

SUELI DE MOURA SILVA

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO
PERACÉTICO CONTAMINADAS COM MATERIAL ÓRGÂNICO**

SÃO CAETANO DO SUL

2010

SUELI DE MOURA SILVA

**ESTUDO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO
PERACÉTICO CONTAMINADAS COM MATERIAL ÓRGÂNICO**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário Instituto Mauá de Tecnologia para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Análise e Otimização de Processos Industriais

Orientador: Prof. Dr. Leo Kunigk

SÃO CAETANO DO SUL

2010

Silva, Sueli Moura

Estudo da cinética de decomposição de soluções de ácido peracético contaminados com material orgânico / Sueli de Moura Silva – São Caetano do Sul, SP: CEUN-EEM, 2010.

82 p.

Monografia (especialização) – Escola de Engenharia Mauá Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2010.

1. Cinética de decomposição do ácido peracético. Contaminação com matéria orgânica. pH. Temperatura. Instituto Mauá de Tecnologia . Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. II. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre perto, e me fortalecendo, para que eu pudesse enfrentar todos os obstáculos.

Aos meus amigos, que compreenderam as minhas ausências e o meu cansaço nos momentos de diversão.

A todos os Professores que passaram em minha vida. Em especial aos Professores da FASB.

Ao meu mais recente Professor, Leo Kunigk, pela sua simplicidade em me receber como aluna, sem qualquer julgamento, me dando assim, a oportunidade de adquirir mais conhecimento.

Em especial a minha Família. Aos meus irmãos, Roseli e Vladimir, por me entenderem nos dias mais difíceis. E aos meus pais, José e Catarina, que sempre me educaram e incentivaram, para que eu me tornasse uma pessoa feliz e realizada.

“O rio atinge seus objetivos porque aprendeu a lidar com os obstáculos”.

Lao-Tsè

RESUMO

Uma grande preocupação nas indústrias de alimentos diz respeito à higienização de seus equipamentos no sentido de evitar contaminações em seus produtos. A presença de microorganismos, compromete a qualidade do alimento, envolve altos custos à empresa e graves riscos à saúde pública. O uso de sanificantes pode reduzir microorganismos a níveis seguros de acordo com a legislação vigente. Porém, alguns fatores podem afetar a eficiência desses agentes sanificantes, como o valor do pH e a temperatura. O objetivo deste trabalho, foi estudar a cinética de decomposição do ácido peracético (PAA), um importante agente sanificante utilizado pela indústria de alimentos, quando suas soluções são contaminadas com matéria orgânica (leite, cerveja e suco de tomate) e assim determinar o momento mais adequado para o descarte dessas soluções, em função da concentração do princípio ativo, é fundamental, tendo em vista, que os sanificantes à base de PAA são produtos de custo elevado. Este trabalho, também determinou o tempo de meia vida dessas soluções de PAA tanto contaminadas com matéria orgânica como sem contaminação e a energia de ativação da reação de decomposição. A vantagem do sanificante PAA em relação à outros é o fato de que ele, ao se decompor, não produz substâncias tóxicas, e gera apenas ácido acético (AA), água (H_2O) e oxigênio (O_2).

Palavras-chave: sanificante; ácido peracético; cinética química

ABSTRACT

The major preoccupation in food industries is related to hygiene and cleanliness of their structure and manipulation, in order to avoid contamination in the products. The presence of microorganisms compromises the quality of the food and brings about a high cost to the company and a great hazard for public health. The use of sanitizers may decrease bacteria at secure levels, according to health standard. However, some factors may have an effect on the efficiency of those sanitizing agents like the pH and the temperature. In this work, the major challenge was to study the kinetics of decomposition Peracetic Acid (PAA), an important sanitizing agent used in food industries, when their products are contaminated with organic matter (milk, beer, and tomato juice) and then to determine the most adequate moment for the discard of those solutions, according to the concentration of the active ingredient, which is essential, due to the fact that the sanitizers based on PAA have a high cost. This work has also determined the half-life period of the PAA substances with or without contaminated organic matter and the energy provided from the activation of the decomposition response. The advantage of the PAA sanitizer, related to others, lies on the fact that it does not originate toxic substances during its decomposition, but it creates Acetic Acid (AA), water (H_2O) and Oxygen (O_2).

Key words: sanitizer; Peracetic Acid; Chemical kinetics

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – ESTRUTURA PROVÁVEL PARA O PAA.....	20
ESQUEMA 1 – DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO	21
FIGURA 2 – MECANISMO DA DECOMPOSIÇÃO POR HIDRÓLISE DO ÁCIDO PERACÉTICO EM CONDIÇÕESÁCIDAS.....	35
FIGURA 3 – DECOMPOSIÇÃO ESPONTÂNEA DE PAA.....	36
FIGURA 4 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L NAS QUATRO TEMPERATURAS ESTUDADAS, SEM A PRESENÇA DE CONTAMINATE ORGÂNICO	45
FIGURA 5 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25 % E 0,50 % DE CERVEJA E MANTIDAS A 20 ⁰ C.....	46
FIGURA 6 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25 % E 0,50 % DE CERVEJA E MANTIDAS A 30 ⁰ C.....	47
FIGURA 7 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25 % E 0,50 % DE CERVEJA E MANTIDAS A 35 ⁰ C.....	47
FIGURA 8 - INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25 % E 0,50 % DE CERVEJA E MANTIDAS A 40 ⁰ C.....	48
FIGURA 9 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25 % E 0,50 % DE CERVEJA E MANTIDAS A 20 ⁰ C.....	48
FIGURA 10 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE LEITE E MANTIDAS A 30 ⁰ C.....	49

FIGURA 11 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE LEITE E MANTIDAS A 35 ⁰ C.....	49
FIGURA 12 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE LEITE E MANTIDAS A 40 ⁰ C.....	50
FIGURA 13 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE SUCO DE TOMATE E MANTIDAS A 20 ⁰ C.....	50
FIGURA 14 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE SUCO DE TOMATE E MANTIDAS A 30 ⁰ C.....	51
FIGURA 15 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE SUCO DE TOMATE E MANTIDAS A 35 ⁰ C.....	51
FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE SUCO DE TOMATE E MANTIDAS A 40 ⁰ C.....	52
FIGURA 17 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM AS SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM CERVEJA NA CONCENTRAÇÃO DE 0,5%.....	59
FIGURA 18 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM AS SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM LEITE INTEGRAL NA CONCENTRAÇÃO DE 0,5%.....	59
FIGURA 19 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM AS SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM SUCO DE TOMATE NA CONCENTRAÇÃO DE 0,5%.....	60
FIGURA 20 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO SEM CONTAMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	63

FIGURA 21 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO SEM E COM CONTAMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	63
FIGURA 21 A– INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO SEM E COM CONTAMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, MAS SEM AS CONTAMINAÇÕES DE LEITE A 0,5 % E SUCO DE TOMATE A 0,5%.....	64
FIGURA 22 – REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARREHENIUS DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO SEM CONTAMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	66
FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARREHENIUS DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO CONTAMINADAS COM CERVEJA.....	66
FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARREHENIUS DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO CONTAMINADAS COM LEITE.....	67
FIGURA 25 – REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARREHENIUS DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO CONTAMINADAS COM SUCO DE TOMATE.....	67
FIGURA 26 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE $\ln[\text{PAA}]$ EXPERIMENTAL E O CALCULADO.....	71

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PAA.....	22
TABELA 2 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DO ÁCIDO PERACÉTICO	26
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO DA CERVEJA	29
TABELA 4 – CICLO BÁSICO DE SISTEMAS CIP	30
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO DO LEITE.....	31
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO DAS PROTEÍNAS DO LEITE.....	31
TABELA 7 – COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DA GORDURA DO LEITE	32
TABELA 8 – COMPOSIÇÃO DE VITAMINAS DO LEITE	32
TABELA 9 – COMPOSIÇÃO DOS FRUTOS MADUROS DE TOMATE (% NA MATÉRIA SECA).....	33
TABELA 10 – TEORES DE VITAMINAS NOS FRUTOS MADUROS DE TOMATE	34
TABELA 11 – COMPOSIÇÃO DO SUCO DE TOMATE – INFORMAÇÃO NUTRICIONAL).....	34
TABELA 12 – CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICA DE UM SUCO DE TOMATE.....	34
TABELA 13 – A INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO VALOR DO pH NAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DO PAA.....	36
TABELA 14 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO SEM CONTAMINAÇÃO	52
TABELA 15 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO CONTAMINADAS COM CERVEJA.....	53

TABELA 16 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO CONTAMINADAS COM LEITE	54
TABELA 17 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO CONTAMINADAS COM SUCO DE TOMATE.....	55
TABELA 18 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA REALIZAR A COMPARAÇÃO ENTRE A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PAA PRESENTE EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM LEITE OU COM CERVEJA.....	58
TABELA 19 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA REALIZAR A COMPARAÇÃO ENTRE A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PAA PRESENTE EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM CERVEJA OU COM SUCO DE TOMATE.....	58
TABELA 20 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA REALIZAR A COMPARAÇÃO ENTRE A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PAA PRESENTE EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM LEITE OU COM SUCO DE TOMATE.....	58
TABELA 21 – TEMPO DE MEIA VIDA PARA AS SOLUÇÕES DE ÁCIDO PERACÉTICO NAS DIFERENTES CONDIÇÕES ESTUDADAS	62
TABELA 22 – PARÂMETROS DA EQUAÇÃO (17) E ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO NAS DIFERENTES CONDIÇÕES ESTUDADAS.....	68
TABELA 23 – VALORES OBTIDOS DO PRODUTO ENTRE O FATOR DE FREQUÊNCIA E O FATOR DE BOLTZMANN PARA A TEMPERATURA DE 30 $^{\circ}\text{C}$	69
TABELA 24 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A RELAÇÃO ENTRE $\ln[\text{PAA}]$ EXPERIMENTAL E O CALCULADO.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Ácido acético

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CAS – *Chemical Abstracts Service*

CIP – *Clean in Place*

DTPA – Ácido dietilentriamino-pentacético

DTMPA – Ácido dietilentriamino-pentametileno fosfórico

Ea – Energia de ativação

EDTA – Ácido etileno-diaminotetracético

EPA – *Environmental Protection Agency*

EPI – Equipamento de proteção individual

EU – União Européia

HI – Infecção hospitalar

HP – Peróxido de hidrogênio

k – Constante de velocidade

MRSA – *Staphylococcus aureus* meticilina – resistente

MS – Ministério da Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

PAA – Ácido peracético

PE – Polietileno

pKa – Potencial de dissociação de um ácido

PP – Polipropileno

PVC – Policloreto de Vinila

PTFE – Politetrafluoretileno

R – Constante Geral dos Gases

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

RTECS – Registro de Efeitos Tóxicos de Substâncias Químicas

SBCTA – Sociedade Brasileira de Ciências e Tecnologia de Alimentos

T – Temperatura

USDA – *United States Department of Agriculture*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO	19
2.1 Objetivos Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 AÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO	23
3.2 MATÉRIA ORGÂNICA	28
3.2.1 Aspectos Gerais da Cerveja	27
3.2.2 Aspectos Gerais do Leite	30
3.2.3 Aspectos Gerais do Suco de Tomate	33
3.3 MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 MATERIAIS	38
4.1.1 Equipamentos	38
4.2 REAGENTES	38
4.2.1 Preparação da solução amostra sanificante (A)	38
4.2.2 Preparação da solução amostra sanificante contaminada com o material orgânico (B)	38
4.2.3 Preparação da solução amostra sanificante contaminada com o material orgânico (C)	39
4.2.4 Preparação da solução de amido	39
4.2.5 Preparação da solução permanganato de potássio ($KMnO_4$)	39
4.2.6 Preparação da solução de tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$)	40
4.3 METODOLOGIA	40
4.3.1 Titulometria	40
4.3.2 Permanganometria	41

4.3.3 Iodometria	41
4.4 PROCEDIMENTO	41
4.4.1 Medição do valor do pH	41
4.4.2 Titulação com permanganato de potássio padronizada	42
4.4.3 Titulação com tiosulfato de sódio padronizada	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6 CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS	74
ANEXOS	81

1 INTRODUÇÃO

As indústrias alimentícias têm grande preocupação para manter a qualidade de seu produto final, reduzir seus custos assim como, evitar problemas de saúde pública.

De acordo com a Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos (SBCTA, 2000), as principais fontes de contaminação por microrganismos nos alimentos são: a matéria-prima , o ser humano, a água , o ar ambiental, as pragas (insetos , roedores e pássaros) os equipamentos e as instalações.

Durante o processamento dos alimentos, a higienização das superfícies dos equipamentos utilizados requerem grandes cuidados, pois, a presença de microrganismos na superfície desses equipamentos, podem acarretar a formação biofilme microbiano¹ dificultando a ação de sanificantes, comprometendo a qualidade do alimento e promovendo graves riscos à saúde pública.

A higienização² na indústria de alimentos consiste em remover os resíduos visíveis e os não visíveis, tais como resíduos orgânicos (restos de alimentos, gorduras, proteínas e sais minerais), corpos estranhos, resíduos de produtos químicos e microrganismos sendo que, esses últimos exigem uma atenção especial.

A sanitização³ reduz a população de microrganismos e para isso são utilizados os sanificantes (Macedo et al, 2000).

Os sanificantes ou sanitizantes são agentes líquidos ou produtos que reduzem as bactérias à níveis seguros de acordo com a legislação em vigor. Eles podem ser classificados como físicos (calor e radiação ultravioleta) ou químicos (compostos clorados; iodóforos; composto quartenário de amônia; ácido peracético, peróxido de hidrogênio, ozônio, hipoclorito de sódio) (Wirtanen et, al 2001; Cardoso et, al 2003).

Alguns fatores podem afetar a eficiência dos agentes sanificantes, como concentração do princípio ativo, tempo de exposição, valor do pH do processo, temperatura, solubilidade, a presença de resíduos sobre as superfícies, a composição dos materiais dos quais é feito os equipamentos, e a quantidade de microrganismos (Wirtanen et, al 2001).

Segundo Schmidell (2007), a eficiência desses produtos na sanificação das superfícies de equipamentos, fez surgir no mercado, um grande número de formulações comerciais. Até o início dos anos 90, havia nos Estados Unidos, registrados na

¹ **biofilme:**“Colônias de organismos”, multicamadas de células bacterianas ou fungos em volta por um material extracelular amorfó, composto de exopolissacarídeos de origem bacteriana que tem função de unir firmemente as células à superfície

17

² **Higienização:** operação que se divide em duas etapas :limpeza e desinfecção.

³ **sanitização:** procedimento que elimina ou reduz os microorganismos patogênicos, até níveis suportáveis, sem

EPA (*Environmental protection Agency*), uma das agências americanas responsáveis pelo registro e legislação sobre o uso desses produtos, cerca de 14000 formulações comerciais com ação germicida.

As propriedades antimicrobianas do PAA, já são conhecidas desde 1902. Entretanto, apenas recentemente conseguiu-se produzi-lo em escala comercial (Block, 1991). É um composto químico oxidante, que tem ação rápida (Chapman, 2003).

Pelo seu alto poder oxidante, foi autorizado pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), como princípio ativo de vários sanificantes comerciais, utilizados em superfícies das instalações, utensílios e equipamentos (Resolução RDC nº 2 MS 08/01/2004).

Esta mesma resolução da ANVISA, também autorizou a utilização deste composto na lavagem de ovos, carcaças e ou partes de animais de açougue, peixes e crustáceos e hortifrutícolas devido ao seu elevado poder bactericida, fungicida, virucida e esporicida. E a resolução RDC Nº.14 (28/02/2007) determina o regulamento técnico para produtos saneantes com ação antimicrobiana.

Uma das grandes vantagens apresentadas pelos sanificantes à base de PAA em relação a outros sanificantes é o fato de que ele ao se decompor, não produz derivados tóxicos, gera apenas ácido acético, água e oxigênio (Lenahan, 1992).

Assim sendo, nem os alimentos que entram em contato com as superfícies sanificadas por ele, nem a eficiência do sistema de tratamento de efluentes, ficam prejudicadas com sua utilização. Por estas razões, os sanificantes a base de PAA vem adquirindo cada vez mais importância dentro das indústrias de alimentos (Fraser, 1986; Lenahan, 1992).

A escolha de um método analítico, que permita a determinação da concentração das substâncias envolvidas (reagentes e produtos), em um determinado instante de tempo, durante a ocorrência da reação, é o grande desafio para estudar a cinética de decomposição de qualquer composto. Assim, determinar quando será realizado o descarte dessas soluções, em função da concentração do princípio ativo, é fundamental , tendo em vista, que os sanificantes a base de PAA são produtos de custo elevado.

2 OBJETIVO GERAL

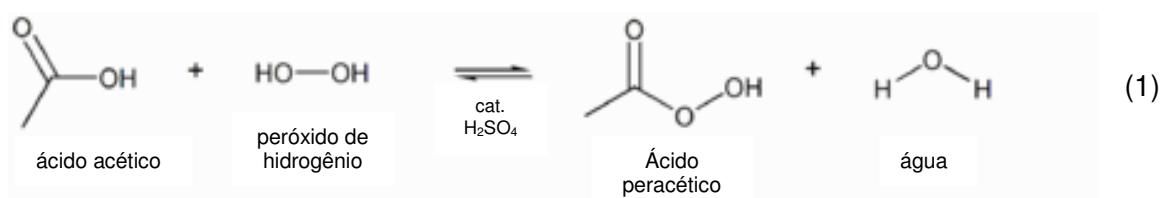
Estudo da cinética de decomposição do ácido peracético contaminado com matéria orgânica.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a interferência do material orgânico, com diferentes concentrações na decomposição do PAA.
- Avaliar a interferência do material orgânico, em diferentes temperaturas na decomposição do PAA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O PAA é produzido pela reação entre AA e HP na presença de um catalisador na maioria das vezes ácido sulfúrico (Swern, 1970 ; Block, 1991; Kitis, 2004). O AA é oxidado pelo HP, resultando como produtos o PAA e água (equação 1).



A fórmula estrutural provável do PAA pode ser observada na figura 1, onde há formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular, ocorrendo a redução de efeito indutivo do grupo acila sobre o próton, devido à introdução de um segundo átomo de oxigênio (Ando, W., Ed.; John Wiley & Sons, 1992).

