

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 829**

21 Número de solicitud: 201431605

51 Int. Cl.:

C07C 209/26 (2006.01)

C07C 209/42 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

C09B 11/00 (2006.01)

C09B 29/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

03.11.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.05.2016

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (100.0%)
Ciudad Universitaria de Cantoblanco,
C/ Einstein, 3
28049 Madrid ES

72 Inventor/es:

HERRERO PIZARRO, Alejandro;
MOLINA CABALLERO, Carmen Bélen y
RODRÍGUEZ JIMÉNEZ, Juan José

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Decoloración de efluentes industriales**

57 Resumen:

Decoloración de efluentes industriales.

La presente invención se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con un catalizador que comprende Pd en un soporte; y un agente reductor.

ES 2 568 829 A1

Decoloración de efluentes industriales

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a la decoloración de efluentes industriales mediante el uso de catalizadores y agentes reductores. Por tanto, la presente invención se puede encuadrar en el campo técnico del tratamiento de sustancias contaminantes, más concretamente, en el tratamiento de colorantes orgánicos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Los colorantes orgánicos representan un sector muy importante de la industria química y su uso está extendido para la producción de sustancias que sirven en la industria textil, la cual consume dos tercios de la producción mundial de colorantes sintéticos, en la producción de distintos materiales plásticos o tintas así como en tinciones u otras técnicas, entre otras.

15 Los colorantes del grupo triarilmetano son compuestos orgánicos sintéticos que contienen un átomo de carbono central unido a tres anillos aromáticos, dependiendo el color y las propiedades del número y naturaleza de los efectos auxocrómicos. Son el grupo arilmetina más importante y en este grupo existen colorantes rojos, verdes, violetas, azules y verdes, caracterizados por ser muy hiperocrómicos, con matices brillantes. En concreto se utilizan en tinciones de tejidos y presentan una coloración muy intensa. (Gilbert, Capítulo 4.4 Colorantes de triarilmetano, Química textil Tomo II: materias colorantes, Universidad
20 Politécnica de Valencia, 2003).

25 Por su parte, los colorantes azoicos representan el 70% del total de los colorantes producidos en el mundo 7×10^5 t/año en 2003 (Fernandez et al., *Trends in Analytical Chemistry* 29, 1202-1211, 2010). El vertido de sustancias colorantes está prohibido expresamente por la legislación vigente (Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento) y pueden considerarse, en algunos casos, como residuos tóxicos y peligrosos. Para la eliminación de este tipo de sustancias se han empleado diferentes tipos de procesos entre los que destacan la oxidación catalítica (procesos de oxidación avanzada, oxidación húmeda, etc...) y la adsorción.

La eliminación de estos tipos de colorantes en medio acuoso supone un problema para la industria en su producción y utilización ya que estos compuestos generan una coloración

muy intensa en medio acuoso en muy bajas concentraciones lo que lleva a intentar eliminarlos completamente del medio como única solución al problema.

5 En la bibliografía científica pueden encontrarse numerosas publicaciones sobre la oxidación de este tipo de compuestos en aguas residuales reales procedentes de industrias como la textil. Las principales desventajas de este tipo de tratamientos basados en la oxidación catalítica radica en la posible formación de especies mucho más tóxicas que las iniciales (al no conseguir la oxidación completa), cuestión importante en los compuestos nitrogenados, los cuales pueden condensar dando lugar a la formación de otras sustancias aún más tóxicas que las de partida. En procesos de oxidación avanzada esto suele ocurrir cuando se
10 emplean concentraciones subestequiométricas de los reactivos oxidantes (H_2O_2 u O_3) encareciendo el proceso al requerir grandes cantidades de reactivos para conseguir una biodegradabilidad aceptable. Otro aspecto a tener en cuenta es que los procesos de oxidación húmeda, que consiguen una mayor eliminación de la materia orgánica, requieren de equipamiento caro y de condiciones severas de reacción con elevada temperatura y/o
15 presión.

Por su parte, los procesos de adsorción requieren del uso de materiales con gran área superficial como carbones activos o arcillas, entre otros. La principal desventaja del uso de materiales adsorbentes radica en que el material debe ser gestionado como residuo peligroso tras su utilización o bien tratado adecuadamente para eliminar el contaminante de
20 su superficie.

Otra posibilidad para eliminar este tipo de compuestos nitrogenados son los procesos de reducción. Las tecnologías que emplean dichos procesos se han empleado con el fin de eliminar el color de disoluciones o efluentes con colorantes azoicos. Se han utilizado tradicionalmente agentes reductores como el hidrosulfito sódico, el sulfoxilato-formaldehído
25 o la hidroxiacetona ya que pueden llevar a cabo el “desmontado” de estas estructuras mediante la ruptura del enlace azoico (Barragán, Tesis: Degradación de colorantes textiles por cultivos bacterianos, Universidad de Salamanca, 2004).

No se han encontrado publicaciones en las que se trate la decoloración de compuestos de triarilmetano mediante hidrotreamiento con catalizadores heterogéneos basados en Pd soportado. Sí se han encontrado trabajos en los que se trata mediante tecnologías de oxidación (Fernandez et al., *Trends in Analytical Chemistry* 29, 1202-1211, 2010).

Existen publicaciones en las que se trata la decoloración de compuestos azoicos mediante técnicas reductivas como la hidrogenación del enlace azoico. En concreto, este tratamiento se ha utilizado para la reducción de los colorantes rojo congo (CAS: 573-58-0) y naranja de metilo (CAS: 547-58-0) empleando catalizadores de TiO₂ (Bejarano-Pérez *et al.*, *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 2007, 589-595); nanopartículas de níquel (Kalwar *et al.*, *App. Cat. A: Gen.* 453, 2013, 54-59) o nanopartículas de oro y plata (Rajesh *et al.*, *New J. Chem.* 38, 2014, 1551-1558; Wang *et al.*, *Chem. Eng. J.* 237, 2014, 336-343), obteniéndose aminas como producto.

Además, también pueden encontrarse trabajos que emplean catalizadores basados en Pd para llevar a cabo estos procesos. Por ejemplo en Jia *et al.* (*J. Env. Sci.* 26, 2014, 478-482) se utiliza una membrana polimérica hidrofóbica con Pd para la hidrogenación de rojo congo). Sin embargo esta técnica requiere de altos porcentajes de Pd (>20% en peso) para conseguir la eliminación del colorante.

También se describen nanopartículas de Pd sobre hidroxiapatito y magnetita para la eliminación de naranja de metilo (Safavi y Momeni, *J. Hazard. Mat.* 201-202, 2012, 125-131) y nanopartículas de Pd utilizando borohidruro de sodio como agente reductor (Amornkitbamrung *et al.*, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 122, 2014, 182-192). Otros trabajos describen la hidrogenación de naranja de metilo utilizando hierro o zinc cerovalente (Shih *et al.*, *J. Environ. Eng. Manage* 20 (03) 137-143, 2010; Guo *et al.*, *J. Hazard. Mat.* 195, 2011, 290-296., Rahman *et al.*, *J. Env. Sci.* 10(2), 2014, 157-163.). Sin embargo estos estudios comprenden complejos solubles o nanopartículas que al no estar soportados, no son adecuados para aplicaciones prácticas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Las principales ventajas obtenidas con este proceso son las siguientes:

- Este proceso permite alcanzar un elevado grado de decoloración bajo condiciones ambientales de temperatura y presión debido a la gran capacidad del mismo para llevar a cabo la hidrogenación o sustitución de grupos cromóforos;
- el catalizador presenta una gran estabilidad en este proceso para el tratamiento de este tipo de compuestos;
- se ha observado que durante el tratamiento de rojo congo a pH ácido se consigue, además de la decoloración del efluente, la eliminación de materia orgánica al formarse un precipitado

que puede retirarse en forma de residuo sólido, lo cual es una ventaja frente a procesos de adsorción en los que debe tratarse, además, el material adsorbente;

- otra ventaja adicional del proceso de la presente invención es el poder reutilizar el agente reductor en el caso de emplear hidrógeno gaseoso ya que se puede recircular al reactor pudiéndose tratar mediante operaciones en modo continuo.

5

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con:

10

a) un catalizador que comprende Pd en un soporte; y

b) un agente reductor.

Por colorante orgánico se entiende un compuesto orgánico que es capaz de absorber determinadas longitudes de onda en el espectro visible. Estos compuestos comprenden en su estructura grupos cromóforos, que son los grupos que hacen que dicha absorción en el visible ocurra.

15

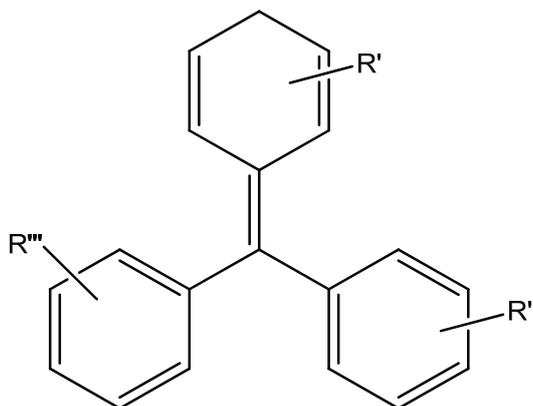
En una realización del primer aspecto de la presente invención, los colorantes orgánicos se seleccionan de colorantes azoicos, colorantes triarilmetano y cualquiera de sus mezclas.

20

Un colorante azoico es un colorante que comprende un grupo azo conjugado con grupos aromáticos, es decir, son compuestos que tienen la fórmula general $R-N=N-R'$, donde R y R' presentan aromaticidad.

