

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 104**

21 Número de solicitud: 201530944

51 Int. Cl.:

C02F 1/70 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

30.06.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

31.01.2017

Fecha de concesión:

23.10.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

30.10.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070454

73 Titular/es:

**ABENGOA WATER SL (100.0%)
C/ Energía Solar, 1-Campus Palmas Altas
41014 SEVILLA (Sevilla) ES**

72 Inventor/es:

**HERRERO PIZARRO, Alejandro;
MONSALVO GARCÍA, Víctor Manuel ;
TORIJA JUANA, Irene y
ARAUZO PÉREZ, Jesús**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS DE EFLUENTES INDUSTRIALES**

57 Resumen:

Procedimiento para la eliminación de colorantes orgánicos de efluentes industriales.

La presente invención se refiere a un procedimiento para a decoloración de efluentes y/o disoluciones acuosas, que contienen al menos un colorante orgánico de la clase antraquinona, índigo, iminoquinona, colorantes nitrosados y nitrados, colorantes de complejo metálico, colorantes polieno y colorantes de metina y polimetina mediante reacciones de hidrogenación catalítica, que comprende una etapa en la que el efluente o disolución se pone en contacto con un catalizador basado en metales nobles soportados sobre un sólido y un agente reductor.

ES 2 599 104 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS DE EFLUENTES INDUSTRIALES**Campo de la invención**

La presente invención se enmarca dentro del campo de los tratamientos de descontaminación de efluentes industriales y en particular, se refiere a un procedimiento para la decoloración o eliminación de colorantes orgánicos de las clases antraquinona, índigo, iminoquinona, colorantes nitrosados y nitrados, de complejo metálico, polienos y colorantes metina y polimetina, presentes en los efluentes provenientes de la industrias textil, química, alimentaria y papelera, entre otras.

10 Antecedentes de la invención

Los colorantes orgánicos son unos de los compuestos más importantes dentro de la industria química y su producción mundial es del orden de miles de toneladas anuales. Dichos compuestos se emplean principalmente 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.

La industria textil supone uno de los principales motores de la economía de muchos países, entre los que destaca el mercado asiático, donde China es el mayor productor. La industria textil en India consume el 80% de los colorantes producidos a nivel mundial. Anualmente se producen 10^6 toneladas de colorantes sintéticos, de los cuales $1-1,5 \cdot 10^5$ toneladas se emiten al medio ambiente formando parte de aguas residuales, fundamentalmente industriales. Se estima que las emisiones de colorantes en aguas residuales van del 2 (en reactivos básicos) al 50% (en colorantes reactivos). Algunas estimaciones sitúan en 280.000 toneladas de colorantes emitidos en los efluentes textiles cada año (Pereira y Alves, Dyes-Environmental impact and remediation, in Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, 111-162, 2012).

La eliminación de diferentes tipos de colorantes de las aguas residuales, principalmente de origen industrial, supone un problema de creciente preocupación en países como China, India, Turquía o Bangladesh, donde se producen miles de toneladas anuales, lo que representa una parte importante de su PIB. Los problemas ambientales asociados a su vertido conllevan pérdidas económicas importantes asociadas a sanciones administrativas, incremento en los costes de tratamiento de agua así como una importante pérdida de imagen para las empresas que no gestionan adecuadamente dichos residuos. Este tipo de

compuestos causan en los vertidos una gran intensidad de color a muy bajas concentraciones lo que hace importante su eliminación.

5 Los colorantes del índigo, son compuestos de clase tintórea índigo derivados del indol (indigoides) y del tianafteno (tioindigoides). Son una importante familia de colorantes con una producción aproximada de 120.000 toneladas anuales. En el año 2002 se produjeron 17.000 toneladas de índigo sintético (Ferreira et al., Chemical Society Reviews 33, 2004), siendo en gran parte utilizado en el tintado de textiles vaqueros. Además, los colorantes tina (índigo) y sulfurosos representan una gran parte (31%) del mercado mundial del tintado de fibras de celulosa.

10 Los colorantes del índigo se han tratado habitualmente mediante procesos no selectivos de oxidación fotoquímica y electroquímica así como mediante procesos de filtración o sistemas biológicos (Quintero y Cardona, Dyna 162, 371-386, 2010). La inespecificidad de estos tratamientos hacen necesario el desarrollo de procesos más selectivos, cómo los métodos reductivos, para la eliminación del grupo cromóforo. Sin embargo, no se han encontrado
15 publicaciones en las que se estudie la decoloración de compuestos del índigo en fase acuosa mediante hidrotatamiento empleando catalizadores heterogéneos basados en metales nobles soportados.

Los colorantes de clase iminoquinona se subdividen en las clases indamina e indofenoles que son utilizados en aplicaciones como reactivos para la detección de sustancias como el
20 azul de indofenol, empleado en la detección de amonio o el 2,6 dicloroindofenol, que se usa en la determinación de vitamina C. Otros colorantes de indamina como el verde Bindschedler se emplean en la obtención de otros colorantes y en fotografía de color. La eliminación de este tipo de compuestos también se ha llevado a cabo fundamentalmente mediante oxidación catalítica.

25 Los colorantes de antraquinona son el segundo grupo más importante de colorantes sintéticos tras los colorantes azoicos. Estos colorantes son menos usados que los colorantes azoicos debido a su coste y a su menor fuerza tintórea. No obstante incluyen los matices azul brillante y turquesa, lo que les proporciona ventaja frente a los colorantes azoicos (Gilabert, Capítulo 4.4 Colorantes de triarilmetano, Química textil Tomo II: materias
30 colorantes, Universidad Politécnica de Valencia, 2003).

Otras materias colorantes son los grupos denominados de complejo metálico, los cuales presentan un ión metálico formando complejo con una o varias moléculas orgánicas; nitrosados y nitrados, que son aquellos que presentan grupos nitroso o nitro, colorantes con

grupos polieno y colorantes metina y polimetina, empleados en el blanqueo fluorescente y la industria alimentaria.