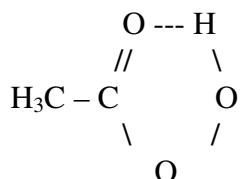


Figura 1 – Estrutura provável para o ácido peracético

A ligação de hidrogênio intramolecular, faz a diferença entre a fórmula estrutural do PAA e o AA. Essa diferença é verificada no valor do pK_a de cada substância; o valor do pK_a do PAA é 8,2, enquanto que o valor do pK_a do AA é 4,76 (Koubek, 1963).

A percentagem de conversão de AA e HP em PAA, depende da proporção molar relativa entre os reagentes e das suas concentrações (Geng, 1993; Wang, 1994). Segundo Amini (1995), uma conversão de 70% pode ser obtida usando-se 3,5 mol de AA, 1 mol de HP 50% e 0,03 mol de ácido sulfúrico concentrado. Para esta mesma proporção molar e utilizando reagentes com as mesmas concentrações, conversões de 73% também já foram observadas (Brasileiro et al, 1999).

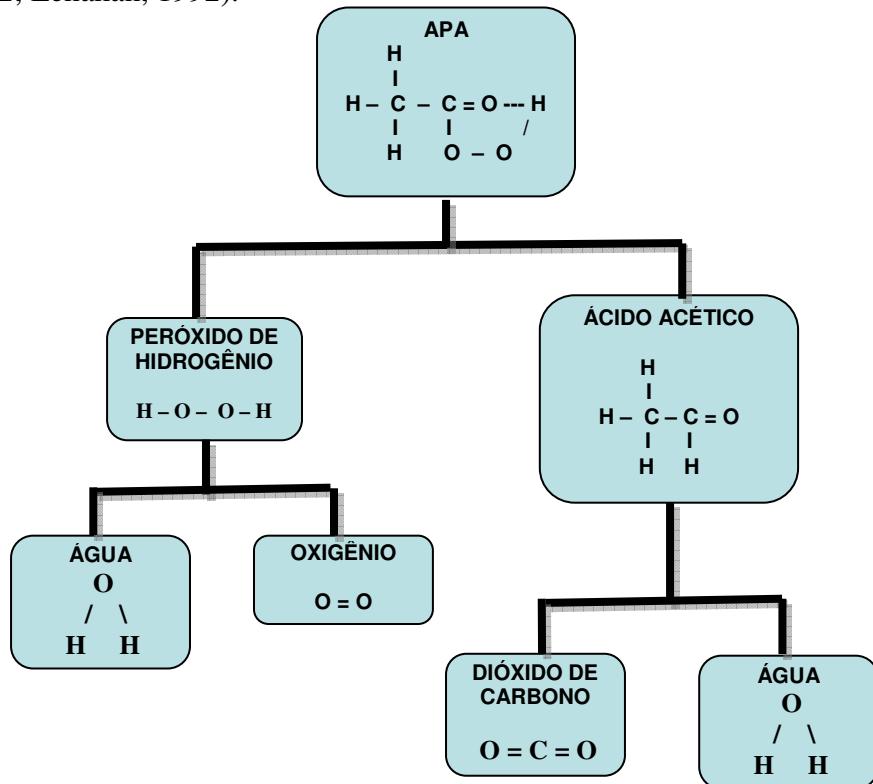
As soluções diluídas de PAA são consideradas instáveis; soluções a 40% sofrem perdas de 1 a 2% dos princípios ativos por mês; e soluções a 1% chegam a perder a metade

de sua ação) por hidrólise em seis dias (Block, 1991; Nascimento et al, 2003; Kunigk et al, 2001). A estabilidade do PAA poderá ser mantida a partir de alguns cuidados como o tipo de recipiente para o armazenamento, a escolha do local e a temperatura onde será mantido.

Estudos com alguns tipos de borrachas naturais e sintéticas (Dychdala, 1988), policloreto de vinila (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), polipropileno (PP), poliestireno (PE), politetrafluoretileno (PTFE), fibras ópticas e metais como alumínio e o aço inoxidável são resistentes ao PAA. Mas, aço simples, ferro galvanizado, cobre metálico e o bronze são provenientes a uma reação como corrosão (Fraser et al, 1984).

O PAA foi considerado como um agente microbiocida indicado para esterilização e desinfecção de alto nível, segundo a Proposta de Classificação dos Esterilizantes e Líquidos Químicos e Desinfetantes, publicada no Federal Register, pelo Food and Drug Administration (Fracaro et al, 2007).

O PAA é considerado atóxico, além de não possuir efeito residual, pois se decompõe em água, oxigênio e dióxido de carbono (esquema 1) (Gehr et al, 2002; Wagner et al, 2002; Lenahan, 1992).



Esquema 1- Decomposição do PAA

Portanto, seu descarte no meio ambiente não necessita de cuidados especiais, pois é

biodegradável. Porém, para o seu manuseio, é recomendável o uso de EPI (equipamento de proteção individual) e local ventilado (Borges, 2008).

O PAA também é conhecido como peroxiacético, peróxido de ácido acético ou acetilhidroperóxido. A tabela 1 representa as propriedades físico-químicas deste produto.

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PAA

Fórmula molecular	$C_2H_4O_3$
Fórmula plana	
Aparência	Líquido límpido incolor
Odor	Acético
pH (aparente)	1,0
pH 1%	3,0 a 4,0
Acidez (pka)	8,20
Densidade	1,07 a 1,13 g/mL
Viscosidade	3,280 cp
Solubilidade	Miscível em água em qualquer proporção
Ponto de fulgor	3,0 a 4,0
Ponto de fusão	0,1 °C; 273 K; 32 °C
Ponto de ebulição	105 °C; 378 K; 221 °C
Pressão de vapor	14,2 mmHg (21°C)
Número de RTECS ⁴	SD8750000
Número da CAS ⁵	79-21-0
Classificação da EU	Peróxido Orgânico, Corrosivo e Comburente Pode causar fogo em contato com materiais orgânicos, como madeira, algodão ou palha

FONTE: SOLVAY, 2007

As soluções de PAA acima de 15%, tendem a explodir, pois apresentam elevada instabilidade e reatividade (Block, 1991). Por isso, as industriais utilizam soluções de concentrações entre 10 e 15% (principalmente 12%), que são mais estáveis, quando comparada a outras concentrações maiores.

Segundo, Kitis (2004), durante a produção do PAA, dependendo do agente estabilizante utilizado, normalmente um sequestrante, a vida de prateleira das soluções concentradas e isentas de contaminação é de aproximadamente um ano após a sua fabricação.

⁴RTECS - Registo de Efeitos Tóxicos de Substâncias Químicas.

⁵CAS - É um número de registro único no banco de dados do Chemical Abstracts Service, uma divisão da Chemical American Society. O Chemical Abstracts Service atribui esses números a cada produto químico que é descrito na literatura.

O PAA possui largo espectro de atividade, mesmo na presença de matéria orgânica heterogênea e subprodutos tóxicos, e ou mutagênicos, requisitos estes para ser desinfetante de alto nível, e seu modo de uso é por submersão (Nascimento et al, 2003). Assim, ele elimina fungos (fungicida), vírus (virucida), bactérias (bactericida) na forma vegetativa e/ou esporulada (esporacida) (Borges, 2008).

É um dos sanificantes mais empregados nas indústrias alimentícias, pois, reduz a população de microrganismos em superfícies de equipamentos e instrumentos; apresenta potente atividade antimicrobiana mesmo a baixas temperaturas; não promove a formação de resíduos tóxicos; é pouco afetado pelo valor do pH; e o sanificante mais ativo contra os biofilmes (Rossoni et al, 2000; Souza et al, 2005).

Em 1985, nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental, cadastrava o PAA como antimicrobiano, para uso em superfícies, como: instalações agrícolas, alimentícias para uso de produtos lácteos, cervejarias, vinícolas, fábricas de bebidas e médicas.

Sua ação rápida, age diretamente na oxidação de matéria orgânica (Chapman, 2003). As ações incluem oxidação, hidrólise, desnaturação ou substituição (Grezzi, 1995). O oxigênio liberado reage com os sistemas enzimáticos dos microrganismos, inativando-os (Block, 1991). Esse mecanismo de ação, está relacionado com a desnaturação de proteínas (ruptura da permeabilidade da membrana celular, pela quebra das ligações dissulfeto e sulfidrilas) e enzimas (McDonnell et al, 1999).

Segundo Schmidell (2007), o mecanismo de ação de sanificantes de alto nível, como o PAA, no interior de uma célula viva, levando à morte do microrganismo, são o ataque :

- a) nas enzimas, responsáveis pelos processos metabólicos;
- b) na membrana citoplasmática, que mantém a integridade do conteúdo celular, controlando o transporte de substâncias entre a célula e seu meio externo, além de ser também o local de algumas reações enzimáticas;
- c) na parede celular, que proporciona rigidez e resistência mecânica aos microrganismos e participa de alguns processos fisiológicos.

Um dano também irreversível, seria a um gene, responsável pela codificação de alguma enzima essencial, também podendo levar à morte celular. Essa propriedade do PAA foi observada por Freer e colaboradores (1902), e novamente avaliadas por Hutchings e colaboradores (1949), provando que o PAA é o mais ativo de 23 germicidas contra esporos de *Bacillus thermoacidurans*.

É importante saber que os microrganismos têm diferentes suscetibilidades a desinfetantes. A ordem de resistência dos microrganismos aos métodos e soluções, segundo Block (1991); Russel, 1994, corresponde:

- Nível baixo: quaternário de amônio; hipoclorito 0,2% : Bactérias vegetativas (*Pseudomonas sp; Salmonella sp*) ; Vírus lipídicos ; HBV / HIV / Herpes Vírus).
- Nível intermediário: álcool; hipoclorito de sódio 1%; cloro: Mycobactéria (*Mycobactrium tuberculosis; Mycobacterias atípicas*); Vírus não lipídicos (*Poliovírus Rinovírus, Fungos , Cândida sp, Criptococcus sp*); Fungos (*Trichophyton spp ; Cryptococcus spp; Cândida spp*).
- Nível alto : aldeídos e ácido peracético: Prions (*Creutzfeld Jacob Disease*); Esporos Bacterianos (*Bacillus subtilis ; Clostridium difficile*).

A natureza do microrganismo é um dos principais parâmetros a avaliar antes da escolha do agente desinfetante. Muitas classes de microrganismos são resistentes, limitando o número de ativos disponíveis (Nesser, 2009).

Estudos feitos por Greenspan e colaboradores (1951), constataram que o PAA, atua como bactericida em concentrações da ordem de 0,001% ou seja, 10,0 mg/L, para ser fungicida, concentrações de 0,003% já são suficientes, e esporicida a concentração necessária é de 0,3%.

Novos estudos indicam que a inativação de microrganismos depende do tempo, da temperatura, de sua concentração e da quantidade de microrganismo. Por exemplo, microrganismos mais sensíveis, o PAA inativa em 5 minutos a uma concentração de 100 mg/L. A eliminação de esporos de 500 a 10000 mg/L ocorre em 15 segundos a 30 minutos (Norman, 1965) e realiza a sanificação de alto grau em apenas 10 minutos e não necessita de pré-enxágue dos mesmos para remoção de matéria orgânica (Borges, 2009).

Segundo Baldry (1983), seu prazo de validade é de até um ano a partir da data de fabricação; e após o preparo da solução para uso, com a adição do inibidor de corrosão, a validade é de até 30 dias. A temperatura influencia significativamente a efetividade da sua ação antimicrobiana. Em 1999, Figueiredo evidenciou que a eficácia do PAA é melhor demonstrada a 25°C, enquanto o aumento da temperatura para 45 °C provoca rápida decomposição do produto.

A solução de PAA (0,2%) quando misturada com 80 % (v/v) de álcool etílico, sua ação viruscida aumentada, e esta solução pode ser utilizada na assepsia das mãos dos

profissionais da área da saúde, pois produz baixa irritabilidade cutânea e não provoca alergia (Sauerbrei, 2000).

A solução de PAA comercializada possui concentração de 2 a 4% de AA e, de 6 a 20% de HP. A concentração, em massa, das soluções diluídas de PAA é de 300 a 700 mg/L, devendo ser utilizada a temperatura de 35°C e valores de pH entre 2 e 4 (Germano, 2001).

É utilizado também em aplicações industriais (alimentos, bebidas, processamento de carne, enlatados, laticínios, vinhos e cerveja, cosméticos, farmacêuticas, têxtil, polpa e de papel) ambientais e hospitalares (material médico-odontológico; máquina de hemodiálise endoscópios; material de terapia respiratória, instrumentos de diagnóstico e outros materiais submersíveis) (Kitis, 2004).

Na indústria farmacêutica, o PAA, é utilizado para a sanificação de sistemas de purificação de água. Outras substâncias como carvão, resina aniônica, não impedem a formação de biofilmes, e o PAA (0,3%) controla e inibe este tipo de contaminação.

Em 2006, o PAA, por atender aos requisitos de um desinfetante, de acordo com o Ministério da Saúde, por meio da Portaria nº 15 - MS de 1988, foi objeto de um estudo sobre a atividade de germicidas no processo de controle de infecção hospitalar (HI) sobre *Staphylococcus aureus* meticilina-resistente (MRSA). A HI é considerada como um problema de saúde pública, devido ao grande potencial de disseminação, alta morbidade e mortalidade que esta bactéria provoca (Fracaro et al, 2007).

O resultado deste estudo comprova a eficácia do PAA no uso da desinfecção de superfícies hospitalares, diminuindo a HI, bem como na segurança daqueles que manuseiam este produto (Svidzinski et al, 2007).

A indústria de papel estuda e aplica o PAA puro, desde o final da década de 40, como um agente deslignificante e agente de branqueamento de polpas celulósicas (Poljak, 1948; Bailey, 1966). Ao produzir a massa de papel, a indústria tem necessidade de reduzir o conteúdo de lignina⁶, pois a presença da mesma no papel, deixa-o amarelado, devido à degradação da lignina com o ar. A atuação do PAA, em meio ácido, reage com a lignina residual, por reações de substituição/ adição eletrofílica e reações nucleofílicas (Chang, 1995). O PAA oxida estruturas ricas em elétrons, como os anéis aromáticos da lignina, formando quinonas e intermediários hidroxilados (Johnson, 1980; Brasileiro, 1999; Elvidge, 1951).

Como a remoção da lignina depende de processos oxidativos, e estes processos

⁶**Lignina** : lignina ou lenhina é uma macromolécula tridimensional amorfa encontrada nas plantas terrestres, associada à celulose na parede celular cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais.)

devem atingir baixos índices de degradação da celulose (Bailey, 1992; Brasileiro et al, 1997), o PAA, atende esses objetivos neste tipo indústria.

Porém, as desvantagens deste sanificante, são: o aumento de conteúdo orgânico em afluentes, quando o mesmo é utilizado no tratamento de efluente; a capacidade de um recrescimento microbiano, por causa da presença de AA na sua formulação; e a baixa eficiência contra alguns vírus e parasitas, tais como *Giárdia lamblia* *Cryptosporidium parvum* (Kitis, 2004).

As vantagens e desvantagens dos sanificantes a base de PAA são apresentadas na tabela 2.

TABELA 2 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DO ÁCIDO PERACÉTICO

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Excelente ação sanitizante • Excelente atividade antimicrobiana e largo espectro de ação(células vegetativas, fungos, esporos e vírus). • Baixo efeito residual e toxicidade • Concentração facilmente determinada • Seguro para o uso em filtros de éster-celulose • Age em baixas temperaturas • Não corante • Não afetado pela dureza da água • Não corrosivo ao aço inox e alumínio, nas concentrações de uso recomendado. • Não espumante dentro das concentrações • Rápida decomposição após uso em ácido acético, oxigênio e água, dispensando um enxágüe final. • Baixa concentração de uso e praticamente inodoro na forma diluída 	<ul style="list-style-type: none"> • Irritantes à pele • Vapores são irritantes • Baixa estabilidade à estocagem • Requer cuidado no manuseio • O composto concentrado tem odor pungente de vinagre, além de ser incompatível com ácidos e álcalis concentrados, borrachas naturais e sintéticas. • Incompatíveis com ferro, cobre e bronze. • Para o manuseio com o ácido necessita de roupas protetoras, luvas de PVC, máscaras providas de filtro contra gases tóxicos e proteção ocular, pois ele é irritante. para a pele e mucosas

FONTE: Germano, 2001; Figueiredo, 1999

A ação germicida de sanificantes utilizados nas indústrias, principalmente alimentícias, depende de diversos fatores, tais como: concentração, tempo de exposição,

temperatura, valor do pH, solubilidade, e quantidade e espécies de microrganismos a serem destruídos. Além disso, deve-se considerar aqueles que melhor se adaptam à superfície e/ou ambiente a ser sanificado.

Atualmente o PAA pode ser aplicado durante a purificação da água como um agente de desinfecção. E também em torres de resfriamento de desinfecção da água, evitando a formação de biofilme .

Segundo Gasi (1995), foi confirmada a eficiência do PAA na desinfecção de esgoto sanitários. O PAA pode remover 96 a 99% de coliformes fecais dependendo do tempo de contato. E foi possível comprovar a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio, pois foi verificado o aumento da concentração de oxigênio dissolvido na câmara de tratamento dos efluentes de lodos ativados.

Observa-se portanto, que o PAA pode ser utilizado em uma ampla gama de processos industriais indo do tratamento de água potável passando pela sanificação de superfícies das indústrias de alimentos e farmacêuticas, branqueando celulose para a produção de papel e chegando ao tratamento de efluentes industriais. Em todas essas aplicações suas soluções podem ser contaminadas com matéria orgânica e, portanto é importante avaliar a presença destes compostos no processo de decomposição do PAA. Na seqüência serão apresentados e discutidos os tipos e a composição de matéria orgânica utilizada neste trabalho.

3.2 MATÉRIA ORGÂNICA

Matéria orgânica é qualquer substância que contenha em sua composição moléculas contendo carbono , hidrogênio e outros elementos químicos como oxigênio, enxofre, nitrogênio, fósforo . Neste trabalho, os materiais orgânicos utilizados são: leite, cerveja e suco de tomate.

Os alimentos que foram utilizados como matéria orgânica possuem em sua composição substâncias que isoladas e até acrescidos de sujidades, facilitam o crescimento de microrganismo, podendo dificultar o processo de sanitização, pois são facilmente oxidáveis.

