



(11) **Número de Publicação:** PT 971019 E

(51) **Classificação Internacional:** (Ed. 6)
C11D001/90 A C11D001/10 B
C11D003/395 B

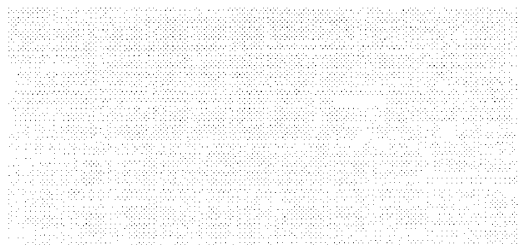
(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de depósito: 1998.08.06	(73) Títular(es): HENKEL-ECOLAB GMBH & CO. OHG. REISHOLZER WERFTSTRASSE 38-40 D-40589 DUSSELDORF DE
(30) Prioridade: 1998.05.30 DE 19824356	
(43) Data de publicação do pedido: 2000.01.12	(72) Inventor(es): WALTER SCHWITZER CH MICHEL RUEDI CH
(45) Data e BPI da concessão: 2001.02.28	(74) Mandatário(s): MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA PT RUA CASTILHO 50, 5º AND. 1269-163 LISBOA

(54) **Epígrafe:** PROCESSO PARA A LAVAGEM DE LOUÇA

(57) **Resumo:**

PROCESSO PARA A LAVAGEM DE LOUÇA



D E S C R I Ç Ã O

PROCESO PARA A LAVAGEM DE LOUÇA

A presente invenção refere-se à utilização, na lavagem de louça, de uma calda de lavagem que contém um meio tensioactivo anfótero e um oxidante que possui oxigénio activo, a um processo para a lavagem de louça, em especial de copos, que se destina a ser empregue, em primeiro lugar, no sector industrial e, neste caso, por sua vez, nas respectivas máquinas de lavagem de louça, assim como a um correspondente produto de lavagem.

Para a lavagem da louça à máquina são utilizados no sector industrial diversos tipos de máquinas. É comum a todas estas máquinas o facto de, pelo menos alguns dos líquidos utilizados para a lavagem ou o enxaguamento da louça, serem recolhidos em tanques e reutilizados. Assim, nestas circunstâncias distingue-se entre máquinas de um tanque e máquinas de vários tanques, consoante o número de soluções abastecidas. As instalações de lavagem de louça em banda contínua também trabalham mediante a reutilização parcial das caldas. Como regra geral é utilizada nas máquinas água total ou parcialmente desmineralizada, proveniente de instalações de tratamento de águas. Além disso é comum, em muitos casos, tratar as águas residuais resultantes e reutilizar no processo a água pura obtida nestas condições. Ao contrário destas, as máquinas de lavagem de louça para uso doméstico trabalham, regra geral, com água fresca e sem a reutilização das caldas individuais. Sobretudo no sector industrial, a louça lavada, em especial os copos, mesmo depois da secagem, tem um cheiro próprio que, com frequência, é considerado prejudicial. As causas deste cheiro são, na maioria, desconhecidas, no entanto há suspeitas de que a reutilização das caldas e a utilização da água tratada ou reutilizada conduzem a uma acumulação de componentes prejudiciais nas caldas de lavagem, que permanecem aderentes às superfícies cerâmicas, em especial aos copos. O cheiro entranhado, mesmo na louça guardada ao ar, perde-se, em parte, apenas muito lentamente e, em especial nos copos, é considerado prejudicial se estes

forem utilizados de novo imediatamente para servir bebidas que possuem um cheiro próprio apenas muito ténue, como por exemplo, água mineral ou vinho.

No Documento WO-A-97/31092 são descritos agentes de desinfecção que contêm um branqueador peroxigenado, um meio tensioactivo de betaina ou de sulfobetaina, e um composto eficaz como antimicrobiano. Estas formulações servem para a desinfecção e a limpeza, por exemplo, de superfícies duras, como vidro e louça.

O Documento WO-A-97/31093 refere-se a agentes de desinfecção que contêm um branqueador peroxigenado, um meio tensioactivo anfótero, aldeído glutárico, assim como um óleo eficaz como antimicrobiano. Estas formulações também têm utilização para a desinfecção e a limpeza, por exemplo, de superfícies duras, como vidro e louça.