Un colorante triarilmetano es un compuesto que tiene la fórmula general I:

25



(I)

Donde cada anillo está independientemente opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes R', R'', R''', donde cada R', R'' o R''' son independientemente, -R -NR₂, =NR₂⁺, -SO₃⁻, halógeno, -OR,

5 donde R es -H o C₁-C₄ alquilo.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el colorante azoico se selecciona de naranja I, naranja II, amido negro 10B, azul ácido 193, marrón ácido 425, naranja ácido 8, naranja ácido 10, naranja ácido 61, rojo ácido 66, rojo ácido 14, rojo ácido 33, rojo ácido 73, rojo ácido 88, rojo ácido 97, rojo para, alizarín amarillo R, rojo allura AC, 10 rojo ácido 27, 4-aminoazobenceno, azovioleta, marrón Bismarck, negro brillante BN, azul directo 1, azul directo 6, azul directo 15, azul directo 71, naranja directo 61, rojo directo 23, violeta directo 51, naranja disperso 1, rojo disperso 1, azul Evans, amarillo rápido AB, litol-rubina BK, metanil amarillo, pigmento amarillo 10, rojo de metilo, amarillo de metilo, marrón mordiente 33, rojo aceite O, rojo aceite EGN, Ponceau S, prontosil, reactivo negro 5, 15 reactivo negro 39, reactivo azul 49, reactivo naranja 16, reactivo rojo 45, reactivo rojo 120, reactivo rojo 141, reactivo rojo 180, reactivo rojo 239, reactivo rojo 272, reactivo amarillo 15, rojo 2G, amarillo solvente 124, sudan negro, amarillo ocaso, tartracina, azul de tripano, amarillo 2G, rojo congo, naranja de metilo y cualquiera de sus mezclas.

A continuación se añade una tabla con los colorantes azoicos y sus sinónimos, así como su 20 número CAS.

Nombre	Otros nombres	CAS
Naranja II	Naranja ácido 7, naranja ácido A	633-96-5
Amido negro 10 B	<i>Naphthalene black</i> 12B, acid black 10B, acid black 1	1064-48-8
25 Azul ácido 193	<i>Palatine Fast Blue BN</i>	12392-64-2
Marrón ácido 425	Sandoderm Brown G, Everacid Brown EG	119509-49-8
Naranja ácido 8		5850-86-2
Naranja ácido 61		6408-33-9
Rojo ácido 14	Rojo ácido 2B, rojo cristalino ácido A, azorubina	3567-69-9

ES 2 568 829 A1

Rojo ácido 33	Rojo 33	3567-66-6
Rojo ácido 73	Crocein Scarlet, Croceine Acid red, brilliant crocein	5413-75-2
Rojo ácido 88	Solid Red A, 2-naphthol red, Toyo roccelline, Fast Red A	1658-56-6
Rojo ácido 97		10169-02-5
Alizarin Amarillo R	Mordant orange I, alizarin orange R	2243-76-7 (ácido), 1718-34-9 (sal sódica)
Rojo allura AC	Rojo allura, Food red 17	25956-17-6
Rojo ácido 27	Amaranth, azorrubina S	915-67-3
4-aminoazobenceno	Aniline yellow, Brasilazina oil Yellow G, Ceres Yellow, Fast spirit Yellow, Induline R, Oil Yellow AAB, Oil Yellow AN, Oil Yellow B, Oil Yellow 2G, Oil Yellow R, Organol Yellow, Organol Yellow 2A, Solvent Yellow, Somalia Yellow 2G, Stearix Brown 4R, Sudan Yellow R, Sudan Yellow RA	60-09-3
azovioleta	Magneson, p-nitrophenylazoresorcinol	74-39-5
Rojo ácido 66	Biebrich Scarlet, Ponceau BS	4196-99-0
Marrón Bismarck	Marron Manchester, Phenylene brown, basic brown 1	8005-77-4
Negro brillante BN	Brilliant Black PN, Brilliant Black A, Black PN, Food Black 1, Naphthol Black, Certicol Black PNW, Cilefa Black B, E 151, Edicol Supra Black BN, Hexacol Black PN; L Black 8000, Melan Black; Xylene Black F	2519-30-4
Black 7984	Food black 2	2118-39-0
Rojo congo		573-58-0
Azul directo 1	Airedale Blue FFD, Amanil Sky	2610-05-1

ES 2 568 829 A1

	Blue 6B, Amanil Sky Blue FF, Atlantic Resin Fast Blue, Chicago Sky Blue 6B	
Azul directo 6	Airedale Blue 2BD Aizen Direct Blue 2BH Amanil Blue 2BX Atlantic Blue 2B Atul Direct Blue 2B Azocard Blue 2B, direct blue 2b, direct blue A	2602-46-2
Azul directo 15	direct blue 5B, blue 5B, blue 5BN, direct blue FFN,	2429-74-5
Azul directo 71		4399-55-7
Naranja directo 61		1325-53-7
Rojo directo 23	Direct Scarlet 4BS, Direct Red B, Direct Fast Scarlet 4BS, Solophenyl Scarlet RS	3441-14-3
Violeta directo 51	Direct Fast Violet BB, Direct Violet BB, Diazol Violet B, Direct Brilliant Fast Violet BB, Direct Fast Violet 2B	5489-77-0
Naranja disperso 1	4-(4-Nitrofenilazo)difenilamina	2581-69-3
Rojo disperso 1	N-etil-N-(2-hidroxietil)-4-(4-nitrofenilazo)anilina	2872-52-8
Azul Evans		314-13-6
Amarillo rápido AB	Amarillo rápido, fast yellow, Food yellow 2, E-105, Amarillo sólido	79873-36-2
Litol-rubina BK	pigmento rubí, carmín 6b, E-180, Brilliant Carmine 6B, Permanent Rubin L6B, Litholrubine, Latolrubine, Pigment Red 57	5281-04-9
Metanil Amarillo	Acid yellow 36, amarillo ácido 36	587-98-4
Naranja de metilo		547-58-0
Rojo de metilo	Rojo ácido 2	493-52-7, 63451-28-5 (sal hidroclicórica)
Amarillo de metilo	dimetilazobenceno,	60-11-7
Marrón mordiente 33		3618-62-0

ES 2 568 829 A1

Rojo aceite O	Solvent red 27, oil red O, rojo solvente 27, Sudan Red 5B	1320-06-5
naranja I	α -Naphthol Orange, naranja ácido 20, Tropaeolin OOO-1, orange I	523-44-4
Naranja ácido 10	Orange G, Wool orange 2G	1936-15-8
Rojo para	paranitraniline red, Pigment Red 1	6410-10-2
Pigmento Amarillo 10	Benzidine Yellow 10G, Sanyo Pigment Yellow 8105	6407-75-6
Ponceau S	Ácido rojo 112	6226-79-5
prontosil	Rubi azol 1, parazol	103-12-8
Reactivo negro 5	Remazol Black B	17095-24-8
Reactivo negro 39		68259-02-9
Reactivo azul 49	Reactive Blue K-3R, Reactive brilliant Blue P-3R Reactive Blue K-3R, Reactive brilliant Blue P-3R,Cibacron Blue P-3R	12236-92-9
Reactivo naranja 16	Remazol Brilliant Orange 3R	12225-83-1
Reactivo rojo 2	Reactive brilliant Red X-3B, Red MX-5B	12226-03-8, 17804-49-8 (sal)
Reactivo rojo 45	Reactive Red P-3B,Cibacron Brilliant Red 3B-P, Reactive brilliant red 6B	12226-22-1, 70210-46-7
Reactivo rojo 120	Reactive Brilliant Red KE-4B,Reactive Red KE-3B,Reactive Brilliant Red KE-3B	61951-82-4
Reactivo rojo 141	Reactive Red KE-7B,Reactive Red 2KE-7B	61931-52-0
Reactivo rojo 180	Reactive Red F3B,Reactive Red KN-3B	72828-03-6
Reactivo rojo 239	Reactive Red 3BS,Reactive brilliant Red 3BS	89157-03-9
Reactivo rojo 272		
Reactivo Amarillo 15	Reactive Yellow GR, Reactive	12226-47-0

	Yellow KN-GR	
Rojo 2G	Ácido rojo 1, E-128	3734-67-6
rojo aceite EGN	Rojo solvente 26	4477-79-6
Amarillo solvente 124	SY124; Sudan 455; Somalia Yellow; T10 Yellow LBN;	4432-92-3
Negro sudan	sudan black B, fat black HB, solvent black 3, Ceres black BN, Fat Black HB	4197-25-5
Amarillo ocaso	Orange Yellow S, Amarillo ocaso FCF	2783-94-0
Tartracina	Acid Yellow 23, Food Yellow 4	1934-21-0
Amarillo 2G	Food Yellow5, Acid Yellow 17	6359-98-4
Azul de tripano	Blue 3B Blue EMB Direct Blue 14, Direct Blue 3B	72-57-1

5 Otra realización del primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con:

a) un catalizador que comprende Pd en un soporte; y

10 b) un agente reductor;

donde el colorante orgánico es un colorante azoico seleccionado de naranja I, naranja II, amido negro 10B, azul ácido 193, marrón ácido 425, naranja ácido 8, naranja ácido 10, naranja ácido 61, rojo ácido 66, rojo ácido 14, rojo ácido 33, rojo ácido 73, rojo ácido 88, rojo ácido 97, rojo para, alizarín amarillo R, rojo allura AC, rojo ácido 27, 4-aminoazobenceno, azovioleta, marrón Bismarck, negro brillante BN, azul directo 1, azul directo 6, azul directo 15, azul directo 71, naranja directo 61, rojo directo 23, violeta directo 51, naranja disperso 1, rojo disperso 1, azul Evans, amarillo rápido AB, litol-rubina BK, metanil amarillo, pigmento amarillo 10, rojo de metilo, amarillo de metilo, marrón mordiente 33, rojo aceite O, rojo aceite EGN, Ponceau S, prontosil, reactivo negro 5, reactivo negro 39, reactivo azul 49, reactivo naranja 16, reactivo rojo 45, reactivo rojo 120, reactivo rojo 141, reactivo rojo 180, reactivo rojo 239, reactivo rojo 272, reactivo amarillo 15, rojo 2G, amarillo solvente 124, sudan negro, amarillo ocaso, tartracina, azul de tripano, amarillo 2G, rojo congo, naranja de metilo y

15

20

cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el colorante azoico se selecciona de rojo congo, naranja de metilo, rojo aceite O y cualquiera de sus mezclas.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el colorante azoico se selecciona de rojo congo, naranja de metilo, rojo aceite O y cualquiera de sus mezclas.