Devido a diversidade de cada indústria de alimentos, há um cuidado especial na escolha do sanificante e da tecnologia utilizada. Por isso, faz-se necessário conhecer as

características físico-químicas e a composição de cada matéria orgânica escolhida para este estudo, como será descrito a seguir.

3.2.1 Aspectos gerais da cerveja

A cerveja é um líquido alcoólico que é resultado da fermentação de cereais imersos em água.

Os principais ingredientes da cerveja são : malte: rico em amido e enzimas; água, para o fabrico de mosto; lúpulo, ao qual se devem o aroma e o amargor tradicionais, mas também é um conservante natural; levedura, que é um fungo unicelular, do gênero *Saccharomyces*, agente responsável pela fermentação (transformando o mosto em álcool e gás carbônico).

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO DA CERVEJA

1 garrafa ou 356 g		
Produtos / Nutrientes	Água Energia Energia Proteína Lipídeo, gordura Carboidrato (por diferença) Fibras Álcool Cinzas	326,588 g 145,960 Kcal 612,320 KJ 1,068 g 0,000 g 13,172 g 0,712 g 12,816 g 0,356 g
Minerais	Cálcio (Ca) Ferro (Fe) Magnésio (Mg) Fósforo (P) Potássio (K) Sódio (Na) Zinco (Zn) Cobre (Cu) Manganês (Mn) Selênio (Se)	17,800 mg 0,107 mg 21,360 mg 42,720 mg 89,000 mg 17,800 mg 0,071 mg 0,032 mg 0,043 mg 4,272 mcg
Vitaminas	Vitamina C (total ácido ascórbico) Tiamina (B1) Riboflavin (B2) Niacina Ácido pantotênico Vitamina B6 Folate Vitamina B12 Vitamina A (IU) Vitamina A (RE) Vitamina E Lipídeos	0,000 mg 0,021 mg 0,093 mg 1,613 mg 0,206 mg 0,178 mg 21,360 mcg 0,071 mcg 0,000 IU 0,000 mcg RE 0,000 mg ATE 0,000 -
Aminoácidos	Tryptophan Threonine Isoleucine Leucine Lysine Methionine Cystine Phenylalanine Tyrosine Valine Arginine Histidine Alanine Ácido aspártico Ácido glutâmico Glycine Proline Serine	0,011 g 0,018 g 0,018 g 0,021 g 0,025 g 0,004 g 0,011 g 0,021 g 0,053 g 0,032 g 0,032 g 0,018 g 0,039 g 0,043 g 0,110 g 0,032 g 0,107 g 0,018 g

FONTE: USDA- Database for Standard Reference, 2001

O processo de higienização nas indústrias de cerveja depende de alguns fatores como: agente de limpeza, ação mecânica, temperatura e tempo; visando a melhoria na produção da indústria, minimização de custos (água, energia, produtos químicos), eficiência na limpeza, minimização da emissão de efluentes, redução do tempo gasto na higienização.

As indústrias de cervejas, em geral, utilizam o processo de higienização denominado *Clean in Place* ou simplesmente CIP onde a limpeza e a sanificação são realizadas sem a necessidade de desmontar os equipamentos. Dessa forma soluções mais concentradas de produtos químicos podem ser utilizadas, pois os funcionários não entrarão em contato com elas. Assim sendo soluções de PAA podem ser utilizadas em concentrações da ordem de 500 mg/L. As etapas que compõe esse processo de higienização encontram -se relacionadas na Tabela 4.

TABELA 4 – CICLO BÁSICO DE SISTEMAS CIP

Etapa	Concentração (% p/v)	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
Enxágue	-	5 - 10	Ambiente - 50
Alcalina	3 – 6	20 - 40	Ambiente - 80
Enxágue	-	5 – 10	Ambiente - 50
Ácido	1 – 4	20 – 40	Ambiente - 50
Enxágue	-	5 – 10	Ambiente - 50
Desinfecção	0,2 – 0,3	20 – 40	Ambiente
Enxágue	-	5 – 10	Ambiente

FONTE: Reinold, 2008

3.2.2 Aspecto Gerais do Leite

O leite é uma mistura heterogênea, composta pela parte úmida (água) e parte sólida (extrato seco total ⁷ e o extrato seco desengordurado⁸). Esta composição depende de alguns fatores como : raça do animal, características individuais, período de cio, período de lactação, alimentação, saúde, idade, clima, estação do ano, espaço entre as ordenhas.

A Tabela 5 apresenta as características físico-químicas do leite bovino e as Tabelas 6, 7 e 8 apresentam a composição das proteínas, das gorduras e de vitaminas do leite.

⁷ Extrato seco total - É representado pela gordura, açúcar, proteínas e sais minerais. Quanto maior esse componente no leite, maior será o rendimento dos produtos.

⁸ Extrato seco desengordurado - Compreende todos os componentes, menos a gordura (leite desnatado).

TABELA 5 – COMPOSIÇÃO DO LEITE

Aspecto	líquido, homogêneo (bem misturado), limpo (não contém substâncias estranhas). Geralmente forma uma camada de gordura na superfície quando deixado em repouso.
Cor	branca, meio amarelada.
Odor	suave, levemente ácido, e lembra mais ou menos o animal que o produziu.
Sabor	levemente adocicado e agradável
Densidade	1,023 – 1,040 g /cm ³
pH	6,6 – 6,8
Água	87,25 %
Proteínas	3,50 %
Gordura	3,80 %
Lactose	4,80 %
Extrato seco	12,75
Sais minerais	0,65 %
Viscosidade	1,404 centipoise (Pereira, et al. 2001)
Ponto crioscópico	- 0,531 ⁰ C ou -0,55 ⁰ H (graus Hortvet) ⁹

FONTE: Embrapa, 2009

TABELA 6 – COMPOSIÇÃO DAS PROTEÍNAS DO LEITE

Tipo de proteína	Composição em relação à proteína total (%)
Proteínas do soro	19
α – caseína	45
β – caseína	24
κ – caseína	12

FONTE: Homan e Wattiax, 1996

⁹ graus Hortvet: ${}^0\text{C} = 0,96418 \, {}^0\text{H} + 0,000085$; ${}^0\text{H} = 1,03711 \, {}^0\text{C} - 0,000085$.

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DA GORDURA DO LEITE

Ácido graxo	% em relação à gordura total
Butírico (C ₄)	2,8
Capróico (C ₆)	2,3
Caprílico(C ₈)	1,1
Caprício (C ₁₀)	3,0
Láurico(C ₁₂)	2,0
Mirístico (C ₁₄)	8,9
Palmítico (C ₁₆)	24
Palmitoléico (C _{16:1})	1,8
Esteárico (C ₁₈)	13,2
Oléico (18:1)	29,6
Linoléico (C _{18:2})	2,1

FONTE: Campbell e Marshall, 1975

TABELA 8 – COMPOSIÇÃO DE VITAMINAS DO LEITE

Vitamina	Concentração mg/L
Vitamina A	0,5
Vitamina D	0,0004
Vitamina E	0,98
Tiamina (B1)	0,44
Riboflavina (B2)	1,75
Niacina	0,94
Piridoxina (B6)	0,64
Ácido Pantotênico	3,46
Biotina	0,031
Ácido fólico	0,05
Cobalamina (B12)	0,0043
Ácido ascórbico	21
Colina	121

FONTE: Larson, 1985

O leite é um alimento completo, contribui para o crescimento, formação dos ossos, músculos e dentes fortes; regula o sistema nervoso; aumenta a resistência às doenças infecciosas; desperta o apetite; facilita a digestão; sendo também energético. Porém, pela suas características e composição, tabelas 5, 6, 7 e 8 , propicia o desenvolvimento de microorganismos como: bactérias psicrófilas (0,0 a 15,0 °C), bactérias mesófilas (20,0 a 40,0 °C), bactérias termófilas (44,0 a 55,0 °C) (Otávio, 2007) . Assim, são necessários certos cuidados durante o processamento do leite nas indústrias alimentícias sendo que estes devem iniciar com um bom processo de higienização que compreendem as seguintes etapas:

- pré-limpeza :enxágue com água limpa (temperatura ambiente);
- limpeza : detergente cáustico (80 a 100 °C / 1,0 a 3,0 %);
- enxágue: com água limpa (temperatura ambiente);
- sanitização: PAA (45 °C / 0,15 a 0,30 %);
- enxágue: com água limpa (temperatura ambiente).

3.2.3 Aspectos Gerais do Suco de tomate

As técnicas de transformação do fruto no processo de industrialização, são na realidade bastante simples. Como o tomate é uma fruto que tem um período de vida curto após a sua colheita, é necessário que utilize-o, o mais rápido possível transformando-o em produtos tais como: Extratos, Sucos, Purê, Molhos, etc.

O fruto do tomateiro possui em sua composição de 93 a 95% de água. Nos 5 a 7% restantes, encontram-se compostos inorgânicos, ácidos orgânicos, açúcares, sólidos insolúveis em álcool e outros compostos (tabelas 9, 10, 11 e 12).

TABELA 9 – COMPOSIÇÃO DOS FRUTOS MADUROS DE TOMATE

	% na matéria seca
Açúcares (sólidos solúveis)	Glucose 22
	frutose 25
	sucrose 1
Sólidos insolúveis em álcool	proteínas 8
	Substâncias pécticas 7
	hemicelulose 4
	Celulose 6
Ácidos orgânicos	Ácido cítrico 9
	Ácido málico 4
Minerais	K, Ca, Mg e P 8
Outros	Lipídios 2
	Aminoácidos dicarboxílicos 2
	Pigmentos 0,4
	Ácido ascórbico 0,5
	Voláteis 0,1
	Outros aminoácidos, vitaminas e polifenóis 1,0

FONTE : Davies & Hobson,1981

TABELA 10 – TEORES DE VITAMINAS NOS FRUTOS MADUROS DE TOMATE

Vitamina A (β- caroteno)	900 – 1271 i.u.*
Vitamina B ₁ (tiamina)	50 – 60 m g
Vitamina B ₂ (riboflavina)	20 – 50 m g
Vitamina B ₃ (ácido pantotênico)	50 – 750 m g
Vitamina do complexo B ₆	80 – 110 m g
Ácido nicotínico (niacina)	500 – 700 m g
Ácido fólico	6,4 – 20 m g
Biotina	1,2 – 4,0 m g
Vitamina C	15000 – 23000 m g
Vitamina E (α-tocoferol)	40 – 1200 m g

* 1 i.u. (unidade internacional) = 0,6 µ g de β – caroteno

(valores médios por 100 g de fruto fresco).

FONTE: Davies & Hobson ,1981

TABELA 11 – COMPOSIÇÃO DO SUCO DE TOMATE – INFORMAÇÃO NUTRICIONAL

Quantidade por porção	%VD*	
Valor calórico	30	1
	kcal	
Carboidratos	6g	2
Proteínas	2g	3
Gorduras totais	0g	0
Gorduras saturadas	0g	0
Gorduras trans	0g	**
Fibras alimentar	0,8g	3
Sódio	590g	24
Vitamina C	22g	49

Ingredientes: Suco de tomate integral e sal. (Porção de 200ml)

(*) Valores Diários de Referência com base em uma dieta de 2.000 calorias.

(**) Valor Não Estabelecido.

FONTE: Produtos Alimentícios Superbom , 2008

TABELA 12 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA DE UM SUCO DE TOMATE

Resíduo Ótico	4,5 a 5,0° Brix ¹⁰
pH	3,7 a 4,0
Acidez (% ácido cítrico)	0,35 a 0,49%

FONTE: Davies & Hobson, 1981

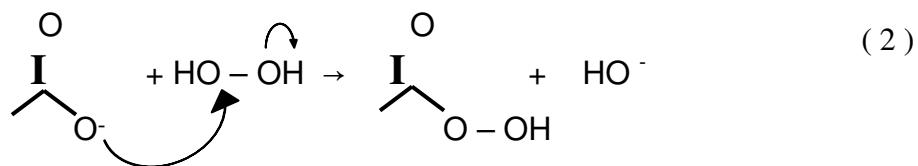
¹⁰ **Grau brix** : unidade utilizada para expressar a quantidade de sólidos solúveis totais presentes no suco da polpa do fruto

3.3 MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO

Conhecer o mecanismo da cinética de decomposição do PAA é fundamental para a comercialização e a correta utilização do produto.

Como já descrito, os produtos de decomposição de PAA são AA, HP, oxigênio, e água (Gehr et al, 2002; Wagner et al, 2002).

O primeiro estudo da cinética de decomposição do PAA foi realizado por Koubek et al (1963) no qual explicava a formação do PAA a partir de HP com o próton do AA (equação 2), cujo pK_a 8,2 a 25°C;



A cinética da decomposição da hidrólise do PAA obtendo como produtos, o AA e o HP. Entre os valores de pH 8,2 a 9,0, o principal mecanismo de decomposição é a hidrólise do PAA (Zhang et al, 1998) como ilustram as equações apresentadas na figura 2.

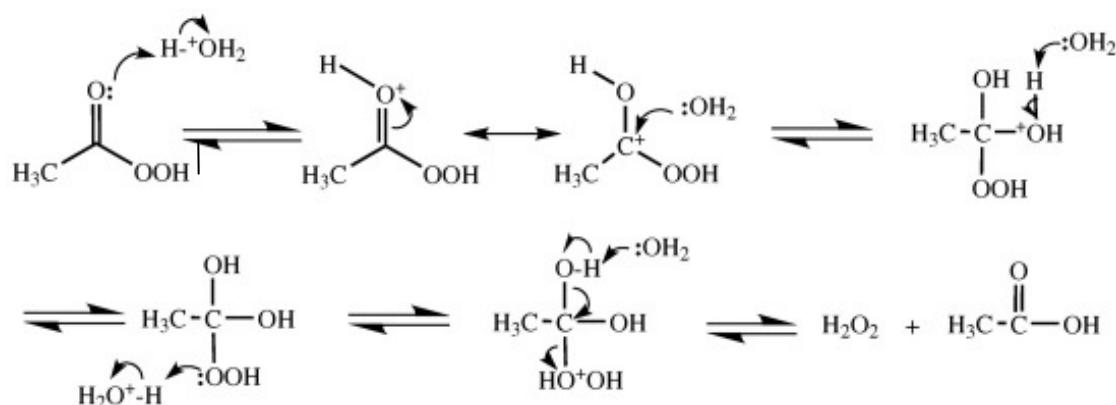
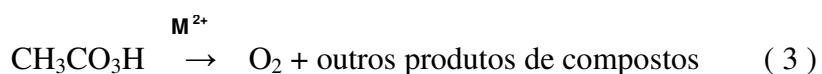


Figura 2 – Mecanismo da decomposição por hidrólise do PAA em condições ácidas (Zhao et al, 2007).

Decomposição do PAA utilizando metais de transição como catalisador da reação. Os metais utilizados : cobalto (Co^{2+}), manganês (Mn^{2+}), ferro (Fe^{2+}) e cobre (Cu^{2+}). A eficiência desta reação depende do tipo de metal e do uso de um agente quelante ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA) .

Em 1964, Koubek confirma em seus estudos a eficiência desta reação com valor de pH mais alto (pH = 10,0), e com o uso de agentes quelantes, como o ácido dietilentriamino pentacético (DTPA) e ácido dietilentriamino pentametileno fosfórico (DTMPA).

Continuando seus estudos, Gehr et al, 2002, observou a decomposição do PAA, na presença desses metais de transição. Esta última apresentada na equação 3.



Decomposição espontânea do PAA que envolve a formação de oxigênio, de acordo com o mecanismo proposto por Koubek e colaboradores (1963), mostrado na figura 3.

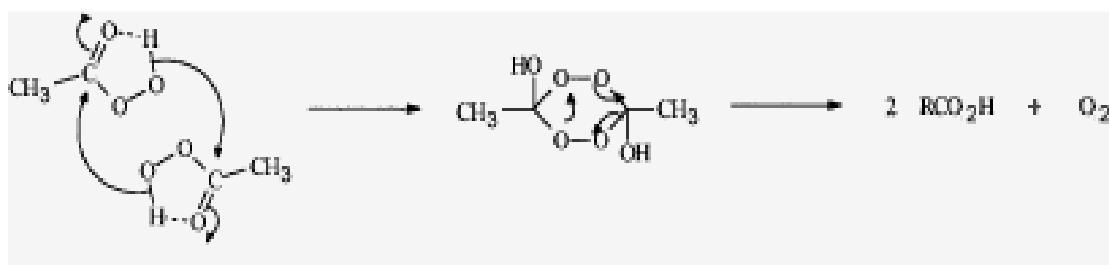


Figura 3 – Decomposição espontânea de PAA

E em 1997, Yuan e seus colaboradores, com o objetivo de investigar a estabilidade do PAA no processo de branqueamento da polpa de celulose, descobriram que a decomposição espontânea do PAA, e a sua hidrólise, são influenciadas pelo valor do pH. (Tabela 13)

TABELA 13 – A INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO pH NAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DO PAA

Tipo de reação	pH	Produto obtido
*Decomposição espontânea	5,5 – 8,2	Ácido acético e oxigênio
**Hidrólise	5,5 – 8,2	Ácido acético e peróxido de hidrogênio
**Decomposição espontânea e Hidrólise	8,2 – 9,0	Ácido acético, oxigênio e peróxido de hidrogênio

FONTE: *Swern, 1970; Yuan, 1997 ; **Zhang et al, 1998

Zhang e colaboradores (1998), verificaram que entre os valores de pH 8,2 a 9, além da decomposição espontânea ocorre também a hidrólise, com igual valor de pKa de 8,2.

Em temperaturas mais altas, acima de 50,0 °C, é maior a decomposição de HP, e a hidrólise do PAA, contribuindo ainda mais para aumentar a concentração de HP na solução (Yuan et al, 1997).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Equipamentos

- balança analítica (Shimadzu – modelo AY220)
- banho termostático (20,0 , 30,0 , 35,0 e 40,0 °C);
- pHmetro (Micronal – modelo B474)

4.2 REAGENTES

- sanificante (Comercial da ECOLAB, a base de ácido peracético contendo 5% de PAA e 10% de HP de Tsunami)
- água destilada
- solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1M
- solução de permanganato ($KMnO_4$) 0,01 M – fatorada
- solução de tiossulfato de sódio ($(Na_2S_2O_3)$ 0,001M – fatorada
- cristais de iodeto de potássio (KI) – VETEC – 99%
- solução de amido 1%

4.2.1 Preparação da solução amostra sanificante (A)

Na preparação da solução sanificante PAA, foram transferidos volumes suficientes do sanificante comercial para balões volumétricos de capacidade de 1000 mL para garantir uma concentração de aproximadamente 300 mg/L.

