

(11) Número de Publicação: **PT 1730258 E**

(51) Classificação Internacional:

C11D 3/39 (2007.10) **C11D 3/10** (2007.10)
A01N 59/16 (2007.10) **A01N 59/02** (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2004.11.09**

(30) Prioridade(s): **2003.11.11 AT 18172003**

(43) Data de publicação do pedido: **2006.12.13**

(45) Data e BPI da concessão: **2008.08.20**
229/2008

(73) Titular(es):

DIPL. ING. THONHAUSER GMBH
SALITERGASSE 26 PERCHTOLDSORF AT

(72) Inventor(es):

PHILIP THONHAUSER AT

(74) Mandatário:

ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA
R DAS FLORES 74 4 AND 1249-235 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PRODUTO DE LIMPEZA, DESINFECÇÃO E INDICADOR**

(57) Resumo:

DESCRIÇÃO**"Produto de limpeza, desinfecção e indicador"**

O invento refere-se a um produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o termo genérico da reivindicação 1, a um processo para a limpeza, desinfecção e avaliação do estado de limpeza de instalações ou partes de instalações comerciais e industriais de acordo com as reivindicações 9 e 11, assim como à utilização de uma solução de um produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento de acordo com a reivindicação 16.

Um produto de limpeza e de desinfecção, contendo um permanganato hidrossolúvel, em especial permanganato de potássio (KMnO_4), assim como um outro oxidante adicional cujo potencial é superior ao do manganês VII em relação ao manganês VI, de preferência superior ao potencial de HO_2^- em relação a OH^- , foi revelado em AT 408987. Como aí se refere, o permanganato de potássio é um oxidante forte cujo efeito germicida é notório desde há muito tempo. Num ambiente fortemente alcalino, este efeito deve-se sobretudo à redução do manganês heptavalente ao nível de oxidação +6. No entanto, por várias razões diferentes é problemática a sua utilização em produtos de limpeza e de desinfecção. Assim, o permanganato de potássio mostra-se pouco compatível com outros componentes necessários de um produto de limpeza, devido ao seu forte efeito oxidante. Além disso, dado o elevado potencial de oxidação do permanganato de potássio, a água actua como um agente redutor, pelo que surgem problemas de estabilidade do produto de limpeza em solução aquosa.

Em AT 408987 é por isso feita a proposta de adicionar ao permanganato um oxidante cujo potencial de oxidação seja superior ao do permanganato. Oxidantes adequados deste género são, por exemplo, peroxodissulfatos, de preferência peroxodissulfato de sódio. Pela coacção do permanganato e do peroxodissulfato de sódio são iniciadas reacções radicalares que, sob condições de elevada alcalinidade obtidas através da adição de hidróxidos alcalinos, provocam uma oxidação eficaz de substâncias orgânicas. No produto de limpeza e de desinfecção proposto em AT 408987 é, em especial, possível

realizá-lo sob a forma de um pó, o que traz vantagens no que se refere ao seu armazenamento e transporte.

Em AT 408987 é além disso descrita uma mudança de cor durante a utilização do produto de limpeza e de desinfecção descrito em AT 408987. Como será explicado mais pormenorizadamente, a presença predominante de uma espécie hexavalente do manganês que resulta do progresso do processo de limpeza, provoca uma coloração verde do produto de limpeza e de desinfecção, ao contrário da coloração violeta inicial provocada pelo manganês VII. No entanto, uma coloração amarela do produto de limpeza e de desinfecção indica a presença de complexos de manganês(II) e, por conseguinte, também o consumo da maior parte dos agentes oxidantes contidos, por fortes impurezas orgânicas.

Na prática, no entanto, revela-se que para determinadas aplicações previstas é conveniente que o produto de limpeza e de desinfecção exista sob a forma líquida. Embora um produto de limpeza e de desinfecção possa também ser produzida e fornecida sob a forma líquida de acordo com AT 408987, existem possibilidades de optimização, em especial, no que se refere à sua estabilidade no armazenamento. Além disso revela-se que, muitas vezes, a adição de um agente para assegurar um ambiente alcalino é desnecessário, uma vez que na maioria dos casos especialmente os clientes industriais dispõem abundantemente de hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos, silicatos alcalinos ou hidróxidos alcalino-terrosos. Desta maneira, por exemplo, utilizam-se com frequência hidróxidos alcalinos, em especial hidróxido de sódio, para a limpeza de instalações ou partes de instalações comerciais e industriais.

Um produto de limpeza e de desinfecção de acordo com AT 408987 apresenta, além disso, deficiências no que se refere ao aproveitamento da mudança de cor mencionada, como indicador para o progresso da limpeza. Surgem, por exemplo, casos de aplicação nos quais a limpeza de uma instalação é realizada com métodos tradicionais, sendo no entanto interessante uma avaliação posterior do estado de limpeza. Para este fim poderia aproveitar-se da mudança de cor mencionada, oferecendo no entanto neste caso um produto de

limpeza e de desinfecção de acordo com AT 408987, por exemplo, possibilidades de optimização, em especial no que se refere à sua aplicação como produto para a avaliação do estado de limpeza de uma instalação. Desta maneira seria, por exemplo, desejável adicionar uma solução indicadora para avaliar o progresso da limpeza durante a circulação de um dos produtos de limpeza usuais com elevada alcalinidade, o qual no entanto tem de ser isento de aditivos orgânicos, como por exemplo agentes tensioactivos, avaliando-se o progresso da limpeza, se possível, também quantitativamente.

O objectivo do invento é, por isso, o de realizar um produto de limpeza, desinfecção e indicador que seja adequado, em especial, também para servir como agente indicador para avaliar o progresso da limpeza. Pretende-se além disso, que este produto exista sob a forma líquida e que seja estável no armazenamento.

Estes objectivos são conseguidos através das características distintivas da reivindicação 1.