5

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el colorante triarilmetano se selecciona de azul patentado V, azul Victoria BO, fucsina, fucsina ácida, pararosanilina, fucsina nueva, violeta de metilo 2B, violeta de metilo 6B, violeta de metilo 10B, verde malaquita, verde brillante, verde de etilo y cualquiera de sus mezclas.

10

A continuación se añade una tabla con los colorantes triarilmetano y sus sinónimos, así como su número CAS.

Nombre	Otros nombres	CAS
Azul patentado V	Food blue 5, Sulphan blue, Acid blue 3	3536-49-0
Azul Victoria BO	Basic blue 7	2390-60-5
Fucsina	Rosanilina hidrocioruro, fucsina hidrocioruro, paramagenta hidrocioruro	632-99-5
Fucsina ácida	Violeta ácido 19, rubina S	3244-88-0
Pararosanilina	Basic red 9	569-61-9
Fucsina nueva	Magenta III, violeta básico 2	3248-91-7
Violeta de metilo 2B	Basic violet 1	8004-87-3
Violeta de metilo 6B		67339-79-1
Violeta de metilo 10B	Basic violet 3, gentian violet, violeta cristal	548-62-9
Verde malaquita	Aniline green; Basic green 4; Diamond green B; Victoria green B	569-64-2
Verde brillante	Malachite green G, Emerald green, Solid green JJO, Diamond green G, Aniline green, Benzaldehyde green, Fast green J	633-03-4
Verde de etilo	Ethyl green	7114-03-6

Otra realización del primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con:

a) un catalizador que comprende Pd en un soporte;

b) un agente reductor;

5 donde el colorante orgánico es un colorante triarilmetano seleccionado de azul patentado V, azul Victoria BO, fucsina, fucsina ácida, pararosanilina, fucsina nueva, violeta de metilo 2B, violeta de metilo 6B, violeta de metilo 10B, verde malaquita, verde brillante, verde de etilo y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el colorante triarilmetano se selecciona de violeta de metilo 10B, fucsina y cualquiera de sus mezclas.

10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el colorante orgánico tiene una concentración superior a 0,1 mg/l, preferiblemente el colorante orgánico tiene una concentración entre 1 mg/l y 500 mg/l, más preferiblemente el colorante orgánico tiene una concentración entre 10 mg/l y 100 mg/l.

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención la disolución que comprende al menos un colorante orgánico es una disolución que comprende agua, metanol y cualquiera de sus mezclas.

20 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el pH de la disolución que comprende al menos un colorante orgánico es inferior a 7, preferiblemente entre 1 y 6, más preferiblemente entre 2,5 y 5, aún más preferiblemente a pH 3.

Otra realización del primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con:

25 a) un catalizador que comprende Pd en un soporte;

b) un agente reductor;

donde el colorante orgánico es un colorante azoico seleccionado de naranja I, naranja II, amido negro 10B, azul ácido 193, marrón ácido 425, naranja ácido 8, naranja ácido 10, naranja ácido 61, rojo ácido 66, rojo ácido 14, rojo ácido 33, rojo ácido 73, rojo ácido 88, rojo ácido 97, rojo para, alizarín amarillo R, rojo allura AC, rojo ácido 27, 4-aminoazobenceno, azovioleta, marrón Bismarck, negro brillante BN, azul directo 1, azul directo 6, azul directo

15, azul directo 71, naranja directo 61, rojo directo 23, violeta directo 51, naranja disperso 1, rojo disperso 1, azul Evans, amarillo rápido AB, litol-rubina BK, metanil amarillo, pigmento amarillo 10, rojo de metilo, amarillo de metilo, marrón mordiente 33, rojo aceite O, rojo aceite EGN, Ponceau S, prontosil, reactivo negro 5, reactivo negro 39, reactivo azul 49, reactivo naranja 16, reactivo rojo 45, reactivo rojo 120, reactivo rojo 141, reactivo rojo 180, reactivo rojo 239, reactivo rojo 272, reactivo amarillo 15, rojo 2G, amarillo solvente 124, sudan negro, amarillo ocaso, tartracina, azul de tripano, amarillo 2G, rojo congo, naranja de metilo y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el colorante azoico se selecciona de rojo congo, naranja de metilo, rojo aceite O y cualquiera de sus mezclas; y

5
10 donde el pH de la disolución que comprende al menos un colorante orgánico es inferior a 7, preferiblemente entre 1 y 6, más preferiblemente entre 2,5 y 5, aún más preferiblemente a pH 3.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 5°C a 90°C, preferiblemente a una temperatura de 20°C a 60°C.

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, donde el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 1 a 5 bar.

Otra realización de primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con:

- 20
- a) un catalizador que comprende Pd en un soporte;
 - b) un agente reductor;

25 donde los colorantes orgánicos se seleccionan de colorantes azoicos, colorantes triarilmetano y cualquiera de sus mezclas;

donde el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 5°C a 90°C, preferiblemente a una temperatura de 20°C a 60°C; y

donde el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 1 a 5 bar.

Otra realización del primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con:

5 a) un catalizador que comprende Pd en un soporte;

b) un agente reductor;

10 donde el colorante orgánico es un colorante triarilmetano seleccionado de azul patentado V, azul Victoria BO, fucsina, fucsina ácida, pararosanilina, fucsina nueva, violeta de metilo 2B, violeta de metilo 6B, violeta de metilo 10B, verde malaquita, verde brillante, verde de etilo y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el colorante triarilmetano se selecciona de violeta de metilo 10B, fucsina y cualquiera de sus mezclas; y

15 donde el pH de la disolución que comprende al menos un colorante orgánico es inferior a 7, preferiblemente entre 1 y 6, más preferiblemente entre 2,5 y 5, aún más preferiblemente a pH 3.

20 En otra realización del primer aspecto de la presente invención el soporte es un soporte poroso seleccionado de arcilla pilareada, alúmina, gel de sílice, arcillas, zeolitas y cualquiera de sus mezclas.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención el soporte del catalizador es arcilla pilareada.

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención el soporte del catalizador es alúmina.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención el catalizador comprende de un 0,5% a un 5% de Pd.

Otra realización del primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con:

a) un catalizador que comprende Pd en un soporte;

b) un agente reductor;

5 donde el colorante orgánico se selecciona de colorantes azoicos, colorantes triarilmetano y cualquiera de sus mezclas;

donde el soporte es un soporte poroso seleccionado de arcilla pilareada, alúmina, gel de sílice, arcillas, zeolitas y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el soporte se selecciona de arcilla pilareada, alúmina y cualquiera de sus mezclas; y

10 donde el catalizador comprende de un 0,5% a un 5% de Pd, preferiblemente de un 1% a un 3% de Pd.

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención el agente reductor se selecciona de hidrógeno, ácido fórmico, hidracina y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el agente reductor es hidrógeno.

Otra realización del primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con:

20 a) un catalizador que comprende Pd en un soporte;

b) un agente reductor;

25 donde el colorante orgánico se selecciona de colorantes azoicos, colorantes triarilmetano y cualquiera de sus mezclas;

donde el soporte es un soporte poroso seleccionado de arcilla pilareada, alúmina, gel de sílice, arcillas, zeolitas y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el soporte se selecciona de arcilla pilareada, alúmina y cualquiera de sus mezclas;

donde el catalizador comprende de un 0,5% a un 5% de Pd, preferiblemente de un 1% a un 3% de Pd; y

donde el agente reductor se selecciona de hidrógeno, ácido fórmico, hidracina y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el agente reductor es hidrógeno.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso de un catalizador que comprende un soporte poroso seleccionado de arcilla pilareada, alúmina, gel de sílice, arcillas, zeolitas y cualquiera de sus mezclas y entre un 0,5% y un 5% de Pd para decolorar soluciones de colorantes orgánicos.

5

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, los colorantes orgánicos se seleccionan de colorantes azoicos, colorantes triarilmetano y cualquiera de sus mezclas.

10

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el colorante orgánico es un colorante azoico y donde el colorante azoico se selecciona de naranja I, naranja II, amido negro 10B, azul ácido 193, marrón ácido 425, naranja ácido 8, naranja ácido 10, naranja ácido 61, rojo ácido 66, rojo ácido 14, rojo ácido 33, rojo ácido 73, rojo ácido 88, rojo ácido 97, rojo para alizarín amarillo R, rojo allura AC, rojo ácido 27, 4-aminoazobenceno, azovioleta, marrón Bismarck, negro brillante BN, azul directo 1, azul directo 6, azul directo 15, azul directo 71, naranja directo 61, rojo directo 23, violeta directo 51, naranja disperso 1, rojo disperso 1, azul Evans, amarillo rápido AB, litol-rubina BK, metanil amarillo, pigmento amarillo 10, rojo de metilo, amarillo de metilo, marrón mordiente 33, rojo aceite O, rojo aceite EGN, Ponceau S, prontosil, reactivo negro 5, reactivo negro 39, reactivo azul 49, reactivo naranja 16, reactivo rojo 45, reactivo rojo 120, reactivo rojo 141, reactivo rojo 180, reactivo rojo 239, reactivo rojo 272, reactivo amarillo 15, rojo 2G, amarillo solvente 124, sudan negro, amarillo ocaso, tartracina, azul de tripano, amarillo 2G, rojo congo, naranja de metilo y

15

20

cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el colorante azoico se selecciona de rojo congo, naranja de metilo, rojo aceite O y cualquiera de sus mezclas.

