puede emplear para sanitizar prendas de vestir o telas que se han contaminado. La composición de uso se pone en contacto con cualquiera de las superficies o ítems contaminados anteriores a temperaturas de uso en el rango de aproximadamente 4 °C a aproximadamente 60 °C durante un período de tiempo efectivo para sanitizar, desinfectar o esterilizar la superficie o el ítem. Por ejemplo, la composición de concentrado se puede inyectar en el agua de lavado o aclarado de una lavadora y ponerse en contacto con tela contaminada durante un tiempo suficiente como para sanitizar la tela. El exceso de composición o disolución puede eliminarse luego aclarando o centrifugando la tela.

Los presentes métodos se pueden usar en los métodos, procesos o procedimientos descritos y/o reivindicados en las patentes de EE. UU. Nos. 6.165.483 y 6.238.685B1, para tratar tejidos de plantas cultivados en el campo o en invernadero, semillas, frutos, medios de cultivo y contenedores. La presente composición en forma diluida (o de uso) puede disminuir la carga microbiana patógena natural y patógena vegetal y humana, lo que da lugar a menos desechos para el moldeado, deterioro y destrucción debido a los venenos patógenos.

- En algunas realizaciones, la presente composición que comprende perácidos mixtos se puede usar para proteger el tejido vegetal en crecimiento de los efectos indeseables del ataque microbiano. Los materiales perácidos mixtos se pueden aplicar a tejidos vegetales en crecimiento y pueden proporcionar efectos antimicrobianos residuales una vez que la planta ha completado su ciclo de crecimiento, la fruta o el material vegetal se han cosechado y comercializado.
- 5 La presente composición que comprende perácidos mixtos puede ser un tratamiento efectivo de tejidos vegetales vivos o en crecimiento, incluidas semillas, raíces, tubérculos, plántulas, esquejes, material de enraizamiento, plantas en crecimiento, frutas y verduras, etc. En ciertas circunstancias, un solo material peroxiácido puede ser efectivo, sin embargo, en otras circunstancias, un peroxiácido mixto tiene propiedades sustancialmente mejoradas y sorprendentes.
- 10 En algunas realizaciones, la invención implica una composición antimicrobiana de uso final de peroxiácido concentrada y diluida que incluye una cantidad microbicida efectiva de un ácido peroxicarboxílico C₂-C₄, tal como ácido peracético, una cantidad microbicida efectiva de un peroxiácido C₅-C₁₂, preferiblemente con un peroxiácido C₆-C₁₂ o C₈-C₁₂, o mezclas de los mismos, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente. La composición de concentrado se puede ser diluir con una proporción importante de agua para formar una disolución de uso sanitizante antimicrobiana que tiene un pH en el rango de aproximadamente 2 a 8, con una concentración de ácido peroxicarboxílico C₂-C₄ de al menos aproximadamente 4 ppm, preferiblemente de aproximadamente 10 a 75 ppm, y una concentración de peroxiácido C₅-C₁₂, C₆-C₁₂ o C₈-C₁₂ de al menos aproximadamente 1 ppm, preferiblemente de 1 a 25 ppm. Se pueden añadir otros componentes, tales como un agente de acoplamiento de hidrótopo para solubilizar el ácido peroxigraso en la forma de concentrado y cuando la composición de concentrado se diluye con agua.
- 15
- 20 En otras realizaciones, en la presente memoria se describe un método de control de patógenos fúngicos y microbianos de las plantas en el cultivo de plantas mediante el tratamiento de dichas plantas en crecimiento con una disolución acuosa diluida que comprende una cantidad efectiva de un ácido peroxicarboxílico C₂-C₄, un ácido peroxicarboxílico alifático C₅-C₁₂, C₆-C₁₂ o C₈-C₁₂, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente.
- 25 En otras formas más de realización, en la presente memoria se describe un proceso para el control de patógenos fúngicos y microbianos de las plantas en plantas en crecimiento diluyendo en un líquido acuoso un concentrado que contiene: aproximadamente el 1 al 20% en peso de un ácido peroxicarboxílico C₂-C₄; aproximadamente el 0,1 al 20% en peso de un ácido peroxicarboxílico alifático C₅-C₁₂, C₆-C₁₂ o C₈-C₁₂, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente, para formar una disolución; y poner en contacto dichas plantas en crecimiento con dicha disolución.
- 30
- En otras formas más de realización, en la presente memoria se describe un proceso para el control de patógenos fúngicos y microbianos de las plantas en plantas en crecimiento diluyendo en un líquido acuoso un concentrado que contiene: aproximadamente el 1 al 20% en peso de un ácido peroxicarboxílico C₂-C₄; aproximadamente el 0,1 al 20% en peso de un ácido peroxicarboxílico alifático C₅-C₁₂, C₆-C₁₂ o C₈-C₁₂; aproximadamente el 5 al 40% en peso de un ácido carboxílico C₂-C₄; aproximadamente el 1 al 20% en peso de un ácido carboxílico alifático C₈-C₁₂; aproximadamente el 1 al 30% en peso de peróxido de hidrógeno, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente, para formar una disolución; y poner en contacto dichas plantas en crecimiento con dicha disolución.
- 35
- 40 Como se describe en las patentes de EE. UU. Nos. 6.165.483 y 6.238.685B1, un pH bajo (p. ej., preferiblemente menos de 7) los peroxiácidos C₅+ como los ácidos peroxigrasos son biocidas muy potentes a niveles bajos cuando se usan en combinación con un ácido peroxicarboxílico C₂-C₄ tal como el ácido peroxiacético, se obtiene un efecto sinérgico, proporcionando un biocida mucho más potente que el que se puede obtener al usar estos componentes por separado. Esto significa que se pueden usar concentraciones de biocida sustancialmente más bajas para obtener efectos biocidas iguales.
- 45 Tal y como se usa el término en la presente memoria, un peroxiácido (o perácido) C₅-C₁₂ se pretende que signifique el producto de la oxidación de un ácido C₅-C₁₂ tal como un ácido graso, o una mezcla de ácidos, para formar un peroxiácido que tiene de aproximadamente 5 a 12 átomos de carbono por molécula. Los peroxiácidos C₅-C₁₂ son preferiblemente alifáticos (lineales o ramificados). Un ácido peroxicarboxílico C₂-C₄ se pretende que signifique el producto de oxidación de un ácido carboxílico C₂-C₄, o una mezcla de los mismos. Esto incluye tanto ácidos carboxílicos C₂-C₄ lineales como ramificados.
- 50
- 55 En otras realizaciones más, en la presente memoria se describe un método para controlar patógenos fúngicos y microbianos de las plantas en plantas en crecimiento. Este tratamiento utiliza una combinación de dos peroxiácidos diferentes. Esta mezcla comprende al menos 4 partes por millón (ppm) de un ácido peroxicarboxílico C₂-C₄ más pequeño y al menos 1 ppm de un ácido peroxicarboxílico C₅-C₁₂ más grande, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente. La mezcla preferida comprende al menos 4 ppm de un ácido peroxi C₂-C₄ más pequeño y al menos 1 ppm de un ácido peroxicarboxílico C₈-C₁₂ más grande, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente.
- Una realización especialmente preferida de la composición incluye una mezcla de ácido peroxiacético y ácido peroctanoico.

En algunas realizaciones, la composición usada en los presentes métodos también puede contener un hidrótrofo con el fin de aumentar la solubilidad acuosa de diversos compuestos orgánicos ligeramente solubles. La realización preferida de la composición utiliza un hidrótrofo elegido del grupo de n-octanosulfonato, un sulfonato de xileno, un sulfonato de naftaleno, sulfato de etilhexilo, sulfato de laurilo, un óxido de amina, o una mezcla de los mismos.

- 5 En algunas realizaciones, la composición usada en los presentes métodos también puede contener un agente quelante con el fin de eliminar iones de la disolución. La realización preferida de la invención usa ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico.

10 En algunas realizaciones, en la presente memoria también se describe un proceso para controlar patógenos fúngicos y microbianos de las plantas en plantas en crecimiento. En esta realización, la planta se pone en contacto con una disolución preparada diluyendo en un líquido acuoso un concentrado que comprende dos peroxiacidos, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente. Esta mezcla incluye ácido peroxicarboxílico C₂-C₄ y un ácido peroxicarboxílico C₈-C₁₂ más grande. La mezcla preferida incluye aproximadamente el 1-20 por ciento en peso (% en peso) de un peroxiacido C₂-C₄ más pequeño y aproximadamente el 0,1-20% en peso de un peroxiacido C₈-C₁₂. Una realización especialmente preferida de la composición incluye una mezcla de ácido peroxiacético y ácido peroxioctanoico. La composición puede contener además aproximadamente el 1-15% en peso de un hidrótrofo y aproximadamente el 5% en peso de un agente quelante.

15 En otras realizaciones, en la presente memoria también se describe un proceso para controlar patógenos fúngicos y microbianos de las plantas en plantas en crecimiento. En esta realización, la planta se pone en contacto con una disolución preparada diluyendo en un líquido acuoso un concentrado que contiene dos peroxiacidos, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente. Esta mezcla incluye un ácido peroxicarboxílico C₂-C₄ más pequeño y un ácido peroxicarboxílico alifático C₈-C₁₂ más grande. Una realización especialmente preferida de la composición incluye una mezcla de ácido peroxiacético y ácido peroxioctanoico. La composición puede contener además un hidrótrofo y un agente quelante. Además, la disolución contiene aproximadamente el 1-30% en peso de peróxido de hidrógeno. La composición preferida incluye una mezcla de ácido acético y ácido octanoico.

20 Los presentes métodos se pueden usar en los métodos, procesos o procedimientos descritos y/o reivindicados en las patentes de EE. UU. Nos. 6.010.729, 6.103.286, 6.545.047 y 8.030.351 B2 para sanitizar cadáveres de animales.

25 En algunas realizaciones, las composiciones de la presente invención se pueden usar en un método de tratamiento de cadáveres de animales para obtener una reducción de al menos un log₁₀ en la población microbiana de superficie, método que incluye la etapa de tratar dicho cadáver con una composición diluida de la presente invención que comprende una cantidad antimicrobiana efectiva que comprende al menos 2 partes por millón (ppm, partes en peso por cada millón de partes) de uno o más ácidos peroxicarboxílicos que tienen hasta 12 átomos de carbono, una cantidad antimicrobiana efectiva que comprende al menos 20 ppm de uno o más ácidos carboxílicos que tienen hasta 18 átomos de carbono, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente, para reducir la población microbiana.

30 En otras realizaciones, en la presente memoria se describe una composición antimicrobiana adaptada para limpiar y sanitizar cadáveres de animales que contiene aproximadamente el 0,5 por ciento en peso (% en peso) a aproximadamente el 20% en peso de una mezcla de uno o más ácidos peroxicarboxílicos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono y uno o más ácidos peroxicarboxílicos que tienen de 8-12 átomos de carbono, de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 60% en peso de un ácido alfa-hidroxi mono o dicarboxílico que tiene de 3-6 átomos de carbono, una cantidad efectiva de un secuestrante, una cantidad efectiva de un hidrótrofo, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente.

35 En otras realizaciones más, en la presente memoria se describe una composición antimicrobiana adaptada para tratar cadáveres de animales que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en una mezcla de ácido peroxiacético y ácido peroxioctanoico en una relación de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10% en peso de ácido acético, de aproximadamente el 4% en peso a aproximadamente el 10% en peso de peróxido de hidrógeno y de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 1,5% en peso de un agente secuestrante, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente.

40 En otras realizaciones más, en la presente memoria se describe un método para tratar un cadáver de animal para reducir una población microbiana en la carne cortada resultante, comprendiendo el método las etapas de pulverizar una composición acuosa de tratamiento antimicrobiano sobre dicho cadáver a una presión de al menos 50 psi a una temperatura de hasta aproximadamente 60 °C lo que da lugar a un tiempo de contacto de al menos 30 segundos, comprendiendo la composición antimicrobiana una cantidad antimicrobiana efectiva que comprende al menos 2 ppm de uno o más ácidos carboxílicos, ácido peroxicarboxílico o mezclas de los mismos, y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente; y lograr al menos una reducción de un log₁₀ en la población microbiana.

45 En otras realizaciones más, en la presente memoria un método para tratar un cadáver de animal para reducir una población microbiana en la carne cortada resultante, comprendiendo el método las etapas de colocar el cadáver del animal en una cámara a presión atmosférica; llenar la cámara con vapor de condensación que comprende una

composición antimicrobiana, p. ej., una composición diluida de la presente invención, durante un corto período de tiempo; y ventilar y enfriar rápidamente la cámara para evitar que la carcasa de carne se ponga marrón; en donde la duración del proceso térmico de vapor puede ser de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 30 segundos y la temperatura de la cámara puede alcanzar de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 93 °C.

5 La composición antimicrobiana se puede aplicar de varias maneras para obtener un contacto íntimo con cada lugar potencial de la contaminación microbiana. Por ejemplo, se puede pulverizar sobre los cadáveres, o los cadáveres pueden sumergirse en la composición. Los métodos adicionales incluyen la aplicación de una composición espumada y una composición espesada o gelificada. Si se desea, se pueden incluir tratamientos de vacío y/o luz con la aplicación de la composición antimicrobiana. El tratamiento térmico también se puede aplicar, ya sea antes, simultáneamente o
10 después de la aplicación de la composición antimicrobiana.

Un método de pulverización preferido para tratar cadáveres con composiciones diluidas de la presente invención implica pulverizar el cadáver con una pulverización acuosa a una temperatura inferior a aproximadamente 60 °C a una presión de aproximadamente 50 a 500 psi en donde la pulverización comprende una cantidad antimicrobiana efectiva de un ácido carboxílico, una cantidad antimicrobiana efectiva de un ácido peroxycarboxílico o mezclas de los mismos,
15 y el primer y segundo agentes estabilizantes descritos anteriormente. Estas pulverizaciones también pueden contener una parte efectiva de un compuesto peroxi tal como el peróxido de hidrógeno y otros ingredientes tales como agentes secuestrantes, etc. La acción de pulverización a alta presión del tratamiento acuoso puede eliminar las poblaciones antimicrobianas combinando la acción mecánica de la pulverización con la acción química de los materiales antimicrobianos para lograr una reducción mejorada de dichas poblaciones en la superficie del cadáver.