Neste contexto, a reivindicação 1 prevê um produto de limpeza, desinfecção e indicador sob a forma líquida que contém um permanganato hidrossolúvel, em especial para ser misturado com um agente que assegure um ambiente alcalino com um valor de pelo menos pH 11, produto esse que se distingue por conter além do permanganato hidrossolúvel, ainda um outro oxidante adicional cujo potencial de oxidação é superior ao do manganês VII em relação ao manganês VI, substâncias tampão de pH, de preferência carbonatos alcalinos primários e/ou secundários, assim como polifosfatos resistentes à oxidação. Por meio desta formulação torna-se possível disponibilizar um produto sob a forma líquida, estável no armazenamento que, no caso concreto de sua aplicação, só precisa de ser misturado com um agente que assegura um ambiente alcalino, como por exemplo hidróxidos alcalinos ou carbonatos alcalinos. Como carbonatos alcalinos primários e/ou secundários podem ser utilizados, em especial, carbonato de sódio e/ou hidrogenocarbonato de sódio, e os polifosfatos resistentes à oxidação fornecem estabilizadores de dureza (formadores de complexo) resistentes a peroxodissulfatos.

Prefere-se que o potencial de oxidação do oxidante adicional de acordo com a reivindicação 2 seja superior ao de HO_2^- em relação a OH^- . De acordo com a reivindicação 3, o oxidante adicional é um persulfato, de preferência um peroxidissulfato e, de acordo com a reivindicação 4, peroxidissulfato de sódio. De acordo com a reivindicação 5 trata-se no permanganato, de preferência de permanganato de potássio.

Como polifosfatos resistentes à oxidação podem ser utilizados diferentes compostos, tendo-se no entanto revelado convenientes, em especial, de acordo com a reivindicação 6, tripolifosfato de sódio e, de acordo com a reivindicação 7, hexametáfosfato de sódio, podendo também utilizar-se uma mistura destes dois polifosfatos.

De acordo com a reivindicação 8, propõe-se a seguinte composição quantitativa do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento:

- 3-5% de peroxidissulfato de sódio, de preferência 4%
- 0,06-0,08% de permanganato de potássio, de preferência 0,07%
- 5-7% de tripolifosfato de sódio, de preferência 6%
- 9-11% de hexametáfosfato de sódio, de preferência 10%
- 2,0-3,0%, de preferência 2,6%, de uma mistura de carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio, de preferência na proporção de 3:1

Neste âmbito, as indicações quantitativas referem-se a uma solução aquosa, feita de preferência com água destilada. A reivindicação 9 propõe um processo para a limpeza, desinfecção e avaliação do estado de limpeza de instalações ou partes de instalações comerciais e industriais, no qual o primeiro passo consiste em misturar o produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento, contendo um permanganato hidrossolúvel, um outro oxidante adicional cujo potencial de oxidação é superior ao do manganês VII em relação ao manganês VI, substâncias tampão do pH, como por exemplo carbonatos alcalinos primários e/ou secundários, assim como polifosfatos resistentes à oxidação, em solução aquosa, com um agente que assegura um ambiente alcalino com, pelo menos, um valor de pH 11, de preferência pelo menos 12, fazendo-se circular, no segundo passo, a solução desta

maneira obtida através das instalações ou partes de instalações a limpar ou a desinfetar e controlando-se o progresso da limpeza por se avaliar a intensidade da luz emitida pela solução no domínio de comprimento de onda da luz violeta. Este processo pode ser chamado um processo de limpeza "batch", em que é aplicada uma determinada quantidade inicial do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento, que é feita circular através das instalações ou partes de instalações a limpar. Como se explicará ainda mais pormenorizadamente, nas instalações inicialmente sujas, a intensidade da luz emitida pela solução de limpeza, desinfecção e indicadora no domínio de comprimento de onda da luz violeta começará por diminuir, sendo que uma intensidade constante de uma coloração violeta da solução de limpeza, desinfecção e indicadora assinala uma instalação amplamente limpa. Como também se explicará ainda mais pormenorizadamente, com o progresso do processo de limpeza aumentará a intensidade da luz emitida pela solução de limpeza, desinfecção e indicadora nos domínios de comprimento de onda da luz verde e amarela. De acordo com a reivindicação 10 prevê-se portanto que o progresso da limpeza seja controlado adicionalmente por se avaliar a intensidade da luz emitida pela solução nos domínios de comprimento de onda da luz verde e amarela.

É evidente que após o fim do processo de limpeza se realiza ainda uma pós-lavagem com água, para evitar que a utilização subsequente da instalação limpa seja prejudicada.

No entanto, em instalações mais sujas a intensidade da luz emitida pela solução de limpeza, desinfecção e indicadora no domínio de comprimento de onda da luz violeta pode diminuir tão fortemente que ainda não se pode falar de uma instalação limpa. Neste caso é, por um lado, evidente que, antes de tudo, a função de limpeza e de desinfecção do produto de acordo com o invento é mais importante. Por outro lado é recomendável, nestes casos, uma adição contínua doseada do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento, até que se atinja uma coloração violeta essencialmente constante. Por esta razão, a reivindicação 11 prevê um processo para a limpeza, desinfecção e avaliação do estado de limpeza de instalações ou partes de instalações

comerciais e industriais, em que se faz circular uma solução aquosa com um valor mínimo de pH 11, de preferência pelo menos 12, através das instalações ou partes de instalações a limpar ou desinfetar, sendo adicionado durante a circulação um produto de limpeza, desinfecção e indicador líquido que contém um permanganato hidrossolúvel, um outro oxidante adicional cujo potencial de oxidação é superior ao do manganês VII em relação ao manganês VI, substâncias tampão de pH, de preferência carbonatos alcalinos primários e/ou secundários, assim como polifosfatos resistentes à oxidação, controlando-se o progresso da limpeza por se avaliar a intensidade da luz emitida pelo produto de limpeza, desinfecção e indicador adicionado, no domínio de comprimento de onda da luz violeta. Desta maneira pode ser escolhida a duração do tempo durante o qual o produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento é adicionado, conforme o grau de poluição da instalação, até que resulte uma coloração constante, no caso ideal, violeta. Também neste caso, o progresso da limpeza pode ser controlado adicionalmente de acordo com a reivindicação 12, por se avaliar a intensidade da luz emitida pelo produto de limpeza, desinfecção e indicador adicionado, nos domínios de comprimento de onda da luz verde e/ou amarela.