25

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el colorante orgánico es un colorante triarilmetano y donde el colorante triarilmetano se selecciona de azul patentado V, azul Victoria BO, fucsina, fucsina ácida, pararosanilina, fucsina nueva, violeta de metilo 2B, violeta de metilo 6B, violeta de metilo 10B, verde malaquita, verde brillante, verde de etilo y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el colorante triarilmetano se selecciona de violeta de metilo 10B, fucsina y cualquiera de sus mezclas.

En una realización del segundo aspecto de la presente invención el soporte poroso es arcilla pilareada.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el soporte poroso es alúmina.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el catalizador comprende entre un 1% y un 3% de Pd.

5 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

10

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Decoloración del rojo congo con el catalizador Pd-PILC a pH = 6 mostrada en un espectro de absorbancia a 498 nm. A: Absorbancia; T (min): Tiempo en minutos.

15

FIG. 2. Fotografía que muestra la disolución de rojo congo a tiempo 0 y tras 10 minutos de la reacción en pH 3.

FIG. 3a. Decoloración del naranja de metilo con Pd-PILC a pH 6 mostrada en un espectro de absorbancia a 464 nm. A: Absorbancia; T (min): Tiempo en minutos.

20

FIG. 3b. Decoloración del naranja de metilo con Pd-PILC a pH 3 mostrada en un espectro de absorbancia a 468 nm. A: Absorbancia; T (min): Tiempo en minutos.

FIG. 4a. Decoloración del rojo congo con el catalizador Pd-Al₂O₃ en continuo a pH 3 mostrada en un espectro de absorbancia a 575 nm. A: Absorbancia; T (h): Tiempo en horas. También se muestra las medidas de carbono orgánico total (COT) en %.

25

FIG. 4b. Influyente de rojo congo del ejemplo 5 (concentración 10 mg/l).

FIG. 4c. Fotografía de los efluentes del ejemplo 5 con precipitado a las 4 h, 30 h, 48 h y 75 h.

FIG. 5. Decoloración del naranja de metilo con el catalizador Pd-PICL en continuo a pH 3 mostrada en un espectro de absorbancia a 468 nm. pH: pH disolución; A: Absorbancia; T (h): Tiempo en horas.

FIG. 6a. Decoloración de Rojo aceite O con catalizador Pd-PILC mostrada en un espectro de absorbancia a 515 nm pH disolución; A: Absorbancia; T (min): Tiempo en minutos.

5 **FIG. 6b.** Fotografía del influente y de las muestras de reacción a 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, y 4 h respectivamente.

FIG. 7a. Decoloración de cristal violeta mostrada en un espectro de absorbancia a 590 nm, A: Absorbancia; T (min): Tiempo en minutos.

10 **FIG. 7b.** Disolución de Cristal Violeta inicial y muestras de reacción tomadas a 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h y 8 h, respectivamente.

FIG. 8a. Decoloración de fucsina mostrada en un espectro de absorbancia a 550 nm. A: Absorbancia; T (min): Tiempo en minutos.

15 **FIG. 8b.** Disolución de fucsina inicial y muestras tomadas a 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h y 8 h, respectivamente.

EJEMPLOS

20 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1. Síntesis de un catalizador con soporte de arcilla pilareada con aluminio (Pd- PILC)

25 Las arcillas pilareadas fueron preparadas con una relación de 10 mmol de Al por gramo de arcilla. Estas arcillas se sintetizaron mediante la adición de una disolución pilareante a 25°C a una suspensión de bentonita.

La disolución pilareante se preparó añadiendo lentamente una disolución de NaOH a otra de AlCl_3 (relación molar OH/Al = 2) y se envejeció a 90°C durante 3 horas. Posteriormente se dejó en reposo a 25°C durante 2 horas y se añadió una suspensión bajo agitación vigorosa de bentonita con un 1% en peso de arcilla durante 17 horas. El material resultante se lavó mediante centrifugación, se secó durante 18 horas a 110°C y se calcinó a 350°C durante 2

horas. La arcilla pilareada resultante es un polvo con un tamaño de partícula inferior a 100 μm .

5 El Pd (1% en peso) se incorporó a la arcilla pilareada mediante impregnación húmeda empleando una disolución ácida de PdCl_2 (HCl 0,1M). Tras la impregnación, el material se secó durante 17 horas a 110°C y se calcinó a 500°C durante 2 horas en atmósfera oxidante. El catalizador fue reducido a 90°C bajo flujo de hidrógeno durante dos horas antes de su utilización en las reacciones catalíticas.

10 **Ejemplo 2. Síntesis de un catalizador con soporte alúmina ($\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$)**

La alúmina utilizada fue de Sigma-Aldrich, que es una alúmina en forma de esferas de 3 mm.

15 El Pd (1% en peso) se incorporó a la alúmina mediante impregnación húmeda empleando una disolución ácida de PdCl_2 (HCl 0,1M). Tras la impregnación, el material se secó durante 17 horas a 110°C y se calcinó a 500°C durante 2 horas en atmósfera oxidante. El catalizador fue reducido a 90°C bajo flujo de hidrógeno durante dos horas antes de su utilización en las reacciones catalíticas.

20 **Ejemplo 3. Procedimiento de eliminación de rojo congo (azoico) con el catalizador Pd-PILC en discontinuo**

El procedimiento catalítico se llevó a cabo en un reactor tipo tanque agitado de 1 L de capacidad con agitación magnética (400 rpm). Se utilizó como medio de reacción 1 L de una disolución acuosa de colorante (rojo congo o naranja de metilo, concentración inicial 100 mg/l) a la que se añadió el catalizador Pd-PILC en una concentración inicial de 1 g/l. La reacción catalítica dio comienzo al añadir el H_2 al reactor (caudal = 50 mL_N/min, mililitros normales por minuto, a 0°C y 1,013 bar).

Se realizaron dos reacciones a 50°C y a pH 3 y 6.

Las muestras se analizaron mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-visible, modelo UV-1603, empleando las longitudes de onda a las cuales se presentaron los máximos de intensidad para cada colorante y pH. Los efluentes se analizaron mediante TXRF

(Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total) con un espectrofotómetro TXRF EXTRA-II, Rich & Seifert) para determinar la posible lixiviación del metal al medio de reacción.

5 Como se muestra en la figura 1, durante el ensayo de decoloración del rojo congo a pH 6 se consiguió la casi total eliminación del color tras 120 minutos de tratamiento (medidas de color realizadas por espectrofotometría). Cuando se llevó a cabo la reacción empleando un pH del medio de reacción de 3 se observó una mayor velocidad del proceso, con una
10 eliminación de color casi total tras 15 minutos de reacción y formándose a diferencia de la reacción a pH 6, precipitados (de color azul) como puede apreciarse en la figura 2. El análisis elemental de este sólido presentó la siguiente composición: C = 28,87%; H = 3,52%; N = 6,23%; S = 4,25%. Trabajando a pH 3 se consiguió la eliminación de materia orgánica, además de la decoloración del efluente.

15 **Ejemplo 4. Procedimiento de la iminación de naranja de metilo (azoico) con el catalizador Pd-PILC en discontinuo**

El procedimiento se llevó a cabo de manera igual que el descrito en el ejemplo 3.

Las reacciones se llevaron a cabo a 50°C y a pH 3 y 6, respectivamente.

20 En la figura 3a se puede observar que a pH 6 se consigue la eliminación total del color tras 1 h de reacción mientras que a pH 3 (figura 3b) la decoloración casi total se consigue en los primeros 10 minutos de reacción.

25 **Ejemplo 5. Procedimiento de eliminación de rojo congo (azoico) con el catalizador Pd-Al₂O₃ en continuo.**

La estabilidad de los catalizadores se comprobó mediante experimentos de larga duración (100 h), llevados a cabo en reactores de lecho fijo (vidrio Pyrex, 30 cm de largo, 9 mm de diámetro interno).

El catalizador (0,5 g de Pd-Al₂O₃ en forma de partículas esféricas de 3mm de diámetro) se colocó en la parte central del reactor.

La disolución acuosa de rojo congo (concentración inicial de 10 mg/l) se alimentó con un caudal volumétrico de 0,42 ml/min. El H₂ se hizo pasar con un caudal de 1 mL_N/min. Se tomaron muestras líquidas periódicamente a la salida del reactor.

5 La reacción se llevó a cabo a 25°C y a pH 3.

10 Como puede verse en la figura 4a, la eliminación del color de la disolución de rojo congo fue casi total durante todo el experimento (100 h) con reducciones superiores al 94% en todo momento. Durante el ensayo se observó la formación de un precipitado azul en el efluente obtenido (figura 4b). Las medidas de carbono orgánico total (COT) reflejaron una eliminación de la materia orgánica superior al 45%.

No se detectó la presencia de Pd en el medio de reacción mediante el análisis de TXRF en los efluentes obtenidos confirmando así la estabilidad del catalizador sin pérdida de fase activa por lixiviación.

15 **Ejemplo 6. Procedimiento de la descoloración de naranja de metilo (azoico) con el catalizador Pd-PILC en continuo.**

20 El catalizador (0,1 g de Pd-PILC en forma de polvo) se colocó en la parte central del reactor. Como el catalizador tiene un tamaño de partícula inferior a 100 µm, fue rodeado de lana de vidrio para evitar la formación de canales preferentes en la circulación del líquido a través del lecho catalítico.

25 La disolución acuosa de naranja de metilo (concentración inicial de 100 mg/l) se alimentó con un caudal volumétrico de 0,42 mL/min. El H₂ se hizo pasar con un caudal de 1 mL_N/min. Se tomaron muestras líquidas periódicamente a la salida del reactor.

La reacción se llevó a cabo a 25°C y a pH 3.