Agitou-se esta solução e completou-se o volume do balão com água destilada.

4.2.2 Preparação da solução amostra sanificante contaminada com o material orgânico (B)

Concentração de 0,5%: foram pesados 5 g da matéria orgânica, que foi transferida para o balão de 1000 mL que continha a solução de PAA (A).

4.2.3 Preparação da solução amostra sanificante contaminada com o material orgânico (C)

Concentração de 0,25% foram pesados 2,5 g da matéria orgânica, que foi transferida para o balão de 1000 mL que continha a solução de PAA (A).

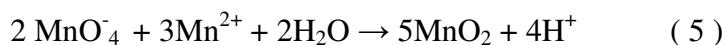
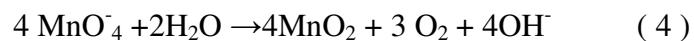
Cada solução descrita acima, foi transferida em quatro erlenmeyer de 250 mL, identificados, e colocadas em banhos termostáticos com temperaturas de 20,0 , 30,0 , 35,0 e 40,0 °C.

4.2.4 Preparação da solução de amido.

Pesou-se 1g de amido solúvel e foi dissolvido em 10 ml de água destilada. A pasta formada foi transferida para 90 mL de água quente e fervida durante um minuto. Guardou-se esta solução em local refrigerado.

4.2.5 Preparação da solução permanganato de potássio (KMnO₄)

Pesou-se 1,60 a 1,75 g de permanganato de potássio (KMnO₄) e transferiu-se para um copo bêquer de 1500 ml. Adicionou-se 1000 ml de água destilada, o copo bêquer foi coberto com um vidro de relógio e levado ao aquecimento (80,0 °C) por 15 minutos. Como o KMnO₄ é um oxidante forte, quando dissolvido na água, onde há substâncias redutoras, que reagiu com o KMnO₄, reduzindo à MnO₂ (sólido) (equação 4). Esta reação se procedeu muito rápida também devido ao pH neutro da água. A presença do MnO₂ catalisa a auto-decomposição da solução de KMnO₄ (equação 5) , pois ele é instável na presença de íons manganês (II). Podemos observar nas equações descritas a seguir.



Em seguida, resfriou-se até a temperatura ambiente e filtrou-se esta solução, com o auxílio de cadrinho filtrante sinterizado, em um frasco de vidro escuro e mantido armazenado em local escuro para evitar a decomposição desta solução pela ação da luz (Baccan, 2001).

4.2.6 Preparação da solução de tiosulfato de sódio

Pesou-se 0,25 a 0,26 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que foi dissolvido em água, previamente fervida para eliminar o CO_2 dissolvido, que poderia decompor lentamente o tiosulfato em enxofre (equação 6).



Para prevenir também a decomposição do tiosulfato por bactérias, como por exemplo *Thiobacillus thioparus*, acrescentou-se 0,1 g de Na_2CO_3 anidro para estabilizar o valor do pH, pois a atividade bacteriana é menor em pH entre 9 e 10.

Armazenou-se a solução, recém-preparada, em frasco escuro (âmbar), pois, esta reação é catalisada pela ação da luz, liberando enxofre coloidal e conferindo uma turbidez na solução que, consequentemente, acarretaria uma diminuição da molaridade da solução.

4.3 METODOLOGIA

Este estudo foi realizado no Laboratório da Pós-Graduação da Engenharia de Alimentos no Instituto Mauá de Tecnologia em São Caetano do Sul .

A solução sanitizante utilizada, foi fornecida pela ECOLAB QUÍMICA LTDA, cuja composição é de 5% de PAA e 10% de HP .

A concentração de PAA foi determinada utilizando-se a metodologia proposta pelo fabricante do sanitizante que consiste de uma permanganometria seguida por uma iodometria. A primeira tem por objetivo eliminar o HP da solução e a segunda determinar a concentração do PAA (Greenspan, 1951; Kunigk ,2001) podendo ser interpretadas da seguinte maneira:

4.3.1 Titulometria

Por ser reações rápidas, e apresentar equações químicas bem definidas e no ponto de equivalência, permitir a adição em excesso de reagentes sem que os mesmos interfiram nos resultados. (Baccan, 2001)

Os processos titulométricos utilizados foram:

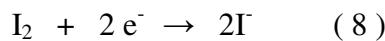
4.3.2 Permanganometria

Processo titulométrico onde envolve reação de óxido-redução em meio ácido onde íons de MnO_4^- são reduzidos a Mn^{2+} .



4.3.3 Iodometria

Processo titulométrico onde envolve reação de oxidação do excesso de íons iodeto (I^-) produzindo iodo (I_2) o qual é titulado por uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).



4.4 PROCEDIMENTO

As análises descritas a seguir, foram realizadas a cada 24 horas e monitoradas durante 100 horas.

4.4.1 Medição do valor do pH

Sabemos que a eficiência de um sanificante depende do conhecimento da estabilidade do mesmo, do tipo de superfície que entrará em contato com o sanificante e do microrganismo que se procura destruir mas também depende do valor do pH.

Em condições erradas, o sanificante não cumpre o seu papel, segundo Oliveira (2009), "pH" é um termo que expressa à intensidade da condição ácida ou básica de um determinado meio.

Nosso estudo foi utilizado um equipamento, o qual possui um eletrodo, que converte o valor da tensão usando um medidor de pH acoplado a um elétrodo de pH. O medidor de valor de pH é um milivoltímetro com uma escala que converte o valor de tensão do elétrodo de pH em unidades de pH. Este tipo de elétrodo é chamado "íon seletivo"

O valor do pH é um fator importante a ser considerado nos processos de limpeza tanto por questões econômicas e ambientais como por questões de saúde.

Foram retiradas alíquotas, aproximadamente 50 mL, de cada matéria orgânica (leite, cerveja, suco) utilizada e de cada solução amostra preparada, e realizou-se a medição do valor do pH, em temperatura ambiente, utilizando o pHmetro (Micronal – modelo B474), calibrado com solução tampão 4,0.

Repetiu-se este procedimento para cada solução amostra, de cada banho.

4.4.2 Titulação com permanganato de potássio padronizada

Pesou-se 25 g da solução amostra (A, B ou C), em um erlenmeyer de 250 mL, e transferiu-se 25 mL de uma solução 0,1 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) gelada, por volta de 0°C. O meio ácido, permite a ocorrência das reações na iodometria, e permite a estabilidade do PAA, evitando sua decomposição em HP e AA. A baixa temperatura tem por finalidade evitar a decomposição espontânea do PAA (figura 3) e evitar a hidrólise do PAA em HP (figura 2).

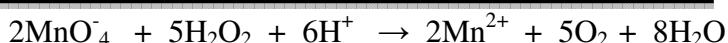
Com o auxílio de uma bureta, adicionou-se uma quantidade da uma solução 0,01 M de permanganato de potássio ($KMnO_4$) padronizado, até que a coloração rósea clara persistente fosse alcançada. O permanganato de potássio reagiu com matérias redutoras existentes na solução aquosa ácida.

Agitou-se esta solução até que a mesma se tornou incolor. Continuou-se a adição da solução de permanganato de potássio até que, novamente, a coloração rósea clara apareceu e ficou persistente. Anotou-se o volume consumido de permanganato de potássio pois, o volume gasto nessa titulação, foi utilizado para calcular a concentração de HP presente na mistura da solução do PAA.

Esta análise foi realizada rapidamente, evitando a decomposição do PAA e podendo assim, mascarar os resultados obtidos.

Na metodologia utilizada, foi determinado primeiramente a quantidade de peróxido de hidrogênio existente na solução de PAA.

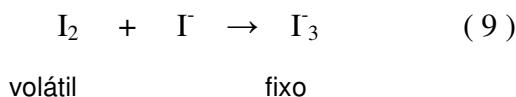
As reações químicas que representaram essa titulação são:



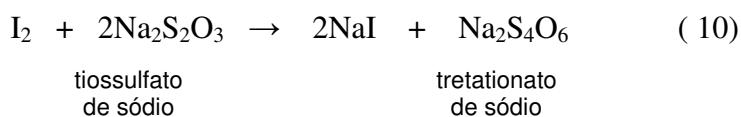
4.4.3 Titulação com tiosulfato de sódio padronizada

Terminada a titulação com o permanganato de potássio, adicionou-se 3,0 g de cristais de iodeto de potássio (KI), e com o auxílio da bureta, transferiu-se a solução de tiosulfato de sódio padronizada, até que fosse observado uma coloração amarelo-palha. Neste momento, transferiu-se, 2,0 mL de uma solução aquosa de amido solúvel. Continuou a titulação, até que fosse observado a coloração azul intensa, sem traços violeta. A coloração azul é proveniente da formação de um complexo $(C_{24}H_{40}O_{20}I)_2 \cdot KI$, que é conhecido como azul de Mylus. Continuou-se a titulação até a mudança da cor azul para incolor.

Foi utilizado excesso de KI, para evitar a perda de iodo, na reação, durante o processo de titulação. Foi garantido a liberação do iodo (I_2) titulável e volátil, e a formação do triiodeto fixo (I_3^-), reação 9 .



Assim, o tiosulfato de sódio reagiu com o iodo do equilíbrio, deslocou o mesmo para a esquerda (equação 10), eliminando todo iodo e garantindo a formação do complexo azul de Mylus $(C_{24}H_{40}O_{20}I)_2 \cdot KI$.



As equações químicas que representaram as reações durante a titulação da amostra são:



A solução de amido foi utilizada como indicador. Esta solução foi adicionada quando houve pouca presença de iodo na solução que era titulada (cor amarela- palha), antes do ponto final da reação. Do contrário, o amido formaria com o iodo, um complexo

insolúvel em água, e seria observada uma coloração verde, pois a adsorção do iodo pelo amido é intensa, consumindo mais tiossulfato de sódio, dificultando a reação do iodo adsorvido pelo amido com o tiossulfato. E se continuar a titulação com o tiossulfato, observaríamos a mudança de coloração para o azul, em seguida para o violeta e finalmente ao incolor, podendo mascarar o ponto de equivalência, que seria ultrapassado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo, o modelo matemático que melhor se ajustou aos valores experimentais do processo de decomposição do PAA em solução aquosa ácida e sem contaminação de matéria orgânica foi uma equação de primeira ordem do tipo:

$$\ln [\text{PAA}] = \ln [\text{PAA}_0] - k \cdot t \quad (11)$$

onde :

$[\text{PAA}]$ representa a concentração de PAA em um instante qualquer do processo de estocagem; $[\text{PAA}]_0$ é a concentração de PAA no instante inicial do processo de estocagem e estas são avaliadas em mg/L; k é a constante de velocidade ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); e t representa o tempo de estocagem das soluções de PAA (h).

A figura 4 ilustra a cinética de decomposição do PAA sem contaminação de matéria orgânica nas quatro temperaturas estudadas. Portanto, a cinética de decomposição obtida está de acordo com os resultados apresentados por Kunigk et al (2001), Zhao et al (2007) e Zhao et al (2008) sendo que estes últimos afirmam que o PAA em solução aquosa ácida se decompõe por hidrólise em temperaturas inferiores a 50,0 °C, e este processo podem ser representados por uma reação de primeira ordem em relação à concentração de PAA, de água e de íons H^+ .

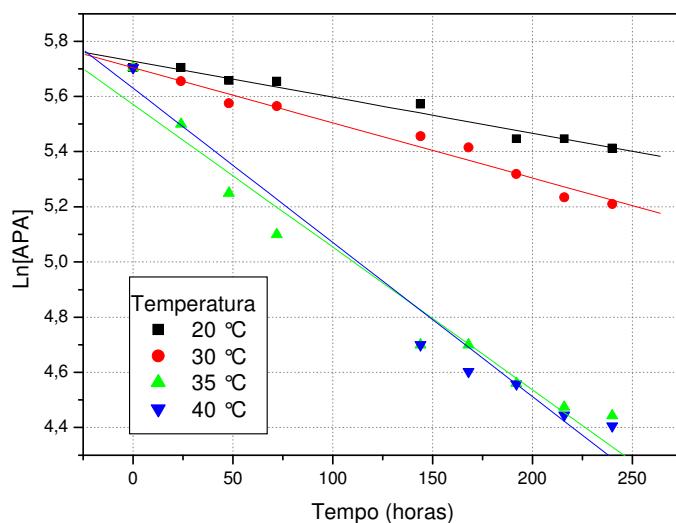


FIGURA 4 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L NAS QUATRO TEMPERATURAS ESTUDADAS, SEM A PRESENÇA DE CONTAMINANTE ORGÂNICO.

As figuras 5 a 16 ilustram a variação da concentração de PAA com contaminação de matéria orgânica, a saber, cerveja, leite e suco de tomate, nas concentrações de 0,25% e 0,50%. Verificou-se que a cinética de decomposição do PAA, independentemente do contaminante, pode ser expressa por reações químicas de segunda ordem para todas das temperaturas estudadas (20, 30, 35 e 40°C) e, portanto, a equação matemática que será utilizada para reapresentá-la será:

$$\frac{1}{[PAA]} = \frac{1}{[PAA]_o} + k \cdot t \quad (12)$$

onde k é medida em $(L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$

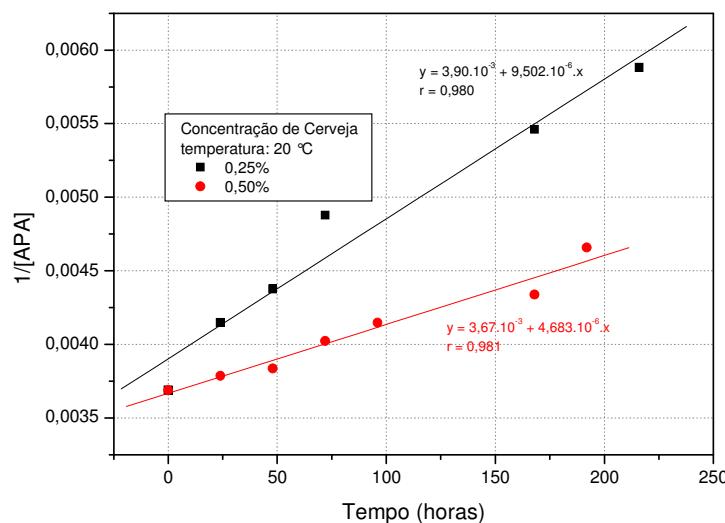


FIGURA 5 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE CERVEJA E MANTIDAS A 20,0 °C .

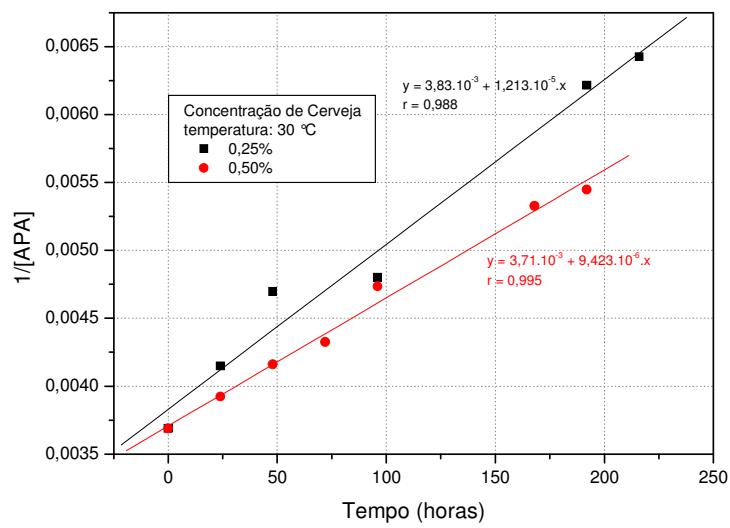


FIGURA 6 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE CERVEJA E MANTIDAS A 30,0 °C .

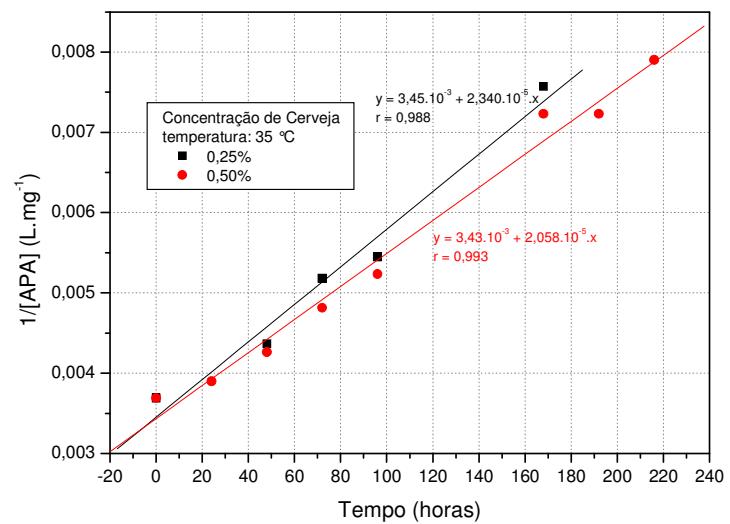


FIGURA 7 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE CERVEJA E MANTIDAS A 35,0 °C .

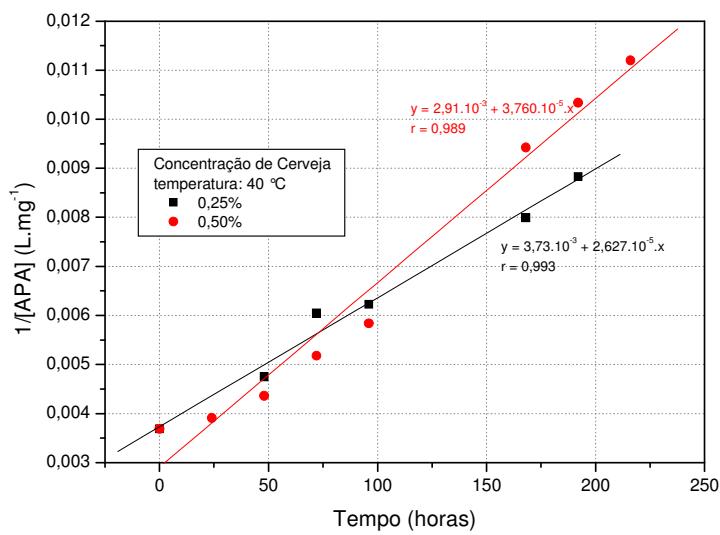


FIGURA 8 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE CERVEJA E MANTIDAS A 40,0 °C .