20 Todas las presiones son psig (o psi manométrico). En algunas realizaciones, la diferenciación de la actividad antimicrobiana "-cida" o "estática", las definiciones que describen el grado de eficacia y los protocolos oficiales de laboratorio para medir esta eficacia son consideraciones importantes para comprender la relevancia de los agentes antimicrobianos en las composiciones. Las composiciones antimicrobianas pueden efectuar dos tipos de daños en las células microbiano. El primero es una acción verdaderamente letal e irreversible que da lugar a la destrucción o
25 incapacitación completa de las células microbianas. El segundo tipo de daño celular es reversible, de modo que, si el organismo se libera del agente, puede multiplicarse nuevamente. El primero se denomina bactericida y el último, bacteriostático. Un sanitizante y un desinfectante son, por definición, agentes que proporcionan actividad antibacteriana o bactericida y logran al menos una reducción de cinco veces (es decir, una reducción de cinco log10) en poblaciones microbianas después de un tiempo de contacto de 30 segundos (véase el método AOAC 960.09).

30 Los presentes métodos se pueden usar en los métodos, procesos o procedimientos descritos y/o reivindicados en las patentes de EE. UU. Nos. 8.017.409 y 8.236.573. En algunas realizaciones, los presentes métodos se pueden usar para una variedad de aplicaciones domésticas o industriales, p. ej., para reducir poblaciones microbianas o virales en una superficie u objeto o en un cuerpo o corriente de agua. Las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención se pueden aplicar en una variedad de áreas que incluyen cocinas, baños, fábricas, hospitales, consultorios dentales y plantas alimenticias, y se pueden aplicar a una variedad de superficies duras o blandas que tienen topografías lisas, irregulares o porosas. Las superficies duras adecuadas incluyen, por ejemplo, superficies arquitectónicas (p. ej., suelos, paredes, ventanas, fregaderos, mesas, mostradores y carteles); utensilios de comida;
35 instrumentos y dispositivos médicos o quirúrgicos de superficie dura; y embalajes de superficie dura. Dichas superficies duras pueden estar hechas de una variedad de materiales que incluyen, por ejemplo, cerámica, metal, vidrio, madera o plástico duro. Las superficies blandas adecuadas incluyen, por ejemplo, papel; medios filtrantes, ropa blanca y prendas hospitalarias y quirúrgicas; instrumentos y dispositivos médicos o quirúrgicos de superficie blanda; y embalajes de superficie blanda. Dichas superficies blandas pueden estar hechas de una variedad de materiales que incluyen, por ejemplo, papel, fibra, tela tejida o no tejida, plásticos blandos y elastómeros. Las composiciones diluidas (o de uso) también se pueden aplicar a superficies blandas tales como alimentos y piel (p. ej., una mano). Las
40 composiciones diluidas (o de uso) se pueden emplear como sanitizante o desinfectante ambiental espumante o no espumante.

En otras realizaciones, las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención se pueden incluir en productos tales como esterilizantes, sanitizantes, desinfectantes, conservantes, desodorantes, antisépticos, fungicidas, germicidas, esporicidas, virucidas, detergentes, blanqueadores, limpiadores de superficies duras, jabones de manos,
50 sanitizantes de manos sin agua y exfoliaciones pre o postquirúrgicas.

En otras realizaciones más, las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención también se pueden usar en productos veterinarios tales como tratamientos para la piel de mamíferos o en productos para sanitizar o desinfectar recintos de animales, corrales, estaciones de suministro de agua y áreas de tratamiento veterinario tales como mesas de inspección y salas de operaciones. Las composiciones diluidas (o de uso) se pueden emplear en un baño de pies antimicrobiano para ganado o personas.
55

En otras realizaciones más, los presentes métodos se pueden emplear para reducir la población de microorganismos patógenos, tales como patógenos de seres humanos, animales y similares. Los microorganismos patógenos ilustrativas incluyen hongos, mohos, bacterias, esporas y virus, por ejemplo, *S. aureus*, *E. coli*, *Streptococci*, *Legionella*, *Pseudomonas aeruginosa*, micobacterias, tuberculosis, fagos o similares. Dichos patógenos pueden causar una variedad de enfermedades y trastornos, incluyendo mastitis u otras enfermedades relacionadas con el
60

ordeño de mamíferos, tuberculosis y similares. Los presentes métodos se pueden usar para reducir la población de microorganismos en la piel u otras superficies externas o de la mucosa de un animal. Además, los presentes métodos se pueden usar para matar a microorganismos patógenos que se propagan a través de la transferencia por agua, aire o un sustrato de superficie. En algunas aplicaciones, las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención solo necesitan aplicarse sobre la piel, otras superficies externas o de la mucosa de un animal, aire o superficie.

En otras realizaciones más, los presentes métodos también se pueden usar en alimentos y especies de plantas para reducir poblaciones microbianas de superficie; usados en los sitios de fabricación o procesamiento que manejan dichos alimentos y especies de plantas; o usados para tratar aguas de proceso alrededor de dichos sitios. Por ejemplo, los presentes métodos se pueden usar en líneas de transporte de alimentos (p. ej., como pulverizaciones de cintas); bandejas de lavado por inmersión de botas y manos; instalaciones de almacenamiento de alimentos; sistemas de circulación de aire anti-deterioro; equipos de refrigeración y enfriamiento; enfriadores y calentadores de bebidas, escaldadores, tablas de cortar, áreas del tercer fregadero y enfriadores de carne o dispositivos de escaldado. Los presentes métodos se pueden usar para tratar aguas de transporte tales como las que se encuentran en canales, transportes de tuberías, cortadores, rebanadores, escaldadores, sistemas de retorta, lavadoras y similares. Los productos alimenticios particulares que se pueden tratar con los presentes métodos incluyen huevos, carnes, semillas, hojas, frutas y verduras. Las superficies de plantas particulares incluyen hojas, raíces, semillas, pieles o cáscaras, tallos, tallos inferiores, tubérculos, cormos, frutas y similares. Los presentes métodos también se pueden usar para tratar cadáveres de animales para reducir los niveles microbianos patógenos y no patógenos.

En otras realizaciones más, los presentes métodos pueden ser útiles en la limpieza o sanitización de contenedores, instalaciones de procesamiento o equipos en las industrias de servicios alimentarios o de procesamiento de alimentos. Los presentes métodos se pueden usar en los materiales y equipos de envasado de alimentos, incluidos los envases asépticos en frío o en caliente. Los ejemplos de instalaciones de proceso en las que se pueden emplear los presentes métodos incluyen una lechería de línea de leche, un sistema de elaboración de cerveza continuo, líneas de procesamiento de alimentos tales como sistemas de alimentos bombeables y líneas de bebidas, etc. Los utensilios de servicio de alimentos se pueden desinfectar con los presentes métodos. Por ejemplo, los presentes métodos también se pueden usar sobre o en máquinas de lavado, vajilla, lavadoras de botellas, enfriadores de botellas, calentadores, lavaplatos del tercer fregadero, áreas de corte (p. ej., cuchillos de agua, rebanadoras, cortadoras y sierras) y lavadoras de huevos. Las superficies tratables particulares incluyen envases tales como cajas de cartón, botellas, películas y resinas; vajilla, tal como vasos, platos, utensilios, ollas y sartenes; máquinas de lavado de utensilios; superficies expuestas del área de preparación de alimentos tales como fregaderos, mostradores, mesas, suelos y paredes; equipos de procesamiento tales como tanques, cubas, líneas, bombas y mangueras (p. ej., equipos de procesamiento de lácteos para procesar leche, queso, helados y otros productos lácteos); y vehículos de transporte. Los contenedores incluyen botellas de vidrio, bolsas de película de PVC o poliolefina, latas, botellas de poliéster, PEN o PET de varios volúmenes (100 ml a 2 litros, etc.), contenedores de leche de un galón, contenedores de cartón de zumo o leche, etc.

En otras realizaciones más, los presentes métodos también se pueden usar sobre o en otros equipos industriales y en otras corrientes de procesos industriales tales como calentadores, torres de refrigeración, calderas, aguas de retorta, aguas de aclarado, aguas de lavado de envases asépticos y similares. Los presentes métodos se pueden usar para tratar microbios y olores en aguas recreativas tales como piscinas, balnearios, canales recreativos y toboganes de agua, fuentes y similares.

En otras realizaciones más, se puede usar un filtro que contiene las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención para reducir la población de microorganismos en el aire y líquidos. Dicho filtro se puede usar para eliminar los patógenos transportados por el agua y el aire, tales como *Legionella*.

En otras realizaciones más, los presentes métodos se pueden emplear para reducir la población de microbios, moscas de la fruta u otras larvas de insectos en un drenaje u otra superficie.

En otras realizaciones más, los presentes métodos también se pueden emplear sumergiendo el equipo de procesamiento de alimentos en la composición o disolución diluida (o de uso) de la presente invención, empapando el equipo durante un tiempo suficiente como para sanitizar el equipo y limpiando o drenando el exceso de la composición o disolución del equipo. Los presentes métodos se pueden emplear adicionalmente pulverizando o limpiando las superficies de procesamiento de alimentos con la composición o disolución de uso, manteniendo las superficies húmedas durante un tiempo suficiente como para sanitizar las superficies, y eliminando el exceso de composición o disolución limpiando, drenando verticalmente, aspirando, etc.

En otras realizaciones más, los presentes métodos también se pueden usar para sanitizar superficies duras tales como equipos de tipo institucional, utensilios, platos, equipos o herramientas para el cuidado de la salud y otras superficies duras. Los presentes métodos también se pueden emplear para sanitizar prendas de vestir o telas que se han contaminado. Las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención se pueden poner en contacto con cualquier superficie o ítem contaminado a temperaturas de uso en el rango de aproximadamente 4 °C a 60 °C, durante un período de tiempo efectivo para sanitizar, desinfectar o esterilizar la superficie o ítem. Por ejemplo, las composiciones diluidas (o de uso) se pueden inyectar en el agua de lavado o aclarado de una lavadora y se pueden poner en contacto con tela contaminada durante un tiempo suficiente como para sanitizar la tela. El exceso de composición puede eliminarse aclarando o centrifugando la tela.

5 En otras realizaciones más, las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención se pueden aplicar a microbios o a superficies sucias o limpias usando una variedad de métodos. Estos métodos pueden operar en un objeto, superficie, en un cuerpo o corriente de agua o un gas, o similar, al poner en contacto el objeto, superficie, cuerpo o corriente con la composición diluida (o de uso). El contacto puede incluir cualquiera de los numerosos métodos para aplicar una composición, tal como pulverizar la composición, sumergir el objeto en la composición, tratar el objeto con espuma o gel con la composición, o una combinación de los mismos.

En otras realizaciones más, las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención se pueden emplear para blanquear pasta. Las composiciones se pueden emplear para el tratamiento de residuos. Dicha composición puede incluir un agente blanqueador añadido.

10 En otras realizaciones más, otras aplicaciones de limpieza de superficies duras para las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención incluyen sistemas de limpieza in situ (CIP), sistemas de limpieza fuera de lugar (COP), lavadoras-descontaminadoras, esterilizadores, lavadoras textiles, sistemas de ultra y nanofiltración y filtros de aire interior. Los sistemas COP pueden incluir sistemas de fácil acceso que incluyen tanques de lavado, cubas de remojo, cubetas para trapeadores, tanques de retención, lavabos de fregado, lavadoras de partes de vehículos, lavadoras y
15 sistemas de lotes no continuos, y similares.

Las concentraciones de perácido y/o peróxido de hidrógeno en las composiciones diluidas (o de uso) de la presente invención se pueden monitorizar de cualquier manera adecuada. En algunas realizaciones, las concentraciones de perácido y/o peróxido de hidrógeno en las composiciones diluidas (o de uso) se pueden monitorizar usando un procedimiento de ensayo cinético, p. ej., el procedimiento ilustrativo descrito en las patentes de EE. UU. Nos. 8.017.409 y 8.236.573. Esto se puede lograr explotando la diferencia en las velocidades de reacción entre perácido y peróxido de hidrógeno cuando se usa, por ejemplo, un reactivo de yoduro tamponado para diferenciar las concentraciones de perácido y peróxido de hidrógeno cuando ambos de estos compuestos de analito están presentes en la composición de uso. La monitorización de la composición de uso también puede determinar las concentraciones de perácido y/o peróxido de hidrógeno en presencia de otros ingredientes adicionales, tales como acidulantes, uno o más agentes estabilizantes, tensioactivos no iónicos, tensioactivos no iónicos semipolares, tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros o anfólicos, adyuvantes, disolventes, agentes antimicrobianos adicionales u otros ingredientes que pueden estar presentes en la composición de uso.
20
25

En algunas realizaciones, las composiciones ilustrativas de la presente invención comprenden los componentes expuestos en las siguientes Tablas 1-3. Antes o durante el uso, las composiciones ilustrativas se pueden diluir hasta un nivel deseado. Por ejemplo, las composiciones ilustrativas se pueden diluir 2, 5, 10, 50, 100, 500, 1.000, 5.000 o 10.000 veces.
30

Tabla 1

Vortexx ES con DPA	
Fórmula (pre-equilibrio)	
Ácido acético	59,00%
Ácido octanoico	10,00%
Peróxido de hidrógeno (35%)	30,00%
DPA (100%)	0,04%
HEDP (60%)	0,96%
Agua	0,00%
Total	100,00%
Concentraciones de equilibrio	
Ácido acético	48,54%
Ácido peracético	13,25%
Ácido octanoico	8,74%
Ácido peroctanoico	1,40%
Peróxido de hidrógeno	4,00%
DPA (100%)	0,04%
HEDP	0,58%
Agua	23,45%
Total	100,00%

Tabla 2

KX-6145 (Inspexx 100)	
Fórmula (pre-equilibrio)	
Ácido acético	55,00%
Ácido octanoico	4,00%
Peróxido de hidrógeno (35%)	30,00%
DPA (100%)	0,04%
HEDP (60%)	1,00%
Agua	9,96%
Total	100,00%
Concentraciones de equilibrio	
Ácido acético	45,53%
Ácido peracético	12,00%
Ácido octanoico	3,28%
Ácido peroctanoico	0,80%
Peróxido de hidrógeno	6,20%
DPA	0,04%
HEDP	0,60%
Agua	31,55%
Total	100,00%

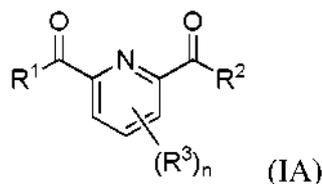
Tabla 3

Tsunami 200 (Falcon 15AO)	
Fórmula (pre-equilibrio)	
Ácido acético	53,96%
Ácido octanoico	15,00%
Peróxido de hidrógeno (35%)	30,00%
DPA (100%)	0,04%
HEDP (60%)	1,00%
Agua	0,00%
Total	100,00%
Concentraciones de equilibrio	
Ácido acético	43,93
Ácido peracético	12,75%
Ácido octanoico	12,75%
Ácido peroctanoico	2,50%
Peróxido de hidrógeno	4,25%
DPA	0,04%
HEDP	0,60%
Agua	23,18%
Total	100,00%