A Patente EP-A-0 670 364 descreve formulações de branqueadores líquidos que, além de peróxido de hidrogénio, contêm um meio tensioactivo e um activador de branqueamento. Como meios tensioactivos interessam em especial meios tensioactivos não iónicos, aniónicos ou anfóteros.

A Patente EP-A-0 805 198 refere-se a produtos de limpeza que contêm um óxido de amina, bem como um meio tensioactivo de betaina ou de sulfobetaina. Outros constituintes preferidos são dissolventes, compostos eficazes como antimicrobianos, assim como branqueadores peroxigenados. As formulações deste tipo servem para a lavagem de superfícies duras.

A presente invenção tem na sua origem essencialmente o problema de se aperfeiçoarem os processos conhecidos até ao presente para a lavagem de louça, em especial de copos, no que se refere ao aparecimento de cheiros residuais desagradáveis, e, dentro das possibilidades, evitar totalmente o aparecimento de cheiros desta natureza.

Nesta conformidade, a presente invenção refere-se à utilização de uma calda de lavagem que contém um meio tensioactivo anfótero e um oxidante que possui oxigénio activo, para a redução ou para a eliminação de cheiros residuais desagradáveis na lavagem da louça.

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para a lavagem de louça no qual a louça é tratada com uma calda de lavagem que contém um meio tensioactivo anfótero e um oxidante que possui oxigénio activo, depois é enxaguada e em seguida é seca, o qual é caracterizado pelo facto de o meio tensioactivo anfótero e o oxidante serem utilizados em separado para a preparação da calda de lavagem. No restante, o novo processo corresponde essencialmente aos processos convencionais de lavagem de louça à máquina, tal como são praticados habitualmente, em particular no sector industrial.

A acção simultânea do meio tensioactivo anfótero e de um oxidante à base de oxigénio sobre a superfície da louça conduz, surpreendentemente, a uma redução muito substancial dos cheiros que permanecem depois da secagem. Na maior parte dos casos, logo depois de um único tratamento da louça já não é detectável qualquer cheiro estranho.

Quanto aos meios tensioactivos anfóteros utilizados nas caldas de lavagem do processo de acordo com a invenção, trata-se de compostos que possuem na molécula, além de um radical alquilo de cadeia longa, uma função amina terciária ou uma função amónio quaternária e um ou mais grupos aniónicos, podendo os grupos aniónicos ser de preferência grupos carboxilato ou grupos sulfonato. Os meios tensioactivos anfóteros caracterizam-se pelo facto de terem carácter catiónico em meio ácido, ao passo que, em meio alcalino, se encontram presentes como betaína ou composto aniónico. Com particular preferência, são utilizados no processo de acordo com a invenção meios tensioactivos anfóteros que possuem um ou mais grupos carboxilo ou carboxilato e, de entre estes, ainda os meios tensioactivos que correspondem à fórmula I descrita a seguir:



Nesta fórmula I

R representa um grupo alquilo de cadeia longa, eventualmente ramificada ou insaturada, com 8 a 18 átomos de carbono, ou um grupo $\text{R}^3-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_z-$,

R^1 representa um grupo metilo, hidrogénio ou um grupo $(\text{CH}_2)_x-\text{CO}_2\text{Y}$,

R^2 representa um grupo metilo, um grupo $(CH_2)_2-OH$ ou hidrogénio (caso em que, então, o átomo de azoto transporta uma carga positiva), ou R^2 não se encontra presente, R^3 representa um grupo alquilo de cadeia longa, eventualmente insaturado e eventualmente substituído, com 7 a 17 átomos de carbono, x representa os valores 1 ou 2, z representa os valores 2 ou 3 e Y representa hidrogénio, um metal alcalino ou uma carga negativa.

Como é evidente, a fórmula I também compreende os respectivos sais, nos quais a carga positiva no átomo de azoto não é equilibrada pela carga negativa do grupo carboxilato, mas sim por um anião adicional, como por exemplo, um anião halogeneto ou um anião metilsulfato. Um outro tipo de meios tensioactivos anfóteros, igualmente apropriados, são os compostos de 2-alkil-N-carboxialquilimidazolinio. Um meio tensioactivo anfótero especialmente preferido é o composto amphi- C_8 -carboxilato, que pode ser obtido da Firma Miranol com a designação Miranol JEM. A concentração dos meios tensioactivos anfóteros nas caldas de lavagem deve estar situada entre 0,01 g/L e 8 g/L, de preferência entre 0,03 g/L e 3 g/L e em especial entre 0,1 g/L e 1,5 g/L.

