



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

(11) PI 1009402-4 B1

(22) Data do Depósito: 01/02/2010

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: PROCESSOS PARA ESTABILIZAR UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA DE COMPOSTO CONTENDO FÓSFORO, E PARA TRATAR UM SISTEMA, E, COMPOSIÇÃO AQUOSA DE COMPOSTO CONTENDO FÓSFORO

(51) Int.Cl.: A01N 57/20; A01N 25/22; A01N 33/12; A01N 37/44; A01N 37/46; C02F 1/50; A01N 57/34; A01P 1/00

(52) CPC: A01N 57/20,A01N 25/22,A01N 33/12,A01N 37/44,A01N 37/46,C02F 1/50,A01N 57/34,C02F 5/10

(30) Prioridade Unionista: 16/03/2009 US 61/160540

(73) Titular(es): RHODIA OPERATIONS

(72) Inventor(es): CHRIS JONES; STEPHANIE EDMUNDS; ALAN FELLOWS

“PROCESSOS PARA ESTABILIZAR UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA DE COMPOSTO CONTENDO FÓSFORO, E PARA TRATAR UM SISTEMA, E, COMPOSIÇÃO AQUOSA DE COMPOSTO CONTENDO FÓSFORO”

[0001] A presente invenção diz respeito a uma composição biocida estabilizada. Mais particularmente, a presente invenção diz respeito a uma composição biocida estabilizada que contém um composto contendo fósforo (especialmente um sal de fosfônio), um processo para a preparação de um tal composto contendo fósforo, especialmente um sal de fosfônio ou tris(hidroximetil)fosfina, e seu uso para tratar de um sistema de água para exterminar ou inibir o crescimento de microorganismos e prevenir ou minimizar os problemas que são comumente associados com depósitos de sulfetos de metal, tal como o sulfeto de ferro.

[0002] Assim sendo, é conhecido o fato de que a tris(hidroximetil)-fosfina e seus sais (referidos coletivamente aqui como THP) são capazes de solubilizar sulfeto de ferro pela formação de um complexo colorido solúvel em água. Os produtos à base de THP, especialmente o sal de sulfato (THPS), são comumente adicionados aos poços petrolíferos como biocidas. Os produtos à base em THP são altamente eficazes no controle de bactérias redutoras de sulfato, cuja atividade pode ser responsável pela formação original dos depósitos de sulfeto de ferro.

[0003] A rocha de fosfato é a principal fonte de fósforo para uso na fabricação de compostos de fósforo orgânico e, tipicamente, a rocha de fosfato contém impurezas tais como arsênico. O conteúdo de arsênico na rocha de fosfato varia geograficamente. Em níveis muito baixos, tipicamente de menos do que 10 ppm no minério de fosfato, a presença de arsênico não causa quaisquer problemas de processamento ou problemas de “uso final/aplicação” com produtos formulados a jusante. Dependendo do processamento de jusante, quantidades variáveis de arsênico estarão ainda presentes nos compostos/produtos de fósforo acabados. Entretanto, níveis mais elevados de arsênico, na rocha de fosfato original, podem ser carregados através do processamento de jusante e podem resultar na instabilidade e descoloração e/ou precipitação do produto.

[0004] A rocha de fosfato de origem chinesa, que está se tornando uma das

principais fontes de minérios de fósforo, tipicamente contém 20 a 60 ppm de arsênico e, em muitos casos, isto é suficiente para resultar em uma descoloração inaceitável das soluções aquosas contendo fósforo e/ou precipitação de um sólido problemático vermelho/marrom contendo arsênico elementar ou compostos de arsênico, que tanto tem má aparência quanto é comercialmente inaceitável. Tais precipitados devem bloquear filtros, acumular-se em tanques e formar lama. Uma concentração em peso acima de 1 ppm, tipicamente acima de 5 ppm e certamente acima de 15 ppm de arsênico na composição aquosa do composto que contenha fósforo pode gerar os problemas acima mencionados, sabendo-se que tal concentração em peso pode alcançar 50 ppm e ainda mais.