É evidente que após o fim do processo de limpeza se realiza mais uma vez uma pós-lavagem com água, para evitar que a utilização subsequente da instalação limpa seja prejudicada.

Para os processos de acordo com o invento de acordo com as reivindicações 9 e 11 propõe-se, segundo a reivindicação 13, a seguinte composição quantitativa do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento:

- 3-5% de peroxidissulfato de sódio, de preferência 4%
- 0,06-0,08% de permanganato de potássio, de preferência 0,07%
- 5-7% de tripolifosfato de sódio, de preferência 6%
- 9-11% de hexametáfosfato de sódio, de preferência 10%
- 2,0-3,0%, de preferência 2,6%, de uma mistura de carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio, de preferência na proporção de 3:1

Neste contexto, as indicações de quantidade referem-se mais uma vez a uma solução aquosa, feita de preferência com água destilada. A avaliação da intensidade da luz emitida pelo produto de limpeza, desinfecção e indicador adicionado, no domínio de comprimento de onda da luz violeta, pode ser realizada de maneira diferente. Assim, por exemplo, a avaliação pode basear-se numa mera observação visual da cor. No entanto, de acordo com a reivindicação 14 prevê-se que a avaliação da intensidade da luz seja feita de forma automatizada. Isto pode ser realizado, por exemplo, por meio de espectrofotómetros ou fotocolorímetros de filtros ou através de outros detectores adequados, específicos do comprimento de onda da luz, que medem a intensidade da luz emitida a determinados comprimentos de onda. Com base nos dados desta maneira medidos é possível, mediante algoritmos de avaliação adequados, avaliar a limpeza da instalação e realizar regulações subsequentes do processo de limpeza, por exemplo uma adição doseada do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento. No entanto, uma determinação quantitativa do grau de limpeza traz também vantagens para sistemas de garantia da qualidade, uma vez que o momento e o grau de limpeza medido da instalação podem ser registados nos respectivos protocolos e, desta maneira, ser provados.

No entanto, para uma avaliação completa do processo pode também ser interessante calcular a carga de impurezas removida. Isto pode ser realizado, em especial, em caso de um registo automatizado das intensidades da luz emitida nos comprimentos de onda violeta, verde e amarelo, uma vez que de acordo com a reivindicação 15 é possível determinar a carga de impurezas removida, com base na alteração da intensidade da luz emitida assim como na quantidade alimentada de produto de limpeza, desinfecção e indicador.

Como já foi mencionado, a função de limpeza e de desinfecção do produto de acordo com o invento dificilmente pode ser separada da sua função de indicador, uma vez que também numa aplicação prevista como indicador ocorrerá sempre um efeito de limpeza e desinfecção. No entanto, efectivamente é possível que, em instalações nas quais já tenha sido obtido um bom grau de limpeza através de métodos de limpeza

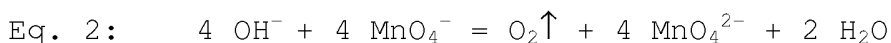
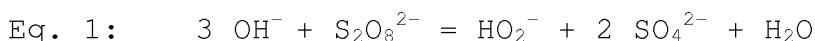
aplicadas anteriormente, a função de indicador seja a mais importante, uma vez que a aplicação do produto de acordo com o invento quase já não precisa de efectuar mais limpeza ou desinfecção. A estes casos de aplicação refere-se a reivindicação 16, a qual descreve a utilização de uma solução que consiste num produto de limpeza, desinfecção e indicador contendo um permanganato hidrossolúvel, um outro oxidante adicional cujo potencial de oxidação é superior ao do manganês VII em relação ao manganês VI, substâncias tampão de pH, de preferência carbonatos alcalinos primários e/ou secundários, assim como polifosfatos resistentes à oxidação e um agente que assegura um ambiente alcalino com, pelo menos, um valor de pH 11, de preferência pelo menos 12, como solução indicadora para controlar o estado de limpeza de instalações ou partes de instalações comerciais e industriais por se avaliar a intensidade da luz emitida pela solução no domínio de comprimento de onda da luz violeta. Além disso, no âmbito desta utilização pode ser previsto de acordo com a reivindicação 17, que a avaliação do estado de limpeza de instalações ou partes de instalações comerciais e industriais seja realizada adicionalmente por se avaliar a intensidade da luz emitida pela solução nos domínios de comprimento de onda da luz verde e/ou amarela.

As reacções relevantes para o efeito do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento serão a seguir descritas detalhadamente, com a ajuda de um diagrama de Pourbaix (Fig. 1; para 25°C, pressão atmosférica de 1 bar e actividade electrolítica de 1 mol/l).

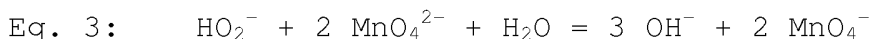
Em primeiro lugar, é disponibilizado um oxidante forte sob uma forma e concentração de acordo com o invento, tratando-se de preferência de um peroxodissulfato alcalino. Apesar do peroxodissulfato alcalino ser um oxidante forte, reage apenas lentamente com compostos orgânicos à temperatura ambiente e na ausência de catalisadores adequados. Contudo, a oxidação eficaz e completa de substâncias orgânicas é iniciada pelo permanganato de potássio, sendo o carbono orgânico oxidado ao oxalato. Para acelerar a cinética reaccional entre o permanganato de potássio e as substâncias orgânicas, são adicionados hidróxidos alcalinos, de preferência NaOH, e/ou carbonatos alcalinos, para se assegurar desta maneira um ambiente alcalino.