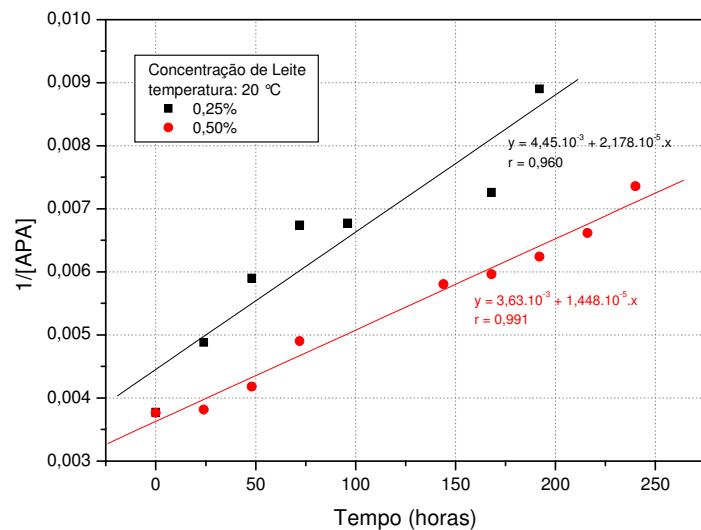


FIGURA 9 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE LEITE E MANTIDAS A 20,0 °C .

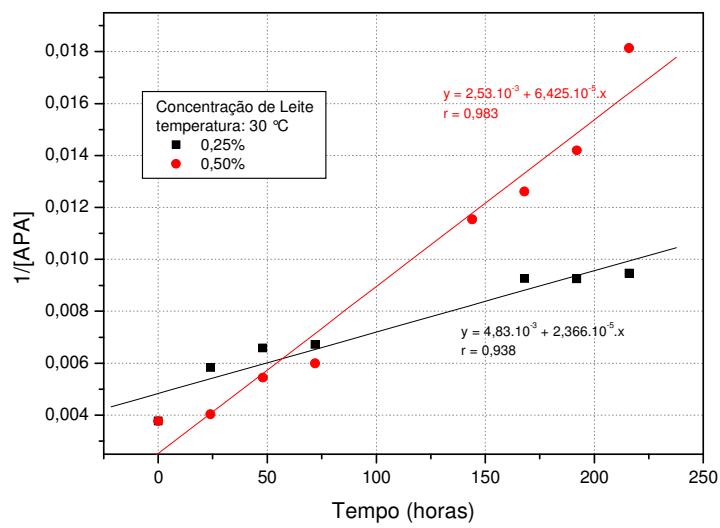


FIGURA 10 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE LEITE E MANTIDAS A 30,0 °C .

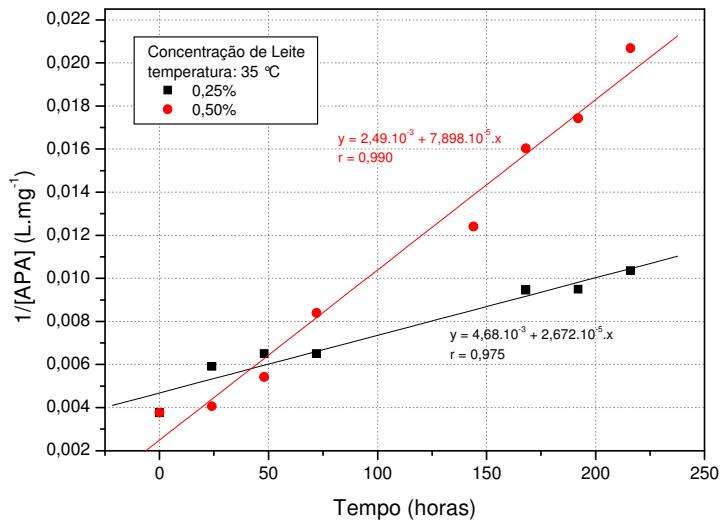


FIGURA 11 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE LEITE E MANTIDAS A 35,0 °C .

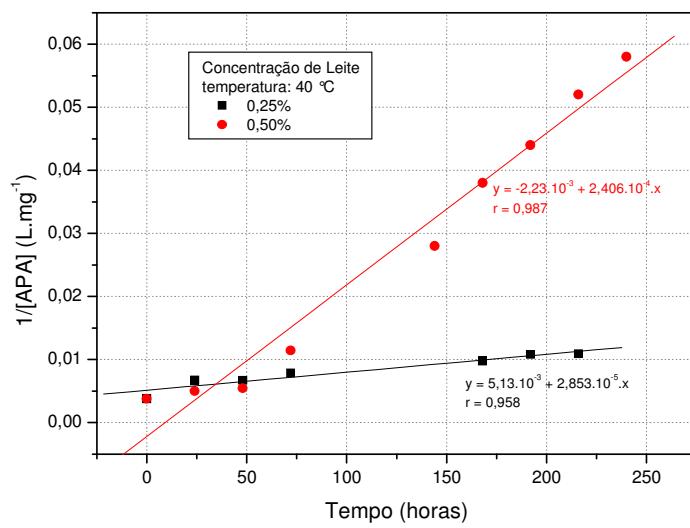


FIGURA 12 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE LEITE E MANTIDAS A 40,0 °C.

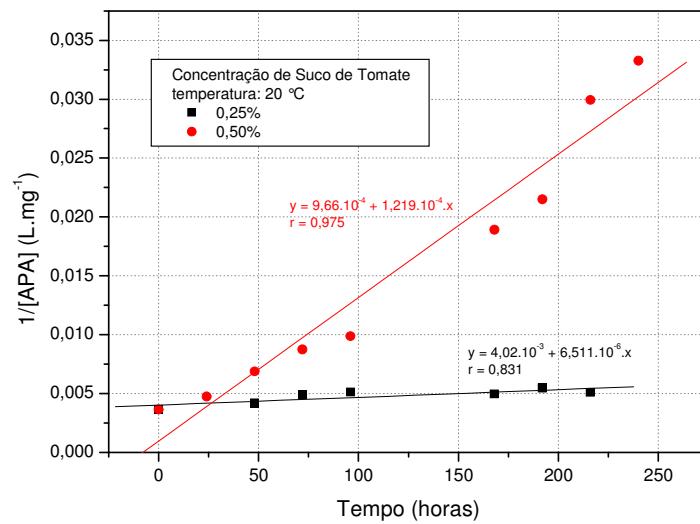


FIGURA 13 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE SUCO DE TOMATE E MANTIDAS A 20,0 °C.

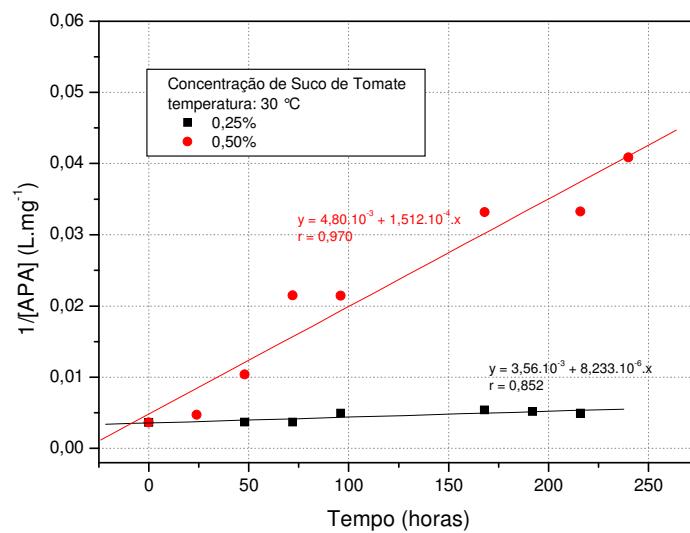


FIGURA 14 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE SUCO DE TOMATE E MANTIDAS A 30,0 °C.

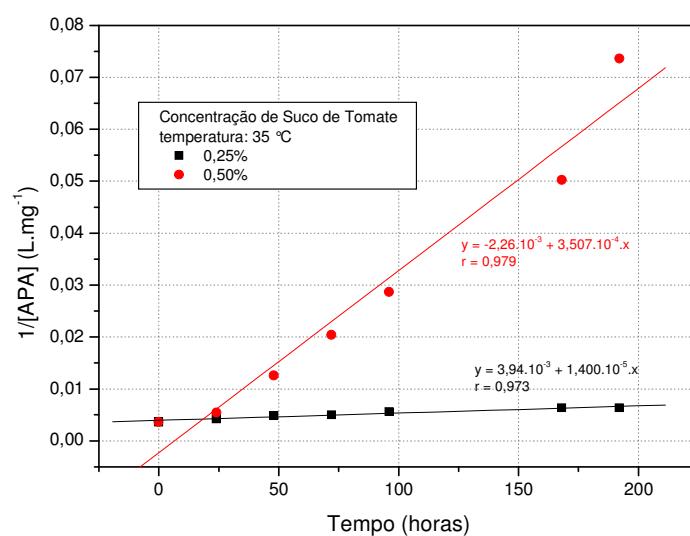


FIGURA 15 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE SUCO DE TOMATE E MANTIDAS A 35,0 °C.

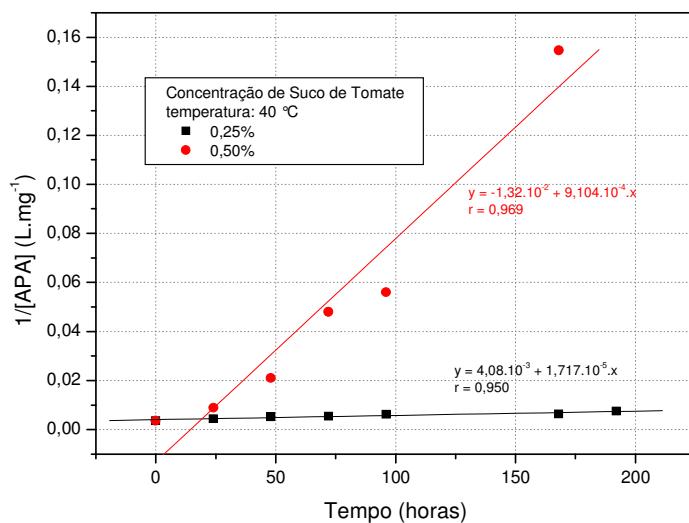


FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM DE SOLUÇÕES DE PAA A 300 mg/L CONTAMINADAS COM 0,25% E 0,50% DE SUCO DE TOMATE E MANTIDAS A 40,0 °C.

As tabelas 14 a 17 apresentam as equações que representam a concentração de PAA em função do tempo de estocagem em todas das condições analisadas. A partir dos coeficientes lineares representados nas tabelas 15 a 17 verifica-se que o inverso de seus valores podem ser considerados como sendo a concentração inicial de PAA, pois o valor médio destes é igual a $281,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ no caso da contaminação com cerveja, $305,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ no caso da contaminação com leite e $246,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ no caso da contaminação com suco de tomate.

TABELA 14 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PAA SEM CONTAMINAÇÃO.

Condição	Temperatura	Coeficiente linear [PAA] ₀	Coeficiente angular k	Coeficiente correlação	Número da equação
Sem contaminação	20	5,727	$1,24 \cdot 10^{-3}$	0,989	1
	30	5,699	$2,08 \cdot 10^{-3}$	0,996	2
com matéria orgânica	35	5,571	$5,17 \cdot 10^{-3}$	0,981	3
	40	5,630	$5,59 \cdot 10^{-3}$	0,982	4

Com o objetivo de se verificar se a concentração de cerveja influenciava a cinética de decomposição do PAA, realizou-se uma análise de variância $p = 0,05$ para uma mesma temperatura (Tabela 18) . Constatou-se que apenas a $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a concentração de cerveja afeta a decomposição do PAA, pois nas temperaturas de $30,0$, $35,0$ e $40,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ os coeficientes angulares não podem ser considerados como sendo diferentes entre si para as duas concentrações de cervejas utilizadas para contaminar as soluções de PAA. Assim sendo, a partir de $30,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cinética de decomposição do PAA não é afetada pela variação da concentração de cerveja presente nas soluções de PAA, ou seja, existindo 0,25 ou 0,50% de cerveja não existe diferença nos valores das constantes de velocidade. Portanto, neste caso a influência da temperatura na decomposição do PAA é menor que a concentração de matéria orgânica presente na solução.

TABELA 15 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PAA CONTAMINADAS COM CERVEJA.

Contaminação	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Coeficiente linear $\frac{1}{[PAA]_o}$	Coeficiente angular K	Coeficiente correlação	Número da equação
Cerveja:					
0,25%	20	$3,90 \cdot 10^{-3}$	$9,502 \cdot 10^{-6}$	0,980	5
	30	$3,83 \cdot 10^{-3}$	$1,214 \cdot 10^{-5}$	0,988	6
	35	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$2,340 \cdot 10^{-5}$	0,988	7
	40	$3,73 \cdot 10^{-3}$	$2,627 \cdot 10^{-5}$	0,993	8
0,50%	20	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$4,683 \cdot 10^{-6}$	0,981	9
	30	$3,71 \cdot 10^{-3}$	$9,423 \cdot 10^{-6}$	0,995	10
	35	$3,43 \cdot 10^{-3}$	$2,058 \cdot 10^{-5}$	0,993	11
	40	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$3,760 \cdot 10^{-5}$	0,989	12

O PAA reage com diversos tipos de matéria orgânica , íons metálicos e substâncias oxidantes, como já descrito anteriormente, são conhecidos por acelerar a decomposição do PAA em soluções aquosas, levando à formação de monóxido e dióxido de carbono, oxigênio, ácido acético e etanol. Por sua vez, Francis et al (1994) , Yuan and Heininen (1997), afirmam que o aumento da força iônica da solução pode influenciar a velocidade de decomposição do PAA. Como alguns desses compostos orgânicos e metálicos podem estar presentes nas matérias orgânicas utilizadas para contaminar as soluções de PAA

deste trabalho, não se pode deixar de admitir que além da hidrólise, o PAA esteja reagindo com outros compostos promovendo a sua decomposição. Assim sendo, as constantes de velocidade desse trabalho, quando suas soluções estão contaminadas com matéria orgânica, não representam apenas o processo de decomposição do PAA por um processo de hidrólise como também as constantes de velocidade das reações paralelas que promovem a redução da sua concentração.

TABELA 16 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PAA CONTAMINADAS COM LEITE.

Contaminação	Temperatura (°C)	Coeficiente linear $\frac{1}{[PAA]_0}$	Coeficiente angular k	Coeficiente correlação	Número da equação
Leite:					
0,25%	20	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$2,180 \cdot 10^{-5}$	0,938	13
	30	$4,83 \cdot 10^{-3}$	$2,365 \cdot 10^{-5}$	0,960	14
	35	$4,68 \cdot 10^{-3}$	$2,672 \cdot 10^{-5}$	0,975	15
	40	$5,13 \cdot 10^{-3}$	$2,853 \cdot 10^{-5}$	0,958	16
0,50%	20	$3,63 \cdot 10^{-3}$	$1,448 \cdot 10^{-5}$	0,991	17
	30	$2,09 \cdot 10^{-3}$	$7,110 \cdot 10^{-5}$	0,983	18
	35	$2,49 \cdot 10^{-3}$	$7,898 \cdot 10^{-5}$	0,990	19
	40	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$2,406 \cdot 10^{-4}$	0,987	20

No caso da contaminação com leite não se pode afirmar que a cinética de decomposição do PAA não seja afetada tanto pela temperatura como pela concentração de leite, pois os coeficientes angulares não podem ser considerados como sendo iguais entre si quando são comparados aos pares em uma mesma temperatura ou aos pares em uma mesma concentração. Assim sendo, tanto a temperatura como a concentração de matéria orgânica afetam a cinética de decomposição do PAA quando soluções deste encontram-se contaminadas com leite.

TABELA 17 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PAA

CONTAMINADAS COM SUCO DE TOMATE.

Contaminação	Temperatura	Coeficiente linear $\frac{1}{[PAA]_0}$	Coeficiente angular k	Coeficiente correlação	Número da equação
Suco de tomate:					
0,25%	20	$4,02 \cdot 10^{-3}$	$6,511 \cdot 10^{-6}$	0,831	21
	30	$3,56 \cdot 10^{-3}$	$8,233 \cdot 10^{-6}$	0,852	22
	35	$3,94 \cdot 10^{-3}$	$1,400 \cdot 10^{-5}$	0,973	23
	40	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$1,717 \cdot 10^{-5}$	0,950	24
0,50%	20	$9,66 \cdot 10^{-4}$	$1,219 \cdot 10^{-4}$	0,975	25
	30	$4,80 \cdot 10^{-3}$	$1,512 \cdot 10^{-4}$	0,970	26
	35	$-2,26 \cdot 10^{-3}$	$3,507 \cdot 10^{-4}$	0,979	27
	40	$-1,32 \cdot 10^{-2}$	$9,104 \cdot 10^{-4}$	0,969	28

No caso da contaminação com suco de tomate também não se pode afirmar que a cinética de decomposição do PAA não seja afetada tanto pela temperatura como pela concentração de suco de tomate, pois os coeficientes angulares não podem ser considerados como sendo iguais entre si quando são comparados aos pares em uma mesma temperatura ou aos pares para uma mesma concentração. Assim sendo, tanto a temperatura como a concentração de matéria orgânica afetam a cinética de decomposição do PAA quando soluções deste encontram-se contaminadas com suco de tomate.

Com o objetivo de verificar se existe diferença entre as cinéticas de decomposição com e sem contaminação de matéria orgânica, realizou-se análises de variância, $p = 0,05$, para comparar as regressões lineares em uma mesma temperatura (Tabela 19). Constatou-se que a cinética de decomposição do PAA em soluções com matéria orgânica, independentemente do tipo, era diferente da cinética de decomposição do ácido peracético presente em soluções sem a presença de matéria orgânica para uma mesma temperatura de estocagem. Reforçando ainda mais o fato dos mecanismos de decomposição serem diferentes entre si ou seja sem a presença de matéria orgânica o processo de decomposição ocorre por hidrólise e apresenta a uma reação química de primeira ordem e o mecanismo de decomposição do PAA na presença de matéria orgânica obedece a uma reação química de segunda ordem.