[0005] Assim sendo, existe uma necessidade constante em se ter compostos que contenham fósforo estabilizado aquoso, mais particularmente composições em que a impureza de arsênico tenha sido eliminada ou pelo menos minorada totalmente ou em parte.

[0006] A invenção satisfaz pelo menos uma das necessidades expressas acima.

[0007] De fato, após extensiva pesquisa e trabalho de desenvolvimento, o Requerente surpreendentemente descobriu e desenvolveu uma solução que pode prevenir ou, no mínimo, minimizar, a precipitação do arsênico ou dos compostos à base de arsênico das composições de fosfônio estabilizadas aquosas.

[0008] A presente invenção diz respeito a um processo para estabilizar um composto que contenha fósforo, mais particularmente um sal de fosfônio, composição aquosa compreendendo a etapa de adicionar à referida composição uma quantidade eficaz de estabilizador do arsênico de um composto selecionado de um composto selecionado do grupo consistindo em amônia, sal de amônio, aminoácido orgânico, peptídeo (compostos com unidade de -CO-NH-) e polipeptídeo.

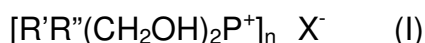
[0009] A presente invenção também diz respeito a uma composição aquosa estabilizada que compreende um composto contendo fósforo, mais particularmente um sal de fosfônio que contém arsênico, e uma quantidade estabilizadora de arsênico eficaz de um composto selecionado do grupo consistindo de amônia, sal de amônio, ácido alfa-

amino orgânico, peptídeo e polipeptídeo.

[0010] De acordo com outro aspecto, a presente invenção diz respeito a um método para tratar de um sistema de água para exterminar ou inibir o crescimento de microorganismos, compreendendo aplicar a ele ou formar in situ uma quantidade inibidora eficaz da composição aquosa estabilizada da presente invenção. O sistema de água pode ser, por exemplo, água produzida em um campo petrolífero, água de injeção, fluido de broquear ou água para teste hidrostático de oleodutos, um estoque fino de moinho de papel ou água represada, um processamento industrial ou água refrigerante, uma água geotérmica ou dessalinizada ou corrente de alimentação ou uma superfície que seja desinfetada.

[0011] De acordo com mais um aspecto, a presente invenção diz respeito a um método de tratar de um sistema aquoso que contenha, ou que esteja em contato, com uma incrustação de sulfeto de metal, método este que compreende adicionar ao referido sistema, separada ou conjuntamente, uma quantidade anti-incrustação eficaz de uma composição aquosa estabilizada da presente invenção, procedendo ao contato da referida incrustação com a referida composição aquosa, por esse meio dissolvendo pelo menos parte da referida incrustação na referida composição aquosa, e removendo a referida incrustação dissolvida do sistema.

[0012] Preferivelmente, o composto contendo fósforo é um composto de fosfônio que tenha arsênio como impureza, especialmente um sal de tetraquis(hidroxiorgano)fosfônio ou composto de fórmula (I):



em que:

n é a valência de X;

R' e R'', que podem ser os mesmos ou diferentes, são selecionados de um componente de alquila, hidroxialquila, alquenila ou arila e X é um ânion;

R' e R'' têm preferivelmente entre 1 e 20 átomos de carbono;

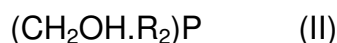
X é preferivelmente selecionado do grupo consistindo de cloreto, sulfato, fosfato, acetato, oxalato e brometo.

[0013] O mais preferível é que o composto de fosfônio seja sulfato de

tetraquis(hidroximetil)fosfônio aqui mencionado mais abaixo como THPS. Falando de uma forma geral, os sais de tetraquis(hidroximetil)-fosfônio são aqui mais abaixo mencionados como THP+.

[0014] Alternativamente, o composto de fosfônio pode ser, por exemplo, um cloreto de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, um brometo de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, um fosfato de tetraquis(hidroximetil)-fosfônio, um acetato de tetraquis(hidroximetil)fosfônio ou um oxalato de tetraquis(hidroximetil)fosfônio.