La reducción de color en efluentes acuosos ha sido objeto de numerosos trabajos en los que se han evaluado diferentes tecnologías, como los sistemas de oxidación química y catalítica. El elevado coste asociado a este tipo de tratamientos es el principal limitante para su aplicación, principalmente por la necesidad de cantidades estequiométricas de agente oxidante. La adición de cantidades subestequiométricas de dicho reactivo está seriamente cuestionada debido a la posible generación de compuestos intermedios de elevada toxicidad. Este hecho es especialmente relevante en el caso de compuestos clorados y nitrogenados, los cuales pueden condensar dando lugar a la formación de compuestos más tóxicos que los contaminantes originales. Otro aspecto destacable es que los procesos de oxidación húmeda, que consiguen una mayor eliminación de la materia orgánica, requieren de un equipamiento caro y de condiciones severas de reacción con elevada temperatura y/o presión.

Otra alternativa para la eliminación de color o decoloración en aguas residuales es el empleo de procesos biológicos, basados en la utilización de hongos filamentosos, diferentes tipos de bacterias, algas o levaduras, en condiciones aerobias y anaerobias. El principal inconveniente que presentan los procesos biotecnológicos es el efecto tóxico que muchos colorantes causan sobre los microorganismos empleados en la biodegradación.

Otras tecnologías no destructivas tienen por objetivo retener los compuestos colorantes sobre materiales adsorbentes. Estos, a pesar de ser eficaces, hacen necesaria una gestión de los adsorbentes, los cuales podrán catalogarse como residuo peligroso tras su utilización en caso de retener compuestos catalogados como tal.

La mayoría de publicaciones sobre procesos destructivos de colorantes sintéticos describen procesos de oxidación catalítica, procesos biológicos y no destructivos.

Así por ejemplo, el método Fenton, consistente en una oxidación con $\text{Fe-H}_2\text{O}_2$. A pesar de ser un método bastante eficaz, genera una gran cantidad de lodo, durante el proceso se produce pérdida del catalizador y da lugar a formación de subproductos.

La ozonización u oxidación con O_3 , si bien se trata de un método eficaz, no es un método selectivo y además produce la formación de subproductos. Al igual que ocurre con los métodos fotoquímicos (oxidación con H_2O_2 -UV).

Una alternativa a los métodos anteriores son los procesos reductivos. Estos métodos consisten en la eliminación de color mediante la hidrogenación o reducción catalítica de los grupos que dotan de color a los compuestos orgánicos. Este tipo de procesos reductivos se han utilizado con sustancias reductoras en medio homogéneo como borohidruro de sodio, bisulfito e hidrosulfito de sodio, entre otros (Joshi et al., Indian J. Fibre & Textile Res. 29, 239-259, 2004). Es decir, los procesos de reducción homogéneos, añaden una serie de sustancias reductoras cuyos productos permanecen en el medio de reacción tras la reacción catalítica. 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 estos agentes reductores en fase homogénea para conseguir la ruptura del enlace azoico (Barragán, Tesis: Degradación de colorantes textiles por cultivos bacterianos, Universidad de Salamanca, 2004).

La eliminación de colorantes con grupos halogenados es una ventaja competitiva con respecto a los procesos de oxidación. En las técnicas reductivas los halógenos son sustituidos por hidrógeno, eliminando cualquier compuesto orgánico clorado del medio lo que disminuye la ecotoxicidad de los efluentes mientras que en los procesos de oxidación, esta eliminación es más complicada y requiere de condiciones de operación más severas para evitar la formación de otros intermedios halogenados durante el proceso además de un mayor consumo de reactivo.

En Quintero y Cardona. "*Tecnologías para la decoloración de tintes índigo e índigo carmín*". Dyna 162, 371-386, 2010, se describen distintas tecnologías de tratamiento para la decoloración del índigo de efluentes de la industria textil. Dentro de las tecnologías revisadas, se menciona que el índigo puede ser reducido por agentes reductores fuertes como el hidrógeno, pero esta reducción se da en presencia de un medio alcalino alto (pH 11-14) al añadir hidróxido de sodio, sales metálicas o solución de potasio. El índigo reducido (forma anión leuco enolato) llega con menos color y es soluble en agua, sin embargo, al operar bajo estas condiciones de pH, la velocidad de reacción se ve reducida y el catalizador se envenena disminuyendo su actividad catalítica.

La patente ES 2289942 se refiere a un proceso catalítico para el tratamiento de efluentes de blanqueo de pasta de papel, en particular para la eliminación de materia orgánica halogenada, la detoxificación o decoloración, mediante el empleo de un agente reductor en presencia de un catalizador de paladio soportado sobre carbón activo.

El problema que resuelve esta patente es la eliminación de materia orgánica halogenada (AOX), que es el principal contaminante que se encuentra en los flujos provenientes de la industria del blanqueo de la pasta de papel, contaminantes completamente diferentes a los colorantes que se encuentran en los efluentes industriales provenientes de la industria textil.

- 5 Existe pues la necesidad de proporcionar un procedimiento para la eliminación de los colorantes orgánicos de las clases antraquinona, índigo, iminoquinona, colorantes nitrosados y nitrados, de complejo metálico, polieno y colorantes metina y polimetina presentes en los efluentes de la industria textil y de otras industrias, que opere a condiciones ambientales de presión y temperatura.

10

Breve descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica ya que proporciona un método para eliminar los compuestos orgánicos de las clases antraquinona, índigo, iminoquinona, colorantes nitrosados y nitrados, de complejo metálico, polieno y
15 colorantes metina y polimetina que dotan de color a los efluentes provenientes de la industria textil y de otras industrias.

El procedimiento de la presente invención, al tratarse de un proceso de reducción heterogéneo, permite el uso de cualquier agente reductor, incluido el H₂. Además dicho agente reductor no permanece en el medio de reacción tras su uso, ni lo modifica, como
20 ocurre con los sistemas homogéneos.