Como puede verse en la figura 5, el catalizador presentó una elevada estabilidad en el proceso de decoloración de este compuesto obteniendo una conversión del mismo superior al 98% durante casi todo el experimento (100h).

No se detectó la presencia de Pd en el medio de reacción mediante el análisis de TXRF en los efluentes obtenidos confirmando así la estabilidad del catalizador sin pérdida de fase activa por lixiviación.

5 **Ejemplo 7. Procedimiento de decoloración de Rojo aceite O (azoico)**

Se llevó a cabo una prueba de decoloración en condiciones similares con otro colorante disazoico como Rojo aceite O. Como se puede observar en las figura 6a y 6b, se consiguió una total decoloración de los efluentes de reacción en menos de 4 horas de tratamiento a 25 °C y 1 atm.

10

La reacción se llevó a cabo con el catalizador Pd-PILC, con una concentración inicial del colorante de 100 mg/L, una concentración inicial de 1g/l de catalizador y un caudal de hidrógeno de 50mL_N/min. El disolvente era una mezcla de 5% H₂O y 95% MeOH.

15 **Ejemplo 8. Procedimiento de decoloración de violeta de metilo 10B**

En la Figura 7a se muestra la evolución de la absorbancia con el tiempo de reacción de una disolución acuosa de cristal violeta (100 mg/L), empleando el catalizador Pd-PILC, una concentración inicial de 1g/l de catalizador a 25 °C y usando un caudal de 50 mL_N/min de hidrógeno en un ensayo de 8 horas a pH 3. Se observó una total decoloración del efluente, como se muestra en la Figura 7b.

20

Ejemplo 9. Procedimiento de decoloración de fucsina (triarilmetano)

Se eligió otro triarilmetano como la fucsina para llevar a cabo el proceso en las mismas condiciones anteriormente utilizadas en la decoloración de cristal violeta. Como se puede apreciar en la figura 8a, la decoloración se lleva a cabo a una mayor velocidad, obteniéndose un efluente transparente tras menos de 5 horas de reacción (fig. 8b)

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos que comprende poner en contacto con una disolución que comprende al menos un colorante orgánico con:

- 5 a) un catalizador que comprende Pd en un soporte; y
- b) un agente reductor.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde los colorantes orgánicos se seleccionan de colorantes azoicos, colorantes triarilmetano y cualquiera de sus mezclas.

10

3. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el colorante azoico se selecciona de naranja I, naranja II, amido negro 10B, azul ácido 193, marrón ácido 425, naranja ácido 8, naranja ácido 10, naranja ácido 61, rojo ácido 66, rojo ácido 14, rojo ácido 33, rojo ácido 73, rojo ácido 88, rojo ácido 97, rojo para alizarín amarillo R, rojo allura AC, rojo ácido 27, 4-aminoazobenceno, azovioleta, marrón Bismarck, negro brillante BN, azul directo 1, azul directo 6, azul directo 15, azul directo 71, naranja directo 61, rojo directo 23, violeta directo 51, naranja disperso 1, rojo disperso 1, azul Evans, amarillo rápido AB, litol-rubina BK, metanil amarillo, pigmento amarillo 10, rojo de metilo, amarillo de metilo, marrón mordiente 33, rojo aceite O, rojo aceite EGN, Ponceau S, prontosil, reactivo negro 5, reactivo negro 39, reactivo azul 49, reactivo naranja 16, reactivo rojo 45, reactivo rojo 120, reactivo rojo 141, reactivo rojo 180, reactivo rojo 239, reactivo rojo 272, reactivo amarillo 15, rojo 2G, amarillo solvente 124, sudan negro, amarillo ocaso, tartracina, azul de tripano, amarillo 2G, rojo congo, naranja de metilo y cualquiera de sus mezclas.

15

20

4. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el colorante azoico se selecciona de rojo congo, naranja de metilo, rojo aceite O y cualquiera de sus mezclas.

25

5. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el colorante triarilmetano se selecciona de azul patentado V, azul Victoria BO, fucsina, fucsina ácida, pararosanilina, fucsina nueva, violeta de metilo 2B, violeta de metilo 6B, violeta de metilo 10B, verde malaquita, verde brillante, verde de etilo y cualquiera de sus mezclas.

6. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el colorante triarilmetano se selecciona de violeta de metilo 10B, fucsina y cualquiera de sus mezclas.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el colorante orgánico tiene una concentración superior a 0,1 mg/l.
- 5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el colorante orgánico tiene una concentración entre 1 mg/l y 500 mg/l.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el colorante orgánico tiene una concentración entre 10 mg/l y 100 mg/l.
- 10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la disolución que comprende al menos un colorante orgánico es una disolución que comprende agua, metanol y cualquiera de sus mezclas.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el pH de la disolución que comprende al menos un colorante orgánico es inferior a 7.
- 15 12. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el pH de la disolución que comprende al menos un colorante orgánico está entre 1 y 6.
13. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el pH de la disolución está entre 2,5 y 5.
- 20 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 5°C a 90°C.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 1 a 5 bar.
- 25 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el soporte es un soporte poroso seleccionado de arcilla pilareada, alúmina, gel de sílice, arcillas, zeolitas y cualquiera de sus mezclas.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el soporte del catalizador es arcilla pilareada.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde el soporte del catalizador es alúmina.

5 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador comprende de un 0,5% a un 5% de Pd.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente reductor se selecciona de hidrógeno, ácido fórmico, hidracina y cualquiera de sus mezclas.

10 21. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el agente reductor es hidrógeno.

22. Uso de un catalizador que comprende un soporte poroso seleccionado de arcilla pilareada, alúmina, gel de sílice, arcillas, zeolitas y cualquiera de sus mezclas y entre un 0,5% y un 5% de Pd para decolorar soluciones de colorantes orgánicos.

15 23. Uso según la reivindicación anterior cuando los colorantes orgánicos se seleccionan de colorantes azoicos, colorantes triarilmetano y cualquiera de sus mezclas.

20 24. Uso según la reivindicación anterior donde el colorante orgánico es un colorante azoico y donde el colorante azoico se selecciona de naranja I, naranja II, amido negro 10B, azul ácido 193, marrón ácido 425, naranja ácido 8, naranja ácido 10, naranja ácido 61, rojo ácido 66, rojo ácido 14, rojo ácido 33, rojo ácido 73, rojo ácido 88, rojo ácido 97, rojo para alizarín amarillo R, rojo allura AC, rojo ácido 27, 4-aminoazobenceno, azovioleta, marrón Bismarck, negro brillante BN, azul directo 1, azul directo 6, azul directo 15, azul directo 71, naranja directo 61, rojo directo 23, violeta directo 51, naranja disperso 1, rojo disperso 1, azul Evans, amarillo rápido AB, litol-rubina BK, metanil amarillo, pigmento amarillo 10, rojo de metilo, amarillo de metilo, marrón mordiente 33, rojo aceite O, rojo aceite EGN, Ponceau S, 25 prontosil, reactivo negro 5, reactivo negro 39, reactivo azul 49, reactivo naranja 16, reactivo rojo 45, reactivo rojo 120, reactivo rojo 141, reactivo rojo 180, reactivo rojo 239, reactivo rojo 272, reactivo amarillo 15, rojo 2G, amarillo solvente 124, sudan negro, amarillo ocaso, tartracina, azul de tripano, amarillo 2G, rojo congo, naranja de metilo y cualquiera de sus mezclas.

25. Uso según la reivindicación anterior donde el colorante azoico se selecciona de rojo congo, naranja de metilo, rojo aceite O y cualquiera de sus mezclas.

26. Uso según la reivindicación 23, donde el colorante orgánico es un colorante triarilmetano y donde el colorante triarilmetano se selecciona de azul patentado V, azul Victoria BO, fucsina, fucsina ácida, pararosanilina, fucsina nueva, violeta de metilo 2B, violeta de metilo 6B, violeta de metilo 10B, verde malaquita, verde brillante, verde de etilo y cualquiera de sus mezclas.

5

27. Uso según la reivindicación anterior, donde el colorante triarilmetano se selecciona de violeta de metilo 10B, fucsina y cualquiera de sus mezclas.

10

28. Uso según cualquiera de las reivindicación 22 a 27 donde el soporte poroso es arcilla pilareada.

29. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, donde el soporte poroso es alúmina.