[0015] Alternativamente, o composto contendo fósforo pode ser uma fosfina substituída por alquila, por exemplo a tris(hidroximetil)fosfina conforme mostrado na Fórmula (II):



em que:

cada R, que podem ser os mesmos ou diferentes, é selecionado de um componente de alquila, hidroxialquila, alquenila ou arila preferivelmente tendo entre 1 e 20 átomos de carbono.

[0016] Tipicamente, o conteúdo de arsênico no composto que contém fósforo fica acima de 5 ppm, que pode levar a uma concentração em peso acima de 1 ppm, tipicamente acima de 5 ppm e, certamente, acima de 15 ppm de arsênico na composição aquosa do composto contendo fósforo, e pode alcançar 50 ppm e mesmo mais, conforme mencionado acima. Em média, a composição aquosa compreendendo um composto contendo fósforo tem uma concentração em peso de arsênico entre 1 e 100 ppm, mais particularmente entre 5 e 50 ppm, e mesmo mais.

[0017] Tipicamente, a concentração em peso do composto de fosfônio na composição aquosa a ser estabilizada situa-se entre 5 e 75, preferivelmente entre 15 e 70.

[0018] A quantidade eficaz estabilizadora do arsênico do composto selecionado do grupo consistindo em amônia, sal de amônio, aminoácido orgânico, peptídeo (compostos com a unidade -CO-NH-) e polipeptídeo, usualmente representa uma concentração entre 40 e 10.000 ppm, preferivelmente 75 e 5000 ppm, e o mais

preferível 100 a 1000 ppm do composto estabilizador do arsênico na referida composição aquosa.

[0019] É recomendado estabelecer o pH da composição aquosa a ser estabilizada em um valor abaixo de 7 e, preferivelmente, entre 6 e 3, com um ácido mineral diluído (por exemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico ou haleto de hidrogênio) ou um ácido orgânico (por exemplo, ácido fórmico ou ácido acético). Depois, o composto estabilizador do arsênico é adicionado à referida composição. Como sal de amônio, é recomendado usar cloreto ou brometo de amônio.

[0020] Como aminoácido orgânico, é recomendado usar alanina, beta-alanina, cistationina, cistina, histidina, glicina, leucina, isoleucina, histidina, lisina, metionina, prolina, sarcosina, serina, tironina, tirosina e valina.

[0021] Como peptídeo e polipeptídeo, é recomendado usar glutatona, aspartame e alitame.

[0022] A presente invenção também diz respeito a uma composição aquosa estabilizada pelo método da presente invenção, compreendendo um composto que contenha fósforo, mais particularmente um sal de fosfônio que contenha arsênico, e uma quantidade estabilizadora de arsênico eficaz de um composto selecionado do grupo consistindo de amônia, sal de amônio, aminoácido-alfa orgânico, peptídeo e polipeptídeo.

[0023] A composição aquosa estabilizada da presente invenção não apresenta qualquer precipitação de arsênico e é estável sob armazenagem por meses e, mesmo, por mais do que seis meses quando estabilizada com glicina em uma concentração de 1000 ppm, por exemplo.

[0024] As composições aquosas estabilizadas da presente invenção são úteis para tratar de sistemas aquosos aeróbicos ou anaeróbicos contaminados ou suscetíveis de serem contaminados por microorganismos. Por exemplo, elas são eficazes contra organismos problemáticos tais como as bactérias heterotróficas gerais. Nos sistemas de água de campos petrolíferos, nos sistemas de água de resfriamento, na água de processo industrial, nos sistemas de processamento de papel, água geotérmica, e sistemas de aquecimento central e condicionamento de