Quanto ao segundo componente essencial das caldas de lavagem utilizadas, trata-se de um oxidante à base de oxigénio, isto é, de um composto peroxídico. São apropriados, de preferência, peroxi-compostos inorgânicos, no entanto, em princípio também são apropriados peroxi-compostos orgânicos, em especial ácidos peroxicarboxílicos, como por exemplo, ácido peracético. Como peroxi-compostos inorgânicos interessam, por exemplo, sais de ácidos peroxissulfúricos, mas em especial o peróxido de hidrogénio e os compostos que, em solução aquosa, libertam peróxido de hidrogénio. Os exemplos destes compostos que libertam peróxido de hidrogénio são, em especial, os perboratos, sobretudo o perborato de sódio monohidrato e o perborato de sódio tetrahidrato, assim como compostos de adição de peróxido de hidrogénio com compostos inorgânicos, em especial o composto de adição de carbonato de sódio e peróxido de hidrogénio, que também é designado como percarbonato, assim como eventualmente também compostos de adição de peróxido de hidrogénio com compostos orgânicos, por exemplo, ureia ou citrato de sódio. São especialmente preferidos o peróxido de hidrogénio, assim como os perboratos e o percarbonato de sódio. A

quantidade do oxidante utilizada depende do seu teor de oxigénio activo que, por sua vez, depende do peso molecular do oxidante. Assim, o teor de oxigénio activo no peróxido de hidrogénio é, por exemplo, de 47%, enquanto no perborato de sódio tetrahidrato é de 10,4%. A concentração de oxidante na calda de lavagem deve ser de preferência escolhida de tal modo que o teor de oxigénio activo na calda esteja compreendido entre 1 e 500 ppm e em especial entre 5 e 250 ppm.

Em regra a calda de lavagem que é utilizada no processo de acordo com a invenção, além do meio tensioactivo anfótero e do oxidante, contém outras substâncias activas e/ou substâncias auxiliares que são comuns, em si mesmas, nas caldas para a lavagem de louça. Entre estas enumeram-se, em especial, complexantes, mas também compostos com acção alcalinizadora, meios tensioactivos de outras classes, inibidores de corrosão, auxiliares de dissolução, inibidores de espumação e enzimas.

Quanto aos complexantes, trata-se de compostos que estão, em especial, em condições de complexar os constituintes da dureza da água e, deste modo, obviar às perturbações causadas no processo de lavagem. Reforçam ainda o efeito de lavagem dos meios tensioactivos. Os complexantes apropriados são os polifosfatos, em especial o trifosfato pentassódico, os sais dos ácidos policarboxílicos, em especial o citrato de sódio, gluconato de sódio, e os sais de ácidos fosfonobutanotricarboxílicos, os sais de ácidos polifosfónicos, por exemplo, do ácido 2-hidroxietano-difosfónico, os sais do ácido etilenodiamino-tetraacético e os sais de ácidos policarboxílicos poliméricos, em especial dos produtos de polimerização do ácido acrílico, eventualmente em combinação com o ácido maleico. São utilizados, habitualmente, sais alcalinos, dos quais são preferidos os sais de potássio e muito especialmente preferidos os sais de sódio. Os sais podem eventualmente ser também formados na calda de lavagem a partir dos ácidos complexantes e dos agentes alcalinos adicionados. A quantidade de agentes complexantes empregue depende da acção das substâncias individuais e pode ser muito diversa. Assim, em regra são utilizadas quantidades mais elevadas de agentes complexantes como os polifosfatos, os carboxilatos e os sais do ácido nitrilotriacético, do que dos restantes complexantes mencionados. Como é evidente, também é possível e mesmo desejável a presença simultânea, na calda de lavagem, de diversos complexantes. O teor total de agentes complexantes nas caldas de lavagem está de

preferência compreendido entre cerca de 0,01 g/L e cerca de 10 g/L, em especial entre cerca de 0,03 g/L e cerca de 5 g/L. Uma gama muito particularmente preferida está situada entre cerca de 0,1 g/L e cerca de 2 g/L.