No momento da aplicação do invento, o produto de limpeza, desinfecção e indicador é em primeiro lugar misturado com um agente que assegure um ambiente alcalino, pelo menos com um valor de pH 11, e uma dose adequada de água. Agentes adequados que asseguram o ambiente alcalino exigido são, de uma maneira convencional, hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos, silicatos alcalinos ou hidróxidos alcalino-terrosos. Os estabilizadores de dureza previstos de acordo com o invento impedem, neste caso, a precipitação de carbonatos e hidróxidos alcalino-terrosos devido ao aumento da alcalinidade da solução, o que é decisivo sobretudo em caso de elevadas durezas da água. É evidente que a água utilizada não deveria conter substâncias orgânicas ou apenas reduzidas quantidades das mesmas, uma vez que isto iria prejudicar a função de indicador do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento.

Quando se mistura o produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento com a água, ocorre em primeiro lugar uma oxidação de iões hidroxílicos, por um lado através do peroxodissulfato (eq. 1) mas, por outro lado, também através do permanganato (eq. 2), sendo neste caso o manganês heptavalente reduzido a manganês com o nível de oxidação +6. Além disso dá-se uma libertação de oxigénio.

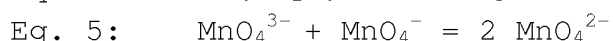
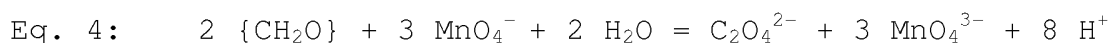


No entanto, o ião de peróxido de hidrogénio que é originado na oxidação de iões hidroxílicos pelo peroxodissulfato, pode causar uma reoxidação do Mn(VI) a Mn(VII) (eq. 3):

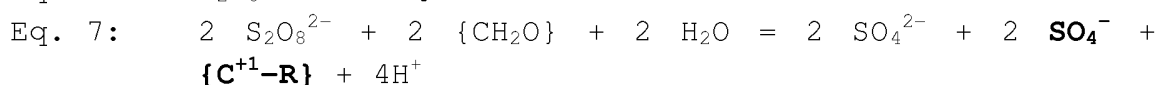
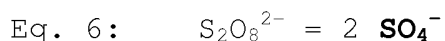


No caso da velocidade de decomposição do peroxodissulfato não conseguir acompanhar a do permanganato, por exemplo porque a decomposição do permanganato é favorecida por uma elevada concentração e/ou uma boa oxidabilidade da substância orgânica, dar-se-á um aumento da formação de Mn(VI). A predominância da espécie hexavalente do

manganês provoca uma coloração verde da solução, ao contrário da coloração violeta inicial, provocada pelo manganês VII. A oxidação de compostos orgânicos (aqui designados por "CH₂O", o que representa de um modo geral o carbono do nível de oxidação 0 e, no caso especial, um hidrato de carbono) a oxalatos, através de Mn VII, e a decomposição do permanganato que isto implica, são rápidas, uma vez que o elevado valor de pH exerce um efeito anionizante em numerosas substâncias orgânicas, o que facilita o ataque de oxidantes aniônicos. Neste âmbito, a oxidação de substâncias orgânicas por Mn VII envolve também MnO₄³⁻, onde o manganês existe no nível de oxidação +5 (eq. 4), sendo no entanto este reoxidado pelo permanganato a manganês hexavalente (eq. 5).

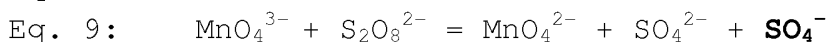
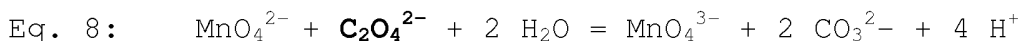


No entanto, não é o ataque do permanganato às substâncias orgânicas de acordo com a eq. 4 que condiciona a elevada eficácia do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento. A oxidação rápida e eficaz de substâncias orgânicas é causada, pelo contrário, pelas reacções radicalares agora postas em marcha. O ponto de partida é, neste âmbito, um radical SO₄⁻, proveniente do peroxidissulfato. Este radical pode ser originado em primeiro lugar por uma cisão homolítica do peroxidissulfato (eq. 6) ou pela reacção deste com compostos orgânicos (eq. 7):

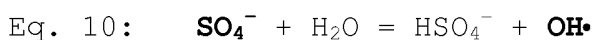


Na equação 7, {C⁺¹-R} designa um radical com carbono no nível de oxidação +1, por exemplo formalmente {H₂C₂O₃}²⁻, onde existe uma ligação dupla entre os átomos de carbono. Os compostos em *bold* caracterizam radicais ou iões radicalares.