ar, para controlar algas nos sistemas de água industrial, lagos, correntes, canais e reservatórios, e para tratar de água de esfriamento em estações de força e para motores marinhos. As composições aquosas estabilizadas são particularmente úteis em exterminar bactérias redutoras de sulfato nos sistemas acima, e especialmente na água produzida em campos petrolíferos, na água de injeção, nos fluidos de perfuração ou na água de testes hidrostáticos. Elas são também úteis como preservativos nas formulações com base aquosa tais como betume e emulsões de alcatrão, colas de papel, adesivos, tintas, polpas celulósicas incluindo matéria prima fina de polpa e líquido de recirculação de lavagem a contra-corrente. As composições aquosas estabilizadas são úteis em desinfetantes que incluem pátios de fazenda, desinfetantes domésticos e cirúrgicos. Eles podem ser usados na fumigação de silos de cereais, colheitas e áreas de armazenagem das colheitas. As composições aquosas estabilizadas são úteis para proteger as plantas contra fungos, bactérias, vírus e outros patógenos microbianos das plantas, pela aplicação às plantas e/ou ao solo em que elas estejam crescendo ou venham a crescer, ou para uso em um estrume de sementes. As composições aquosas estabilizadas são fornecidas como concentrados em uma concentração em peso de cerca de 5 a 75 % e podem ser opcionalmente misturadas com outros aditivos funcionais tais como antiespumas, tensoativos e compostos co-biocidas, tais como aldeídos. As composições aquosas estabilizadas podem ser ou continuamente dosadas em um sistema de água ou dosadas em bateladas como necessário. Alternativamente, podem ser diluídas a uma concentração de 0,001 a 10 %, preferivelmente 0,01 a 0,1 % em peso, antes da aplicação.

[0025] De acordo com outro aspecto, a presente invenção diz respeito a um método de tratar um sistema aquoso contendo ou em contato com incrustação de sulfeto de metal, método este que compreende adicionar ao referido sistema, separada ou conjuntamente, uma quantidade anti-incrustação eficaz de uma composição aquosa estabilizada da presente invenção, colocando em contato referida incrustação com referida composição aquosa, por esse meio dissolvendo pelo menos parte da referida incrustação na referida composição aquosa, e removendo referida

incrustação dissolvida do sistema.

[0026] Nessa aplicação específica, a composição aquosa estabilizada do composto de fosfônio pode ser usada como um tratamento contínuo em um sistema de água ou dosado em bateladas, como necessário. Alternativamente, ela pode ser diluída a uma concentração de 0,001 a 10 %, preferivelmente 0,01 a 0,1 % em peso, antes da aplicação.

[0027] Os depósitos de sulfeto de ferro são uma fonte principal de perda econômica na indústria de petróleo. Estes depósitos principalmente são o resultado da reação entre o sulfeto de hidrogênio, frequentemente produzido como um subproduto metabólico, por bactérias redutoras do sulfato, e equipamento de campo petrolífero de metal ferroso e/ou compostos de ferro na formação. Eles obstruem o fluxo do petróleo através dos poços, nos estratos adjacentes e também nas tubulações e na usina de processamento e refinaria. As partículas de sulfeto de ferro também tendem a estabilizar as emulsões de óleo-água que com frequência se formam, especialmente durante a recuperação secundária do petróleo, e apresentam problemas principais aos produtores de petróleo.

[0028] Nessa aplicação específica, a composição aquosa estabilizada da presente invenção pode também incluir outros produtos de tratamento de água tais como tensoativos aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos e agentes umectantes. A formulação pode, adicionalmente, conter biocidas (por exemplo, formaldeído ou glutaraldeído), dispersantes, emulsificantes, antiespumas, solventes, inibidores de incrustações, inibidores de corrosão, inibidores de hidrato gasoso, inibidores de asfalteno, inibidores de naftenato, descontaminantes de oxigênio e/ou agentes de floculação.

[0029] As composições podem também compreender biopenetrantes não tensoativos, incluindo qualquer daqueles descritos na WO 99/33345.

[0030] A invenção é ainda ilustrada pelos seguintes exemplos.

[0031] EXEMPLOS 1 A 4 e exemplo comparativo 5:

[0032] Em todos os exemplos, a mesma composição aquosa de composto contendo fósforo, cujo composto de fosfônio é o sulfato de

tetraquis(hidroximetil)fosfônio (THPS), é substituído por diferentes compostos estabilizadores de arsênico.

[0033] Essa composição aquosa se acha em uma concentração de THPS de 50 % em peso e uma concentração de arsênico de 30 ppm em peso.