O pH das caldas de lavagem utilizadas de acordo com a invenção está situado na zona alcalina, isto é, acima de pH 7. Uma gama de pH preferida é o intervalo entre cerca de 8 e cerca de 10, no entanto detergentes fortemente alcalinos nas caldas de lavagem também podem produzir um valor de pH bastante superior àqueles, nomeadamente no intervalo de 10 a 13. Sempre que os restantes componentes das caldas de lavagem não forneçam uma alcalinidade suficiente, são adicionadas substâncias com acção alcalinizadora, como por exemplo, hidróxidos alcalinos, em especial hidróxido de sódio, silicatos alcalinos e/ou outros sais com acção alcalina, como por exemplo, carbonato de sódio e carbonato de potássio. O seu teor nas caldas de lavagem depende da alcalinidade pretendida.

Como meios tensioactivos adicionais interessam em especial os meios tensioactivos das classes dos meios tensioactivos aniónicos e dos não iónicos, dos quais são preferidos, mais uma vez, os meios tensioactivos não iónicos. Em cada caso são especialmente preferidos os meios tensioactivos que fazem pouca espuma. Como meios tensioactivos não iónicos prestam-se em especial os produtos de adição de álcoois de cadeia longa com 10 a 18 átomos de carbono e óxido de etileno (EO) e eventualmente também óxido de propileno (PO). Como álcoois de cadeia longa interessam sobretudo os álcoois gordos, eventualmente também insaturados, como por exemplo, álcoois de coco, ou então os chamados oxoálcoois, que podem ser ramificados até um determinado grau. No entanto, prestam-se também como meios tensioactivos não iónicos os produtos de adição de óxido de etileno e eventualmente de óxido de propileno e de outros compostos de cadeia longa, por exemplo, alquilfenóis, ácidos gordos, amidas de ácidos gordos e glicóis de cadeia longa. Os meios tensioactivos particularmente pobres em espuma são os produtos de adição de álcoois de cadeia longa com óxido de etileno e eventualmente óxido de propileno, cujos grupos hidroxilo livres estejam convertidos em éter com um álcool de cadeia curta que possui de preferência 1 a 4 átomos de carbono. Os teores destes meios tensioactivos adicionais nas caldas de lavagem está de

preferência situado entre cerca de 0,01 g/L e cerca de 8 g/L, em especial entre 0,02 g/L e 1 g/L.

A preparação das caldas de lavagem utilizadas de acordo com a invenção pode ser realizada, em princípio, de forma que cada substância activa presente seja adicionada em separado à água da calda de lavagem. No entanto, é mais frequente utilizarem-se detergentes previamente preparados, que contêm, cada um, uma parte das substâncias activas necessárias na proporção correcta, mas numa concentração que é correspondentemente mais alta, e diluir estes meios com água, eventualmente mediante a adição das restantes substâncias activas. Os detergentes podem encontrar-se presentes na forma sólida, mas também podem ser formulados, por exemplo, como pastas ou como líquidos. Pode ser conveniente, em especial quando aparecem incompatibilidades entre o oxidante e constituintes individuais da formulação, prepararem-se as caldas de lavagem mediante a utilização de dois meios separados, um dos quais contém o oxidante e o outro os componentes sensíveis à oxidação. É também conveniente uma separação em pelo menos dois meios que são utilizados no processo de acordo com a invenção, quando a incorporação do meio tensioactivo anfótero e a incorporação do oxidante devam ser realizadas em pontos distintos do processo de lavagem, e a sua reunião na forma de calda de lavagem pronta seja alcançada apenas com o decurso do processo.