F. Métodos para reducir el nivel de sulfuro de hidrógeno

En otro aspecto más, en la presente memoria se describe un método para reducir el nivel de sulfuro de hidrógeno (H_2S), ácido sulfhídrico o una sal del mismo en una fuente de agua, método que comprende una etapa de poner en contacto una fuente de agua con una composición en un nivel diluido para formar una fuente de agua tratada, en donde dicha composición comprende:

- 5
- 1) un ácido carboxílico C_1-C_{22} ;
 - 2) un ácido percarboxílico C_1-C_{22} ;
 - 3) peróxido de hidrógeno;
 - 4) un primer agente estabilizante, que es un ácido picolínico o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IA):



en donde

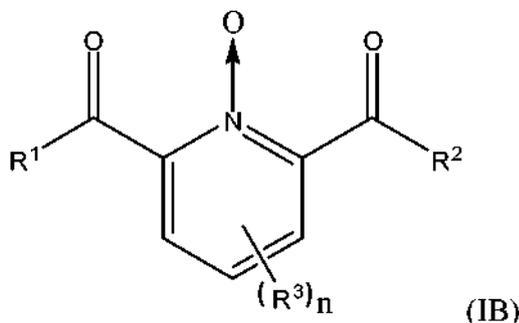
R^1 es OH o $-NR^{1a}R^{1b}$, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C_1-C_6);

R^2 es OH o $-NR^{2a}R^{2b}$, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C_1-C_6);

cada R^3 es independientemente alquilo(C_1-C_6), alquenilo (C_2-C_6) o alquinilo (C_2-C_6); y n es un número de cero a 3;

15 o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):



en donde

R^1 es OH o $-NR^{1a}R^{1b}$, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C_1-C_6);

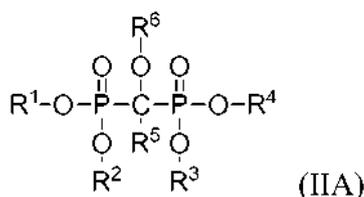
20 R^2 es OH o $-NR^{2a}R^{2b}$, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C_1-C_6);

cada R^3 es independientemente alquilo(C_1-C_6), alquenilo (C_2-C_6) o alquinilo (C_2-C_6); y

n es un número de cero a 3

o una sal del mismo;

6) un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):



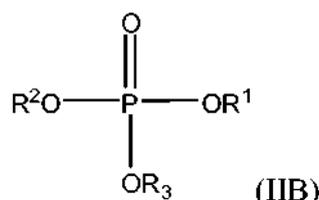
en donde

R¹, R², R³, y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;

R⁵ es alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆); y

R⁶ es hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆); o una sal del mismo;

- 5 o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIB):



en donde

R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆) o arilo C₆₋₂₀;

o una sal del mismo; y

- 10 en donde dicho peróxido de hidrógeno tiene una concentración de al menos aproximadamente el 0,1% en peso, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2 veces la concentración de dicho peróxido de hidrógeno, y dicha composición tiene un pH de aproximadamente 4 o menos, y

en donde dicha fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm de dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂, y dicha etapa de contacto tiene una duración de tiempo suficiente como para estabilizar o reducir el nivel de H₂S, ácido sulfhídrico o una sal del mismo en dicha fuente de agua tratada.

- 15 En algunas realizaciones, la composición usada en los presentes métodos es una composición equilibrada que comprende perácido, peróxido de hidrógeno, ácido carboxílico y un disolvente, p. ej., agua. En algunas realizaciones, la composición usada en los presentes métodos no comprende un ácido mineral, p. ej., los ácidos minerales descritos en el documento WO 91/07375.

- 20 La composición usada en los presentes métodos puede comprender cualquier nivel adecuado de peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el peróxido de hidrógeno en la composición equilibrada tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 15%, p. ej., aproximadamente el 0,1%, el 0,2%, el 0,3%, el 0,4%, el 0,5%, el 0,6%, el 0,7%, el 0,8%, el 0,9%, el 1%, el 2%, el 3%, el 4%, el 5%, el 6%, el 7%, el 8%, el 9%, el 10%, el 11%, el 12%, el 13%, el 14% o el 15%. Antes o durante el uso, las composiciones ilustrativas se pueden diluir hasta un nivel deseado.

- 25 La composición usada en los presentes métodos puede comprender cualquier nivel adecuado del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ con relación al nivel del peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 6 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones más, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.

- 30 Se puede usar cualquier ácido percarboxílico C₁-C₂₂ adecuado en los presentes métodos. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ es un ácido percarboxílico C₂-C₂₀. En otras realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado. Otros ejemplos de ácidos percarboxílicos C₁-C₂₂ se describen en la Sección B anterior. La composición usada en los presentes métodos puede comprender cualquier nivel adecuado de ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en la composición equilibrada tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 30%, p. ej., aproximadamente el 0,1%, el 0,2%, el 0,3%, el 0,4%, el 0,5%, el 0,6%, el 0,7%, el 0,8%, el 0,9%, el 1%, el 2%, el 3%, el 4%, el 5%, el 6%, el 7%, el 8%, el 9%, el 10%, el 11%, el 12%, el 13%, el 14%, el 15%, el 16%, el 17%, el 18%, el 19%, el 20%, el 21%, el 22%, el 23%, el 24%, el 25%, el 26%, el 27%, el 28%, el 29% o el 30%. Antes o durante el uso, las composiciones ilustrativas se pueden diluir hasta un nivel deseado.

- 35 Se puede usar cualquier primer agente estabilizante adecuado en la composición usada en los presentes métodos. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido picolínico, o una sal del mismo. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante es el ácido 2,6 piridinadicarboxílico, o una sal del mismo. El primer agente

estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso a aproximadamente el 5% en peso. En otras realizaciones, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso a aproximadamente el 0,15% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso, el 0,01% en peso, el 0,1% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso, el 0,06% en peso, el 0,07% en peso, el 0,08% en peso, el 0,09% en peso, el 0,10% en peso, el 0,11% en peso, el 0,12 % en peso, el 0,13% en peso, el 0,14% en peso, o el 0,15% en peso.

Se puede usar cualquier segundo agente estabilizante adecuado en las presentes composiciones. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante es el ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), o una sal del mismo. El segundo agente estabilizante se puede usar en cualquier concentración adecuada. En algunas realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso, p. ej., el 0,1% en peso, el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, o el 10% en peso. En otras realizaciones, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 5% en peso, p. ej., el 0,5% en peso, el 1% en peso, el 1,5% en peso, el 2% en peso, el 2,5% en peso, el 3% en peso, el 3,5% en peso, el 4% en peso, el 4,5% en peso o el 5% en peso. En otras realizaciones más, el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,6% en peso a aproximadamente el 1,8% en peso, p. ej., el 0,6% en peso, el 0,7% en peso, el 0,8% en peso, el 0,9% en peso, el 1,0% en peso, el 1,1% en peso, el 1,2% en peso, el 1,3% en peso, el 1,4% en peso, el 1,5% en peso, el 1,6% en peso, el 1,7% en peso, o el 1,8% en peso.

En algunas realizaciones, el primer agente estabilizante es un ácido 2,6 piridinadicarboxílico, o una sal del mismo, y el segundo agente estabilizante es HEDP, o una sal del mismo.

La composición usada en los presentes métodos puede retener cualquier nivel o porcentaje adecuado de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado después de la formación de la composición diana tratada. En algunas realizaciones, la presente composición retiene al menos aproximadamente el 50%, el 55%, el 60%, el 65%, el 70%, el 75%, el 80%, el 85% o el 90% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado después de la formación de la composición diana tratada. En otras realizaciones, la presente composición retiene al menos aproximadamente el 60% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante al menos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 30 minutos, 1, 2, 5, 10, 15, 20 o 24 horas, o más después de la formación de la composición diana tratada.

En algunas realizaciones, la composición usada en los presentes métodos puede comprender una peroxidasa o una catalasa para reducir adicionalmente la concentración de peróxido de hidrógeno. Se puede usar cualquier peroxidasa adecuada o una catalasa en las presentes composiciones. Las peroxidases y catalasas ilustrativas se describen en la Sección B anterior. En otras realizaciones, la composición usada en los presentes métodos puede comprender además una sustancia que ayuda a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s). Las sustancias ilustrativas que pueden ayudar a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s) incluyen hidrótrofos tales como el sulfonato sódico de xileno, sulfonatos sódicos de cumeno y tensioactivos, tales como los tensioactivos aniónicos y los tensioactivos no iónicos.

La fuente de agua tratada puede comprender cualquier nivel adecuado del ácido percarboxílico C₁-C₂₂. En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 1.000 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂, p. ej., aproximadamente 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm, 80 ppm, 90 ppm, 100 ppm, 110 ppm, 120 ppm, 130 ppm, 140 ppm, 150 ppm, 160 ppm, 170 ppm, 180 ppm, 190 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm, 700 ppm, 800 ppm, 900 ppm o 1.000 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂.

La fuente de agua tratada puede comprender cualquier ácido percarboxílico C₁-C₂₂ adecuado. En algunas realizaciones, la composición diana tratada comprende ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado.

La fuente de agua tratada puede comprender cualquier nivel adecuado de peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 15 ppm del peróxido de hidrógeno, p. ej., aproximadamente 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 6 ppm, 7 ppm, 8 ppm, 9 ppm, 10 ppm, 11 ppm, 12 ppm, 13 ppm, 14 ppm o 15 ppm del peróxido de hidrógeno.

La fuente de agua tratada puede comprender cualquier nivel adecuado del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en relación con el nivel del peróxido de hidrógeno. En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada comprende el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ que tiene una concentración de al menos aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.

La fuente de agua tratada puede comprender cualquier primer agente estabilizante y segundo agente estabilizante

adecuado. En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada comprende un primer agente estabilizante que es un ácido 2,6-piridinadicarboxílico, o una sal del mismo, y un segundo agente estabilizante que es HEDP, o una sal del mismo.

5 La fuente de agua tratada puede retener cualquier nivel adecuado de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado. En algunas realizaciones, la fuente de agua tratada retiene al menos aproximadamente el 50%, el 60%, el 70%, el 80%, el 90%, el 95%, el 99% o el 100% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante cualquier tiempo adecuado. En otras realizaciones, la fuente de agua tratada retiene un nivel adecuado de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante al menos 1 minuto, 2 minutos, 3 minutos, 4 minutos, 5 minutos, 6 minutos, 7 minutos, 8 minutos, 9 minutos, 10 minutos, 11 minutos, 12 minutos, 13 minutos, 14 minutos o 15 minutos después de la formación de la composición diana tratada. En otras realizaciones más, la fuente de agua tratada retiene al menos aproximadamente el 60% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ durante 15 minutos después de la formación de la fuente de agua tratada.

10 La etapa de contacto puede durar cualquier tiempo adecuado. En algunas realizaciones, la etapa de contacto dura al menos 10 segundos, 20 segundos, 30 segundos, 40 segundos, 50 segundos, 1 minuto, 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 8 horas, 16 horas, 1 día, 3 días, 1 semana o más.

15 Los presentes métodos se pueden usar para reducir el nivel de sulfuro de hidrógeno (H₂S), ácido sulfhídrico o una sal del mismo en cualquier fuente de agua adecuada. Las fuentes de agua ilustrativas incluyen agua dulce, agua de estanque, agua de mar, agua producida y una combinación de las mismas. La fuente de agua puede comprender cualquier nivel adecuado de agua producida, p. ej., al menos aproximadamente el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, el 5% en peso, el 6% en peso, el 7% en peso, el 8% en peso, el 9% en peso, el 10% en peso, el 20% en peso, el 30% en peso, el 40% en peso, el 50% en peso, el 60% en peso, el 70% en peso, el 80% en peso, el 90% en peso, o más de agua producida.

20 Los presentes métodos se pueden usar para reducir el nivel de sulfuro de hidrógeno (H₂S), ácido sulfhídrico o una sal del mismo en una fuente de agua en cualquier grado adecuado. Por ejemplo, el nivel de H₂S, ácido sulfhídrico o una sal del mismo en la fuente de agua tratada puede reducirse en al menos el 10%, el 20%, el 30%, el 40%, el 50%, el 60%, el 70%, el 80%, el 90%, el 95%, el 99%, o más respecto al nivel no tratado.

25 Los presentes métodos se pueden usar para reducir el nivel de sulfuro de hidrógeno (H₂S), ácido sulfhídrico o una sal del mismo en una fuente de agua de cualquier ubicación adecuada. Por ejemplo, los presentes métodos se pueden usar para reducir el nivel de sulfuro de hidrógeno (H₂S), ácido sulfhídrico o una sal del mismo en una fuente de agua obtenida o derivada parcial o completamente de un entorno subterráneo, p. ej., un pozo de petróleo o gas.

30 En algunas realizaciones, los presentes métodos pueden comprender además dirigir la fuente de agua tratada a un entorno subterráneo, p. ej., un pozo de petróleo o gas, o desechar la fuente de agua tratada.

G. Ejemplos

Los siguientes ejemplos se incluyen solo con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

35 Ejemplo 1. Comparación de estabilidad de composiciones de ácido peracético con varios estabilizantes

Se prepararon composiciones de ácido peracético (POAA) con diversos estabilizantes como se describe en la Tabla 1, y al alcanzar el equilibrio, las composiciones se almacenaron en un horno a 50 °C. El nivel de ácido peracético y peróxido de hidrógeno se monitorizaron mediante un método de titulación yodométrica. Los resultados se resumen en la Tabla 4 y en la Figura 1.

40 **Tabla 4. Composiciones de ácido peracético con diversos estabilizantes**

Componente	Composición I-A	Composición I-B	Composición I-C
Ácido acético	83,0%	83,9%	82,9%
H ₂ O ₂ (50%)	16,0%	16,0%	16,0%
HEDP (60%)	1,0%	0,0%	1,0%
Ácido dipicolínico (DPA)	0,0%	0,1%	0,1%
Total	100,0%	100,0%	100,0%
POAA (después del equilibrio)	12,12%	13,55%	14,37%
H ₂ O ₂ (después del equilibrio)	1,09%	1,65%	1,26%

Como se puede observar en la Tabla 4, después de alcanzar el equilibrio, el nivel de ácido peracético formado entre

5 las composiciones es del orden de I-C > I-B > I-A. Aunque no se pretende la limitación por ninguna teoría particular, se piensa que esta diferencia en el nivel de ácido peracético formado se debe a la diferente eficiencia de los estabilizantes en las composiciones. Una vez formado, el ácido peracético comienza a descomponerse, y el estabilizante en la composición tendrá un impacto directo en la tasa de descomposición del ácido peracético. Por lo tanto, cuanto más eficiente sea el estabilizante, menos descomposición ocurrirá en las composiciones, y se formará más ácido peracético al alcanzar el equilibrio. Esto es importante no solo para mantener la vida útil de una composición de ácido peracético, sino que también es económicamente beneficioso poder formar niveles más altos de ácido peracético en composiciones del mismo nivel de materiales de partida (p. ej., ácido acético y peróxido de hidrógeno).