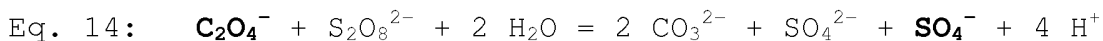
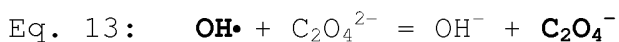
No entanto, como os resultados de investigações realizadas mostram, parece que o SO₄⁻ é originado em primeiro lugar pela coacção com compostos de manganês presentes. Pode supor-se que os compostos de manganês VI ou de manganês V exerçam no peroxidissulfato um efeito de formação de radicais de acordo com as reacções 8 e 9:



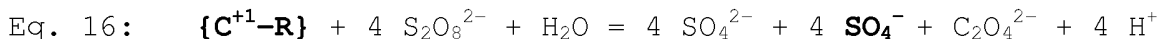
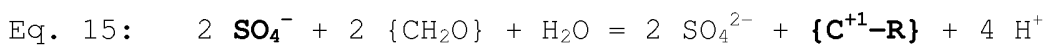
É agora posta em marcha uma cascata de reacções radicalares, das quais podemos mencionar a seguir só as mais importantes. Assim, por exemplo, o radical SO_4^- provoca a formação de radicais OH^- (eq. 10). Este radical é, como se sabe, um dos compostos mais reactivos e oxida substâncias orgânicas (eq. 11), podendo ser originados, a seguir, novamente radicais SO_4^- (eq. 12):



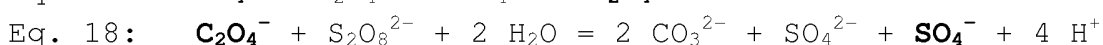
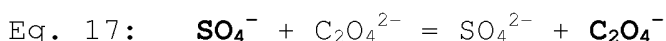
Após a sua formação de acordo com a eq. 10, no entanto, o radical hidroxílico pode também reagir com o oxalato (eq. 13), sendo a seguir restabelecido o radical sulfato através da acção do peroxidissulfato (eq. 14):



Um outro canal reaccional para a oxidação de compostos orgânicos envolve o próprio radical sulfato. O radical sulfato oxida compostos orgânicos (eq. 15) e pode, finalmente, ser fornecido de novo através do peroxidissulfato (eq. 16):



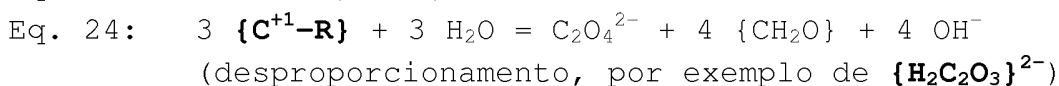
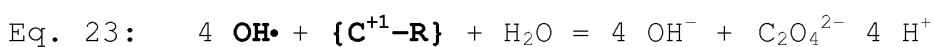
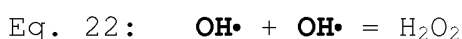
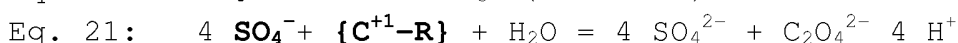
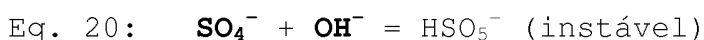
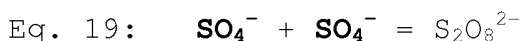
Também o radical sulfato pode reagir com o oxalato (eq. 17), sendo mais uma vez reformado através de uma molécula de peroxidissulfato (eq. 18):



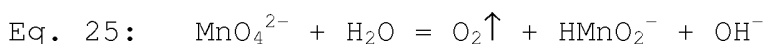
Desta maneira vê-se que no decorrer das reacções 10-18 se dá uma oxidação eficaz, por ser proporcionada por radicais, de compostos orgânicos, oxidação essa que é

iniciada por compostos de manganês de diferentes níveis de oxidação e mantida por peroxodissulfato.

Finalmente, as reacções em cadeia 10-18 são interrompidas por reacções de recombinação entre radicais (eq. 19-24):



Uma vez que o manganato (VI) se comporta de maneira termodinamicamente instável em água, ocorre, a seguir, uma predominância do manganês II (eq. 25):



Uma coloração amarela da solução indica a presença do manganês(II) que forma complexos de oxalato e, por conseguinte, também a conclusão máxima do processo de limpeza e desinfecção.

Durante todo o decorrer das reacções em cadeia 10-25 dá-se portanto, uma libertação de oxigénio e peróxido de hidrogénio (eq. 1, 2, 16 e 25), o que apoia adicionalmente o processo de limpeza e desinfecção.

Como oxidante forte adicional, não precisam de se utilizar exclusivamente compostos de peroxodissulfato. Também outros oxidantes cujo potencial de oxidação seja superior ao do manganês VII em relação ao manganês VI (linha $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ no diagrama de Pourbaix da Fig. 1), de preferência superior ao do HO_2^- em relação ao OH^- (linha $\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$ no diagrama de Pourbaix da Fig. 1), podem ser utilizados. Em relação à linha $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$, por exemplo, seria também adequado o periodato, o qual assegura nos limites de uma dinâmica química um pouco modificada, uma reoxidação do manganato V ou VI, ao permanganato. O monopersulfato de potássio (sal triplo) pode

ser utilizado como substituto do peroxodissulfato. É teoricamente imaginável a utilização de peroxodifosfato e ozono, mas é difícil de realizar tecnicamente, sendo que o peroxodifosfato actualmente não é disponível em quantidades maiores e o ozono se decompõe muito rapidamente devido à sua elevada reactividade, pelo que não parece ser adequado para produtos de limpeza, desinfectação e indicadores comerciais. É certo que o hipoclorito seria satisfatoriamente estável em solução aquosa, devendo no entanto assegurar-se também em caso de armazenamento mais prolongado, a predominância electroquímica do par redox ClO^-/Cl^- para a formação de iões HO_2^- .