[0034] Quatro amostras (exemplos 1 a 4) são estabilizadas com compostos de estabilização em diferentes concentrações e a última é sob nenhuma hipótese estabilizada.

[0035] A eficácia dos compostos de estabilização do arsênico é determinada pela medição do tempo em que um precipitado de composto de arsênico possa ser observado.

[0036] Esse precipitado é avaliado por observações visuais com o tempo nas temperaturas ambientes (25 °C).

[0037] Sem tratamento a formulação de 50 % de THPS desenvolve um precipitado vermelho dentro de 5 dias.

[0038] Os resultados são resumidos na Tabela 1 abaixo:

[0039] TABELA 1

Exemplo	Composto de Estabilização do Arsênico	Concentração do Composto de Estabilização do Arsênico %	Eficácia
1	Glicina	0,1	> 6 meses
2	Glicina	0,02	Pelo menos 2 meses
3	Glutaciona	0,2	Pelo menos 5 meses
4	Cloreto de Amônio	0,1	Pelo menos 5 meses
5	Nenhum	0	Menos do que 5 dias

[0040] Sem tratamento, o Exemplo Comparativo 5 da formulação de 50 % de THPS desenvolve um precipitado vermelho dentro de 5 dias.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para prevenir ou minimizar a precipitação de impurezas em uma composição aquosa de composto contendo fósforo, caracterizado pelo fato de que:

- a impureza é arsênico ou composto à base de arsênico;
- o composto contendo fósforo é um composto de fosfônio ou uma fosfina substituída com alquila tendo arsênico como impureza; e

em que o processo compreende a etapa de adicionar à referida composição uma quantidade estabilizadora eficaz de arsênico de um composto selecionado do grupo consistindo em amônia, sal de amônio, aminoácido orgânico, peptídeo e polipeptídeo, a dita quantidade estabilizadora eficaz de arsênico sendo uma concentração entre 40 a 10.000 ppm na dita composição aquosa.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto contendo fósforo é um sal de tetraquis(hidroxiorgano)fosfônio ou composto de Fórmula (I)



em que:

n é a valência de X;

R' e R'', que podem ser os mesmos ou diferentes, são selecionados dentre uma porção alquila, hidroxialquila, alquenila ou arila e X é um ânion.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que, na fórmula (I), R' e R'' têm entre 1 e 20 átomos de carbono, e X é selecionado do grupo consistindo em cloreto, sulfato, fosfato, acetato, oxalato e brometo.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o composto de fosfônio é um sal de tetraquis(hidroximetil)fosfônio.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o composto de fosfônio é um cloreto de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, brometo de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, fosfato de

tetraquis(hidroximetil)fosfônio, acetato de tetraquis(hidroximetil)fosfônio, oxalato de tetraquis(hidroximetil)fosfônio ou sulfato de tetraquis(hidroximetil)fosfônio.

6. Processo de acordo com qualquer uma das 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o composto de fosfônio tem uma concentração em peso na composição aquosa a ser estabilizada entre 5 e 75 %.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a composição aquosa do composto contendo fósforo, apresenta uma concentração em peso de arsênico entre 1 e 100 ppm.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a concentração em peso do composto de fosfônio na composição aquosa a ser estabilizada situa-se entre 5 e 75%.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o composto estabilizador eficaz do arsênico é selecionado do grupo consistindo em amônia, sal de amônio, aminoácido orgânico, peptídeo e polipeptídeo, e está presente em uma concentração entre 75 e 5.000 ppm na dita composição aquosa.

10. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a etapa de estabelecer o pH da composição aquosa a ser estabilizada em um valor abaixo de 7 antes de se adicionar o composto estabilizador de arsênico à referida composição.

11. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o composto estabilizador de arsênico é cloreto de amônio, brometo de amônio, alanina, beta-alanina, Cistationina, Cistina, histidina, glicina, leucina, isoleucina, histidina, lisina, metionina, prolina, sarcosina, serina, tironina, tirosina, valina, glutatona, aspartame ou alitame.

12. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o composto de estabilização do arsênico é glicina.