15

20

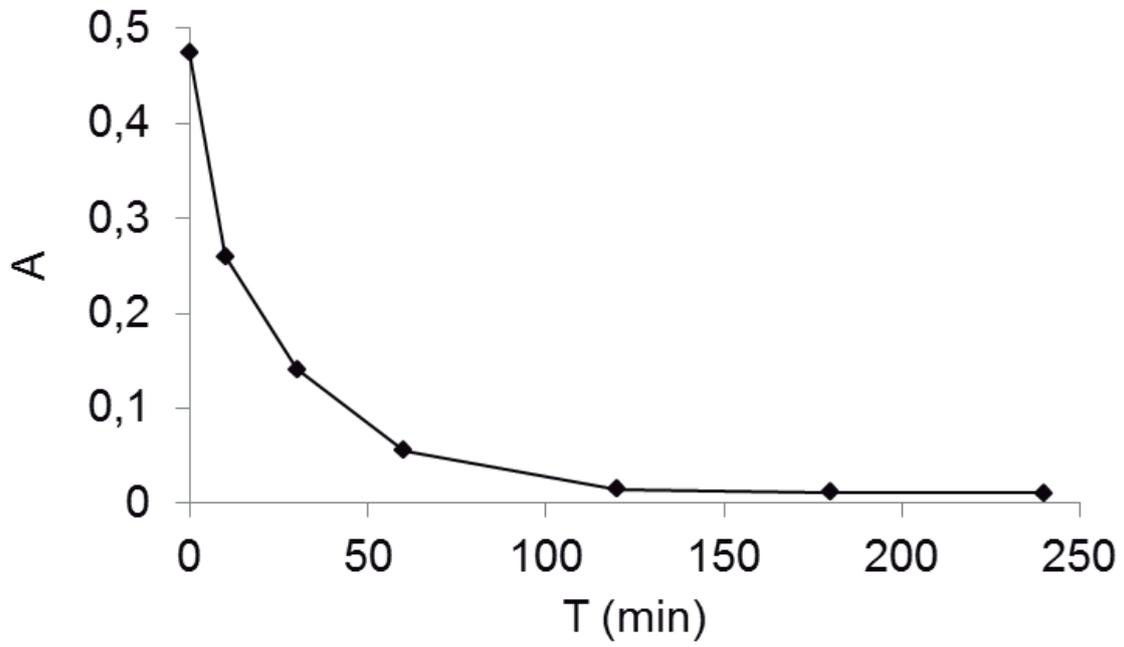


FIG. 1

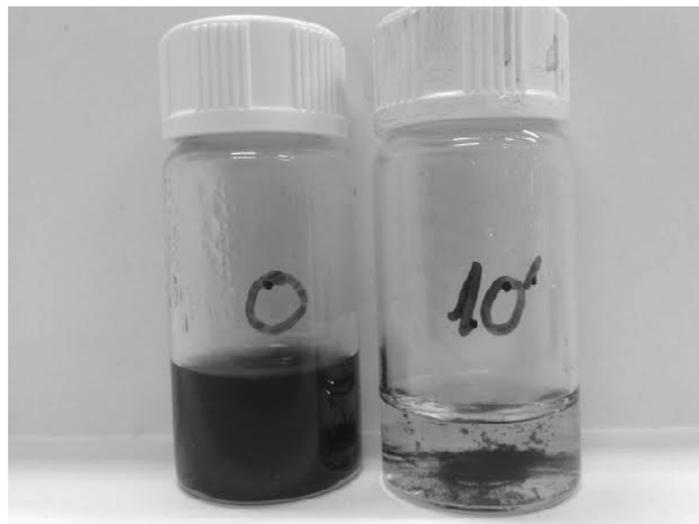


FIG. 2

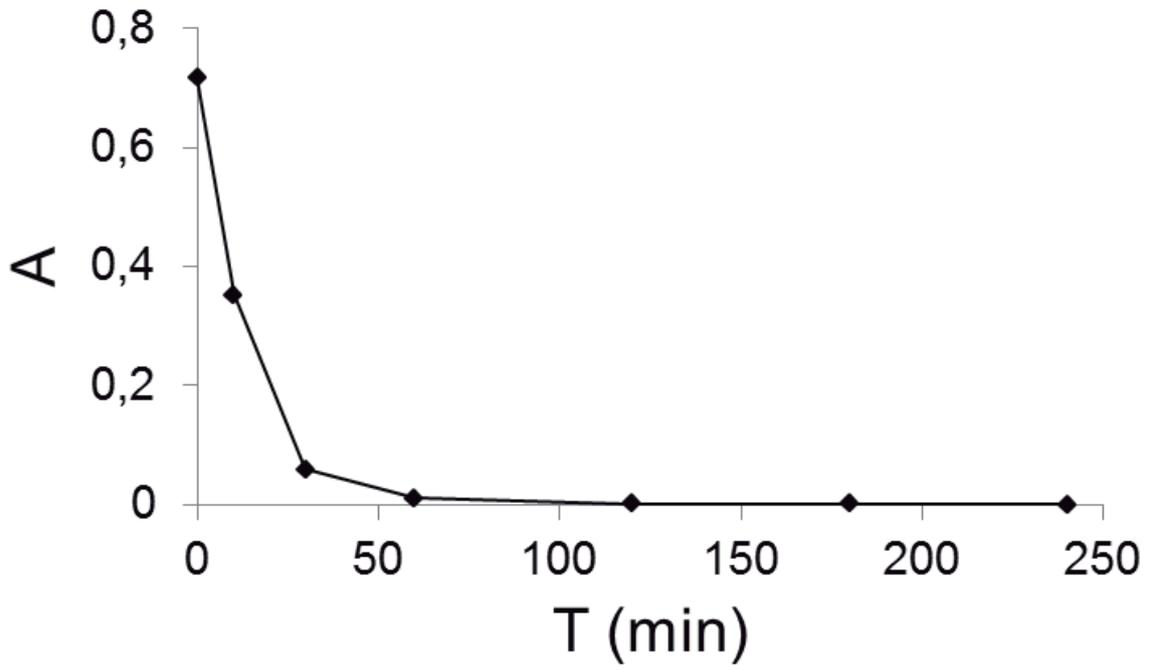


FIG. 3a

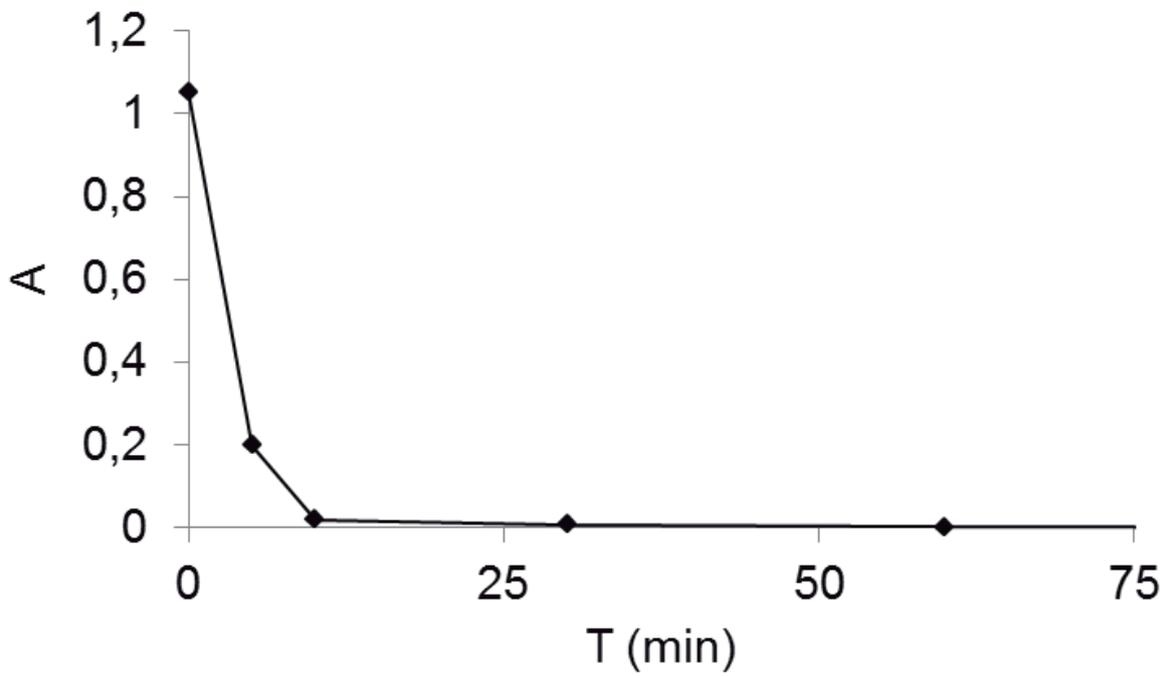


FIG. 3b

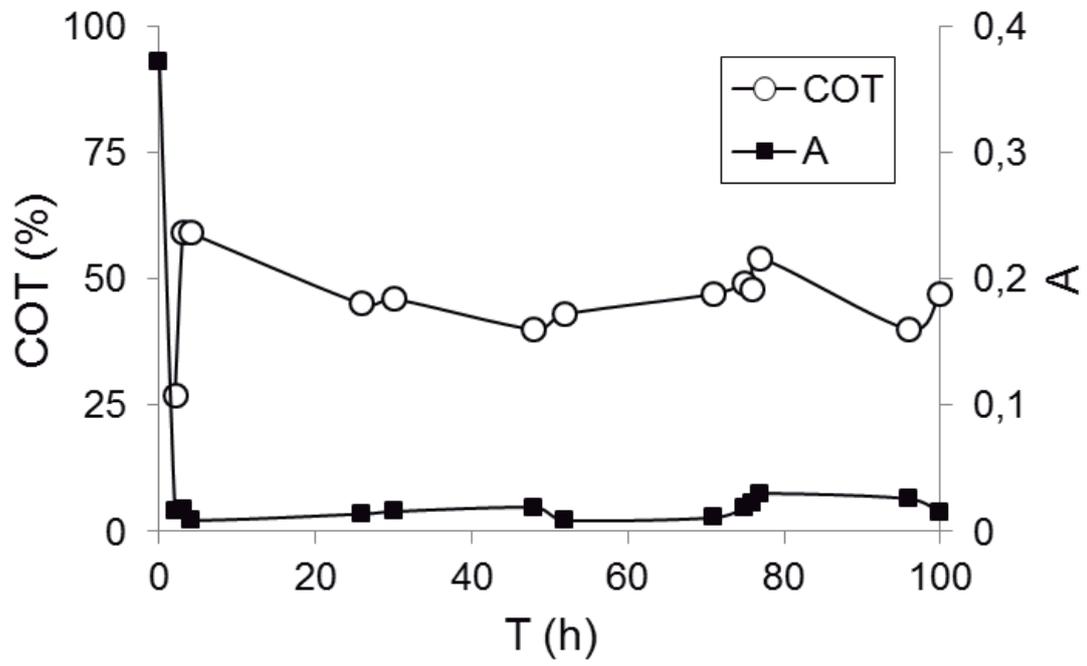


FIG. 4a

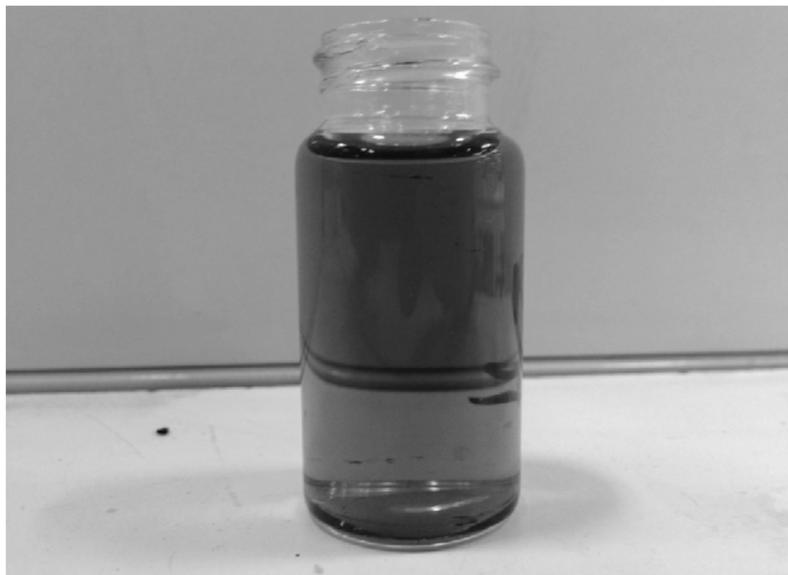


FIG. 4 b

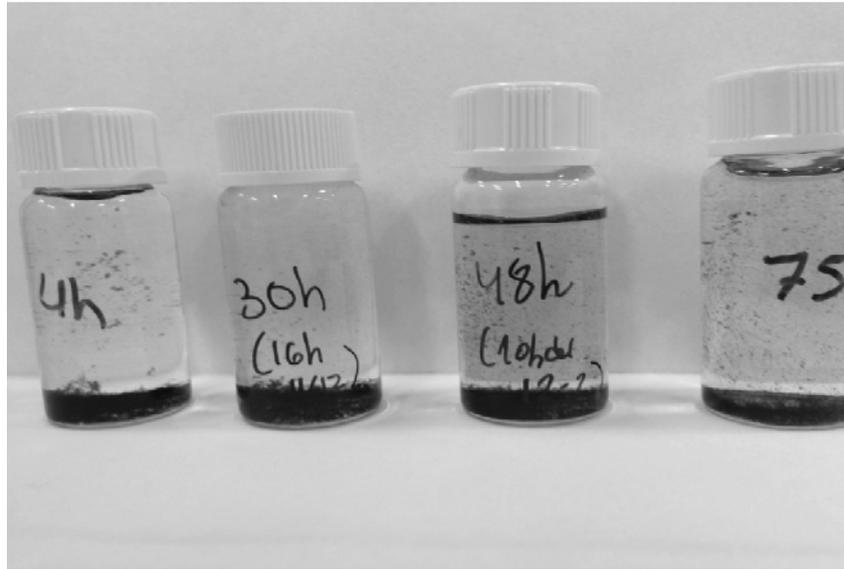


FIG. 4c

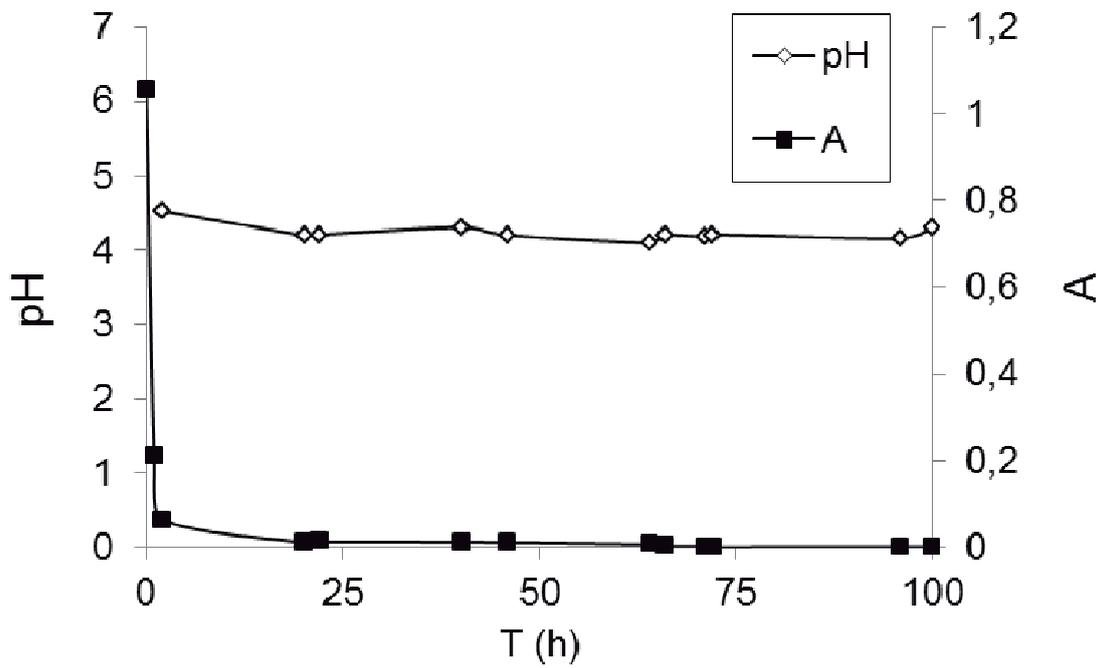


FIG. 5

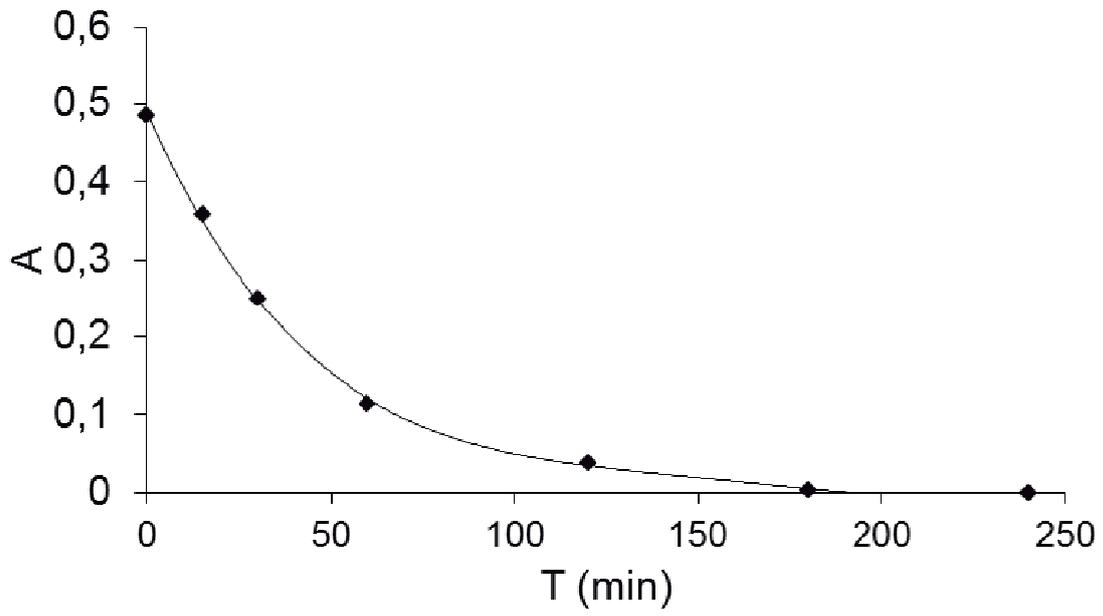


FIG. 6a

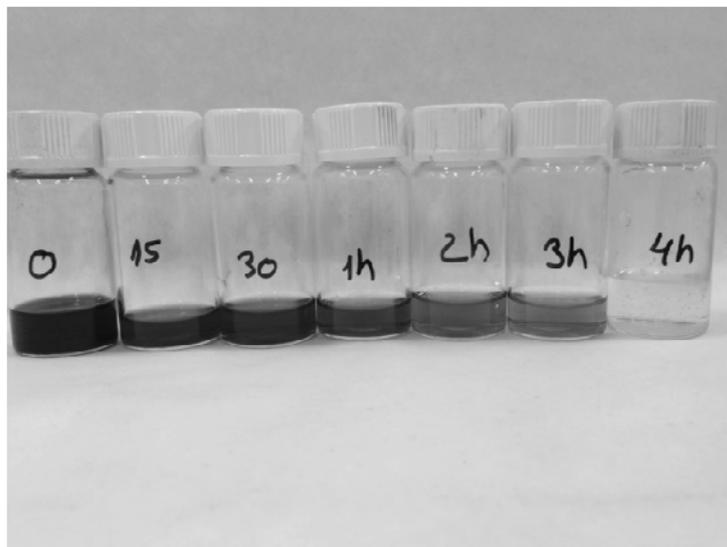


FIG. 6b

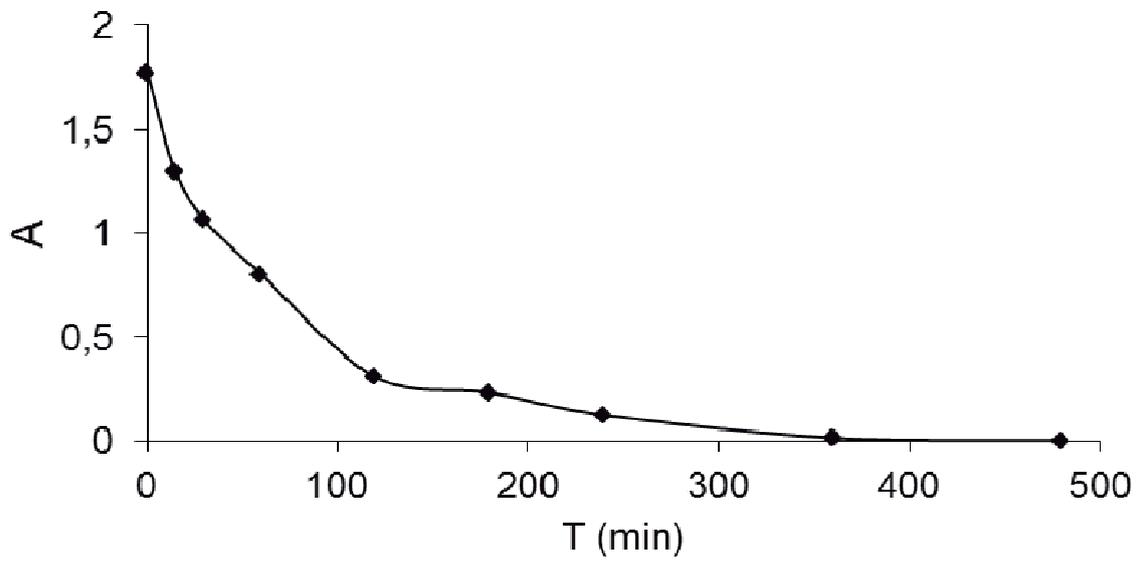


FIG. 7a

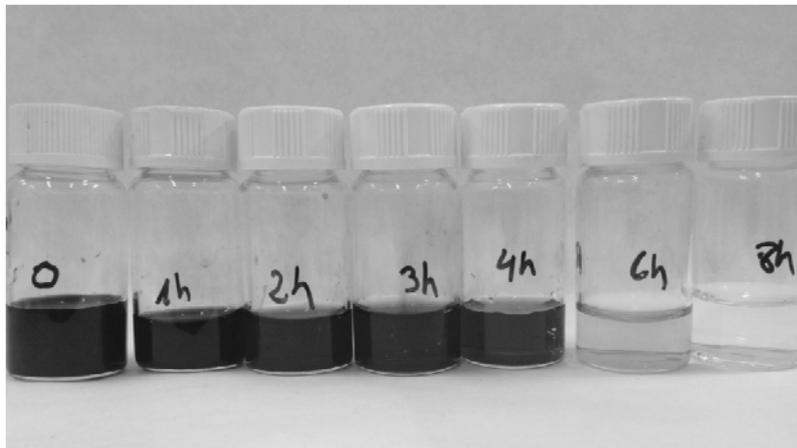


FIG. 7b

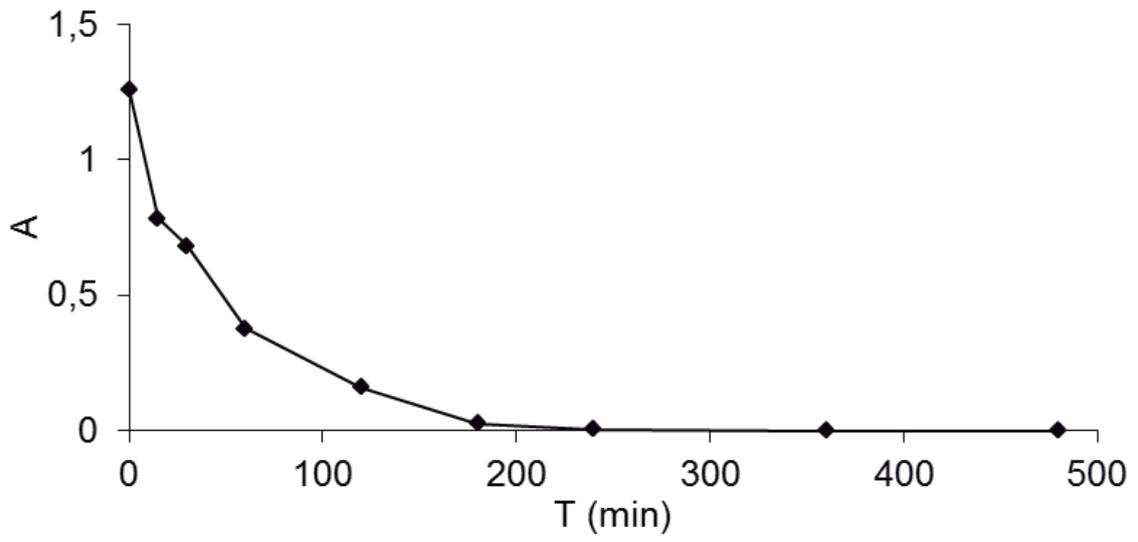


FIG. 8a

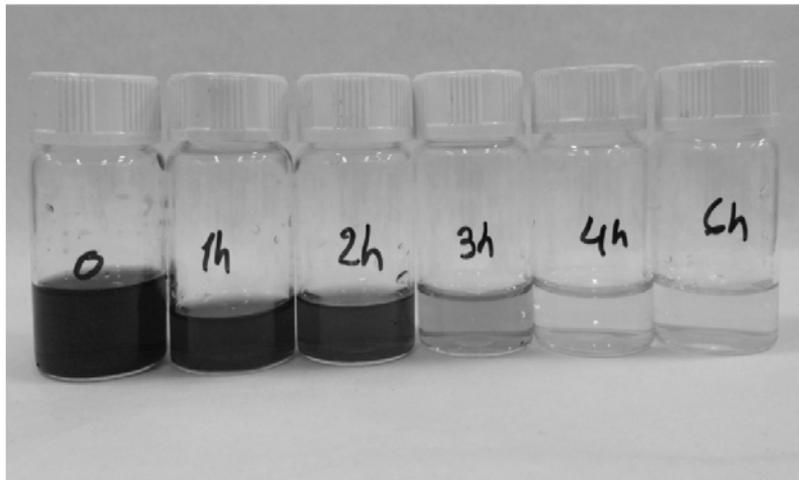


FIG. 8b



②① N.º solicitud: 201431605

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.11.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MATTHEWS, R. D. et al "Palladium-catalyzed hydrogen reduction and decolorization of reactive phthalocyanine dyes". Desalination, 2009, Vol. 248, páginas 816-825. Ver Resumen; Apartado 2.3.	1,7-22,28,29
Y		2-4,23-25
Y	STRAUB, R. F. et al. "Determination of aromatic amines originating from azo dyes by hydrogen-palladium reduction combined with gas chromatography/mass spectrometry". Analytical Chemistry, 1993, Vol. 65, páginas 2131-2136. Ver Resumen; página 2133, columna 1, párrafos 4-7.	2-4,23-25
A	PATEL, R. et al "Decolourization of azo dyes using magnesium-palladium system". Journal of Hazardous Materials B137, 2006, 1729-1741. Ver Resumen; Apartados 2.1, 2.2. y 2.3.	1-29
A	VINOD, K.N. et al. "Oxidative decolorization of triphenylmethane dyes by chloramine-T in alkaline medium catalyzed by Pd(II): A comparative spectrophotometric kinetic and mechanistic approach". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, Vol 298, páginas 60-68. Ver Resumen.	1-29