Constitui pois também um outro objectivo da invenção uma composição de detergente composta por dois meios líquidos, um dos quais contém o meio tensioactivo anfótero e o outro o oxidante. No caso da composição de detergente acima mencionada um dos meios líquidos contém o meio tensioactivo anfótero em quantidades compreendidas entre 0,5% em peso e 80% em peso, em especial em quantidades entre 4% em peso e 20% em peso, eventualmente em conjunto com outras substâncias activas de limpeza, em especial com complexantes e outros meios tensioactivos. O outro dos dois meios líquidos desta composição de detergente contém peróxido de hidrogénio, em concentrações de 0,1% em peso até 50% em peso, em especial de 0,5% em peso até 35% em peso, bem como, eventualmente, outras substâncias activas e substâncias auxiliares, em especial complexantes, estabilizadores e outros meios tensioactivos. Além disso, os meios líquidos podem conter auxiliares de dissolução, por exemplo,

sulfonato de cumol, sulfonato de xilol ou álcoois inferiores com 1 a 3 átomos de carbono, se tal for conveniente para uma formulação estável.

Para a preparação das caldas de lavagem pode ser utilizada água de diversas qualidades, em especial água canalizada, água canalizada parcialmente amaciada ou totalmente isenta de sais, proveniente de instalações de tratamento de água, ou eventualmente água oriunda do tratamento de águas residuais. No entanto, consoante o tipo de máquina é também utilizada, para a preparação das caldas de lavagem, água proveniente das fases de lavagem a jusante, podendo então esta água conter também substâncias activas que foram utilizadas para o enxaguamento, ou então agentes de acidificação. Numa variante especial do processo de lavagem de acordo com a invenção o oxidante, ou uma composição que contém este oxidante, é incorporado num dos banhos de lavagem e é então utilizado, na forma desta calda de enxaguamento, para a preparação das caldas de lavagem propriamente ditas.

A utilização das caldas de lavagem sobre a louça é realizada habitualmente a temperaturas elevadas, em especial a temperaturas entre cerca de 30 e cerca de 70°C. O tempo de actuação das caldas sobre a louça está de preferência situado num intervalo de cerca de 5 até cerca de 360 segundos. A temperatura e o tempo de lavagem são essencialmente determinados pelo resultado de lavagem pretendido e dependem ainda, por conseguinte, da composição da calda de lavagem e da mecânica empregue. Ao tratamento com as caldas de lavagem segue-se, no processo de acordo com a invenção, pelo menos um passo de enxaguamento, no qual a calda de lavagem é de novo eliminada da louça. Para o enxaguamento pode ser utilizada, em princípio, apenas água, no entanto, habitualmente, pelo menos num dos passos de enxaguamento é adicionado um chamado agente clarificador que, simultaneamente, exerce uma acção de molhagem dos artigos lavados e eventualmente também tem uma acção de acidificação. Os meios de enxaguamento deste tipo contêm de preferência meios tensioactivos não iónicos de fraca espumação, eventualmente em conjunto com ácidos com acção complexante, em especial ácido cítrico. O líquido de enxaguamento, pelo menos no último passo de enxaguamento, é aquecido de preferência a uma temperatura alta, em especial entre cerca de 50°C e cerca de 95°C, para levar a louça a uma temperatura que encurte o passo de secagem subsequente, no qual acelera a evaporação do líquido aderente.

Exemplo

Os ensaios descritos a seguir foram realizados numa máquina de lavagem de louça industrial do tipo FX 40 E da Firma Hobart. Trata-se, neste caso, de uma máquina de carregamento frontal, com controle electrónico e técnica doseadora automática.

No processo de acordo com a invenção trabalhou-se com uma calda de lavagem que continha, por litro, 5 g de um detergente A e 8 g de um aditivo B. Estes dois produtos tinham a seguinte composição:

A: 18,0% em peso de nitrilotriacetato trissódico
 2,0% em peso de ácido fosfonobutano-tricarboxílico
 1,4% em peso de hidróxido de sódio
 25,0% em peso de Miranol JEM concentrado (meio anfo-tensioactivo da firma Miranol, a 27,5%)
 1,2% em peso de cumolsulfonato de sódio
 5,0% em peso de álcool de coco + 4,5 EO + 4,5 PO
 até 100% em peso de água

B: peróxido de hidrogénio a 1% em água.