Por otro lado, los catalizadores empleados en el procedimiento de la presente invención, presentan una gran estabilidad en medio acuoso, lo que permite utilizarlos durante largos periodos de tratamiento. El procedimiento presenta una elevada velocidad de reacción y es muy selectivo a los compuestos causantes del color.

25 Mediante el método de la presente invención, se consigue la eliminación de colorantes con grupos halogenados, ya que al sustituir los halógenos por hidrógeno, se elimina cualquier compuesto orgánico clorado del medio disminuyendo la ecotoxicidad de los efluentes. Por otro lado, las condiciones de operación no son tan severas como en los demás procedimientos del estado de la técnica, requiriendo menos cantidad de reactivo y no
30 generando productos intermedios.

Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la decoloración o eliminación del color de efluentes líquidos y/o disoluciones acuosas (de aquí

en adelante procedimiento de la presente invención), que contienen al menos un colorante orgánico de las clases antraquinona, índigo, iminoquinona, colorantes nitrosados y nitrados, de complejo metálico, polieno y colorantes metina y polimetina mediante reacciones de hidrogenación catalítica que comprende una etapa en la que el efluente o disolución se pone en contacto con un catalizador basado en metales nobles soportados sobre un sólido y un agente reductor.

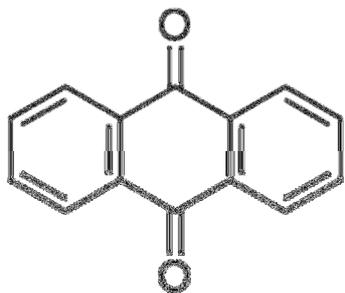
Por decoloración en la presente invención se entiende la eliminación total del color o la amortiguación del mismo.

Por efluente en la presente invención se entiende cualquier líquido proveniente de una planta industrial, incluyendo aguas residuales y aguas de proceso.

Por sólido en la presente invención se entiende cualquier estructura o material en el que se puedan incorporar los metales o soportes catalíticos responsables de la reacción catalítica mediante cualquier método. Los sólidos en los se puede incorporar los metales o soportes catalíticos pueden ser extruidos, monolitos cerámicos o metálicos, membranas cerámicas o poliméricas e hidrogeles, entre otros.

En la presente invención se entiende por “colorante orgánico” un compuesto orgánico capaz de reflejar determinadas longitudes de onda dependiendo de los diferentes grupos cromóforos presentes en su estructura molecular que son los grupos responsables de esta propiedad.

En la presente invención se entiende por “colorantes orgánicos de la clase antraquinona” a los derivados del 9,10-dioxoantraceno o al isómero 9,10-antraquinona que presenta dos grupos cetónicos en el anillo central, cuya estructura se representa con la fórmula (I) y a compuestos derivados de la antraquinona. Las antraquinonas son compuestos aromáticos polihidroxilados con grupos metilos, que presentan diferentes colores al incluir grupos auxocrómicos en al menos una de sus ocho posiciones disponibles.



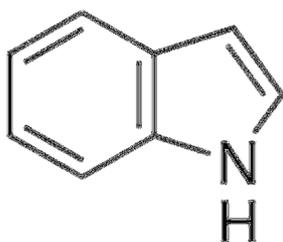
30

Fórmula (I)

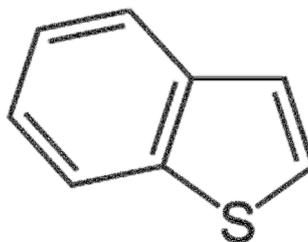
Para la obtención de derivados de antraquinona se llevan a cabo distintos tipos de sustituciones electrofílicas tales como la nitración, la sulfonación y la sustitución nucleófila para introducir grupos hidroxilos y aminos.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el colorante de clase antraquinona se selecciona de entre Remazol Brilliant Blue R, ácido carmínico, rojo disperso 60, Tina amarillo 1, Tina amarillo 2, Tina amarillo 33, Tina naranja 1, Tina naranja 9, Tina naranja 11, Tina roja 13, Tina roja 31, Tina violeta 1, Tina violeta 9, Tina azul 3, Tina azul 4, Tina azul 14, Tina verde 1, Tina verde 9, Tina marrón 1, Tina marrón 3, Tina negra 8, Tina negra 25, Tina negra 27, Tina negra 29.

En la presente invención se entiende por “colorantes orgánicos de la clase del índigo” los compuestos de clase tintórea derivados del indol (indigoides) y del tianafteno (tioindigoides). Esta clase de colorantes son clasificados en el índice internacional de colorantes (Colour Index) en cuatro grupos: indigoides, tioindigoides y los derivados del indol y del tianafteno. La estructura del indol y del tianafteno de los cuales derivan y se desarrollan este tipo de colorantes presentan la siguiente estructura fórmula general (II) y fórmula general (III) respectivamente:



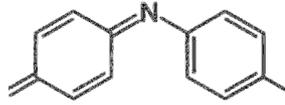
Fórmula general (II)



Fórmula general (III)

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el colorante de clase índigo (indigoide o tioindigoide) se selecciona de índigo, índigo carmín, Tioindigo, Escarlata Tioíndigo R, Tina roja 5B, Tioindigo Burdeos, Negro Tina Indantren BL, Negro Tina Indantren BL, Índigo Blanco, Indigosol O, Antrasol O4B, Azul Tina Antrasol IGG, Azul Tina Antrasol IGG, Tina violeta 2, Tina violeta 3, Tina naranja 5, Rosa brillante de indantreno R, Rosa brillante de indantreno 3B, Pigmento rojo 181. En la presente invención se entiende por “colorantes orgánicos de la clase iminoquinona o iminoquinónicos” los colorantes de la clase

indamina e indofenoles. Comprende todos los compuestos con una estructura base como la que se muestra a en la fórmula general (IV):



Fórmula general (IV)

5

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el colorante de clase iminoquinona (indamina o indofenol) se selecciona de indofenol, 2,4-dicloroindofenol, 2,6-dicloroindofenol, Verde Bindschedler, Solvent Blue 22, Azul Hidrol de Michler, Indofenol azul.