A aplicação do produto de limpeza, desinfectação e indicador de acordo com o invento pode ser realizada, por exemplo, sob a forma de um processo de limpeza "batch", em que é aplicada uma determinada quantidade inicial do produto de limpeza, desinfectação e indicador de acordo com o invento, que é feita circular através das instalações ou partes de instalações a limpar. Para esta finalidade são adicionados 0,5-1,5% do produto de limpeza, desinfectação e indicador de acordo com o invento a uma quantidade adequada de água, misturados e, a seguir, a mistura é ajustada a um valor de pH de pelo menos 11, de preferência pelo menos 12, por meio de uma adição de hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, fosfatos alcalinos, silicatos alcalinos e/ou hidróxidos alcalino-terrosos. É evidente que para este efeito também podem ser utilizadas aparelhagens existentes para a limpeza das instalações, como por exemplo instalações CIP ("cleaning in place"). A seguir, a solução desta maneira obtida é feita circular na instalação, sendo avaliado o refluxo ou também todo o volume no final da avaliação, mediante uma comparação da cor e/ou uma medição fotométrica. Em instalações inicialmente sujas, a intensidade da luz emitida pela solução de limpeza, desinfectação e indicadora no domínio de comprimento de onda da luz violeta começará por diminuir, e a intensidade da luz emitida pela solução de limpeza, desinfectação e indicadora nos domínios de comprimento de onda da luz verde e amarela a aumentar. Quanto mais diferir a cor da cor inicial puramente violeta, maior era a poluição de todo o sistema. Em caso de forte poluição, é necessário repetir a limpeza com uma nova quantidade de solução de limpeza, desinfectação e indicadora e, a seguir, realizar uma nova avaliação. Uma

intensidade constante de uma coloração violeta da solução de limpeza, desinfecção e indicadora assinala uma instalação amplamente limpa. Neste caso, a cor do refluxo da solução de limpeza, desinfecção e indicadora será uma mistura de violeta e verde, podendo também por vezes haver nítidas percentagens de verde. Em todo o caso, a cor do refluxo não deve ser amarela. Neste caso, a limpeza deve ser repetida com uma nova quantidade de solução de limpeza, desinfecção e indicadora.

A avaliação da intensidade da luz emitida pelo produto de limpeza, desinfecção e indicador adicionado, no domínio de comprimento de onda da luz violeta, pode ser realizada de maneira diferente. Assim, por exemplo, esta avaliação pode assentar numa observação meramente visual da cor. No entanto prefere-se que a avaliação da intensidade da luz seja realizada de forma automatizada. Isto pode ser feito, por exemplo, por meio de espectrofotómetros ou fotocolorímetros de filtros ou através de outros detectores adequados, específicos do comprimento de onda da luz, que medem a intensidade da luz emitida a determinados comprimentos de onda. Com base nos dados desta maneira medidos é possível, mediante algoritmos de avaliação adequados, avaliar o estado de limpeza da instalação e realizar regulações subsequentes do processo de limpeza, por exemplo uma adição doseada do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento. No entanto, uma determinação quantitativa do grau de limpeza traz também vantagens para sistemas de garantia da qualidade, uma vez que o momento e o grau de limpeza medido da instalação podem ser registados nos respectivos protocolos e, desta maneira, ser provados.

No entanto, para uma avaliação completa do processo pode também ser interessante calcular a carga de impurezas removida. Isto pode ser realizado, em especial, em caso de um registo automatizado das intensidades da luz emitida nos comprimentos de onda violeta, verde e amarelo, uma vez que é possível determinar a carga de impurezas removida, com base na alteração da intensidade da luz emitida assim como na quantidade alimentada de produto de limpeza, desinfecção e indicador.

É evidente que após o fim do processo de limpeza se realiza ainda uma pós-lavagem com água, para evitar que a utilização subsequente da instalação limpa seja prejudicada.

Em alguns casos pode também ser conveniente, ao contrário dos processos de limpeza "batch" (descontínuos), uma adição doseada contínua do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento, até que seja atingida uma coloração violeta contínua. Um procedimento deste género será recomendável, em especial, em instalações mais fortemente poluídas. Neste caso coloca-se, por exemplo, uma solução alcalina inicial num depósito, a partir do qual esta pode passar pela instalação. Durante a circulação desta solução alcalina inicial através da instalação, o produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento é adicionado à solução inicial que reflui, até que no refluxo ao depósito seja atingido o valor de cor (mista) desejado.

O que interessa em primeiro lugar nos processos deste género, é a função de limpeza e de desinfecção do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento. Desta maneira pode ser escolhida a duração do tempo durante o qual o produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento é adicionado, conforme o grau de poluição da instalação, até que resulte uma coloração violeta constante. Também neste caso, o progresso da limpeza pode ser controlado adicionalmente por se avaliar a intensidade da luz emitida pelo produto de limpeza, desinfecção e indicador adicionado, nos domínios de comprimento de onda da luz verde e/ou amarela. A determinação do valor colorimétrico pode ser realizada, mais uma vez, mediante uma observação visual ou com aparelhos, assim como de forma automatizada por meio de medições *in-line* fotométricas.

É evidente que após o fim do processo de limpeza se realiza mais uma vez uma pós-lavagem com água, para evitar que a utilização subsequente da instalação limpa seja prejudicada.

Todos os componentes do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento estão presentes sob a forma líquida, sendo que o misturar com agentes alcalinas

assim como água, só efectuado pouco antes da aplicação, é extremamente vantajoso no que se refere à estabilidade no armazenamento do produto de acordo com o invento.

Os exemplos que se seguem servem para documentar a multiplicidade de aplicações possíveis do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento e não devem ser entendidos num sentido restritivo.

Exemplo 1

Pretende-se avaliar o estado de limpeza dos carbonadores e dos dispositivos de enchimento das instalações de enchimento de um fabricante de água mineral, por meio do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento. A limpeza é realizada usualmente num circuito CIP por meio de uma solução de ácido fórmico a 2% e uma desinfecção subsequente por meio de ácido peracético a 0,1%. Em regra geral, não se realiza uma limpeza alcalina. Usualmente, o estado de limpeza da instalação é apenas avaliado para ver se a lavagem com ácido peracético foi completa, avaliando-se o valor de pH, a acidez e/ou a condutividade do líquido de lavagem, de preferência água.