Para a preparação da calda foi empregue água totalmente dessalinizada de uma instalação de tratamento. A temperatura da calda de lavagem era de 55°C. A calda foi pulverizada sobre a louça por meio de bicos de pulverização, num processo em rotação, e actuou sobre a louça durante 60 segundos. No passo de enxaguamento subsequente, que foi realizado a 75°C, o líquido de enxaguamento continha 0,8 g/L de um meio de enxaguamento C com a seguinte composição:

C: 28,0% em peso de uma mistura de dois produtos de adição de álcoois gordos e óxido de etileno e óxido de propileno
 2,8% em peso de cumolsulfonato de sódio
 4,0% em peso de etanol
 até 100% em peso de água

A secagem foi realizada por meio do calor próprio da louça, sem outras medidas.

Copos de vinho, que tinham sido lavados com o auxílio do processo descrito acima, imediatamente a seguir e também depois de guardados durante várias horas, não possuíam qualquer cheiro residual. Se se trabalhasse sem a adição do peróxido de hidrogénio, ou então com um agente de lavagem que não contivesse um meio tensioactivo anfótero, verificar-se-ia regularmente sobre os copos um cheiro residual desagradável, que também era detectável ainda após estarem guardados durante várias horas.

Lisboa,

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de uma calda de lavagem, contendo um meio tensioactivo anfótero e um oxidante que possui oxigénio activo, para a redução ou para a eliminação de cheiros residuais desagradáveis, na lavagem de louça.
2. Processo para a lavagem de louça no qual a louça é tratada com uma calda de lavagem que contém um meio tensioactivo anfótero e um oxidante que possui oxigénio activo, depois é enxaguada e em seguida é seca, caracterizado por o meio tensioactivo anfótero e o oxidante serem utilizados em separado para a preparação da calda de lavagem.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, no qual o meio tensioactivo anfótero é escolhido do grupos dos compostos de fórmula geral I



em cuja fórmula I

R representa um grupo alquilo de cadeia longa, eventualmente ramificada ou insaturada, com 8 a 18 átomos de carbono, ou um grupo $\text{R}^3-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_z-$,

R^1 representa um grupo metilo, hidrogénio ou um grupo $(\text{CH}_2)_x-\text{CO}_2\text{Y}$,

R^2 representa um grupo metilo, um grupo $(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ ou hidrogénio (caso em que, então, o átomo de azoto transporta uma carga positiva), ou R^2 não se encontra presente,

R^3 representa um grupo alquilo com 7 a 17 átomos de carbono, de cadeia longa, eventualmente insaturado e eventualmente substituído,

x representa os valores 1 ou 2,

z representa os valores 2 ou 3 e

Y representa hidrogénio, um metal alcalino ou uma carga negativa.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 2 ou 3, no qual o oxidante é escolhido do grupo peróxido de hidrogénio, compostos que libertam peróxido de hidrogénio, e as suas misturas.
5. Processo de acordo com uma das reivindicações 2 a 4, no qual a calda de lavagem contém adicionalmente pelo menos um complexante do grupo dos polifosfatos,

policarboxilatos, sais do ácido nitrilotriacético, polifosfonatos, e sais de ácidos policarboxílicos poliméricos.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações 2 a 5, no qual o teor dos meios anfo-tensioactivos nas caldas de lavagem está situado entre 0,01 g/L e cerca de 8 g/L, de preferência entre 0,03 e 3 g/L e em especial entre 0,1 g/L e 1,5 g/L.
7. Processo de acordo com uma das reivindicações 2 a 6, no qual o teor do oxidante na calda de lavagem, calculado como oxigénio activo, é de 1 a 500 ppm, de preferência de 5 a 250 ppm.
8. Processo de acordo com uma das reivindicações 2 a 7, no qual o oxidante é adicionado num dos passos de enxaguamento posteriores do processo e é incorporado na calda de lavagem com o transbordo do líquido de enxaguamento.
9. Composição de detergente para a preparação de uma calda de lavagem para um processo de acordo com uma das reivindicações 2 a 8, quque consiste num meio líquido que contém o meio tensioactivo anfótero, de preferência correspondente à fórmula I, em quantidades compreendidas entre 0,5% em peso e 80% em peso, em especial em quantidades entre 4% em peso e 20% em peso, assim como eventualmente outras substâncias activas e substâncias auxiliares, e num outro meio líquido que contém peróxido de hidrogénio em concentrações de 0,1 até 50% em peso, em especial de 0,5 até 35% em peso, assim como eventualmente outras substâncias activas e substâncias auxiliares.

Lisboa,