10 En la presente invención se entiende por “colorantes orgánicos de la clase nitrosados y nitrados” aquellos que presentan grupos cromóforos nitroso (-NO) y nitro (-NO₂) en su estructura molecular. Los colorantes nitroso son resultado de la reacción de fenoles con ácido nitroso. Presentan un grupo -NO en la posición *orto* o *para* respecto a un grupo -OH fenólico. Los colorantes nitro presentan uno o más grupos nitro (-NO₂).

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, los colorantes nitrosados y nitrados se selecciona de Gambine Y, Gambine R, Amarillo Martius, Amarillo Naphtol -S, Amarillo Naphtol (II), Verde Naftol B, ácido pícrico, verde mordiente 4, pigmento verde 8, Amarillo disperso 42, Amarillo amido E.

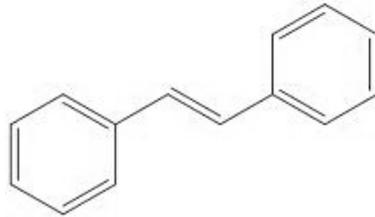
20 En la presente invención se entiende por “colorantes orgánicos de la clase de complejo metálico” aquellos que presentan moléculas orgánicas unidas a un ión metálico. Pueden clasificarse en complejos metálicos 1:1 y 1:2 en los que un ión se encuentra formando complejo con una o con dos moléculas orgánicas, respectivamente.

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, los colorantes de complejo metálico se selecciona de Azul Neolan B, Púrpura sólido A, Violeta reactivo 2, Azul 193, Violeta 92, Gris Polfalan 3 BL, Azul directo 76, Sólido Palatino, Neolan, Neopalatine, Sólido Vialón, Amichrome, Avilon, Irgalan, Isolan, Lanasyn, Ortolan, Isolan, Lanacron, Lanasyn, Neutricrome, Elbelan, Acidol M, Delosol S type.

30 En la presente invención se entiende por “colorantes orgánicos de la clase polienos” aquellos compuestos orgánicos que presentan cadenas poliinsaturadas de hidrocarburo que alterna enlaces simples y dobles (C-C o C=C). Se encuentran en este grupo los carotenoides y los estilbenos, algunos de ellos con propiedades fluorescentes y usados

como blanqueadores ópticos. Los colorantes del estilbeno comprende todos los compuestos con una estructura base como la que se muestra a en la fórmula general (V):

5



Fórmula general (V)

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, los colorantes de clase polieno se seleccionan de estilbeno, ácido estilben disulfónico, Crisofenina, Anaranjado Chicago, Blancofor, Blancofor B, Blancofor DCB, Tinopal SOP, Uvitex ALN, Uvitex AT, Leucofor EGM, Tinopal RBS, bis-(benzoxazol-2-il)4.4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico, 4,4'-bis(2-sodio sulfonato estiril) bifenil, 4-cloro-4'-hidroxiestilbeno, 4-cloro-4'-nitroestilbeno, 3,4'-dinitriestilbeno, 4-nitro-trans-estilbeno, blanco de calcoflúor. Dentro de los carotenoides se selecciona de α -caroteno, β -caroteno, ϵ -caroteno, ζ -caroteno, Cantaxantina.

En la presente invención se entiende por "colorantes orgánicos de la clase metina o polimetina" aquellos que presentan cadenas compuestas de uno o de varios grupos metina (=CH-). Este tipo de colorantes incluyen cianinas, hemicianinas, estreptocioaninas, azametinas, aminoarilenaminas, hemicianinas, neutrocianinas o merocianinas, oxonol, ciclometinas, apocianinas, entre otros. Comprende todos los compuestos con una estructura base como la que se muestra a en la fórmula general (VI):

20



Fórmula general (VI)

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, los colorantes metina se seleccionan de cianina, Astrafloxina, Astrafloxina FF, Rojo Astrazon 6B, Amarillo Terasil 6G, Amarillo Astrazon 3G, Amarillo Oro Astrazon GL, Azul brillante, Tioflavina T, Quinoftalona.

25

La Tabla 1 resume algunos colorantes de clase índigo (índigoides y tioindigoides) y sus sinónimos, así como su número CAS.

Tabla 1. Colorantes de clase índigo.

Nombre	Otros nombres	CAS
Índigo	Pigment Blue 66, Vat blue 1	482-89-3
Índigo carmín	Carmín de índigo, indigotín sulfonato, indigotina, azul ácido 74	860-22-0
Tioindigo	Vat red 1	2379-74-0
Escarlata Tioíndigo R	2-(2-Oxoindoline-3-ylidene)benzo[b]thiophene-3(2H)-one	6424-61-9
Tina roja 5B	Rojo Tyrian A 5B	522-75-8
Tioindigo Burdeos	Pigmento rojo 88	14295-43-3
Negro Tina Indantren BL	Vat Black 1	3687-67-0
Índigo Blanco	Reduced Vat Blue 1	894-86-0
Indigosol O	Solubilised Vat Blue 1	3875-70-5
Antrasol O4B	Solubilised Vat Blue 5	2702-33-2
Azul Tina Antrasol IGG	Solubilised Vat Blue 8	4086-05-9
Tina violeta 2	Tina rojo 3B, Tina violeta RH, Rojo antra B	5462-29-3
Tina violeta 3	Tina rojo 2B,	2379-75-1
Tina naranja 5	Tina naranja R, Tina naranja RF	3263-31-8
Rosa brillante de indantreno R	Rosa brillante de R	2379-74-0
Rosa brillante de indantreno	Vat red 2	6371-23-9

3B		
Pigmento rojo 181	Tina rosa brillante R	2379-74-0

La Tabla 2 resume algunos colorantes de clase iminoquinona (indamina e indofenoles) y sus sinónimos, así como su número CAS.