Tabla 5. Estabilidad de las composiciones de ácido peracético con diversos estabilizantes

Tiempo (día)	Composición I-A		Composición I-B		Composición I-C	
	POAA%	H2O2%	POAA%	H2O2%	POAA%	H2O2%
0	12,12	1,09	13,55	1,65	14,37	1,26
7	4,84	0,36	13,43	1,20	14,18	1,33
14	na	na	na	na	14,11	1,26
21	0,13	0,0	11,93	1,06	14,00	1,30
28	0,0	0,0	10,97	1,01	13,95	1,25
35	0,0	0,0	10,23	0,88	13,74	1,28
42	0,0	0,0	9,44	0,90	13,65	1,23

10 Como puede observarse en la Tabla 5 y en la Figura 1, se observó un efecto de estabilización sinérgico cuando se usó una combinación de HEDP y DPA en las formulaciones de ácido peracético. Sorprendentemente, se encontró que para las composiciones con alta relación de ácido peracético a peróxido de hidrógeno ensayadas, el estabilizante más comúnmente usado, es decir, HEDP, solo tenía efectos marginales sobre la estabilización del ácido peracético. Por ejemplo, como se muestra en la Tabla 5, la composición I-A perdió más del 60% del ácido peracético formado después de solo 1 semana en las condiciones de ensayo. La composición I-B, que usó solo DPA como estabilizante, tuvo un efecto de estabilización mejorado en comparación con la composición I-A, y perdió aproximadamente el 20% de ácido peracético en cuatro semanas en las condiciones ensayadas. En contraste, la combinación de DPA y HEDP demostró ser un excelente estabilizante para las composiciones con alta relación de ácido peracético a peróxido de hidrógeno ensayadas. Como se muestra en la Tabla 5, la Composición I-C, que tenía una combinación de HEDP y DPA como estabilizantes, perdió menos del 5% de ácido peracético en 4 semanas en las mismas condiciones de ensayo. El efecto de estabilidad de la combinación de HEDP y DPA es más que la suma del efecto de estabilidad individual de HEDP y DPA. Este resultado demuestra que el efecto de estabilidad de la combinación de HEDP y DPA es un efecto de estabilización sinérgico y no un efecto meramente aditivo del efecto de estabilidad individual de HEDP y DPA.

25 Ejemplo 2. Estudio de estabilización sinérgica de HEDP y DPA en composiciones con una alta relación de ácido peracético a peróxido de hidrógeno (POAA/H₂O₂)

30 Para estudiar sistemáticamente el rendimiento de la estabilización sinérgica de HEDP y DPA, se preparan composiciones con una alta relación POAA/H₂O₂ de ácido peracético con diversos estabilizantes como se describe en la Tabla 6. Las composiciones, una vez que se alcanzó el equilibrio, se almacenaron en un horno a 50 °C, y el nivel de ácido peracético y peróxido de hidrógeno se monitorizó mediante un método de titulación yodométrica. Los resultados se resumen en la Tabla 7.

Tabla 6. Composiciones de ácido peracético con diversos estabilizantes

Componente	IIA-1	IIA-2	IIA-3	IIA-4	IIA-5	
Ácido acético	83,0%	82,0%	83,0%	83,0%	79,0%	
H2O2 (50%)	16,01%	16,01%	16,01%	16,01%	16,02%	
HEDP (60%)	1,00%	2,00%	3,01%	4,02%	5,00%	
DPA	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	
Total	100%	100%	100%	100%	100%	
POAA% (equilibrio)	11,60	11,63	11,68	11,88	11,80	
H2O2 (equilibrio)	0,84	0,91	0,95	0,95	1,03	

Componente	IIB-1	IIB-2	IIB-3	IIB-4	IIB-5	
Ácido acético	83,88%	83,93%	83,93%	83,94%	83,96%	
H2O2 (50%)	16,02%	16,00%	16,02%	16,02%	16,00%	
HEDP (60%)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	
DPA	0,12%	0,10%	0,08%	0,06%	0,04%	
Total	100%	100%	100%	100%	100%	
POAA% (equilibrio)	13,90	14,01	13,97	14,15	14,05	
H2O2 (equilibrio)	1,15	1,21	1,29	1,28	1,20	
Componente	IIC-1	IIC-2	IIC-3	IIC-4	IIC-5	IIC-6
Ácido acético	84,03%	82,90%	81,90%	80,92%	79,95%	78,97%
H2O2 (50%)	16,02%	16,00%	16,04%	16,02%	16,01%	16,01%
HEDP (60%)	0,00%	1,00%	2,01%	3,01%	4,01%	5,00%
DPA	0,00%	0,12%	0,10%	0,08%	0,06%	0,04%
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Componente	IIC-1	IIC-2	IIC-3	IIC-4	IIC-5	IIC-6
POAA% (equilibrio)	11,42	14,51	14,39	14,30	14,18	13,43
H2O2 (equilibrio)	0,82	1,20	1,16	1,17	1,23	1,22

Tabla 7. Estabilidad del ácido peracético (POAA) a 50 °C

Tiempo / Composiciones	0 días	7 días	14 días	21 días	28 días	42 días
IIA-1 (POAA%)	11,60	4,45	0,44	0,03	0,00	0,00
IIA-2 (POAA%)	11,63	5,03	0,98	0,19	0,03	0,00
IIA-3 (POAA%)	11,68	5,11	1,96	0,47	0,10	0,00
IIA-4 (POAA%)	11,88	6,24	2,58	0,83	0,24	0,00
IIA-5 (POAA%)	11,80	6,57	3,03	1,07	0,34	0,00
IIB-1 (POAA%)	13,90	13,02	12,15	11,22	10,22	8,32
IIB-2 (POAA%)	14,01	13,16	12,16	11,12	10,21	8,06
IIB-3 (POAA%)	13,97	13,10	12,00	10,96	10,00	7,82
IIB-4 (POAA%)	14,15	13,26	12,25	11,16	10,12	7,92
IIB-5 (POAA%)	14,05	13,04	11,96	10,88	9,63	7,36
IIC-1 (POAA%)	11,42	2,35	0,05	0,00	0,00	0,00
IIC-2 (POAA%)	14,51	14,47	14,13	13,99	13,98	13,76
IIC-3 (POAA%)	14,39	14,28	13,99	13,83	13,81	13,54
IIC-4 (POAA%)	14,30	14,19	14,20	13,93	13,88	13,21
IIC-5 (POAA%)	14,18	14,06	13,94	13,96	13,66	13,29
IIC-6 (POAA%)	13,43	13,96	13,97	13,81	13,63	12,94

- 5 Los resultados mostrados en la Tabla 7 indican claramente que cuando se usa un solo estabilizante, simplemente el aumento de los niveles de estabilizante en la composición no aumentará proporcionalmente la estabilidad del auxiliar peracético. Por ejemplo, para la composición de la serie IIA, el aumento de HEDP del 1 al 5% solo dio lugar a un aumento marginal de la estabilidad. Para la composición de la serie IIB, el aumento del nivel de DPA más allá del

0,06% prácticamente no tuvo impacto en la estabilidad. Sin desear estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que los estabilizantes en composiciones de perácido estabilizan a los perácidos a través de la quelación de las trazas de los iones metálicos de transición en las composiciones. Por lo tanto, la eficacia de un estabilizante depende principalmente de su constante de unión (Ksp) con el ion individual. Por lo tanto, se piensa que el aumento de la concentración de un solo estabilizante tiene un efecto muy limitado en la capacidad de unión de ese estabilizante.

Sin desear estar limitado por ninguna teoría particular, por un lado, se piensa que la combinación de dos estabilizantes, tales como el HEDP y el DPA, puede formar complejos de ligandos mixtos con metales de transición con una constante de unión aumentada (Ksp) en comparación con la de la del complejo metálico de ligando individual formado cuando se usa un solo estabilizante. Se cree que este complejo de ligandos mixto conduce al aumento significativo en el efecto estabilizante que se observa cuando se usa una combinación de estabilizantes. Por otro lado, el DPA y los compuestos de niacina relacionados son conocidos secuestradores de radicales hidroxilo (véase, por ejemplo, Biosci. Biotechnol. Biochem., 2002, 66 (3), 641-645.), y la inactivación de los radicales hidroxilo formados y la prevención de esta forma de la reacción posterior de descomposición de la cadena que implica a las especies de perácido, se mejorará aún más la estabilidad de la composición de perácido correspondiente.

La Figura 2 ilustra adicionalmente la capacidad de estabilización sinérgica de HEDP y DPA. El porcentaje de POAA retenido al final de los 28 días (comparado con 0 días) a 50 °C de la composición de la serie IIC, que tenía una mezcla de HEDP y DPA, se comparó con la suma del porcentaje de POAA retenido de la composición IIA (HEDP solo como estabilizante) y la serie IIB (DPA solo como estabilizante). Por ejemplo, la composición IIC-2, que contiene un 1,2% de HEDP y 1.200 ppm de estabilizantes DPA, retuvo un 96% de POAA; por el contrario, la composición IIA-2, que contiene un 1,2% de HEDP como estabilizante único, retuvo un 0,26% de POAA; y la composición IIB-1, que contiene 1.200 ppm de DPA como estabilizante único, retuvo un 73,5% de POAA. Combinadas, las composiciones IIA-2 y IIB-1 tienen el mismo estabilizante que IIC-2, pero la suma de POAA retenido de IIA-2 y IIB-1 es solo el 73,8%, mucho menor que la de IIC-2. Sin desear estar limitado por ninguna teoría particular, la combinación de dos tipos diferentes de ligandos, tales como HEDP y DPA, puede formar complejos de ligandos mixtos con los metales de transición que descomponen catalíticamente los perácidos, y los complejos de ligandos mixtos formados tienen una constante de unión (Ksp) aumentada dramáticamente en comparación con la del complejo metálico de ligando individual. La mayor eficiencia de la unión al metal de transición mediante la mezcla de HEDP y DPA contribuyó así a la capacidad de estabilización sinérgica de los perácidos.

Ejemplo 3. Ensayo de descomposición autoacelerada de químicos de ácido peracético con bajo contenido de peróxido de hidrógeno

El siguiente procedimiento SADT es un protocolo estandarizado de las Naciones Unidas para ayudar a determinar las clases de peligro de las sustancias con capacidad de autocalentamiento conocido como el "método H4" (secc. 28.4.4, p. 314, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria" de las Naciones Unidas, 5ª edición revisada (2009). El método es específico para el tipo de envase usado, y si se encuentra la temperatura SADT es de 45 grados C o menor, el producto debe transportarse, almacenarse y usarse con controles refrigerados rigurosos. Estos requisitos de temperatura controlada hacen que no sea práctico transportar y almacenar los productos. El comportamiento de autocalentamiento de sustancias químicas en envases de gran tamaño puede simularse en matraces Dewar que se han ensayado previamente para determinar que reflejen de cerca las propiedades de transferencia de calor del envase que se usará con las sustancias químicas. Los tanques a granel son los tamaños de envase potenciales más grandes y, para modelar sus propiedades de transferencia de calor, se recomienda usar matraces esféricos Dewar. El comité de la ONU para el transporte de Mercancías Peligrosas establece un margen de seguridad en el tamaño de los envases de 300 galones y más grandes al exigir que tengan SADT >50 grados C. De acuerdo con las directrices 28.4.1.4.1 de UN-H4, si la temperatura del contenido dentro de los matraces no excede la temperatura del horno por más de 6 grados C en 7 días, la SADT por definición es mayor que la temperatura del horno. Las directrices definen adicionalmente el tiempo cero como cuando la temperatura de la muestra está a 2 grados de la temperatura del horno y requiere un Dewar lleno en un 80% equipado con monitorización de temperatura y cierres ventilados.

Para este experimento, se usaron las condiciones de ensayo anteriores, y se llenaron tres matraces esféricos Dewar hasta el 80% de su capacidad con las sustancias químicas I-A, I-B e I-C (véase la Tabla 8).

Tabla 8

Componente	Fórmula I-A	Fórmula I-B	Fórmula I-C
Ácido acético	83,00	83,96	82,96
Peróxido de hidrógeno (50%)	16,00	16,00	16,00
Dequest 2010 (HEDP al 60%)	1,00	0,00	1,00
Ácido dipicolínico (DPA)	0,00	0,10	0,10
Total	100,00	100,00	100,00

Como se puede observar en la Figura 3, la química I-A y I-B que contienen HEDP solo y DPA solo, respectivamente, como estabilizantes superaron el límite exotérmico de 6 grados en de 1,5 días y 3 días, respectivamente. Sin embargo, las mismas concentraciones de HEDP y DPA cuando se mezclaron produjeron un aumento de la estabilización tal que los efectos de autocalentamiento no fueron suficientes para alcanzar la temperatura del horno en el período de 7 días. Por lo tanto, esta combinación de estabilizantes usados con esta composición de perácido permitiría el almacenamiento y el transporte a granel de la composición de perácido sin refrigeración.

Ejemplo 4. Comparación de la estabilidad de la disolución de uso de ácido peracético (POAA)

La estabilidad de la disolución de uso es un factor muy importante para evaluar el rendimiento de un biocida, especialmente para la aplicación de tratamiento de agua. Se prefiere que el biocida sea estable durante el período de tiempo del tratamiento, ya que se necesitará menos biocida para la aplicación y, por lo tanto, son beneficiosos económica y ambientalmente. Los ácidos peroxicarboxílicos son menos susceptibles a la descomposición que la mayoría de los biocidas oxidativos, tales como los biocidas basados en halógenos. Sin embargo, como agentes de oxidación fuertes, la estabilidad de los ácidos peroxicarboxílicos en disolución de uso es muy dependiente de las condiciones del agua, tales como los contaminantes y el pH del agua. Esto es especialmente evidente en el caso de aguas subterráneas impuras relacionadas con las operaciones de fracturación hidráulica de petróleo o gas. Con el fin de conservar el agua usada en los sitios de la fracturación hidráulica, el agua se recupera parcialmente y se recicla en cada sitio. Si bien no se sabe qué componente del agua de la fracturación hidráulica usada podría ser responsable de la extinción del ácido peracético, es una deficiencia crítica del ácido peracético comercial, ya que afecta en gran medida el costo y la capacidad antimicrobiana de este biocida preferido. Este experimento está diseñado para evaluar la estabilidad de la disolución de uso de varias composiciones de ácido peracético en agua que contiene el agua reusada de las aplicaciones de fracturación hidráulica de petróleo y gas.