Analizando os valores das constantes de velocidades apresentadas na tabela 14, ou seja, na ausência de matéria orgânica, verifica-se que dobrando-se o valor da temperatura de estocagem ocorre uma alteração de 4,5 vezes daquela variável pois vai de $1,24 \cdot 10^{-3}$ a $5,59 \cdot 10^{-3}$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ quando a temperatura passa de 20,0 para 40,0 °C, respectivamente.

Como na presença de matéria orgânica as cinéticas são representadas por uma ordem de reação diferente do que aquela observada na ausência de matéria orgânica, optou-se por não realizar uma comparação direta entre as constantes de velocidade nestas duas condições distintas.

Assim comparou-se as constantes de velocidade primeiramente para um mesmo tipo de contaminação em função da concentração de matéria orgânica presente e posteriormente entre os tipos de matéria orgânica para um mesmo valor de concentração de contaminante. No caso da contaminação com cerveja a 0,25%, observa-se que dobrando-se o valor da temperatura tem-se uma variação no valor da constante de velocidade igual a 2,16 vezes mas tendo-se uma concentração de 0,50% de cerveja essa mesma variação de temperatura provoca uma variação de 8,03 vezes no valor da constante de velocidade. Portanto, nesse caso dobrando-se a concentração de matéria orgânica quadruplica-se a influência da temperatura sobre as constantes de velocidade.

No caso da contaminação com leite a influência da temperatura na constante de velocidade é de 1,21 vezes quando a concentração de leite nas soluções de PAA é igual a 0,25% mas de 16,62 vezes quando a concentração de leite passa a ser igual a 0,50%. Portanto dobrando-se a concentração do contaminante, a influência da temperatura sobre as constantes de velocidade é de 13,7 vezes.

Contaminando-se as soluções de PAA com suco de tomate observou-se que dobrando-se a temperatura, ou seja indo de 20,0 para 40,0 °C, tem-se a variação de 2,64 vezes sobre os valores das constantes de velocidade quando a concentração dessa matéria orgânica era de 0,25% e de 7,47 vezes quando a concentração era igual a 0,50% de suco de tomate. Portanto dobrando-se a concentração do contaminante, a influência da temperatura sobre as constantes de velocidade é de 2,8 vezes.

Conclui-se, portanto que as maiores variações sobre as constantes de velocidades eram observadas para as soluções de PAA que tinham uma concentração de 0,5% de matéria orgânica independentemente do seu tipo e que a variação na concentração de leite é a que provoca a maior influência sobre as constantes de velocidade do processo de decomposição do PAA.

Como todas as reações de decomposição do PAA na presença de matéria orgânica podem ser classificadas como sendo de 2^a ordem, independentemente do tipo de contaminação, os mecanismos de decomposição devem ser diferentes devido às interações do PAA com a matéria orgânica presente na solução, pois cada tipo de contaminante apresenta composições distintas. Assim sendo, as constantes de velocidade na realidade devem ser consideradas como constantes de velocidades observadas, pois elas representam tanto a decomposição do PAA, como a reação deste com os constituintes presentes nas diferentes soluções que contém matéria orgânica. Ou seja, as constantes de velocidade não podem ser interpretadas apenas como sendo devido à decomposição do PAA.

Com o objetivo de verificar se o tipo de matéria orgânica afeta a cinética de decomposição do PAA, comparou-se, para uma mesma temperatura e uma mesma concentração de matéria orgânica, os diferentes tipos de contaminação entre si. Utilizando a análise de variância, $p = 0,05$, constatou-se que tanto o tipo como a concentração de matéria orgânica afetam a decomposição do PAA pois as regressões lineares e por conseguinte os coeficientes angulares que representam as constantes de velocidade, não podem ser consideradas como sendo coincidentes e nem paralelas entre si. Exceção feita quando comparou-se as soluções de PAA estocadas entre 20,0 e 40,0 °C e contaminadas com cerveja ou com suco de tomate na concentração de 0,25%. Nesta comparação entre os dois tipos de contaminação, verificou-se que para uma mesma temperatura, o tipo de matéria orgânica presente (cerveja ou suco de tomate) não afetava a cinética de decomposição do PAA, pois as regressões lineares que as representam não podem ser consideradas como não sendo paralelas entre si.

Assim sendo, quando cerveja ou suco de tomate ambos na concentração de 0,25% estão contaminando soluções de PAA na concentração de 300 mg/L, a temperatura exerce uma influência maior na cinética de decomposição do PAA do que o tipo de matéria orgânica. As tabelas 18 a 20 apresentam um resumo da comparação entre os diferentes tipos de contaminação. As células preenchidas com a cor vermelha indicam que existe diferença entre as constantes de velocidade da cinética de decomposição do PAA quando comparadas para uma mesma temperatura e uma mesma concentração, mas com tipos de matéria orgânica diferentes.

TABELA 18 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA REALIZAR A COMPARAÇÃO ENTRE A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PAA PRESENTE EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM LEITE OU COM CERVEJA.

Temperatura (°C)	Cerveja com leite	
	0,25%	0,50%
20		
30		
35		
40		

TABELA 19 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA REALIZAR A COMPARAÇÃO ENTRE A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PAA PRESENTE EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM CERVEJA OU COM SUCO DE TOMATE.

Temperatura (°C)	Cerveja com suco de tomate	
	0,25%	0,50%
20		
30		
35		
40		

TABELA 20 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA REALIZAR A COMPARAÇÃO ENTRE A CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PAA PRESENTE EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM LEITE OU COM SUCO DE TOMATE.

Temperatura (°C)	Leite com suco de tomate	
	0,25%	0,50%
20		
30		
35		
40		

A partir das figuras 19 a 21 observa-se que a concentração de HP também diminui com o tempo de estocagem na presença de qualquer tipo de matéria orgânica quando suas soluções apresentam uma concentração inicial de matéria orgânica igual a 0,5%. A partir dessas figuras observa-se que as reduções mais significativas ocorrem quando as soluções encontram-se contaminadas com suco de tomate, pois a 40,0 °C verifica-se uma redução de 83% na concentração de HP contra uma redução de 37% no caso da contaminação com cerveja e de apenas 8% no caso da contaminação com leite.

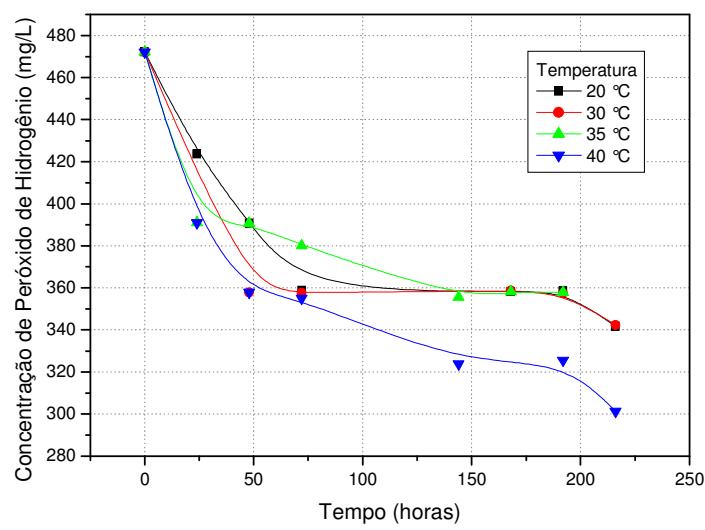


FIGURA 17 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HP EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM CERVEJA NA CONCENTRAÇÃO DE 0,5%.

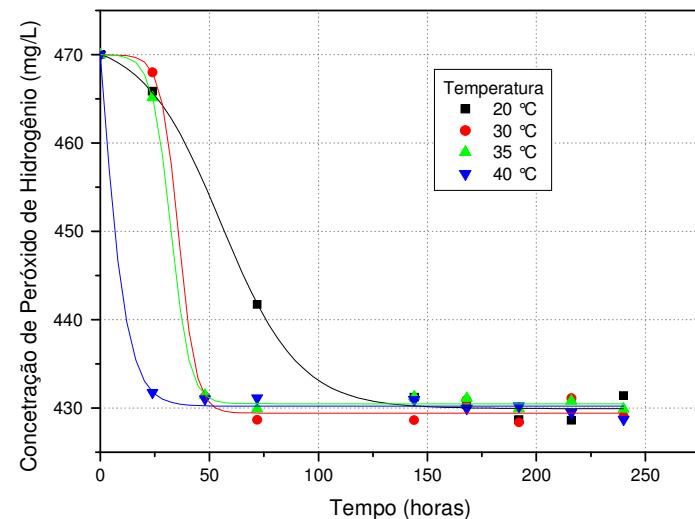


FIGURA 18 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HP EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM LEITE NA CONCENTRAÇÃO DE 0,5%.

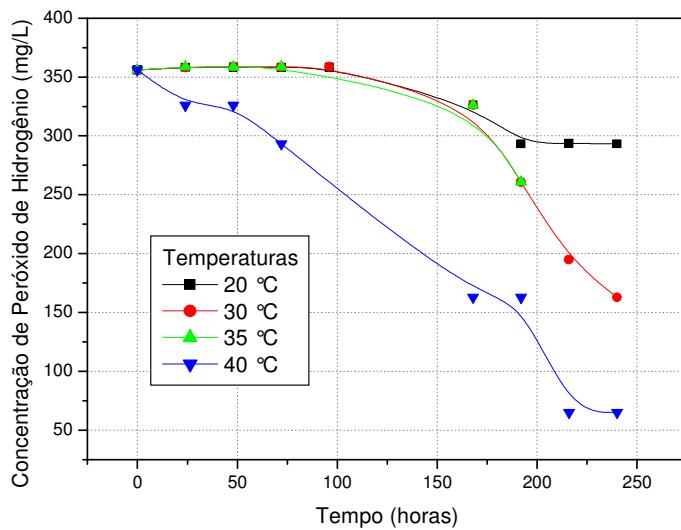


FIGURA 19 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HP EM SOLUÇÕES CONTAMINADAS COM SUCO DE TOMATE NA CONCENTRAÇÃO DE 0,5%.

A partir da equação (13) pode-se calcular o tempo de meia vida do ácido peracético quando este não se encontra contaminado por matéria orgânica. Para tanto admite-se que para o instante inicial a concentração de PAA seja igual a concentração inicial de PAA e quando a concentração de PAA é igual à metade da inicial, o tempo é representado como $t_{1/2}$, assim a equação (13) passa a ser:

$$\ln\left(\frac{[PAA]_o}{2}\right) = \ln[PAA]_o - k \cdot t_{1/2} \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{\frac{[PAA]_o}{2}}{\frac{[PAA]_o}{2}}\right) = k \cdot t_{1/2}$$

logo:

$$t_{1/2} = \frac{0,6931}{k}$$

Observa-se que o tempo de meia vida para as soluções que não estão contaminadas

com matéria orgânica depende apenas da constante de velocidade. Assim, o tempo de meia vida para soluções de PAA sem contaminação varia de 123,99 horas para temperatura de 40,0 °C a 558,95 horas para uma temperatura de estocagem de 20,0 °C e portanto, a variação entre os dois tempo de meia vida é de:

$$\text{Variação entre tempos de meia-vida} = \frac{558,95 - 123,99}{558,95} = 77,82\%$$

A partir da equação (15) pode-se calcular o tempo de meia vida quando as soluções de PAA quando estas encontram-se contaminadas com matéria orgânica.

$$\frac{1}{2} \frac{1}{[PAA]_o} = \frac{1}{[PAA]_o} + k \cdot t_{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

$$\frac{2}{[PAA]_o} = \frac{1}{[PAA]_o} + k \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

logo:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[PAA]_o \cdot k}$$

Observa-se que para as soluções contaminadas com matéria orgânica o tempo de meia-vida depende tanto da concentração inicial de PAA como da constante de velocidade. Neste trabalho, a concentração inicial de PAA era igual a 300 mg/L e, portanto, o tempo de meia vida será função apenas da constante de velocidade. A tabela 21 apresenta as variações do tempo de meia vida para as temperaturas de 20,0 e 40 °C para as soluções contaminadas com matéria orgânica.

TABELA 21 – TEMPO DE MEIA VIDA PARA AS SOLUÇÕES DE PAA NAS DIFERENTES CONDIÇÕES ESTUDADAS.

Contaminante	Concentração do contaminante	Temperatura (°C)	Tempo de meia vida (h)	Variação no tempo de meia vida (%)
Cerveja	0,25	20	350,8	63,8
		40	126,9	
	0,50	20	711,8	87,5
		40	88,7	
Leite	0,25	20	141,0	17,1
		40	116,8	
	0,50	20	230,2	94,0
		40	13,9	
Suco de tomate	0,25	20	512,0	62,1
		40	194,1	
	0,50	20	27,3	86,6
		40	3,7	

Observa-se que a temperatura e o tipo de matéria orgânica exercem grande influência sobre a concentração final de PAA. Verifica-se também que a concentração de matéria orgânica aumenta a variação no tempo de meia vida também aumenta. Constata-se que esta influência no tempo de meia vida pode provocar uma variação de até 94% no caso da contaminação com 0,5% de leite. Entretanto, é também a contaminação com leite que provoca a menor variação no tempo de meia vida, ou seja, de 23,6% quando a sua concentração na solução de PAA é de 0,25%.

A figura 20 ilustra a influência da temperatura sobre a constante de velocidade das reações de decomposição do PAA quando suas soluções não se encontram contaminadas com matéria orgânica e a figura 21 ilustra a influência da temperatura para as soluções de PAA contaminadas com matéria orgânica.

Observa-se a partir da figura 21 que a influência da temperatura sobre as constantes de velocidade pode ser dividida em dois grupos. O primeiro é aquele que contém todas as soluções contaminadas com uma concentração de 0,25% de qualquer tipo de matéria orgânica e 0,50% de cerveja e o segundo aquele que agrupa as soluções contaminadas com 0,5% de leite ou suco de tomate. Constata-se que as constantes de velocidade do primeiro grupo apresentam valores da ordem de um décimo das observadas para as contaminações com 0,5% de leite ou suco de tomate. Para facilitar a visualização, criou-se a figura 21A

onde são apresentadas apenas as constantes de velocidade do primeiro grupo. Observa-se que a maior variação na constante de velocidade do primeiro grupo ocorre quando a solução de PAA encontra-se contaminada com 0,25% de cerveja.

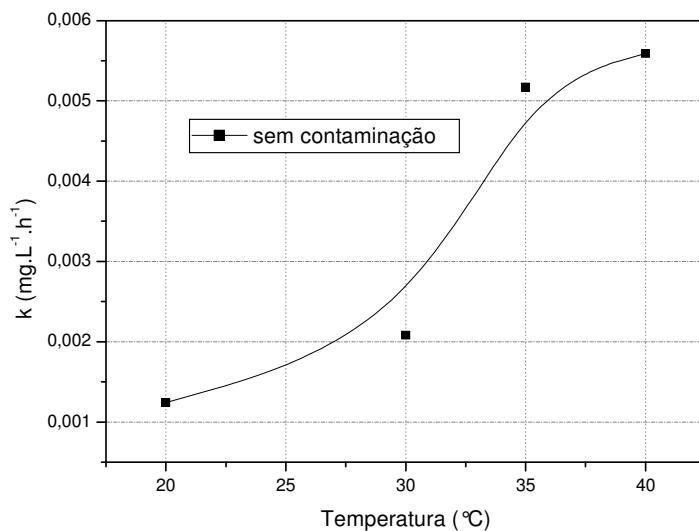


FIGURA 20 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PAA SEM CONTAMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.

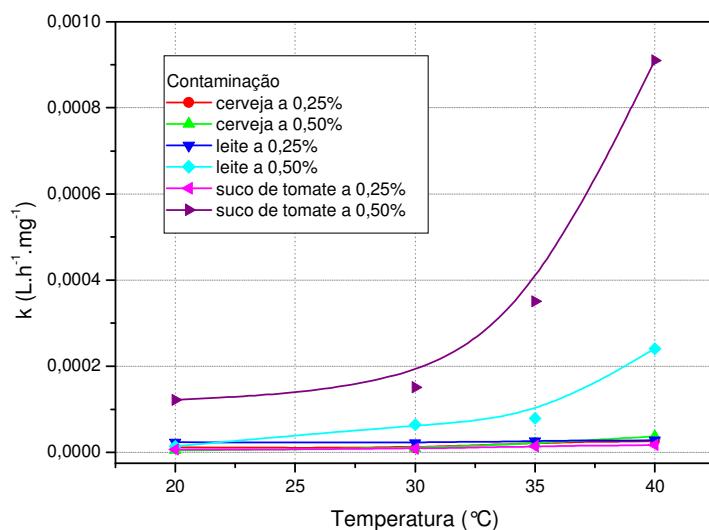


FIGURA 21 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PAA SEM E COM CONTAMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.

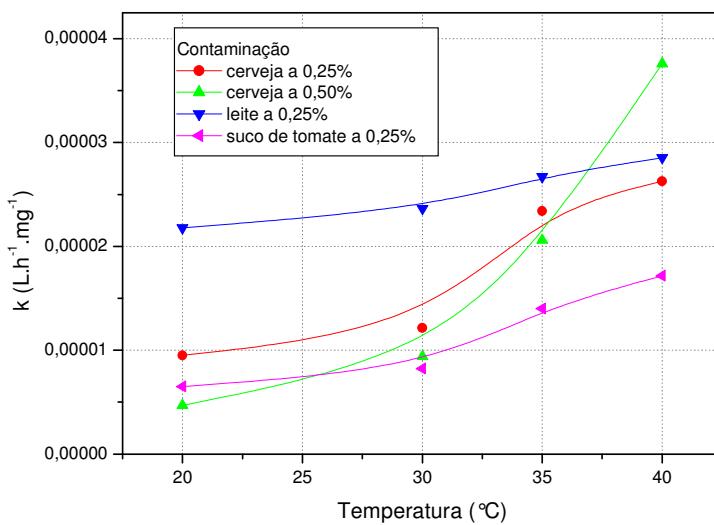


FIGURA 21 A – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE AS CONSTANTES DE VELOCIDADE DAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PAA SEM E COM CONTAMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA, MAS SEM AS CONTAMINAÇÕES DE LEITE A 0,5 % E SUCO DE TOMATE A 0,5%.