Tabla 2. Colorantes de clase iminoquinona.

Nombre	Otros nombres	CAS
Indofenol	fenolindofenol	500-85-6
2,6-dicloroindofenol	2,6-Dichlorophenol indophenol	956-48-9
Verde Bindschedler	.Bindschedler	637-31-0
Solvent Blue 22	Fat Blue Z; Spirit Blue HZ	2363-99-7
Azul Hidrol de Michler	Hidrol de Michler	119-58-4
Indofenol azul	Azul indofenol	132-31-0

5

La Tabla 3 muestra los colorantes de clase antraquinona y sus sinónimos, así como su número CAS.

Tabla 3. Resumen de algunos colorantes de clase antraquinona.

Nombre	Otros nombres	CAS
Ácido carmínico	E-120	1260-17-9
Remazol Brilliant Blue R	Reactive Blue 19	2580-78-1
Rojo disperso 60	Rojo disperso	12223-37-9
Tina amarillo 1	Vat yellow 1	475-71-8
Tina amarillo 2	Vat yellow 2	129-09-9
Tina amarillo 33	Vat yellow 33	12227-50-8

Tina naranja 1	Vat orange 1	1324-11-4
Tina naranja 9	Van orange 9	128-70-1
Tina naranja 11	Vat orange 11	2172-33-0
Tina roja 13	Vat red 13	4203-77-4
Tina roja 31	Vat red 31	12227-47-3
Tina violeta 1	Vat violet 1	128-64-3
Tina violeta 9	Vat violet 9	1324-17-0
Tina azul 3	Vat blue 3	4215-99-0
Tina azul 4	Vat blue 4	81-77-6
Tina azul 14	Vat blue 14	1324-27-2
Tina verde 1	Vat Green 1	128-58-5
Tina verde 9	Vat Green 9	6369-65-9
Tina marrón 1	Vat Brown 1	2475-33-4
Tina marrón 3	Vat Brown 3	131-92-0
Tina negra 8	Vat black 8	2278-50-4
Tina negra 25	Vat black 25	4395-53-3
Tina negra 27	Vat black 27	-
Tina negra 29	Vat black 29	6049-19-0

En la presente invención se entiende por “catalizador soportado” aquel catalizador basado en metal noble que se encuentra en la superficie del sólido recubriendo al mismo, disperso sobre la superficie del sólido o en el interior del mismo.

- 5 En una realización en particular de la presente invención, el metal noble del catalizador soportado es seleccionado de entre paladio, platino, rodio, rutenio, o cualquiera de sus mezclas. Más en particular, el catalizador comprende paladio.

En una realización en particular, el catalizador comprende entre 0,1-7 % en peso y más preferentemente entre 0,1 y 2% en peso de Pd o Pt o Rh o Ru o cualquiera de sus mezclas.

- En una realización particular de la presente invención, el soporte del catalizador es seleccionado de entre alúmina, gel de sílice, arcillas, arcillas pilareadas, zeolitas, óxidos inertes como óxido de zirconio (ZrO_2), magnesio (MgO) o titanio (TiO_2), óxidos metálicos como SnO_2 , CeO_2 u otros, hidrotalcitas, óxidos dobles laminares, níquel raney y carbones 5 activados y cualquiera de sus mezclas. Preferentemente, el soporte es alúmina.
- Por carbones activados se entiende cualquier tipo de productos carbonáceos altamente cristalinos y con porosidad interna altamente desarrollada, cuya procedencia pueda ser orgánica tal como la biomasa, o inorgánica como neumáticos, plásticos, negro de humo, grafitos o mezclas.
- 10 En una realización particular de la presente invención el agente reductor utilizado en el procedimiento de la presente invención es seleccionado de entre hidrógeno, ácido fórmico, hidracina, hidrosulfito de sodio o bisulfito y cualquiera de sus mezclas.
- En una realización en particular de la presente invención, el catalizador utilizado es de paladio soportado en alúmina ($Pd-Al_2O_3$).
- 15 En otra realización en particular de la presente invención, el catalizador utilizado es el platino soportado en alúmina ($Pt-Al_2O_3$).
- En una realización particular de la presente invención, el agente reductor es hidrógeno.
- En una realización en particular, el procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo a una temperatura de reacción comprendida entre 5-90°C. Preferentemente el procedimiento 20 se lleva a cabo a temperatura ambiental.
- En una realización en particular, el procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo a un pH comprendido entre 2 y 11. Preferentemente el procedimiento se lleva a cabo a un pH entre 3 y 6. La actividad catalítica es mayor a pH ácido, cuando los colorantes presentan grupos amino e imino.
- 25 En una realización en particular de la presente invención, el hidrógeno se encuentra en una concentración mínima de 0,1 mg/L y un contenido máximo que depende del grado de solubilidad o de saturación en el medio.
- En una realización en particular, el procedimiento de la presente invención, comprende una etapa adicional de recirculación del hidrógeno. En una realización en particular de la 30 presente invención, el hidrógeno se recircula desde la salida del reactor a la entrada del mismo. En otra realización en particular, la recirculación del hidrógeno ocurre desde diferentes puntos del reactor hacia la entrada del mismo o hacia distintos puntos, para

mantener una determinada cantidad de hidrógeno solubilizada en el interior del reactor. En otra realización en particular de la presente invención el gas se alimenta en diferentes puntos del reactor para mantener la concentración de saturación de hidrógeno en todo el reactor.