El agua usada en este ensayo contiene el 20% (volumen) de agua usada de dos sitios de fracturación hidráulica de pozos de petróleo y gas, respectivamente, y el 80% (volumen) de agua dulce. Las composiciones de ácido peracético ensayadas incluyen una composición de ácido peracético comercial (alrededor del POAA al 15%, H₂O₂ al 10%) actualmente usada como un biocida para el tratamiento de agua de pozos de petróleo y gas; la composición de ácido peracético estable con una alta relación de POAA a H₂O₂ descrita en esta solicitud (composición I-C como se muestra en la Tabla 1), y una composición de ácido peracético generada mediante la adición de una enzima de catalasa (100 ppm) a la composición de perácido comercial diluida (POAA al 1%) para eliminar el H₂O₂ hasta un nivel no detectable antes del ensayo. Los niveles iniciales de POAA están dirigidos a 30 ppm, y la concentración de POAA se monitorizó mediante el método de titulación yodométrica durante el tiempo de aplicación previsto de 15 minutos. Los resultados se resumen en la Tabla 9 a continuación.

Tabla 9. Estabilidad de POAA de diversas composiciones de ácido peroxiacético en disolución de uso que contiene agua usada del pozo de petróleo y gas

Composición de perácido	Agua	POAA (ppm)			
		0 min.	5 min.	10 min.	15 min.
Producto POAA comercial	Mezcla del sitio del pozo A	30	1,3	0	0
Producto POAA pretratado con catalasa	Mezcla del sitio del pozo A	30	29	26	26
Composición de POAA I-C	Mezcla del sitio del pozo A	30	21	22	22
Producto POAA comercial	Mezcla del sitio del pozo B	30	0	0	0
Producto POAA pretratado con catalasa	Mezcla del sitio del pozo B	30	24	22	21
Composición de POAA I-C	Mezcla del sitio del pozo B	30	21	18	16

Como se muestra en la Tabla 9, se encuentra sorprendentemente que la presencia de H₂O₂ en la composición de ácido peracético tiene un impacto significativamente negativo sobre la estabilidad de POAA. Por ejemplo, el producto de perácido comercial que contiene alrededor de POAA al 15% y H₂O₂ al 10%, perdió casi la totalidad de su contenido de perácido en 5 minutos, mientras que una versión deplecionada de peróxido de hidrógeno del mismo (pretratado con la enzima catalasa) perdió sólo el 3% de su actividad inicial en 10 minutos y solo aproximadamente el 12% en 15 minutos. Para la composición I-C, que contiene alrededor de ácido peracético al 15% pero solo peróxido de hidrógeno al 1%, perdió solo aproximadamente el 30% de POAA en 15 minutos. Esto hace que la composición I-C sea particularmente útil en la aplicación de tratamiento de agua de la fracturación hidráulica en comparación con las

composiciones comerciales de ácido peracético, ya que se necesitaba una cantidad significativamente menor de POAA para el tratamiento. Los fenómenos observados parecen ser universales, ya que dos mezclas de agua diferentes de diferentes sitios de pozos tienen resultados similares como se muestra en la Tabla 6. Sin desear estar limitado por ninguna teoría particular, los resultados observados se pueden explicar por la presencia de los contaminantes relacionados con azufre que se encuentran comúnmente en el agua de pozo usada, que, en presencia de H₂O₂, generarán especies radicales, y estas especies radicales muy reactivas reaccionarán entonces con POAA para descomponerlo.

Ejemplo 5. Ensayo de gelificación de composiciones de ácido peracético (POAA) con varios niveles de peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un conocido rompedor de geles en aplicaciones de fracturación hidráulica con gel de petróleo y gas. Se espera que el H₂O₂ presentado en una composición de perácido tendrá impactos negativos en la propiedad del gel. Este experimento está diseñado para evaluar los niveles de H₂O₂ en composiciones de perácido y sus impactos en la propiedad del gel.

El ácido peracético que carece de H₂O₂ se preparó primero tratando un producto de ácido peracético comercial (POAA al 15%, H₂O₂ al 10%) con catalasa, y después del tratamiento, se confirmó que la catalasa estaba inactivada. Entonces, se añadió una cantidad conocida de H₂O₂ a la composición de ácido peracético para el ensayo. A ~ 500 g de agua se añadieron aditivos de gel a base de guar, excepto el agente de reticulación. La mezcla se mezcló mediante un mezclador durante ~ 10 min., después se añadieron el POAA preparado como se describe y H₂O₂ a la mezcla, y entonces el pH de la mezcla se ajustó a 11,5 con KOH/K₂CO₃ (11,5% en peso/22,5%), seguido inmediatamente por la adición del agente de reticulación. La viscosidad cinética de la mezcla se monitorizó entonces mediante un viscosímetro (Kindler) a 275 K durante un período de tiempo de 2,5 h. El criterio de éxito es que la viscosidad de la mezcla se mantiene a 200 cp o superior al final del ensayo. Para comparación, también se ensayó una mezcla de gel con el glutaraldehído estándar como biocida alternativo. Los resultados del ensayo se muestran en la Figura 4.

La Figura 4 muestra claramente que, bajo las condiciones investigadas, en el nivel de uso superior de POAA (80 ppm) como un biocida en aplicaciones de fracturación hidráulica de petróleo y gas, la presencia de 7 ppm de H₂O₂ no tiene impacto en la propiedad del gel en comparación con el control estándar (glutaraldehído), mientras que la presencia de 14 ppm H₂O₂ causa el fallo del gel.

Ejemplo 6. Ensayo de gelificación de una composición de ácido peracético con una alta relación de POAA a H₂O₂

El experimento gelificante como se describe en el Ejemplo 5 se llevó a cabo usando diferentes niveles de una alta relación de POAA a H₂O₂ de composición de ácido peracético (I-C) como se describe en esta solicitud. Los resultados se resumen en la Tabla 10, junto con los resultados de un producto de ácido peracético comercial.

Tabla 10. Resumen de los resultados del ensayo de viscosidad cinética de POAA en un fluido de gel

Producto Nivel de uso	POAA comercial Producto (POAA al 15%/H ₂ O ₂ al 10%)	Composición de POAA I-C (POAA al 15%/H ₂ O ₂ al 1,2%)
100 ppm	15 ppm de POAA/10ppm de H ₂ O ₂	15 ppm de POAA/1ppm de H ₂ O ₂
Ensayo de gelificación	Aprobado	Aprobado
200 ppm	30 ppm de POAA/20ppm de H ₂ O ₂	30 ppm de POAA/2 ppm de H ₂ O ₂
Ensayo de gelificación	Suspenso	Aprobado
500 ppm	75 ppm de POAA/50 ppm de H ₂ O ₂	75ppm de POAA/6ppm de H ₂ O ₂
Ensayo de gelificación	Suspenso	Aprobado
1.000 ppm	150 ppm de POAA/100ppm de H ₂ O ₂	150 ppm de POAA/12ppm de H ₂ O ₂
Ensayo de gelificación	Suspenso	Suspenso

Los resultados de la Tabla 10 muestran las ventajas significativas de las composiciones I-C en aplicaciones de fracturación hidráulica con gel en comparación con las composiciones comunes de ácido peracético. Por ejemplo, a los niveles de POAA (30 ppm) que se requieren para matar a los microorganismos, la composición común de ácido peracético producirá un fallo en las propiedades de gel del fluido debido al alto nivel de H₂O₂ coexistente. En contraste, la composición I-C de ácido peracético con una alta relación de POAA a H₂O₂ no tiene ningún impacto en las

propiedades del gel incluso cuando se usa a un nivel mucho más alto, p. ej., 75 ppm de POAA.

Ejemplo 7. Parte I de la entalpía: entalpía potencial de los productos de peroxiacido con un contenido alto y bajo de peróxido de hidrógeno

5 Los peroxiacidos y el peróxido de hidrógeno se caracterizan por un enlace O-O relativamente débil que, típicamente y especialmente en el caso de los peroxiacidos, es propenso a la fisión homolítica que en última instancia produce oxígeno molecular, agua y los ácidos carboxílicos parentales. La propiedad de la fisión homolítica lábil es esencial para la utilidad de los peroxiacidos en aplicaciones de blanqueo, polimerización y antimicrobiana, pero también puede crear reacciones químicas peligrosas no deseadas. La liberación eventual de oxígeno es un proceso altamente exotérmico (que produce calor) y como el oxígeno es un poderoso agente oxidante, la oxidación posterior de residuos orgánicos es un posible resultado que produce cantidades aún mayores de calor y gas. El peor de los casos es una explosión violenta y/o una erupción de materiales corrosivos.

15 Por estas razones anteriores, los peroxiacidos pertenecen a la categoría de mercancías peligrosas de la ONU y, como tal, la ONU recomienda que se caractericen exhaustivamente antes de determinar qué restricciones deben imponerse para el transporte, manejo y almacenamiento de los mismos. En general, estas directrices son seguidas estrictamente por las autoridades locales y, por lo tanto, una restricción que requiere manejo y almacenamiento refrigerados, por ejemplo, probablemente limitaría las ventas a solo una pequeña minoría de clientes potenciales. Para evitar dichas restricciones, la mayoría de los productores de peroxiacidos formulan en primer lugar sus productos para que sean intrínsecamente estables y después añaden estabilizantes tales como HEDP para aumentar la seguridad contra la desintegración exotérmica descontrolada, así como para asegurar una vida útil suficiente para su eficacia. El resultado desafortunado es que las mayores concentraciones de peróxido de hidrógeno requeridas para lograr la estabilidad intrínseca aumentan la entalpía potencial y aumentan la violencia de una reacción química descontrolada.

20 Como se muestra en la Tabla 11, las fórmulas III-A, III-B y III-C poseen aproximadamente el doble de entalpía potencial que las fórmulas I-A, I-B e I-C y, sin embargo, ambas suministran ácido peroxiacético al 15%. Y mientras que la reducción en el peróxido de hidrógeno mejora el potencial entálpico para la fórmula de tipo I, solo en el caso de I-C, el producto posee suficiente estabilidad en el estante para permitir la fabricación, almacenamiento y uso antes de que hayan perdido partes excesivas de su ácido peroxiacético inicial.

Tabla 11

Componente	Fórmula I-A	Fórmula I-B	Fórmula I-C		Fórmula III-A	Fórmula III-B	Fórmula III-C
Ácido acético	83,00	83,96	82,96		43,85	43,85	43,85
Peróxido de hidrógeno (50%)	16,00	16,00	16,00		35,60	35,60	35,60
Dequest 2010 (HEDP al 60%)	1,00	0,00	1,00		1,00	1,00	1,00
Ácido dipicolínico (DPA)	0,00	0,10	0,10		0,10	0,10	0,10
Total	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00
Escenario teórico 1 (se asume que no hay combustión, solo se rompen los enlaces de peróxido y no hay vaporización de líquidos)							
Calor de reacción (julios/g)	-230	-230	-230		-515	-515	-515
Escenario teórico 2 (se asume que la combustión consume todo el oxígeno disponible y que solo se evaporan los volátiles)							
Calor de reacción (julios/g)	-745	-745	-745		-1.661	-1.661	-1.661

Como el enlace O-O es intrínsecamente débil, los contaminantes metálicos, tales como los iones férricos y ferrosos (hierro) ubicuos, catalizan la fisión del enlace O-O y, por lo tanto, requieren que los peroxiácidos se formulen para incluir estabilizantes tales como quelantes de metales. Y mientras que el quelante típico generalmente es suficiente para estabilizar las formulaciones hechas con químicos relativamente puros, prácticamente no pueden ser lo suficientemente altos como para superar los eventos de contaminación bruta. De hecho, la contaminación accidental de los productos peroxiácidos no es un evento desconocido y ha causado explosiones fatales que implican peróxidos en muchas ocasiones. Dado que los estabilizantes de quelantes de metales añadidos para el transporte, manejo y almacenamiento pueden ser superados por un evento de contaminación bruta, es deseable minimizar la energía potencial en relación con el contenido de peroxiácido del producto. Este es especialmente el caso cuando se consideran escenarios de almacenamiento a granel que implican, por ejemplo, varios miles de galones de producto.

Actualmente hay varias disposiciones para accidentes de contaminación, una es que el agente quelante de metal formulado esté siempre presente, la otra es la disposición de ventilación de gas conectada a los tanques a granel, así como mantener el refrigerante de agua preparado. Nuevamente, en el caso de las fórmulas IA y IB, mientras reducen a la mitad la entalpía potencial de un producto típico de POAA al 15%, sus niveles muy bajos de peróxido de hidrógeno comprometen severamente su estabilidad en almacenamiento. De hecho, la estabilidad es tan deficiente para IA y IB que se produce una descomposición del 100% en 1-2 semanas cuando se almacenan a 40 °C durante <1 semana. Sin embargo, en el ejemplo I-C, la combinación única de estabilizante sinérgica es muy exitosa al proporcionar una vida útil suficiente. La combinación de estabilizante sinérgica que se encuentra en I-C permite una fórmula con ácido peroxiacético al 15% con un peróxido de hidrógeno muy reducido y, por lo tanto, un potencial de reacción de calor reducido en un escenario fuera de control de 230 julios/g (escenario sin combustión) o 745 julios/g si predomina el escenario de combustión. En contraste, el producto peroxiácido más tradicional representado por III-A a IIIC posee una entalpía potencial de -515 julios/g (el escenario sin combustión) a -1661 julios/g si predomina el escenario de combustión.

Ejemplo 8. Parte II de la entalpía - Ensayos de descomposición autoacelerada de las químicas de ácido peroxiacético con un contenido bajo de peróxido de hidrógeno

El siguiente procedimiento SADT es un protocolo estandarizado de las Naciones Unidas para ayudar a determinar las clases de peligro de las sustancias con capacidad de autocalentamiento conocidas como el "método H4". El método es específico del envase y si se determina que la temperatura del SADT es de 45 grados C o menos, el producto debe transportarse, almacenarse y usarse con controles refrigerados rigurosos. Dichos requisitos de control probablemente harían que un producto no sea práctico desde el punto de vista comercial, así como peligroso y no deseado en la mayoría de las instalaciones.