Mesmo assim, antes da avaliação do estado de limpeza da instalação pode-se pressupor que a instalação está relativamente limpa, pelo que se pretende utilizar o produto de acordo com o invento sobretudo como indicador. Isto quer dizer que o objectivo principal não é o de se servir do efeito de limpeza e desinfecção do produto mas, pelo contrário, apenas do seu efeito de indicador. Para esta finalidade, prepara-se no sentido de um processo "batch" (descontínuo), num depósito (por exemplo no depósito CIP) um volume de 6000 litros de água. O volume morto da instalação a avaliar é de 4000 litros. Imediatamente antes do início da circulação é adicionado o produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento numa concentração de 1%. Por meio da lixívia (NaOH) disponível no fabricante de água mineral é ajustada, a seguir, uma concentração de 0,50%, o que corresponde a um valor de pH superior a 12,5 da solução. A temperatura da solução é de 54°C e a sua cor é violeta.

Em seguida, a solução desta maneira obtida é feita circular, numa primeira fase de limpeza, durante 25 min através da instalação a avaliar. Terminada a circulação, o líquido indicador de acordo com o invento apresenta uma cor verde amarelada, o que corresponde aproximadamente a uma razão de 50:50 entre o manganês VI e o manganês II. A carga de impurezas mobilizada foi calculada em 80-120 g (sob a forma de (CH_2O)). A instalação apresenta portanto um grau de poluição inesperado, pelo que o produto de acordo com o invento desenvolveu também o seu efeito de limpeza e desinfecção, embora na realidade se tenha pretendido apenas uma indicação do grau de limpeza da instalação.

Uma vez que, devido à cor amarelada, ainda não se pode falar de uma instalação limpa, é mais uma vez adicionado ao depósito 1% do produto de acordo com o invento. Resulta uma cor mista da solução, cor-de-vinho. Passados outros 12 min de circulação da solução através da instalação, a cor ficou, ainda assim, quase completamente inalterada, podendo desta maneira falar-se do fim do processo de limpeza e chamar a instalação realmente de limpa.

Exemplo 2

Pretende-se limpar e avaliar o estado de limpeza dos dispositivos por onde passa o mosto de malte, na sala de brassagem de uma fábrica de cerveja, compreendendo entre outras coisas, também um permutador de calor de placas, por meio do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento. A limpeza é realizada usualmente até três vezes por dia num circuito CIP por meio de uma solução de NaOH a 3-4%, com um aditivo tensioactivo de fosfato numa quantidade inferior a 0,5%. A temperatura é, neste caso, de aproximadamente 80-85°C. A solução de limpeza é guardada, libertada dos sedimentos e reajustada com lixívia através de medições da condutividade. Habitualmente não é realizada nenhuma pós-limpeza ácida mas, se necessário, uma neutralização com CO_2 , assim como uma desinfecção com vapor. Usualmente, o estado de limpeza da instalação é apenas avaliado para ver se a solução de limpeza foi eliminada completamente, avaliando-se o valor de pH, a acidez e/ou a condutividade do líquido de lavagem, de preferência água.

Neste caso deve pressupor-se que a instalação está relativamente suja, pelo que o produto de acordo com o invento desenvolverá, primeiro, e sobretudo, a sua função de limpeza. Para este fim prepara-se no sentido de um processo contínuo, num depósito (por exemplo no depósito CIP) um volume de 6500 litros de água. O volume morto da instalação a avaliar é de 5000 litros. Por meio da lixívia (NaOH) disponível na fábrica de cerveja é ajustada, a seguir, uma concentração de 1,50%, o que corresponde, pelo menos, a um valor de pH 13,0 da solução. A solução alcalina inicial desta maneira obtida é feita circular através das partes da instalação a limpar.

Durante a circulação desta solução inicial (temperatura de 60°C), o produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento é adicionado à solução que regressa do circuito. Durante uma circulação de 80 min são adicionados, desta maneira, ao todo 200 litros (3,0%). A cor da solução de limpeza obtida após a circulação, é intensamente amarela e contém vários 100 mg/l de substâncias turvadoras castanhas. A carga de impurezas mobilizada foi calculada em 20-30 kg (sob a forma de $\{CH_2O\}$). Durante a adição ou circulação da solução de limpeza através da instalação podem ser observadas repetidamente tendências de uma coloração verde/verde amarelada. Aumentando a concentração do produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento, a cor do líquido de refluxo muda-se repetidamente para um amarelo puro, devido à mobilização de novos depósitos de sujidade.

Neste caso é recomendável uma limpeza química profunda da instalação ou uma desmontagem da instalação e do permutador de calor, seguida por uma limpeza mecânica. Uma vez realizada esta limpeza, pode ser realizada uma nova avaliação com o produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com o invento.

Lisboa, 2008-11-11

REIVINDICAÇÕES

1. Produto de limpeza, desinfecção e indicador sob a forma líquida que contém um permanganato hidrossolúvel, em especial para ser misturado com um agente que assegura um ambiente alcalino com um valor de pH de pelo menos 11, caracterizado por conter, além do permanganato hidrossolúvel,

- um agente oxidante adicional, cujo potencial de oxidação é superior ao do manganês VII para manganês VI,
- substâncias tampão de pH, de preferência carbonatos alcalinos primários e/ou secundários, como por exemplo carbonato de sódio e/ou hidrogenocarbonato de sódio, e
- polifosfatos resistentes à oxidação.

2. Produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o potencial de oxidação do agente oxidante adicional ser superior ao potencial de HO_2^- para OH^- .

3. Produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o agente oxidante adicional ser um persulfato, de preferência um peroxodissulfato.

4. Produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o peroxodissulfato ser peroxodissulfato de sódio.

5. Produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o permanganato ser permanganato de potássio.

6. Produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por conter como polifosfato resistente à oxidação, tripolifosfato de sódio.

7. Produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por conter como polifosfato resistente à oxidação, hexametáfosfato de sódio.