- 5 El procedimiento de la presente invención presenta un consumo reducido de agente reductor gracias a la recirculación del gas hidrógeno. El proceso de hidrogenación de la presente invención, requiere de una pequeña cantidad de este reactivo para conseguir la pérdida total de color de los efluentes. El H₂ reacciona de forma selectiva con los grupos moleculares cromóforos. La solubilidad del H₂ en agua a 25 °C se encuentra entre 1 y 2
- 10 mg/L lo que permite circular el exceso de gas a la corriente de alimentación del reactor empleado o introducir el hidrógeno mediante membranas de silicona o caucho para disponerlo únicamente solubilizado en el medio sin formación de burbujas de gas. Éste modo de empleo hace que la cantidad de reactivo requerido sea inferior que la necesaria en otros procesos.
- 15 El procedimiento de la presente invención proporciona las siguientes ventajas:
- El sistema es altamente selectivo para la hidrogenación de los grupos que dotan de color al compuesto y a la disolución en la que están disueltos. Este hecho permite reducir las necesidades de agente reductor. En el caso de emplear hidrógeno gaseoso como agente reductor, éste puede recirculase para recuperar la fracción
- 20 que no haya reaccionado.
- El sistema catalítico alcanza un alto grado de decoloración del efluente en condiciones ambientales de presión y temperatura.
 - El tratamiento de efluentes coloreados de carácter ácido conduce a velocidades de reacción más elevadas, aunque la decoloración también es eficaz a pH neutro y
- 25 alcalino.
- Los catalizadores empleados presentan una gran estabilidad, lo que conduce a una reducción significativa de los costes de tratamiento.
 - El sistema permite eliminar el color causado por varios tipos de colorantes a concentraciones variables desde unas pocas ppb hasta su límite de solubilidad.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1. Eliminación de índigo carmín con catalizador de Pd/Al₂O₃ (T= 25 °C, P=1 atm, pH= 3, [catalizador]=0,5 g/L, [colorante]= 50 mg/L, caudal H₂= 50 mLN/min).

- 5 Figura 2. Eliminación de 2,6-dicloroindofenol con catalizador de Pd/Al₂O₃ (T= 25 °C, P=1 atm, pH= 3, [catalizador]=0,5 g/L, [colorante]= 50 mg/L, caudal H₂= 50 mLN/min).

Figura 3. Eliminación de indofenol con catalizador de Pd/Al₂O₃ (T= 25 °C, P=1 atm, pH= 3, [catalizador]=0,5 g/L, [colorante]= 50 mg/L, caudal H₂= 50 mLN/min).

- 10 Figura 4. Eliminación de remazol brilliant blue R con catalizador de Pd/Al₂O₃ (T= 25 °C, P=1 atm, pH= 3, [catalizador]=0,5 g/L, [colorante]= 50 mg/L, caudal H₂= 50 mLN/min).

Figura 5. Eliminación de remazol brilliant blue R con catalizador de Pt/Al₂O₃ (T = 25 °C, P= 1 atm, pH= 3, [catalizador]=0,5 g/L, [colorante]= 50 mg/L, caudal H₂= 50 mLN/min).

Descripción detallada de la invención

- 15 *Ejemplo 1: síntesis de un catalizador de paladio con soporte de alúmina*

Los catalizadores empleados se sintetizaron de la siguiente manera:

- El catalizador de Pd empleado contiene un 5% en peso de este metal. El catalizador se sintetizó empleando alúmina comercial (γ -Al₂O₃), añadiendo mediante impregnación húmeda una cantidad de PdCl₂ disuelta en HCl (0,2 M) suficiente para alcanzar dicho % en peso. Se añadió 1 mL por gramo de alúmina. El catalizador se secó durante 2 h a temperatura ambiente, 17 h a 90 °C y posteriormente se calcinó a 500 °C durante 2 h con una rampa de 4 h de duración en atmósfera oxidante. Dicho catalizador se redujo previamente a una temperatura de 100 °C en un flujo de hidrógeno gaseoso de 50 mLN/min.
- 20

- 25 *Ejemplo 2. Síntesis de un catalizador de platino con soporte alúmina (Pt/Al₂O₃).*

- Se utilizó alúmina comercial (γ -Al₂O₃), siendo dicho material empleado como soporte catalítico al impregnar sobre la misma una disolución de H₂PtCl₆·6H₂O en un 2 % en peso. La sal se disolvió en agua desionizada con una concentración de HCl 0,2 M. Se impregnó 1 mL de esta disolución de ácido cloroplatínico en 1 g de alúmina Brockmann. El catalizador se secó durante 2 h a temperatura ambiente, 17 h a 90 °C y posteriormente se calcinó a 500
- 30

°C durante 2 h con una rampa de 4 h de duración en atmósfera oxidante. Dicho catalizador se redujo previamente a una temperatura de 100 °C en un flujo de hidrógeno gaseoso de 50 mLN/min.

5 *Ejemplo 3. Procedimiento de eliminación de color de disoluciones de índigo (índigo carmín).*
 El proceso de decoloración se llevó a cabo empleando un reactor de tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad con agitación magnética (700 rpm), utilizando un catalizador Pd/ Al₂O₃. Se empleó un volumen de reacción de 0,25 L de una disolución acuosa de colorante índigo carmín, con una concentración de 50 mg/L del mismo. El pH del medio de reacción se ajustó a 2,4. Se añadió una concentración de catalizador de 0,5 g/L. La reacción catalítica se inició tras introducir H₂ al reactor (caudal= 50 mLN/min, a 25 °C y presión atmosférica). En todos los estudios, las muestras se analizaron mediante técnicas espectrofotométricas empleando un fotómetro Hach Lange modelo DR 3900. La absorbancia de la disolución de índigo carmín fue medida a una longitud de onda de 602 nm, mostrándose una eliminación completa de color en las primeras horas de reacción, como se representa en la Figura 1.

Ejemplo 4. Procedimiento de eliminación de color de disoluciones de iminoquinona (2,6-dicloroindofenol).

El proceso de decoloración se llevó a cabo empleando un reactor de tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad con agitación magnética (700 rpm), utilizando un catalizador Pd/Al₂O₃. El volumen de reacción empleado fue de 0,25 L de una disolución acuosa de 2,6-dicloroindofenol, con una concentración de 50 mg/L. El pH del medio de reacción se ajustó a 3,0. Se empleó una concentración de catalizador de 5 0,5 g/L. La reacción catalítica se inició tras introducir H₂ al reactor (caudal= 50 mLN/min), 25 °C y presión atmosférica.