En interés de la seguridad, se simula el comportamiento de autocalentamiento de los productos químicos en envases muy grandes en matraces Dewar que se han ensayado previamente para determinar que reflejen de cerca las propiedades de transferencia de calor del envase. Los tanques a granel son los tamaños de envase potenciales más grandes y, para modelar sus propiedades de transferencia de calor, se recomienda usar matraces esféricos Dewar. El comité de la ONU para el transporte de Mercancías Peligrosas establece además un margen de seguridad en el tamaño de los envases de 300 galones y más grandes al requerir que tengan SADT > 50 grados C. Según las directrices 28.4.1.4.1 de UN-H4, si la temperatura del contenido no supera la temperatura del horno por más de 6 grados C en 7 días, la SADT por definición es mayor que la temperatura del horno. Las directrices definen además el tiempo cero como cuando la temperatura de la muestra está a 2 grados de la temperatura del horno y requieren un Dewar con 80% de llenado equipado con monitorización de temperatura y cierres ventilados. Estos criterios se cumplieron cuando se llenaron 3 matraces esféricos Dewar hasta el 80% de su capacidad total con las químicas I-A, I-B e I-C (véase la Tabla 12 a continuación).

Tabla 12

Componente	Fórmula I-A	Fórmula I-B	Fórmula I-C
Ácido acético	83	83,96	82,96
Peróxido de hidrógeno (50%)	16	16	16
Dequest 2010 (HEDP al 60%)	1	0	1
Ácido dipicolínico (DPA)	0	0,1	0,1
Total	100	100	100

45

Escenario teórico 1 (se asume que no hay combustión, solo se rompen los enlaces de peróxido y no hay vaporización)			
Calor de reacción (julios/g)	-230	-230	-230
Observado: calorimetría diferencial de barrido, flujo de calor (entre 20 y 140 grados C)			
Calor de reacción (julios/g)	-205	-147	0
Estudio de descomposición autoacelerada en un escenario de almacenamiento a granel			
Tiempo antes del fallo en horno de 50 grados C (días):	2	3	>7

Como se puede observar en la Figura 3, las fórmulas I-A y I-B que contienen respectivamente solo los estabilizantes HEDP y solo DPA excedieron el límite exotérmico de 6 grados en 1,5 días y 3 días, respectivamente. Las mismas concentraciones de HEDP y DPA cuando se mezclaron produjeron, sin embargo, una estabilización tan extrema que los efectos de autocalentamiento no fueron suficientes para alcanzar la temperatura del horno en el período de 7 días. Sobre la base del protocolo H4, parece que esta combinación sinérgica gana de manera única la capacidad de almacenamiento y transporte a granel sin refrigeración, al menos para este tipo ilustrativo de composiciones de ácido percarboxílico y peróxido de hidrógeno (p. ej., el tipo de fórmula de la fórmula I-C).

Ejemplo 9. Cuantificación de gases descomposición de los peróxidos

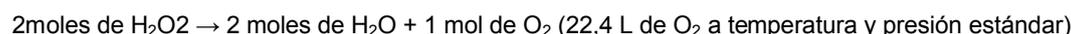
El volumen de los gases de descomposición de los peróxidos se midió usando un tubo en U lleno de agua equipado con un tubo de volumen mínimo conectado a una aguja de jeringa no perfilada. El manómetro hecho de vidrio de pyrex se llenó parcialmente con agua desionizada coloreada con tinte azul FD&C no. 1 y 1.000 ppm de tensioactivo no iónico. El tinte permite una mayor visibilidad de las columnas de agua y el tensioactivo reduce la tensión superficial, lo que permite columnas de agua intactas. El manómetro también estaba equipado con una regla métrica para permitir la determinación conveniente de la diferencia de alturas de columna. Dado que 1 atmósfera de presión corresponde a 1.006 cm de altura de columna de agua y el límite de resolución en la combinación de columna y regla es de aproximadamente 1 mm, la relación señal/ruido se aproxima a 10:1.

Procedimiento. Cuatro viales con espacio de cabeza se aclararon dos veces con la disolución de muestra antes de añadir 5 ml de disolución de muestra (a través de una pipeta repetidora) y sellar los viales con un tabique de PTFE con silicona con tapa de aluminio. Inmediatamente después de sellar los viales, se registraron la temperatura y la presión barométrica. También se incluyó un conjunto de réplicas en blanco de agua del mismo volumen. Los viales sellados se almacenaron durante 24-48 horas a temperatura ambiente dentro de un gabinete oscuro para permitir la generación óptima de presión de gas.

Cálculos. Mediante la calibración del desplazamiento de la columna de agua del tubo en U usando una jeringa de gas de precisión, se calculó la relación entre la altura de la columna de agua y el volumen de gas. Usando el supuesto de la descomposición del peróxido al oxígeno molecular (ignorando los gases de CO₂ o CO, etc.), estos valores se convirtieron en volúmenes de gas y la pérdida de oxígeno disponible en la muestra se calculó de este modo con las siguientes fórmulas:



Y



Como se muestra en la Tabla 13 a continuación, la combinación sinérgica de DPA y HEDP redujo la tasa de "Pérdida Rel." de O₂ para I-C a 1/9 la de I-A y mejor que 1/3 de la de I-B como se mide por los volúmenes de gas de descomposición. Además, se puede observar que la combinación sinérgica aporta esencialmente igual a la tasa de pérdida de los perácidos comerciales más típicos, así como a la de un 50% de materia prima de peróxido de hidrógeno activo.

Tabla 13

	Activo	Activo			Neto	Neto	Inicial	Inicial	Inicial	Pérdida Rel.
Química	Conc. de DPA	Conc. de HEDP	Alt. Inic..	Alt. Fin.	Gas gen.	O ₂ Perdido	POAA	H ₂ O ₂	O ₂	O ₂
	(ppm)	(ppm)	(mm)	(mm)	(mL)	(g)	(p/p, %)	(p/p, %)	(p/p, %)	(p/p, %)
I-A	0	6.000	145	415	25,0	0,036	11,48	1,00	2,89	0,27%
I-B	1.000	0	145	266	10,8	0,015	13,03	1,14	3,28	0,10%
I-C	1.000	6.000	143	181	3,0	0,004	14,16	1,27	3,58	0,03%
D: Perácido comercial PAA al 15%/Peróxido de hidrógeno al 10%	0	9.000	143	227	7,4	0,011	14,60	10,60	8,06	0,03%
E: Perácido comercial PAA al 5%/ Peróxido de hidrógeno al 27%	0	9.600	143	238	8,4	0,012	5,10	27,00	13,78	0,02%
F: Peróxido de hidrógeno, 50% activo	0	0	143	275	11,9	0,017	0,00	50,00	23,53	0,02%

Ejemplo 10. Reducción de sulfuro de hidrógeno

- 5 Se llevaron a cabo varios ensayos usando formulaciones ilustrativas de la presente invención para reducir el sulfuro de hidrógeno (H₂S) añadido en agua destilada. Los ingredientes de las formulaciones ilustrativas (13523-37-1 y 123523-37-2) y una formulación de control (Tsunami 100 (EC6734A)) se enumeran en la siguiente Tabla 14.

Tabla 14

	13523-37-1	13523-37-1	123523-37-2	123523-37-2	EC6734A	EC6734A
Composición	Peso (g)	%	Peso (g)	%	Peso (g)	%
Ácido acético	719	71,9	769	76,9	438,5	43,85
H ₂ O ₂ (50%)	270	27	220	22	0	0
H ₂ O ₂ (35%)	0	0	0	0	508,5	50,85
Dequest 2010 (60%)	10	1	10	1	15	1,5
DPA	1	0,1	1	0,1	0	0
Agua DI	0	0	0	0	38	3,8
Total	1.000	100	1.000	100	1.000	100
*POAA %	22,3		17,34		14,46	
H ₂ O ₂ %	3,78		2,20		10,65	
POAA/H ₂ O ₂	5,90		7,88		1,36	

- 10 Los resultados del ensayo se muestran en la siguiente Tabla 15 y en la Figura 5A, 5B, 6A y 6B. Como se muestra en la Tabla 15, la formulación 13523-37-1 a 1.000 ppm redujo el H₂S aproximadamente un 95%, mientras que la formulación 13523-37-1 a 500 ppm redujo el H₂S aproximadamente un 80%. Curiosamente, una baja dosificación parece reducir el H₂S a cerca del 50%. Cuando se usó la formulación 13523-37-2 a 1.000 ppm, el nivel de H₂S se redujo a 175 ppm. Cuando se usó la formulación 13523-37-2 a 500 pm, el nivel de H₂S se redujo a 125 ppm. La figura

- 5a muestra un ejemplo de la reacción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en disolución de agua desionizada con diferentes concentraciones relativas de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (véase la Tabla 15 para las concentraciones). Se muestra que el aumento de las concentraciones produce un aumento de la destrucción del sulfuro de hidrógeno. La Figura 5b muestra otro ejemplo de reacción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en disolución de agua desionizada con diferentes concentraciones relativas de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (véase la Tabla 15 para las concentraciones). Se muestra que el aumento de las concentraciones produce un aumento de la destrucción del sulfuro de hidrógeno.

Tabla 15

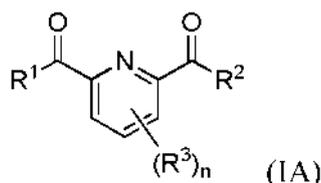
Nombre y número de arrendamiento	Descripción de la muestra	Concentración de H_2S (ppm)
d H_2O enriquecida con H_2S	Blanco	525
d H_2O enriquecida con H_2S	13523-37-1 400 ppm	150
d H_2O enriquecida con H_2S	123523-37-2 400 ppm	190
d H_2O enriquecida con H_2S	13523-37-1 200 ppm	285
d H_2O enriquecida con H_2S	123523-37-2 200 ppm	285
d H_2O enriquecida con H_2S	13523-37-1 1.000 ppm	25
d H_2O enriquecida con H_2S	Blanco	600
d H_2O enriquecida con H_2S	13523-37-1 500 ppm	125
d H_2O enriquecida con H_2S	123523-37-2 500 ppm	125
d H_2O enriquecida con H_2S	EC6734A 500 ppm	150
d H_2O enriquecida con H_2S	13523-37-1 1.000 ppm	25
d H_2O enriquecida con H_2S	123523-37-2 1.000 ppm	175
d H_2O enriquecida con H_2S	EC6734A 1.000 ppm	75

10 H. Realizaciones ilustrativas

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante las siguientes realizaciones ilustrativas:

1. Una composición, composición que comprende:

- 1) un ácido carboxílico C_1-C_{22} ;
- 2) un ácido percarboxílico C_1-C_{22} ;
- 15 3) peróxido de hidrógeno;
- 4) un primer agente estabilizante, que es un ácido picolínico o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IA):



en donde

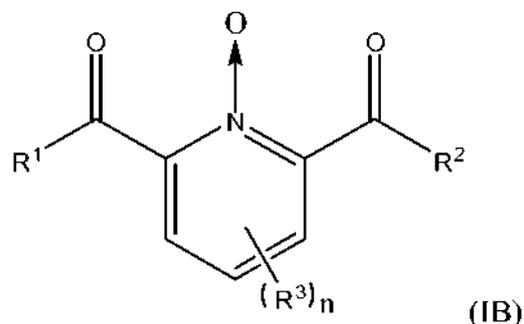
R^1 es OH o $-NR^{1a}R^{1b}$, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo (C_1-C_6);

- 20 R^2 es OH o $-NR^{2a}R^{2b}$, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo (C_1-C_6); y cada R^3 es independientemente alquilo (C_1-C_6), alquenilo (C_2-C_6) o alquinilo (C_2-C_6); y

n es un número de cero a 3;

o una sal del mismo;

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):

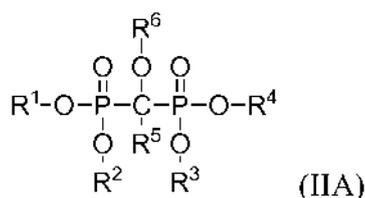


en donde

- 5 R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
 R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
 cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆); y
 n es un número de cero a 3;

o una sal del mismo;

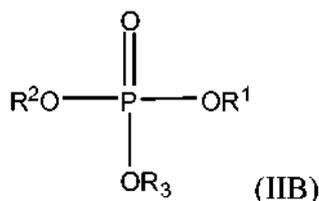
- 10 5) un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):



en donde

- R¹, R², R³, y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;
 R⁵ es alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆); y
 15 R⁶ es hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆);

o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIB):



en donde

- R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alqueno(C₂-C₆) o alquino(C₂-C₆) o arilo C₆₋₂₀;
 20 o una sal del mismo; y

en donde dicho peróxido de hidrógeno tiene una concentración de al menos aproximadamente el 0,1% en peso, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 2 veces la concentración de dicho peróxido de hidrógeno, y dicha composición tiene un pH de aproximadamente 4 o menos.

2. La composición de la realización 1, en donde el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 6 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.
3. La composición de la realización 1, en donde el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos aproximadamente 10 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.
- 5 4. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-3, en donde el ácido carboxílico C₁-C₂₂ es un ácido carboxílico C₂-C₂₀.
5. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-4, en donde el ácido carboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido acético, ácido octanoico y/o ácido oleico sulfonado.
- 10 6. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-5, en donde el ácido carboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 90% en peso.
7. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-5, en donde el ácido carboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 80% en peso.
8. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-7, en donde el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ es un ácido percarboxílico C₂-C₂₀.
- 15 9. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-8, en donde el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado.
10. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-9, en donde el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 40% en peso.
- 20 11. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-9, en donde el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 20% en peso.
12. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-11, en donde el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 10% en peso.
13. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-11, en donde el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 2% en peso.
- 25 14. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-13, en donde el ácido carboxílico C₁-C₂₂ es ácido acético y el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ es ácido peracético.
15. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-14, en donde el ácido carboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 70% en peso, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de aproximadamente el 15% en peso y el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de al menos aproximadamente el 1% en peso.
- 30 16. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-15, en donde el primer agente estabilizante es un ácido picolínico, o una sal del mismo.
17. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-15, en la que el primer agente estabilizante es ácido 2,6-piridinadicarboxílico, o una sal del mismo.
- 35 18. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-17, en donde el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,005% en peso a aproximadamente el 5% en peso.
19. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-17, en donde el primer agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,05% en peso a aproximadamente el 0,15% en peso.
- 40 20. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-19, en donde el segundo agente estabilizante es ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), o una sal del mismo.
21. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-20, en donde el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso.
22. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-20, en donde el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso a aproximadamente el 5% en peso.
- 45 23. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-20, en donde el segundo agente estabilizante tiene una concentración de aproximadamente el 0,6% en peso a aproximadamente el 1,8% en peso.
24. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-23, que comprende además una sustancia que ayuda a la solubilización del primer y/o segundo agente(s) estabilizante(s).

25. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-24, en donde el primer agente estabilizante es un ácido 2,6-piridinadicarboxílico, o una sal del mismo, y el segundo agente estabilizante es HEDP, o una sal del mismo.
26. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-25, en donde el primer y segundo agentes estabilizantes retrasan o evitan que la composición exceda su temperatura de descomposición autoacelerada (SADT).
- 5 27. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-26, que retiene al menos aproximadamente el 80% de la actividad del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ después del almacenamiento de aproximadamente 30 días a aproximadamente 50 °C.
28. Un método para tratar el agua, método que comprende proporcionar una composición de cualquiera de las realizaciones 1-27 a una fuente de agua que necesita tratamiento para formar una fuente de agua tratada, en donde
10 dicha fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 1.000 ppm de dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂.
29. El método de la realización 28, en donde la fuente de agua que necesita tratamiento se selecciona del grupo que consiste en agua dulce, agua de estanque, agua de mar, agua producida y una combinación de las mismas.
- 15 30. El método de la realización 29, en donde la fuente de agua comprende al menos aproximadamente el 1% en peso de agua producida.
31. El método de cualquiera de las realizaciones 28-30, en donde la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 200 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂.
32. El método de cualquiera de las realizaciones 28-31, en donde el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido peroxiacético, ácido peroxyoctanoico y/o ácido oleico peroxyulfonated.
- 20 33. El método de cualquiera de las realizaciones 28-32, en donde la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 15 ppm del peróxido de hidrógeno.
34. El método de cualquiera de las realizaciones 28-33, en donde la fuente de agua tratada retiene al menos aproximadamente el 60% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en la fuente de agua tratada durante 15 minutos después de la formación de la fuente de agua tratada.
- 25 35. El método de cualquiera de las realizaciones 28-34, en donde el nivel de un microorganismo, si está presente en la fuente de agua, se estabiliza o se reduce.
36. El método de cualquiera de las realizaciones 28-35, en donde la eficacia antimicrobiana de la composición de cualquiera de las realizaciones 1-27 sobre la fuente de agua tratada es comparable al efecto antimicrobiano de una fuente de agua que no contiene agua producida.
- 30 37. El método de cualquiera de las realizaciones 28-36, en donde la fuente de agua tratada reduce la corrosión causada por el peróxido de hidrógeno y reduce la corrosión inducida por microbios, y la composición de cualquiera de las realizaciones 1-27 no interfiere sustancialmente con un reductor de la fricción, un potenciador de la viscosidad, otros ingredientes funcionales presentes en la fuente de agua tratada, o una combinación de los mismos.
38. El método de cualquiera de las realizaciones 28-37, que comprende además añadir una peroxidasa o una catalasa a la fuente de agua antes de que se proporcione una composición de cualquiera de las realizaciones 1-27 a la fuente de agua, y en donde la peroxidasa o una catalasa reduce aún más el nivel de peróxido de hidrógeno en la fuente de agua tratada.
- 35 39. El método de cualquiera de las realizaciones 28-38, que comprende además dirigir la fuente de agua tratada hacia un entorno subterráneo o eliminar la fuente de agua tratada.
- 40 40. El método de cualquiera de las realizaciones 28-39, en donde la fuente de agua no comprende agua reutilizada, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 20 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 2 ppm de peróxido de hidrógeno y la fuente de agua tratada no comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología.
- 45 41. El método de cualquiera de las realizaciones 28-40, en donde la fuente de agua es una fuente de agua mezclada que comprende aproximadamente el 80% en peso de agua dulce o agua de estanque y aproximadamente el 20% en peso de agua reutilizada, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 35 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 3 ppm de peróxido de hidrógeno y catalasa, la fuente de agua tratada no comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología, y la fuente de agua tratada se forma antes de llegar a un contenedor de mezclado.
- 50 42. El método de cualquiera de las realizaciones 28-41, en donde la fuente de agua es una fuente de agua mezclada que comprende aproximadamente el 80% en peso de agua dulce o agua de estanque y aproximadamente el 20% en peso de agua reutilizada, la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 35

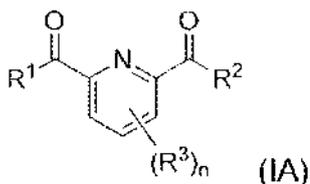
ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 3 ppm de peróxido de hidrógeno y catalasa, la fuente de agua tratada comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología, y la fuente de agua tratada se forma en un contenedor de mezclado.

- 5 43. El método de cualquiera de las realizaciones 28-42, en donde la fuente de agua tratada comprende de aproximadamente 30 ppm o menos del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y aproximadamente 0,5 ppm o menos del peróxido de hidrógeno, la fuente de agua tratada comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología, y la fuente de agua tratada se dirige hacia o está en un entorno subterráneo.

REIVINDICACIONES

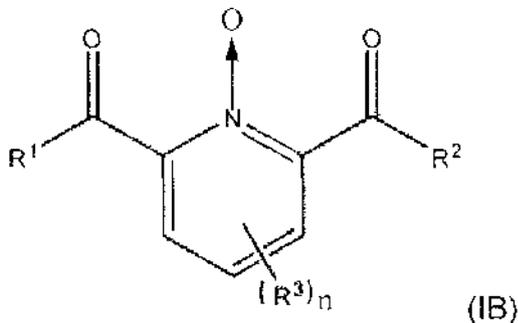
1. Una composición, composición que comprende:

- 1) un ácido carboxílico C₁-C₂₂;
- 2) un ácido percarboxílico C₁-C₂₂;
- 5 3) peróxido de hidrógeno;
- 4) un primer agente estabilizante, que es ácido picolínico o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IA):



en donde

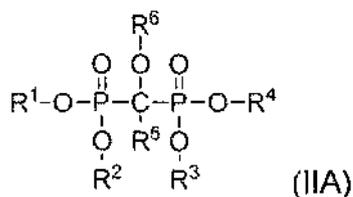
- R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- 10 R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alquenilo (C₂-C₆) o alquinilo (C₂-C₆); y
- n es un número de cero a 3;
- o una sal del mismo;
- o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IB):



15

en donde

- R¹ es OH o -NR^{1a}R^{1b}, en donde R^{1a} y R^{1b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- R² es OH o -NR^{2a}R^{2b}, en donde R^{2a} y R^{2b} son independientemente hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);
- cada R³ es independientemente alquilo(C₁-C₆), alquenilo (C₂-C₆) o alquinilo (C₂-C₆); y
- 20 n es un número de cero a 3;
- o una sal del mismo;
- 5) un segundo agente estabilizante, que es un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIA):

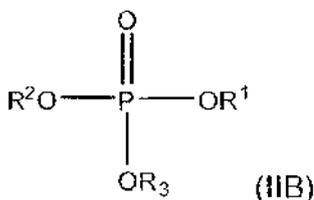


en donde

R¹, R², R³, y R⁴ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆), o arilo C₆₋₂₀;

R⁵ es alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); y

R⁶ es hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆); o un compuesto que tiene la siguiente Fórmula (IIB):



5

en donde

R¹, R² y R³ son independientemente hidrógeno, alquilo(C₁-C₆), alquenilo(C₂-C₆) o alquinilo(C₂-C₆) o arilo C₆₋₂₀;

o una sal del mismo; y

10 en donde dicho peróxido de hidrógeno tiene una concentración de al menos el 0,1% en peso, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos 2 veces la concentración de dicho peróxido de hidrógeno, y dicha composición tiene un pH de 4 o menos.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración de al menos 6 veces la concentración del peróxido de hidrógeno.

15 3. La composición de la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido acético, ácido octanoico y/o ácido oleico sulfonado.

4. La composición de la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración del 70% en peso, el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ tiene una concentración del 15% en peso y el peróxido de hidrógeno tiene una concentración de al menos el 1% en peso.

20 5. La composición de la reivindicación 1, en donde el primer agente estabilizante es un ácido 2,6-piridinadicarboxílico, o una sal del mismo, y el segundo agente estabilizante es HEDP, o una sal del mismo.

6. La composición de la reivindicación 1, en donde el primer y segundo agentes estabilizantes retrasan o evitan que la composición exceda su temperatura de descomposición autoacelerada (SADT).

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el primer agente estabilizante comprende una concentración del 0,005% en peso al 5% en peso.

25 8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el segundo agente estabilizante comprende una concentración del 0,1% en peso al 10% en peso.

9. Un método para tratar agua, método que comprende proporcionar una composición de la reivindicación 1 a una fuente de agua que necesita tratamiento para formar una fuente de agua tratada, en donde dicha fuente de agua tratada comprende de 1 ppm a 1.000 ppm de dicho ácido percarboxílico C₁-C₂₂.

30 10. El método de la reivindicación 9, en donde la fuente de agua que necesita tratamiento se selecciona del grupo que consiste en agua dulce, agua de estanque, agua de mar, agua producida y una combinación de las mismas.

11. El método de la reivindicación 9, en donde el ácido percarboxílico C₁-C₂₂ comprende ácido peroxiacético, ácido peroxioctanoico y/o ácido oleico peroxisulfonado.

35 12. El método de la reivindicación 9, en donde la fuente de agua tratada retiene al menos el 60% de la actividad inicial del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ en la fuente de agua tratada durante 15 minutos después de la formación de la fuente de agua tratada.

13. El método de la reivindicación 9, que comprende además dirigir la fuente de agua tratada hacia un entorno subterráneo o desechar la fuente de agua tratada.

40 14. El método de la reivindicación 9, en donde la fuente de agua no comprende agua reutilizada, la fuente de agua tratada comprende de 10 ppm a 20 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y de 1 ppm a 2 ppm de peróxido de hidrógeno y la fuente de agua tratada no comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología.

- 5 15. El método de la reivindicación 10, en donde la fuente de agua es una fuente de agua mezclada que comprende el 80% en peso de agua dulce o agua de estanque y 20% en peso de agua reutilizada, la fuente de agua tratada comprende de 25 ppm a 35 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y de 2 ppm a 3 ppm de peróxido de hidrógeno y catalasa, la fuente de agua tratada no comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología, y la fuente de agua tratada se forma antes de llegar a un contenedor de mezclado.
- 10 16. El método de la reivindicación 9, en donde la fuente de agua es una fuente de agua mezclada que comprende el 80% en peso de agua dulce o agua de estanque y el 20% en peso de agua reutilizada, la fuente de agua tratada comprende de 25 ppm a 35 ppm del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y de 2 ppm a 3 ppm de peróxido de hidrógeno y catalasa, la fuente de agua tratada comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología, y la fuente de agua tratada se forma en un contenedor de mezclado.
17. El método de la reivindicación 9, en donde la fuente de agua tratada comprende de 30 ppm o menos del ácido percarboxílico C₁-C₂₂ y 0,5 ppm o menos del peróxido de hidrógeno, la fuente de agua tratada comprende un reductor de la fricción y/o un modificador de la reología, y la fuente de agua tratada se dirige hacia o está en un entorno subterráneo.