Outro importante parâmetro no estudo das cinéticas das reações químicas é a determinação das energias de ativação obtidas a partir da equação de Arrhenius:

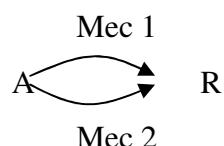
$$k = k_o \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (16)$$

Onde k_o ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$) representa o fator pré-exponencial também conhecido como fator de freqüência; E_a ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) representa a energia de ativação, ou seja, a energia necessária para que os reagentes se transformem em produtos; R é a constante dos gases ideais e este trabalho utilizou-se o valor $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; e T a temperatura (K). Esta equação pode ainda ser escrita:

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (17)$$

As figuras 22 a 25 e as equações apresentadas na tabela 22 apresentam os fatores pré-exponenciais das equações de Arrhenius assim, como as energias de ativação do processo de decomposição do PAA sem e com contaminação de matéria orgânica. Observa-se que

além das soluções de PAA sem contaminação de matéria orgânica, apenas aquelas contaminadas com cerveja, apresentam uma variação de $\ln(k)$ para todo o intervalo de temperatura avaliado e, portanto, suas energias de ativação são constantes. No caso das soluções contaminadas com leite e suco de tomate, nas duas concentrações utilizadas nesse trabalho, observa-se um ponto de inflexão na temperatura de 30,0 °C indicando que ocorre uma alteração no mecanismo de reação (Levenspiel, 1974). Observa-se que a variação da constante de velocidade com o inverso da temperatura para a contaminação com leite a 0,25% e suco de tomate, nas duas concentrações, é praticamente a mesma para o intervalo entre 20,0 e 30,0 °C. Como a partir de 30,0 °C ocorre uma elevação da energia de ativação, o mecanismo controlador deve ter variado para um curso paralelo:



Quanto maior é a energia de ativação, menor será a variação de temperatura para dobrar a velocidade da reação de decomposição do PAA e, portanto essas reações são mais sensíveis às variações de temperatura. Assim sendo, verifica-se que as soluções de PAA contaminadas com 0,25% de qualquer tipo de matéria orgânica, a temperatura apresenta uma influência menor nas constantes de velocidade do que a observada nas soluções de ácido peracético sem contaminação. No caso da contaminação com 0,50% de cerveja, leite e suco de tomate, estas duas últimas para o intervalo de temperatura entre 30,0 e 40,0 °C, verificou-se que as constantes de velocidade são mais afetadas pela temperatura do que as soluções sem contaminação sendo que destas a contaminação que provocou a maior elevação da energia de ativação foi leite a 0,50% pois com esta contaminação obteve-se uma Energia de ativação igual a 254,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ou seja, 4,1 vezes superior àquela observada nas soluções de PAA sem contaminação.

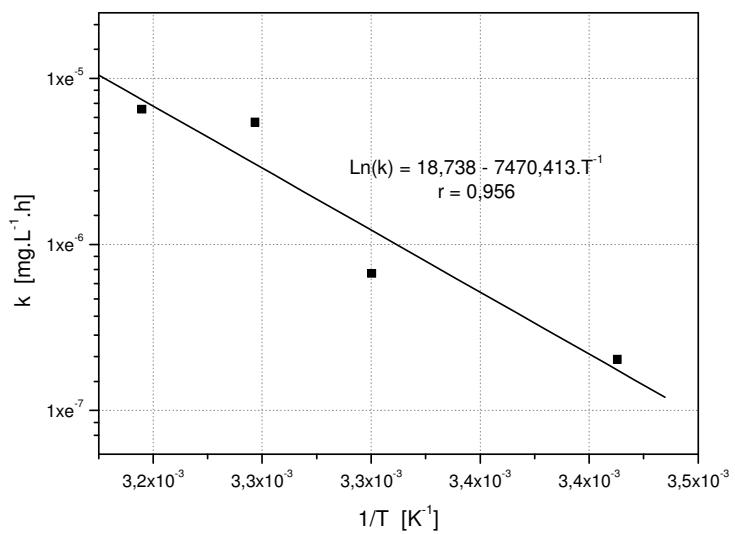


FIGURA 22 – REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO E ARRHENIUS DAS SOLUÇÕES DE PAA SEM CONTAMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA.

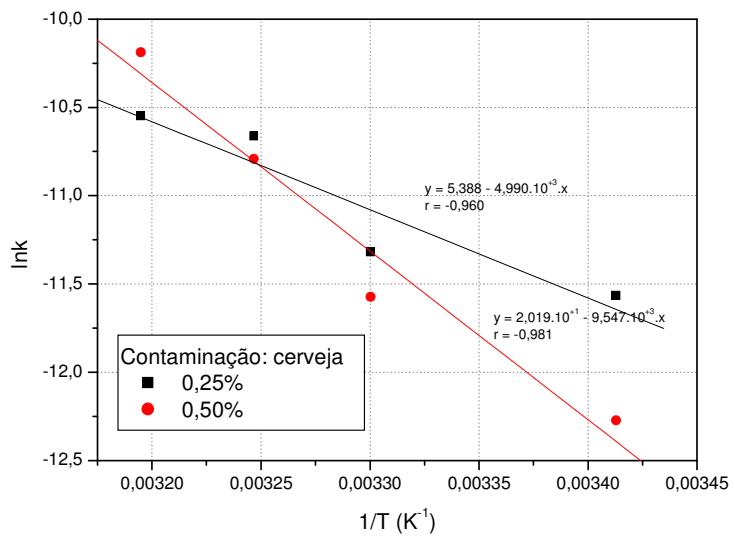


FIGURA 23 – REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO E ARRHENIUS DAS SOLUÇÕES DE PAA CONTAMINADAS COM CERVEJA.

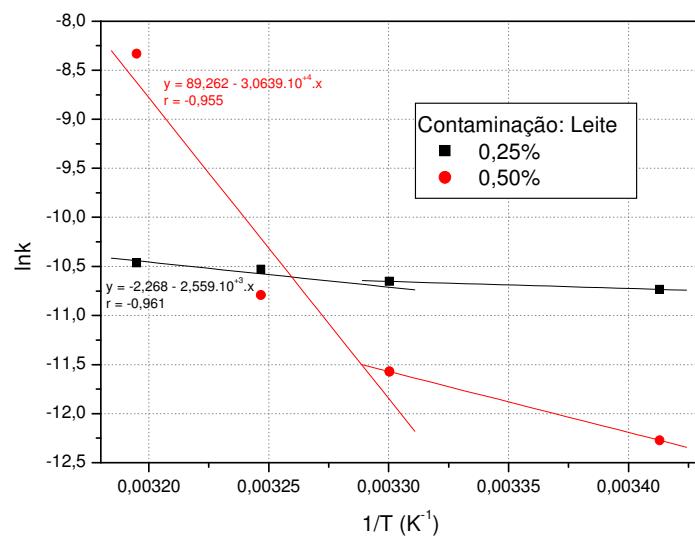


FIGURA 24 – REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO E ARRHENIUS DAS SOLUÇÕES DE PAA CONTAMINADAS COM LEITE.

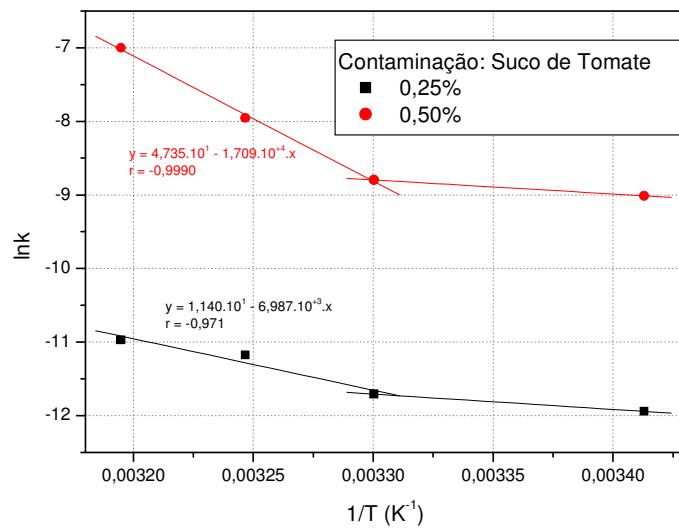


FIGURA 25 – REPRESENTAÇÃO DA EQUAÇÃO E ARRHENIUS DAS SOLUÇÕES DE PAA CONTAMINADAS COM SUCO DE TOMATE.

TABELA 22 – PARÂMETROS DA EQUAÇÃO (17) E ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO DO PAA NAS DIFERENTES CONDIÇÕES ESTUDADAS.

Contaminação	Concentração da contaminação [%]	$\ln(k_o)$ [L \cdot h $^{-1}$ \cdot mg $^{-1}$]	E_a [kJ \cdot mol $^{-1}$]
Sem contaminação		18,74	62,11
Cerveja	0,25	5,39	41,49
	0,50	20,19	79,37
Leite de 20 a 30 °C*	0,25	-8,27	6,01
	0,50	8,91	51,61
de 30 a 40 °C	0,25	-2,27	21,27
	0,50	89,26	254,70
Suco de tomate de 20 a 30 °C*	0,25	-4,83	17,32
	0,50	-2,48	15,90
de 30 a 40 °C	0,25	11,40	58,09
	0,50	47,35	142,09

*regressão linear obtida apenas com as temperaturas 20,0 °C e 30,0 °C

A partir da tabela 22 verifica-se que a energia de ativação obtida para o processo de decomposição do PAA sem a presença de matéria orgânica, encontra-se muito próximo dos valores 66,2 e 60,4 kJ \cdot mol $^{-1}$ obtidos por Kunigk et al (2001) e Zhao et al (2007), respectivamente e desta maneira obtem-se mais uma evidência de que o processo de decomposição do PAA sem a presença de contaminantes, ocorre por hidrólise

Deve-se observar que apenas a análise da energia de ativação pode não ser suficiente para verificar a influência da temperatura sobre a constante de velocidade, pois o fator pré-exponencial, também denominado fator de freqüência pode assumir uma influência significativa na análise da cinética. Este fator de freqüência é proporcional à taxa de colisões das moléculas por unidade de concentração enquanto que o fator de Boltzmann:

$$e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$$

representa a fração dessas colisões que tem energia suficiente para provocar a reação química (Smith, 1981). Assim, o produto entre o fator de freqüência e o fator de Boltzmann fornece a taxa de colisões que são bem sucedidas na formação dos produtos. A tabela 23 apresenta o produto desses dois parâmetros da equação de Arrhenius para uma

temperatura de 30,0 °C. Verifica-se que elevando a concentração de matéria orgânica, o fator de freqüência aumenta significativamente sendo que a maior variação ocorre no caso da contaminação com leite pois este parâmetro vai de $1,035 \cdot 10^{-1}$ quando a concentração de leite é 0,25% a $5,834 \cdot 10^{38}$ quando a concentração de matéria orgânica é igual a 0,50%. É também na contaminação com leite que observa-se a maior variação no fator de Boltzmann, ou seja na fração de colisões que apresentam energia suficiente para que ocorra a reação de decomposição do PAA. Entretanto, quando analisa-se o produto entre o fator de freqüência e o fator de Boltzmann entretanto, observa-se que a maior variação desse produto ocorre quando as soluções de PAA estão contaminadas com suco de tomate pois ele varia de $8,672 \cdot 10^{-6}$ para $1,168 \cdot 10^{-4}$ quando a concentração de matéria orgânica é de 0,25% e 0,50%, respectivamente e comprova-se também, desta forma, que é a presença desta matéria orgânica que mais afeta o processo de decomposição do PAA.

TABELA 23 – VALORES OBTIDOS DO PRODUTO ENTRE O FATOR DE FREQUÊNCIA E O FATOR DE BOLTZMANN PARA A TEMPERATURA DE 30,0 °C.

	Concentração do contaminante	Fator de freqüência	Fator de Boltzmann	Produto
Sem contaminação	---	$1,376 \cdot 10^8$	$1,961 \cdot 10^{-11}$	$2,699 \cdot 10^{-3}$
Cerveja	0,25%	$2,192 \cdot 10^2$	$7,000 \cdot 10^{-8}$	$1,534 \cdot 10^{-5}$
	0,50%	$5,867 \cdot 10^8$	$2,074 \cdot 10^{-14}$	$1,217 \cdot 10^{-5}$
Leite de 30 a 40 °C	0,25%	$1,035 \cdot 10^{-1}$	$2,152 \cdot 10^{-4}$	$2,228 \cdot 10^{-5}$
	0,50%	$5,834 \cdot 10^{38}$	$1,216 \cdot 10^{-44}$	$7,092 \cdot 10^{-6}$
Suco de tomate de 30 a 40 °C	0,25%	$8,968 \cdot 10^4$	$9,670 \cdot 10^{-11}$	$8,672 \cdot 10^{-6}$
	0,50%	$3,656 \cdot 10^{20}$	$3,196 \cdot 10^{-25}$	$1,168 \cdot 10^{-4}$

Combinando-se a equação (11), aquela que permite calcular a concentração de PAA sem contaminação de matéria orgânica, com a equação de Arrhenius (17) pode-se estimar o valor da constante de velocidade para quaisquer tempo e temperaturas de estocagem. Assim:

$$\ln [PAA] = \ln [PAA]_0 - (k_0 \cdot e^{-Ea/RT}) \cdot t \quad (18)$$

Substituindo os valores obtem-se:

$$\ln[PAA] = 5,704 - (1,376 \cdot 10^8 \cdot e^{\frac{6,211 \cdot 10^4}{8,314T}}) \cdot t$$

$$\ln[PAA] = 5,704 - (1,376 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{7470,53}{T}}) \cdot t \quad (19)$$

Logo, para as temperaturas estudadas tem-se:

$$\ln[PAA] = 5,704 - 1,163 \cdot 10^{-3} \cdot t \quad \text{para } 293 \text{ K} \quad (20)$$

$$\ln[PAA] = 5,704 - 2,698 \cdot 10^{-3} \cdot t \quad \text{para } 303 \text{ K} \quad (21)$$

$$\ln[PAA] = 5,704 - 4,026 \cdot 10^{-3} \cdot t \quad \text{para } 308 \text{ K} \quad (22)$$

$$\ln[PAA] = 5,704 - 5,931 \cdot 10^{-3} \cdot t \quad \text{para } 313 \text{ K} \quad (23)$$

A figura 26 apresenta a relação entre os valores de $\ln[PAA]$ experimental e o calculado utilizando as equações (20) a (23). A tabela 24 apresenta os coeficientes lineares e angulares das regressões lineares obtidos dessa relação. Realizando uma análise de variância, $p = 0,05$, não se pode afirmar que os coeficientes angulares das regressões lineares da figura 26 e apresentados na tabela 24 não sejam iguais a 1,00. Portanto, a relação entre os valores de $\ln[PAA]$ experimental e o calculado não podem ser considerados como sendo diferentes entre si, ou ainda, que a equação (19) não possa ser utilizada para calcular a concentração de ácido peracético para quaisquer valores de tempo e de temperatura na faixa utilizada nesse trabalho, ou seja entre 20,0 e 40 °C e assim estimar a concentração presente.

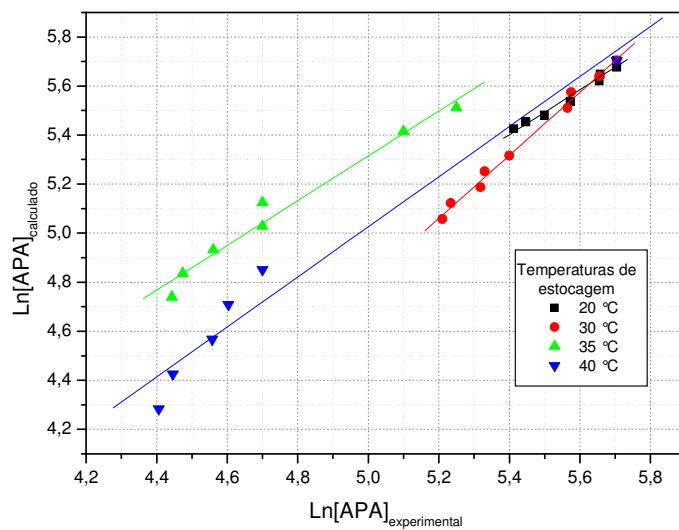


FIGURA 26 – RELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE $\ln[\text{PAA}]$ EXPERIMENTALMENTE E O CALCULADO.

TABELA 24 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES MATEMÁTICAS QUE REPRESENTAM A RELAÇÃO ENTRE $\ln[\text{PAA}]$ EXPERIMENTAL E O CALCULADO.

Condição	Temperatura	Coeficiente linear	Coeficiente angular	Coeficiente correlação	Número da equação
Sem contaminação	20	0,459	0,950	0,989	29
com matéria orgânica	30	-1,619	1,285	0,996	30
	35	0,750	0,913	0,987	31
	40	-0,077	1,021	0,982	32

6 CONCLUSÃO

Para qualquer tipo de sanitização bem sucedida, é preciso conhecer os procedimentos para a limpeza prévia, escolha do sanitizante, tipo de equipamento e sua composição, pH, temperatura, concentração e tempo de contato. Assegurando assim, a minimização e/ou a destruição dos microrganismos.

Neste estudo pudemos comprovar que o tempo de estocagem, a temperatura (20,0 , 30,0 , 35,0 e 40,0 °C) e o tipo de matéria orgânica (cerveja, leite, suco de tomate) exercem influência sobre a decomposição de PAA .

Na solução de PAA sem contaminação, a decomposição ocorre por hidrólise e obedece a uma reação de 1^a ordem. Dobrando o valor da temperatura, 20,0 °C para 40,0 °C, ocorre uma alteração de 4,5 vezes da constante. O $t_{1/2}$ desta solução só depende da constante nas temperaturas de 40,0 °C (123,9 horas) e 20,0 °C (558,95 horas). O valor de Ea obtidos nos nossos estudos, estão próximos dos valores anteriormente estudados, 62,11 kJ·mol-1.

Na solução de PAA com contaminação, a decomposição ocorre por hidrólise e outras decorrentes das substâncias e íons presentes nas matérias orgânicas, obedecendo assim a uma reação de 2^a ordem.