Las muestras obtenidas fueron analizadas a una longitud de onda de 516 nm, mostrándose una eliminación completa de color en muy poco tiempo, alcanzando una eliminación completa a los 15 minutos, como puede verse en la Figura 2.

Ejemplo 5. Procedimiento de eliminación de color de disoluciones de iminoquinona (indofenol).

El proceso de decoloración se llevó a cabo empleando un reactor de tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad con agitación magnética (700 rpm), utilizando un catalizador Pd/Al₂O₃. Se empleó un medio de reacción de 0,25 L de una disolución acuosa de colorante indofenol, con una concentración de 50 mg/L del mismo. El pH del medio de reacción se

ajustó a 3. La concentración de catalizador que se empleó fue de 0,5 g/L. La reacción catalítica se inició al introducir H₂ al reactor (caudal= 50 mLN/min), 25 °C y presión atmosférica.

Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante un fotómetro a una longitud de onda de 347 nm, mostrándose una eliminación completa de color en la primera hora (Figura 3).

Ejemplo 6. Procedimiento de eliminación de color de disoluciones de antraquinona (Remazol BrilliantBlue R).

El proceso de decoloración se llevó a cabo empleando un reactor de tipo tanque agitado de 0,5 L de capacidad con agitación magnética (700 rpm). Se empleó un medio de reacción de 0,25 L de una disolución acuosa de colorante Remazol Brilliant Blue R, con una concentración de 50 mg/L del mismo. El pH del medio de reacción se ajustó a 3. La concentración de catalizador que se empleó fue de 0,5 g/L. La reacción catalítica se inició al introducir H₂ al reactor (caudal= 50 mLN/min), 25 °C y presión atmosférica. Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante un fotómetro a una longitud de onda de 590 nm, mostrándose una eliminación completa de color en una hora de ensayo, como se muestra en la Figura 4.

En la Figura 5 se muestra la decoloración obtenida al tratar bajo las mismas condiciones que en el ejemplo anterior una disolución de 50 mg/L con un catalizador de Pt/Al₂O₃. Se obtiene una decoloración completa en las primeras horas de reacción.

Ejemplo 7. Procedimiento de eliminación de color de disoluciones que contengan colorantes nitrosados y nitrados, de complejo metálico, polienos y de metina o polimetina.

El proceso de decoloración de este tipo de efluentes que contengan uno o varios de los colorantes nitrosados o nitrados, de complejo metálico, polienos como carotenoides o derivados del estilbeno o de metina o polimetina se lleva a cabo poniendo en contacto la disolución que contenga dichos colorantes con un catalizador basado en un metal noble, principalmente Pd, Pt, Rh o Ru en presencia de un agente reductor como hidrógeno.

La eliminación de color de estas sustancias procede de la siguiente manera.

En los colorantes nitrosados (-NO) y nitrados (-NO₂) mediante la hidrogenación de los mismos formando grupos amino (-NH₂), no cromóforos.

En los colorantes de complejo metálico mediante la escisión de los complejos metálicos con los grupos azoicos y la hidrogenación de estos últimos.

En los colorantes de clase polieno como carotenos y derivados del estilbeno así como en los colorantes de metina o polimetina la decoloración se produce mediante la hidrogenación de los enlaces dobles cromóforos (C=C).

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la decoloración de efluentes que contienen al menos un colorante orgánico de la clase antraquinona, índigo, iminoquinona, colorantes nitrosados y nitrados, colorantes de complejo metálico, colorantes polieno y colorantes de metina y polimetina mediante hidrogenación catalítica caracterizado por que comprende una etapa en la que el efluente o disolución se pone en contacto con un catalizador basado en metales nobles soportados sobre un sólido y un agente reductor.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el catalizador comprende un metal noble seleccionado de entre paladio, platino, rodio, rutenio y cualquiera de sus mezclas.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador está soportado en un soporte seleccionado de entre alúmina, gel de sílice, arcillas, arcillas pilareadas, zeolitas, óxidos inertes como óxido de zirconio (ZrO_2), magnesio (MgO) o titanio (TiO_2), óxidos metálicos como SnO_2 , CeO_2 u otros óxidos inorgánicos, hidrotalcitas, óxidos dobles laminares, níquel raney y carbones activados y cualquiera de sus mezclas.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente reductor es seleccionado de entre hidrógeno, ácido fórmico, hidracina, hidrosulfito de sodio o bisulfito y cualquiera de sus mezclas.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el catalizador es $Pd-Al_2O_3$.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que el catalizador es $Pt-Al_2O_3$.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente reductor es hidrógeno.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura de reacción está comprendida entre 5-90°C.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el pH de reacción está comprendido entre 2 y 11.
10. Procedimiento según la reivindicación 7, que comprende una etapa adicional de recirculación del hidrógeno.