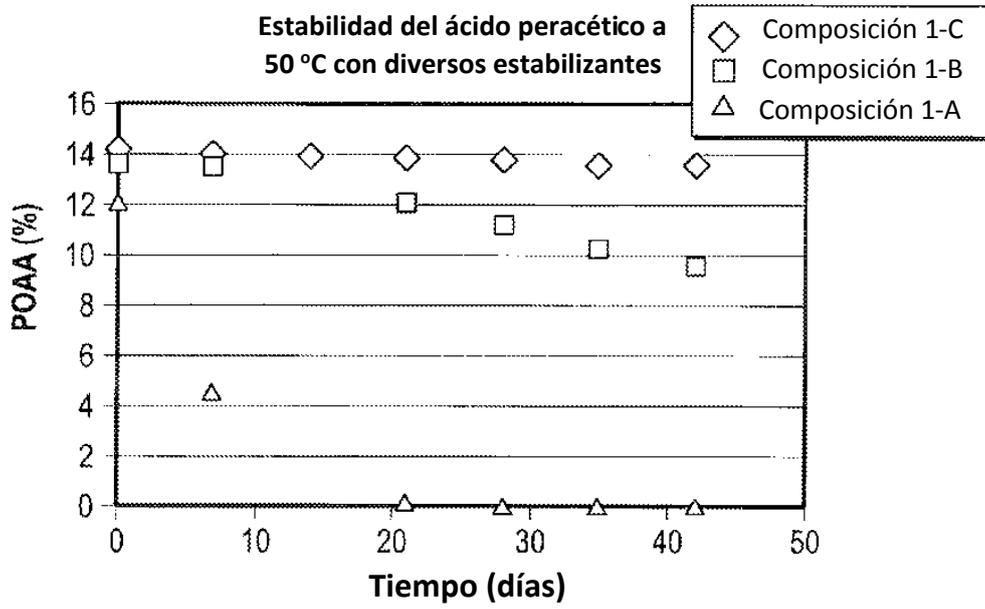


FIG. 1

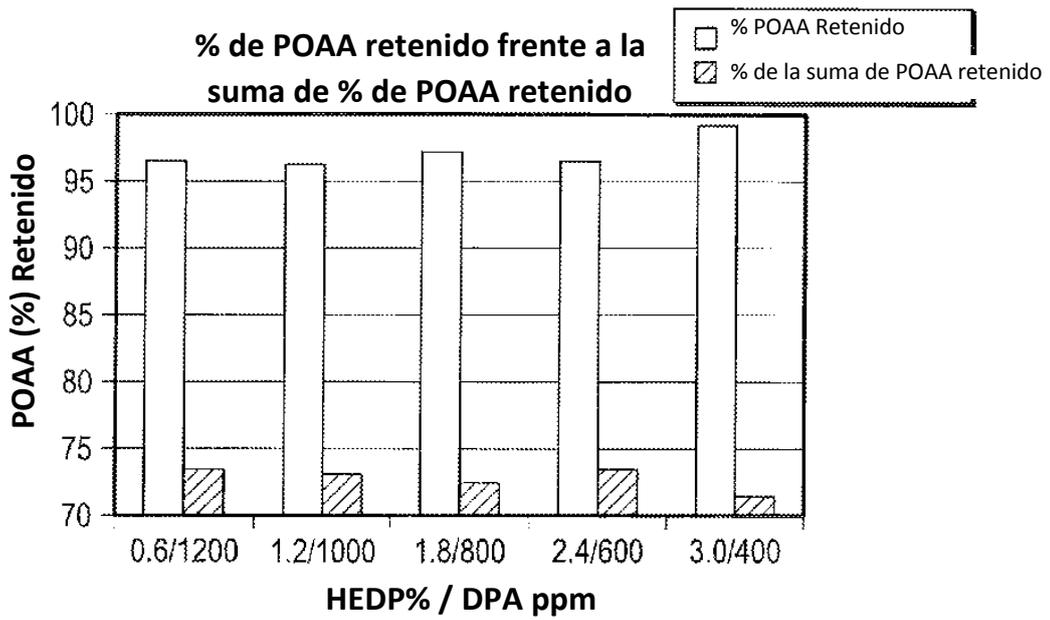


FIG. 2

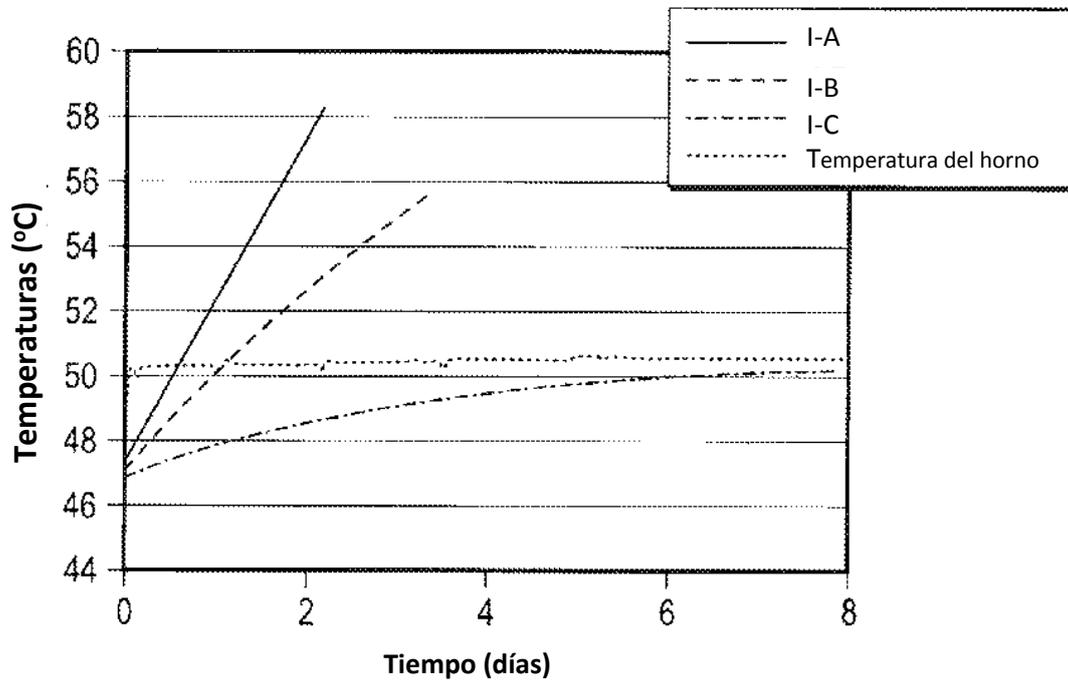


FIG. 3

**Perfil de viscosidad cinética de POAA con
diferente nivel de H₂O₂ en un fluido gel**

Perfil de gelificación cinética de POAA con diferente nivel de H₂O₂

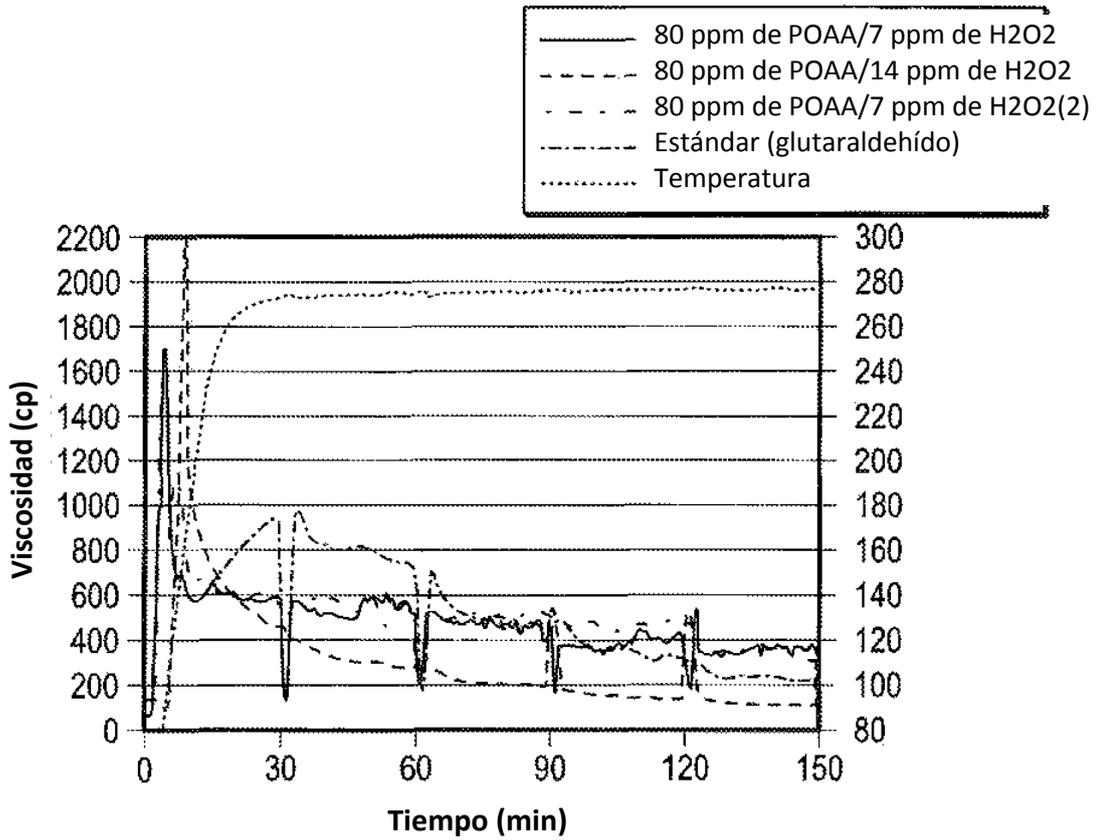
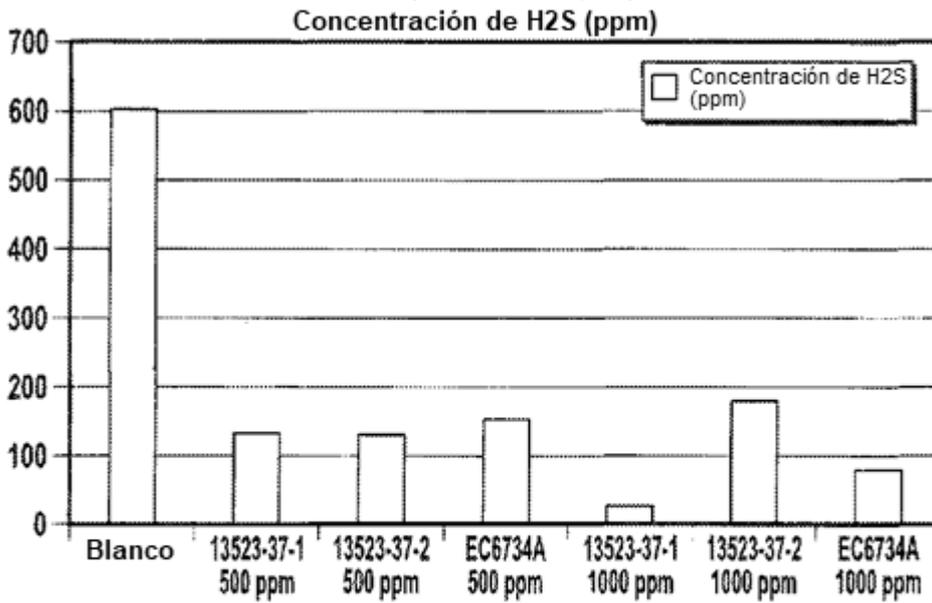
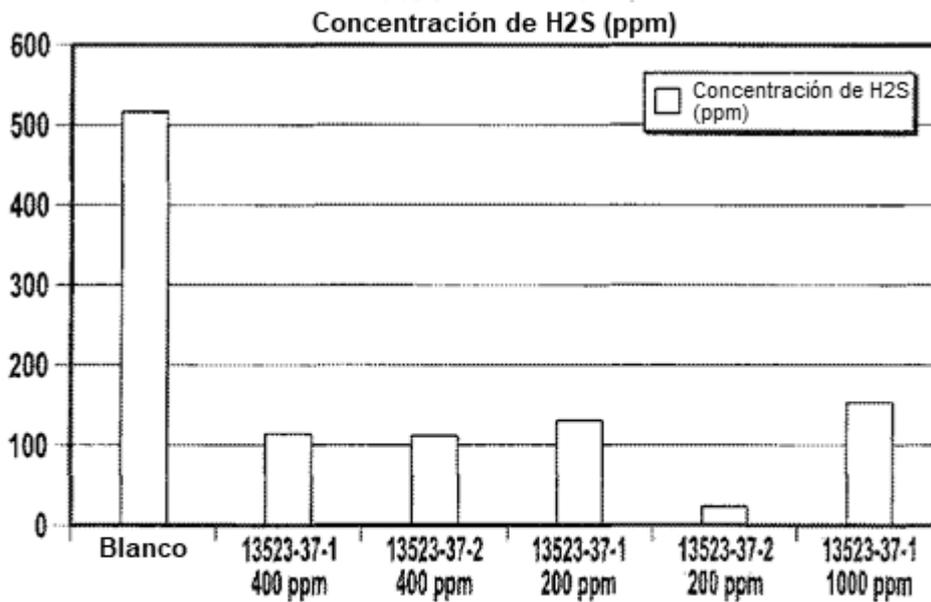


FIG. 4



Demostración de la reacción del sulfuro de hidrógeno (H₂S) en disolución de agua desionizada con diferentes concentraciones relativas de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (véase la tabla para concentraciones). Se muestra que el aumento de la concentración produce un aumento de la destrucción del sulfuro de hidrógeno.

FIG. 5A



Demostración de la reacción del sulfuro de hidrógeno (H₂S) en disolución de agua desionizada con diferentes concentraciones relativas de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (véase la tabla para concentraciones). Se muestra que el aumento de la concentración produce un aumento de la destrucción del sulfuro de hidrógeno.

FIG. 5B

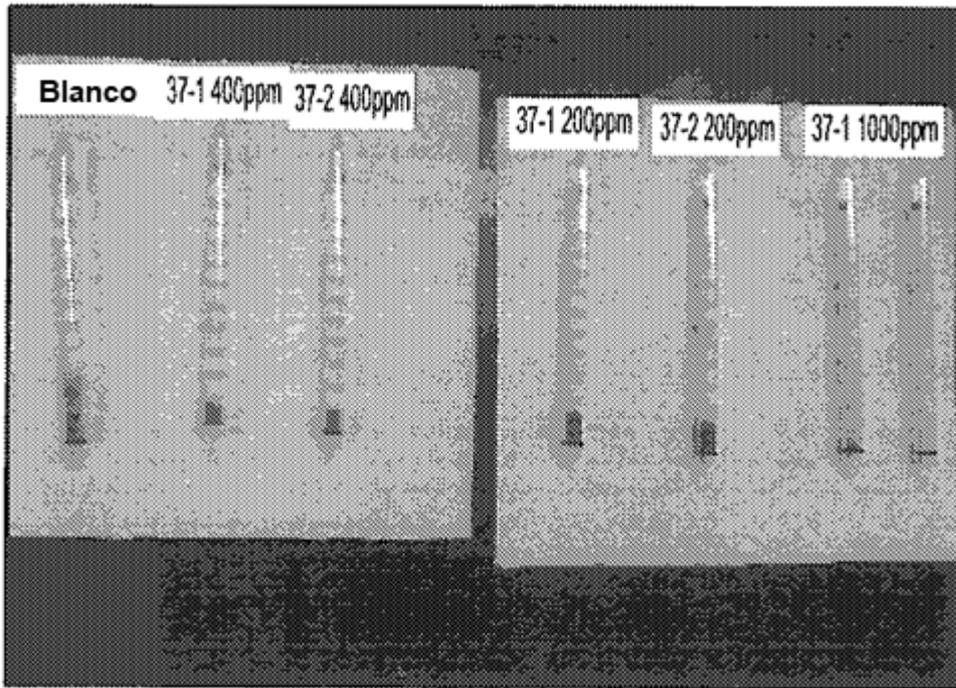


FIG. 6A

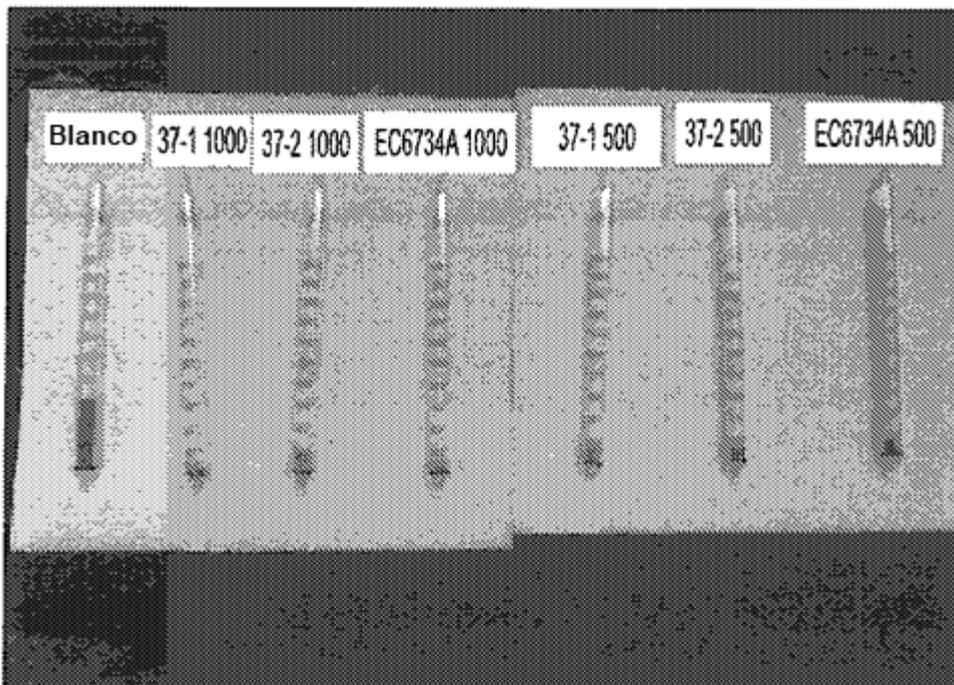


FIG. 6B