Na solução de PAA contaminada com cerveja, a influência da temperatura na decomposição do PAA é menor que a concentração de matéria orgânica presente na solução. Há influência do tempo na concentração, quando dobra a temperatura (20,0 °C para 40,0 °C) e a concentração (0,25 – 0,50%); o valor da constante quadruplica (2,16 vezes para 8,04 vezes). O $t_{1/2}$ desta solução, depende da concentração inicial e da constante: de 63,8 horas para 0,25% (20,0 °C para 40,0 °C) e 87,5 horas para 0,50 % (20,0 °C para 40,0 °C). A concentração de HP diminui com o tempo, com maiores reduções na temperatura de 40°C (37%).

Na solução de PAA contaminada com leite, tanto a temperatura quanto a concentração de leite afetam a cinética de decomposição. Há influência do tempo na concentração, quando dobra a temperatura (20,0 °C para 40,0 °C) e a concentração (0,25 – 0,50%); o valor da constante de 1,21 vezes para 16,62 vezes . O $t_{1/2}$ desta solução, depende da concentração inicial e da constante: de 17,1 horas para 0,25% (20,0 °C para 40,0 °C) e 94,0 horas para 0,50 % (20,0 °C para 40,0 °C). A concentração de HP diminui com o tempo, com as maiores reduções 40°C (8%).

Na solução de PAA contaminada com suco de tomate, tanto a temperatura como a concentração de suco de tomate afetam a cinética de decomposição. Há influência do tempo na concentração, quando dobra a temperatura (20,0 °C para 40,0 °C) e a concentração (0,25 – 0,50%); o valor da constante de 2,64 vezes para 7,47 vezes. O $t_{1/2}$ desta solução, depende da concentração inicial e da constante: de 62,1 horas para 0,25% (20,0 °C para 40,0 °C) e 86,6 horas para 0,50% (20,0 °C para 40,0 °C). A concentração de HP diminui com o tempo; as maiores reduções 40°C (83%).

Quanto a E_a nas soluções contaminadas, a maior variação é com leite (30-40 °C) 4,1 vezes (254,70 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Quanto ao fator de freqüência, o número de colisões, a maior variação é também para a solução contaminada com leite (30-40 °C).

O fator de Botzmann, a fração de colisões, maior variação para a solução contaminada com leite (30-40 °C), porém a maior variação da taxa de colisões é na solução contaminada com do suco de tomate.

As matérias orgânicas utilizadas como contaminantes apresentam composições distintas, com substâncias facilmente oxidáveis. Assim, as constantes de velocidades descritas neste estudo para as soluções de PAA contaminadas com as matérias orgânicas, devem ser consideradas como constantes de velocidades observadas, pois elas representam tanto a decomposição do PAA, como a reação deste com os constituintes presentes nas diferentes soluções que contém a matéria orgânica.

REFERÊNCIAS

- AMINI, B.; WEBSTER, J. R.; *Tappi Pulp.g Conf.*, San Diego, 1994.
- ANDO, W., Ed.; John WILEY & SONS; *Organic Peroxides*; New York, 1992
- AKIBA, K. and O. SIMAMURA, "Decomposition of Sodium Peroxybenzoate in Sodium Hydroxide Solution", *Tetrahedron* 26, 2519 – 2531 (1970);
- BACCAN, Nivaldo; ANDRADE, João Carlos; GODINHO, Oswaldo E. S.; BARONE, José Salvador – Química Analítica Quantitativa elementar – 3^a edição – São Paulo – Editora Edgard Blucher – Instituto Mauá de Tecnologia, 2001.
- BALDRY MGC. The bactericidal, fungicidal, and sporicidal properties of hydrogen peroxide and peracetic acid. *J. Appl. Bacteriol*, 54:417-423, 1983.
- BAILEY, M.E.; ROURKE, T.J., GUTHEIL, R.A., WANG, C. Y., Undesirable flavours of meat. In: Charalambous G. (Eds.), *Off-Flavours in food and Beverages*. Elsevier, Oxford, p. 127-159, 1992.
- BRASILEIRO, L. B; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D.; A utilização de Peracéticos na Deslignização e no Branqueamento de Polpas Celulósicas; *Quím. Nova* vol.24 no.6 São Paulo Nov./Dec. 2001 acesso 23/7/2009
- BORGES, Lusiane Camilo. Ácido Peracético Uma Novidade Ecológica –Artigo 08/2008 ; www.selobiologica.com.br ; 21:06
- BLOCK SS. Disinfection, sterilization, and preservation. 4 ed. LeaM & Febiger Pubs, Philadelphia, 1991.
- CAMPBELL, J. R.; MARSHALL, R. T. Nutritional contributions of milk to man. In: _____. The science of providing milk for man. New York: McGraw-Hill, 1975, p.1- 24a.

CARDOSO, C. C., VEIGA, S. M. O. M. , NASCIMENTO, L. C. ; FIORINI, J. E. Avaliação Microbiológica de um processo de sanificação de galões de água com a utilização de ozônio. Ciências e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 23. N. 1, p. 51-61, jan./abr.2003.

CHAMPMAN, J.S. Disinfectant resistance mechanisms, cross-resistance, and coresistance. International Biodeterioration e Biodegradation, n. 51, p. 271-276, 2003.

CHANG, H-m.; *Emerg. Pulp. Bleach. Technol. Workshop*, Durham, 1995.

DANIEL, Luiz Antonio; BRANDÃO, Cristina C. S.; GUIMARÃES, José R.; LIBÂNIO, Marcelo; LUCA, Sérgio J. ; Métodos Alternativos de Desinfecção da Água – Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável – PROSAB ; São Carlos – SP – 2001

DAVIES, J. N.; HOBSON, G. E. The constituents of tomato fruit – the influence of environment, nutrition and genotype. CRC Critical Review of Food Science Nutrition, n. 15, p. 205-280, 1981.

DYCHDALA GR. New hydrogen peroxide-peroxyacetic acid disinfectant. Proc. 4th Conf. Prog. Chem, p. 315-342, 1988.

ELVIDGE, J. A.; Linstead, R. P.; Sims, P.; *J. Chem. Soc.* 1951, 3386.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária ; Disponível em:<http://www.embrapa.gov>. Acesso em: 11 de jul. 2009.

EVANS, D. F. and M. W. Upton, “Studies on Singlet Oxigen in Aqueous Solution, Part 3”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1151-1153 (1985)

FREER FG; NOVY PC. On the formation, decomposition and germicidal action of benzoylacetil and diacetyl peroxides. *Am. Chem. J.* 27:161-193, 1902.

FIGUEIREDO, R. M. PRP – Programa de Redução de Patógenos e SSOPs - Padrões de Procedimentos Operacionais de Sanitização – Manual de Procedimentos e Desenvolvimento. v. I. n. 6. São Paulo: Núcleo, 1999. 164p.

FRACARO, Gisele Baggio; JUCHEMJ, Cristiane; CORREA, Alberth Medina; SAMUEL, Susana Maria Werner; The Influence of Peracetic Acid Immersion on Detail Reproduction and Compatibility of Elastomers with Gypsum - *Revista Odonto Ciência* – Fac. Odonto/PUCRS, v. 22, n. 55, jan./mar. 2007

FRANCIS, R. C.; TROUGHTONT, N. A.; ZHANG, X.-Z.; HILL, R. T.; *Tappi J.* 1994, 77, 135.

FRASER et al, Use of peracetic acid in operational sewage sludge disposal to pasture. *Water Sci. Technol*, 17:451-466, 1984.

FREER FG; NOVY PC. On the formation, decomposition and germicidal action ofbenzoylacetyl and diacetyl peroxides. *Am. Chem. J.* 27:161-193, 1902.

GASI, T.M.T.: SAMPAIO, A.O.: PACHECO, C.E.M.; Camacho, P.R.R.; Andrade, e.m. (1995). Aplicação de ácido peracético para desinfecção de efluentes de lodos ativados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Salvador.

GEHR et al. Peracetic acid as a disinfectant for municipal wastewaters:encouraging performance results from physicochemical as well as biological effluents. 2002.Gehr et al, 2002;

GENG, Z. P.; Chang, H. -M.; Jameel, H.; Evans, B.; Amini, B.; Webster, J. R.; *Tappi Pulp. Conf.*, Atlanta, 1993.

GERMANO, P. M. L.; GERMANO, M. I. S. Higiene e Vigilância Sanitária de Alimentos. 1. ed. São Paulo: Varela, 2001.629p

GREZZI, G. Biofilms – Technical Seminar on Disinfection, Atlanta 2006 Maris P. Modes of action of disinfectants. Rev. sci. tech. Off. int. Epiz. 1995;14(1):47-55.

GREENSPAN, D.G; MACKELLAR; F.P. The application of peracetic acid germicidal washes to mold control of tomatoes. Food Technol, 5:95-97, 1951.

HOMAN E. J.; WATTIAX, MA. Technical dairy guide: lactation and milking. 2.ed., the Babcock Institute for International Dairy Research and Development, 1996.

HUTCHINGS H; XEZONES IJ. Hutchings and. Xezones. Comparative evaluation of the bactericidal efficiency of peracetic acid, quaternaries and chlorine containing compounds. Proc. 49th Annu. Meet. Soc. Am, p. 50-51, 1999. Hutchings e Xezones (1949)

JOHNSON, D. C.; *Int. Symp. Delignification with Oxygen, Ozone and Peracids*, Raleigh, 1980.

KITIS M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. Environment International, Oxford , v .30, n. 1, p.47-55, march, 2004

KOUBECK, E.; HAGGETT, M. L.; BATTAGLIA, C. J.: Ibne-Rasa, K. M.; Pyun, H. Y.; Edwards, J. O.; *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2263.

KUNIGK L, Gomes DR, Forte F. The influence of temperature on the decomposition kinetics of peracetic acid in solutions. *Braz J Chem Eng* [serial online]; 2001 [Acesso em 19 Maio 2007]; 18(2):217-220. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo>.

LARSON, B.L. (Ed. Lactation). Ames, Iowa, The Iowa State University Press, Ames, 267 p. 1985.

LENAHAN, R.J. - Peroxyacetic acid: The new generation sanitizer. *MBAA Technical Quarterly*, 29:53-56, 1992.

LEVENSPIEL, O.; Engenharia das Reações Químicas. V. 1; Editora Edgard Blucher, SP. 1974

MACÊDO, Jorge; BARROS, Antonio; Biofilmes Bacterianos , uma preocupação da indústria farmacêutica - Revista fármacos & medicamentos , vol 2., n.7, NOV/DEZ de 2000, p 19-24.

REINOLD, Matthias R. Indústria de cerveja - Mestre cervejeiro e consultor - 10/2008
matthias@cervesia.com.br

MCDOCOUGH, T.J.P.M., “Peracetic Acid Decomposition and Oxidation of Lignin Model Phenols in Alkaline Solutions”, Ph.D thesis, University of Toronto, Toronto, ON (1972).

MCDONNELL, G.; RUSSEL, A. D. Antiseptcs and disinfectants: activity, action and resistance. Clinical Microbiology Reviews, Amsterdam, v. 12, n. 1, p. 147-179, Jan. 1999.

NASCIMENTO, M. S.; SILVA, N.;CATANOZI, M.P.L.M.; SILVA, K. C.Avaliação comparativa de diferentes desinfetantes na sanitização de uva. Brazilian Journal Food Technology, v. 6, n. 1, p. 63-68, jan./jun. 2003

NORMAN, R. O. C.; Smith, J. R. L. In *Oxidases and related redox systems*; King, T. J., Mason, H. S., Morrison, M., Ed.; Wiley; New York, 1965; v.1, p.131.

OLIVEIRA, Nesser Cristiano de Paula. Desinfecção e Anti-sepsia na Indústria Farmacêutica – Uma Abordagem Prática – Artigo Técnico - nesser@curatec.com.br. [Acesso em 16 de julho de 2009]

OLIVEIRA, Rui; Curso Análise de Água e de Esgotos – Estudo da Determinação do pH- [Acesso em 08 de setembro2009]

OTÁVIO, Rodrigo; Boas práticas para produção higiênica de leite – Higienização de Laticínios – Jhonson Diversey - 2007

POLJAK, A.; Angew. Chem. 1948, 60, 45.

ROSSONI, E. M. M.; GAYLARDE, C. C. Comparison of sodium hypochlorite and peracetic acid as sanitising agents for stainless steel food processing surfaces using epifluorescence microscopy. International Journal of Food Microbiology, London, v.61, n.1, p. 81-85, Oct. 2000.

RUSSEL. Glutaraldehyde: current status and uses. Inf Control Hosp Epidemiol. 1994; 15: 724- 23.

SAUERBREI, P. A. Virucidal efficacy of a combination of 0,2% peracetic acid and 80% (v/v) ethanol (PAA-ethanol) as a potential hand disinfectant. *Journal of Hospital Infection* 2000 46: 303-308. Resumido por: Antonio Tadeu Fernandes.

SCHMIDELL, Willibaldo; BORZANI, Walter; LIMA, Urgel Almeida; Aquarone, Eugênio. Biotecnologia Industrial; Editora Edgard Blucher LTDA; São Paulo, 2007, V.2, p.19.

SMITH, P. K.; McDonough, T. J.; *Svensk Papperstid*. 1985, 12, R106.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS - SBCTA. Manual de Higiene e Sanitização para as Empresas de Alimentos. Campinas, SP, 2000a.

SOLVAY, Peróxidos do Brasil Ltda – Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - Rua João Lunardelli, 1301 Telefone : 55 xx 41 316 5200 (8:30h a 17:30h)– CIC Emergência: 0800 41 81 82 (24 h) 81450-120 – CURITIBA – PR – BR ; Disponível em : www.peroxidos.com.br. Acesso em : maio, 2007.

SOUZA, J. B.; DANIEL, L. A. Comparação entre hipoclorito de sódio e ácido peracético na inativação de *E. coli*, colifagos e *C. perfringens* em água com elevada concentração de matéria orgânica . Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 10, n. 2, abril/jun.2005

SUPERBOM, Produtos Alimentícios – Indústria e Comércio LTD – Estrada de Itapecerica da Serra , s/n – Bairro Santo Amaro –SP ; Disponível em: www.superbom.com.br . Acesso em: out. 2007.

SVIDZINSKI, A.E; POSSETO, I; Pádua RAF, Tavares TR ; Eficiência do ácido Peracético

no Controle de *Staphylococcus aureus metilicina* Resistente ;(Cienc Cuid Saude 20/7/2007 Jul/Set)

SWER, D. E., "Organic Peroxides", Vol. I, John Wiley & Sons, New York (1970), p. 362.

WAGNER et al. Disinfection of wastewater by hydrogen peroxide or peracetic acid:Development of procedures for measurement of residual disinfectant and application to a physicochemically treated municipal effluent. *Water Environ. Res*, 74:33-50, 2002.

WANG, S.; CHAND, H-m.; JAMEEL, H.; *Tappi Pulp. Conf.*, San Diego, 1994.

WIRTANEN,G.; SALO, S.; HELANDER, I. M.;MATHILA-SANDHOLM, T.- Microbiologycal methodsfor testing disinfectant efficiency on *Pseudomonas* biofilm. *Colloids e Surfaces*, Amsterdam, v. 20, n. 1, p. 37-50, Jan. 2001;

YUAN, Z.; Ni, Y.; Van HEININGEN, A. R. P.; *Can. J. Chem. Eng.* 1997, 75, 37.

ZHANG, X. -Z.; FRANCIS, R. C.; DUTTON, D. B.; HILL, R. T.; *Tappi Pulp. Conf.*, Montreal, 1998.

ZHAO, X.; ZHANG, T.; ZHOU, Y.; LIU, D., Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide. Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Beijing, v. 271, p. 246-252, jun. 2007

ANEXO I

Concentração de PAA nas temperaturas de estocagem

Início: $\text{H}_2\text{O}_2 = 358,71 \text{ mg/L}$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 315,18 \text{ mg/L}$

	20°C		30°C		35°C		40°C	
	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc
100 horas	325,85	300,31	325,24	257,48	293,26	100,03	293,42	105,26

Concentração de PAA contaminado com 0,25 % de cerveja nas temperaturas de estocagem

Início : $\text{H}_2\text{O}_2 = 189,18 \text{ mg/L}$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 322,19 \text{ mg/L}$

	20°C		30°C		35°C		40°C	
	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc
100 horas	190,33	241,60	185,60	235,60	185,82	235,91	188,47	231,36

Concentração de PAA contaminado com 0,25 % de leite nas temperaturas de estocagem

Início : $\text{H}_2\text{O}_2 = 189,34 \text{ mg/L}$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 248,07 \text{ mg/L}$;

	20°C		30°C		35°C		40°C	
	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc
100 horas	186,32	152,24	189,67	151,88	186,25	141,85	185,95	220,69

Concentração de PAA contaminado com 0,25 % de suco de tomate nas temperaturas de estocagem

Início: $\text{H}_2\text{O}_2 = 187,65 \text{ mg/L}$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 253,83 \text{ mg/L}$;

	20°C		30°C		35°C		40°C	
	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc	H_2O_2	HAc
100 horas	151,64	160,40	152,27	193,07	151,67	200,63	188,47	170,53

ANEXO II

Concentração de PAA contaminado com 0,5 % de cerveja nas temperaturas de estocagem

Início: $389,45\text{H}_2\text{O}_2 =; \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 328,64 \text{ mg/L}$

	20°C		30°C		35°C		40°C	
	H ₂ O ₂	HAc						
100 horas	358,52	285,66	358,96	229,37	358,87	228,86	357,13	221,04

Concentração de PAA contaminado com 0,5% leite nas temperaturas de estocagem

Início: $\text{H}_2\text{O}_2 = 424,28 ; \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 301,10 \text{ mg/L}$

	20°C		30°C		35°C		40°C	
	H ₂ O ₂	HAc						
100 horas	391,33	214,90	389,14	142,46	393,90	143,23	391,15	107,40

Concentração de PAA contaminado com 0,5% suco de tomate nas temperaturas de estocagem

Início: $355,55 \text{ H}_2\text{O}_2 =; \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 284,00 \text{ mg/L}$

	20°C		30°C		35°C		40°C	
	H ₂ O ₂	HAc						
100 horas	358,59	171,86	358,82	128,97	358,32	114,48	358,09	143,01