A	SAFAVI, A. et al "Highly efficient degradation of azo dyes by palladium/hydroxyapatite/Fe3O4 nanocatalyst". Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 201-202, páginas 125-131. Ver Resumen; Apartado 2.3.	1-29

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
15.02.2016

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C209/26 (2006.01)

C07C209/42 (2006.01)

B01J21/04 (2006.01)

B01J23/44 (2006.01)

C09B11/00 (2006.01)

C09B29/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09B, C07C, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.02.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-6,23-27	SI
	Reivindicaciones 1,7-22,28,29	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 5,6,26,27	SI
	Reivindicaciones 1-4,7-25,28,29	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MATTHEWS, R. D. et al "Palladium-catalyzed hydrogen reduction and decolorization of reactive phthalocyanine dyes". Desalination, 2009, Vol. 248, páginas 816-825.	22.11.2011
D02	STRAUB, R. F. et al. "Determination of aromatic amines originating from azo dyes by hydrogen-palladium reduction combined with gas chromatography/mass spectrometry". Analytical Chemistry, 1993, Vol. 65, páginas 2131-2136.	1993

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento de decoloración de disoluciones de colorantes orgánicos mediante tratamiento con un agente reductor en presencia de un catalizador que comprende Pd en un soporte.

El documento D01 divulga un procedimiento de decoloración de disoluciones de los colorantes ftalocianinas mediante reducción con hidrógeno en presencia de un catalizador de Pd sobre alúmina. La reacción se lleva a cabo preparando una solución del catalizador en una concentración de 4g/L, que corresponde a una concentración de Pd de 80mg/L, junto a aditivos, como sales, ácidos o bases en agua, dicha solución se satura con hidrógeno burbujeando hidrógeno a presión atmosférica en primer lugar y a presión a continuación, y finalmente se adicionan las soluciones del colorante en distintas concentraciones (Resumen; apartado 2.3.).

La invención definida en las reivindicaciones 1, 7-22, 28 y 29 de la solicitud se encuentra recogida en dicho documento D01, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

En relación a las reivindicaciones dependientes 2-4, 23 y 24, referentes a que el procedimiento de decoloración se lleva a cabo sobre colorantes azoicos, si bien se reconoce novedad no así actividad inventiva. Es conocido en el estado de la técnica que soluciones de colorantes azoicos pueden ser decolorando mediante reducción con hidrógeno en presencia de Pd como catalizador (ver documento D02; Resumen; página 2133, columna 1, párrafos 4-7). Se considera que un experto en la materia podría llevar a cabo la reacción de decoloración de dichos colorantes azoicos en las condiciones reductoras recogidas en el documento D02 pero utilizando como catalizador paladio soportado como recoge el documento D01 con una razonable expectativa de éxito, cara a una mejora del proceso al incorporar el metal catalizador con soporte.

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 2-4 y 23-25 carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).

Sin embargo, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos que divulguen o dirijan al experto en la materia hacia un procedimiento de decoloración en condiciones reductoras en presencia de un catalizador de Pd soportado en el que la disolución decolorada sea de colorantes tipo triarilmetano.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 5, 6, 26 y 27 es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).