FIG.1

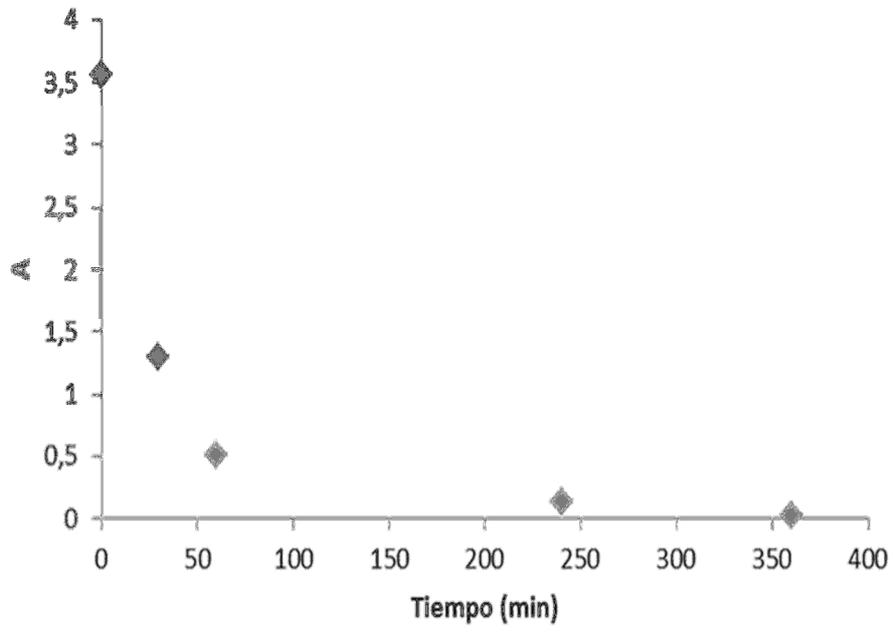


FIG.2

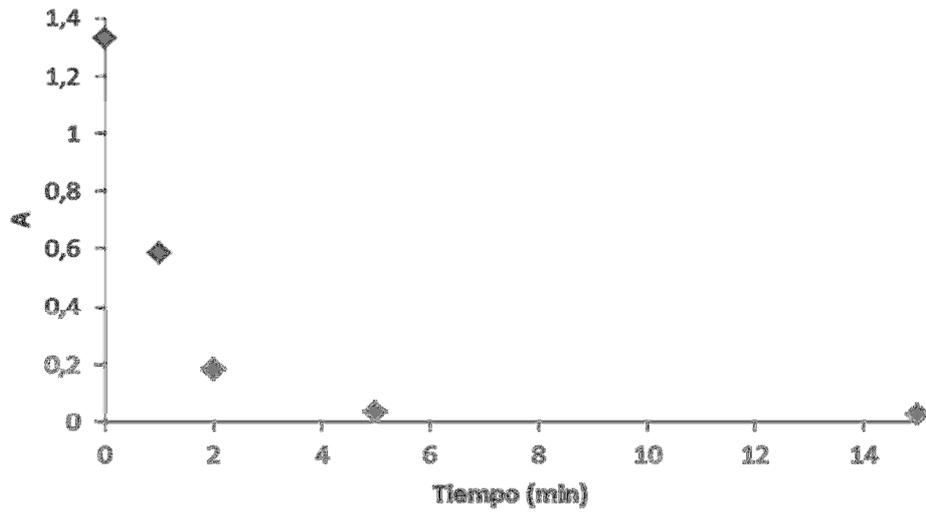


FIG. 3

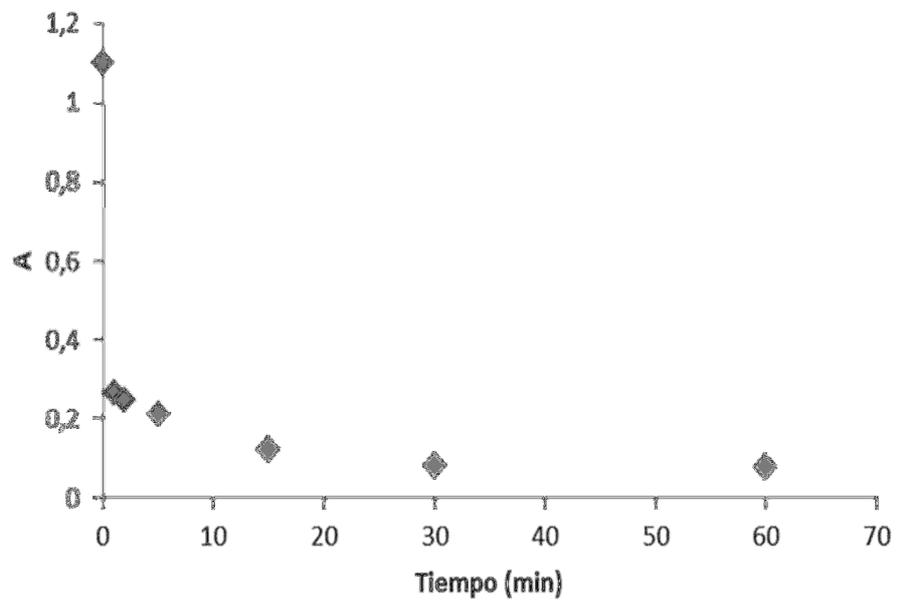


FIG. 4

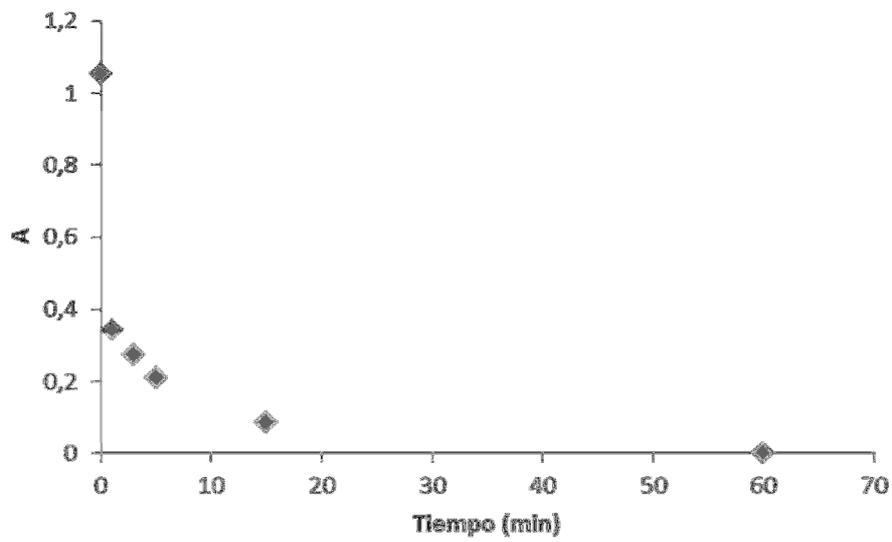


FIG.5