8. Produto de limpeza, desinfecção e indicador de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por possuir a composição seguinte:

- 3-5% de peroxidissulfato de sódio, de preferência 4%
- 0,06-0,08% de permanganato de potássio, de preferência 0,07%
- 5-7% de tripolifosfato de sódio, de preferência 6%
- 9-11% de hexametafosfato de sódio, de preferência 10%
- 2,0-3,0%, de preferência 2,6%, de uma mistura de carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio, de preferência na proporção de 3:1.

9. Processo para a limpeza, desinfecção e avaliação do estado de limpeza de instalações ou componentes de instalações comerciais e industriais, caracterizado por se misturar num primeiro passo, um produto de limpeza, desinfecção e indicador compreendendo

- um permanganato hidrossolúvel,
- um agente oxidante adicional, cujo potencial de oxidação é superior ao do manganês VII para manganês VI,
- substâncias tampão de pH, de preferência carbonatos alcalinos primários e/ou secundários, tais como por exemplo carbonato de sódio e/ou hidrogenocarbonato de sódio, assim como
- polifosfatos resistentes à oxidação,

em solução aquosa, com um agente que assegura um ambiente alcalino com um valor de pH de pelo menos 11, de preferência pelo menos 12, fazendo-se circular num segundo passo, a solução assim obtida através das instalações ou componentes de instalações a limpar ou a desinfectar, e controlando o progresso da limpeza pela avaliação da intensidade da luz emitida pela solução no domínio de comprimento de onda da luz violeta.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por se controlar adicionalmente o progresso da limpeza avaliando a intensidade da luz emitida pela solução nos domínios de comprimento de onda da luz verde e amarela.

11. Processo para a limpeza, desinfecção e avaliação do estado de limpeza de instalações ou componentes de instalações comerciais e industriais, no qual é feita circular uma solução aquosa com um valor de pH de pelo menos 11, de preferência pelo menos 12, através das instalações ou componentes de instalações a limpar ou a desinfetar, caracterizado por se adicionar durante a circulação um produto de limpeza, desinfecção e indicador líquido compreendendo

- um permanganato hidrossolúvel,
- um agente oxidante adicional, cujo potencial de oxidação é superior ao do manganês VII para manganês VI,
- substâncias tampão de pH, de preferência carbonatos alcalinos primários e/ou secundários, como por exemplo carbonato de sódio e/ou hidrogenocarbonato de sódio, assim como
- polifosfatos resistentes à oxidação,

e se controlar o progresso da limpeza avaliando a intensidade da luz emitida pelo produto de limpeza, desinfecção e indicador adicionado, no domínio de comprimento de onda da luz violeta.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por se controlar adicionalmente o progresso da limpeza, avaliando a intensidade da luz emitida pelo produto de limpeza, desinfecção e indicador adicionado, nos domínios de comprimento de onda da luz verde e/ou amarela.

13. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 12, caracterizado por o produto de limpeza, desinfecção e indicador apresentar a composição seguinte:

- 3-5% de peroxidissulfato de sódio, de preferência 4%
- 0,06-0,08% de permanganato de potássio, de preferência 0,07%
- 5-7% de tripolifosfato de sódio, de preferência 6%
- 9-11% de hexametafosfato de sódio, de preferência 10%
- 2,0-3,0%, de preferência 2,6%, de uma mistura de carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio, de preferência na proporção de 3:1.

14. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 13, caracterizado por a avaliação da intensidade da luz ser realizada de forma automatizada.

15. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 14, caracterizado por se calcular a carga de impurezas removidas com base na alteração da intensidade da luz emitida e na quantidade aplicada do produto de limpeza, desinfecção e indicador.

16. Utilização de uma solução feita de um produto de limpeza, desinfecção e indicador compreendendo

- um permanganato hidrossolúvel,
- um agente oxidante adicional, cujo potencial de oxidação é superior ao do manganês VII para manganês VI,
- substâncias tampão de pH, de preferência carbonatos alcalinos primários e/ou secundários, como por exemplo carbonato de sódio e/ou hidrogenocarbonato de sódio, assim como
- polifosfatos resistentes à oxidação,

e um agente que assegura um ambiente alcalino com um valor de pH de pelo menos 11, de preferência pelo menos 12, como solução indicadora para avaliar o estado de limpeza de instalações ou componentes de instalações comerciais e industriais, através de uma avaliação da intensidade da luz emitida pela solução no domínio de comprimento de onda da luz violeta.

17. Utilização de uma solução de acordo com a reivindicação 16 como solução indicadora para avaliar o estado de limpeza de instalações ou componentes de instalações comerciais e industriais, através de uma avaliação da intensidade da luz emitida pela solução nos domínios de comprimento de onda da luz verde e/ou amarela.

Lisboa, 2008-11-11

RESUMO

"Produto de limpeza, desinfecção e indicador"

Produto de limpeza, desinfecção e indicador contendo um permanganato hidrossolúvel, em especial para ser misturado com um agente que assegura um ambiente alcalino com um valor de pH de pelo menos 11, contendo além do permanganato hidrossolúvel ainda um outro oxidante adicional cujo potencial de oxidação é superior ao do manganês VII em relação ao manganês VI, substâncias tampão de pH, de preferência carbonatos alcalinos primários e/ou secundários, como por exemplo carbonato de sódio e/ou hidrogenocarbonato de sódio, assim como polifosfatos resistentes à oxidação. Além disso são descritos processos para a limpeza, desinfecção e avaliação do estado de limpeza de instalações ou partes de instalações comerciais e industriais, assim como a utilização de um produto de acordo com o invento como solução indicadora para controlar o estado de limpeza de instalações ou partes de instalações comerciais e industriais, por se avaliar a intensidade da luz emitida pela solução no domínio de comprimento de onda da luz violeta.

Fig. 1: Estabilidade relativa (50%/50%)

