

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 289**

21 Número de solicitud: 201130848

51 Int. Cl.:

C02F 1/58 (2006.01)

B27K 7/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

25.05.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.12.2012

Fecha de la concesión:

23.10.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

05.11.2013

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE LEÓN (100.0%)
Avda. de la facultad, 25. "Edificio Rectorado"
24071 León (León) ES

72 Inventor/es:

ALVAREZ RODRIGUEZ, Maria Luisa;
GARZON JIMENO, Jose Enrique y
RUBIO COQUE, Juan Jose

74 Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Francisco Javier

54 Título: **MÉTODO QUÍMICO PARA LA DESTRUCCIÓN DE CLOROANISOLES EN SOLUCIÓN ACUOSA Y EN CORCHO**

57 Resumen:

El método consiste en realizar una reacción química tanto de una solución acuosa como con material de corcho, conteniendo en ambos casos 2,4,6-TCA contaminados. El método químico de reacción ha demostrado una capacidad de destrucción de los cloroanisoles del 98% en solución acuosa y entre el 45% y 83% en tapones, descendiendo la destrucción hasta el 40%-55% para granulado de corcho.

En la reacción participa peróxido de hidrógeno y sal metálica, preferentemente molibdato de sodio y alternativamente cromato potásico, dicromato potásico o permanganato potásico.

ES 2 392 289 B1

DESCRIPCIÓN

Método químico para la destrucción de cloroanisoles en solución acuosa y en corcho.

OBJETO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un método químico para la destrucción de cloroanisoles en solución acuosa y en corcho, basándose en el empleo de peróxido de hidrógeno y una sal metálica.

El objeto de la invención es proporcionar una tecnología económica, de fácil aplicación, y que puede ser aplicada a la destrucción de cloroanisoles en ecosistemas acuáticos contaminados (preferentemente aguas residuales, ríos, lagos y lagunas), y también en la destrucción de 2,4,6-tricloroanisol presente superficialmente en el corcho (preferentemente planchas, tapones y granulado de corcho).

10 El método de la invención encuentra especial aplicación en la limpieza de ecosistemas acuáticos contaminados con cloroanisoles (sector medioambiental), así como en la limpieza del corcho (tapones, discos, granulado o plancha), en fábricas que manufacturan corcho (sector del corcho).

15 De acuerdo con el método, se ha comprobado una capacidad de destrucción de los cloroanisoles en solución acuosa de hasta al 98%, mientras que en el caso de corcho los niveles de destrucción oscilan entre el 45% y el 83% para tapones, y entre el 40% y 55% para granulado de corcho.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 La principal aplicación del corcho es la elaboración de distintos tipos de tapones utilizados para cerrar botellas de vino. Aproximadamente cada año se fabrican en todo el mundo unos 20.000 millones de tapones de corcho. Los tapones de corcho pueden ser de distintos tipos, aunque los más normales son: (a) tapones naturales, los de mayor calidad extraídos directamente por medios mecánicos de tiras de corcho de alcornoque; (b) tapones de aglomerado de corcho, generalmente de menor valor y utilizados para vinos de menor calidad; (c) tapones para vinos espumosos, como cavas y champagnes, que constan de un cuerpo de aglomerado de corcho rematado en un extremo por dos discos de corcho natural; y (d) tapones técnicos ó 1+1 que constan de un cuerpo central de aglomerado de corcho rematado en ambos extremos por un disco de corcho natural.

25 Los tapones de corcho son la primera elección a la hora de cerrar botellas de vino. Sin embargo y desafortunadamente los tapones pueden contener diferentes sustancias, principalmente de origen microbiano, que al pasar al vino van a afectar negativamente sus cualidades organolépticas, al proporcionarles ciertos aromas y/o sabores desagradables.

Tradicionalmente se ha denominado a este fenómeno como contaminación del vino por corcho (cork taint).

30 El compuesto químico más frecuentemente responsabilizado de este problema es el 2,4,6-TCA. Este compuesto confiere a los vinos un desagradable aroma a hongo o moho (aroma fúngico). Diversos estudios han tratado de cuantificar el porcentaje de vinos afectados por este problema. Así Butzke y col. [Detection of cork taint in wine using automated solid-phase microextraction in combination with GC/MS-SIM". Chemistry of wine flavor. Waterhouse, AL and Ebeler, SE. Editores.ACS Symposium Series. American Chemical Society. Washington D.C.1999] estimaron que el porcentaje de vinos afectados por este problema oscilaría entre el 2-7% de los vinos que anualmente se ponen en el mercado. En otro estudio Soleas y colaboradores [J. Agric. Food Chem. 50: 1032-1039., 2002] establecieron que el nivel medio de contaminación de vinos con aromas fúngicos sería del 6.1%, aunque sorprendentemente sólo el 3.1% de los vinos analizados presentaron niveles de 2,4,6-TCA superiores a 2 ng/L (valor considerado como umbral de percepción). En cualquier caso las pérdidas económicas atribuibles a la contaminación de corcho por 2,4,6-TCA se han calculado en unos 1.000 millones de dólares anuales.

45 Los mecanismos moleculares por los cuales se produce el 2,4,6-TCA en corcho son bien conocidos. Su formación es el resultado de una reacción de O-metilación del pesticida 2,4,6-TCP o 2,4,6-triclorofenol [Coque y col., 2003. Appl. Environ. Microbiol. 69: 5089-5095]. Se trata de una reacción de detoxificación que llevan a cabo fundamentalmente especies fúngicas que se desarrollan sobre materiales de corcho en la fábrica o sobre la corteza del alcornoque [Álvarez-Rodríguez y col., 2002. Appl. Environ. Microbiol. 68: 5860-5869]. El 2,4,6-triclorofenol en particular, y los clorofenoles en general, son pesticidas ampliamente utilizados como fungicidas en diversos materiales como madera, ropas, papel y cartón, etc. La contaminación del corcho con estos pesticidas resulta en su detoxificación por los hongos que se desarrollan sobre el corcho y la consecuente producción de 2,4,6-TCA, que de esta manera llega a contaminar los tapones de corcho. Por otro lado la detoxificación fúngica de clorofenoles presentes en aguas y suelos resulta en la acumulación de cloroanisoles en esos ambientes, ya que por su mayor estabilidad son más difícilmente degradables que los pesticidas clorofenólicos de los que derivan.

50 Debido a su impacto económico en los últimos años se han desarrollado diferentes tecnologías para

5 disminuir el nivel medio de contaminación de corcho por 2,4,6-TCA, o alternativamente prevenir su transferencia desde los tapones de corcho al vino. Estas tecnologías, revisadas por Coque y col. [2006. Wine contamination by haloanisoles: toward the development of biotechnological strategies to remove chloroanisoles from cork stoppers". Editores: J.J.R. Coque y J.F. Martín. (INBIOTEC, León)] tienen una efectividad variable, pero nunca definitiva se basan en: (a) técnicas basadas en el empleo de solventes orgánicos; (b) técnicas que utilizan vapor de agua como agente para extraer 2,4,6-TCA de corcho; (c) tecnologías basadas en el empleo de diversas radiaciones (microondas, ionizantes, radiación gamma); (d) tecnologías basadas en la extracción de 2,4,6-TCA mediante el empleo de dióxido de carbono en estado supercrítico; (e) tecnologías preventivas basadas en el empleo de métodos para impedir el desarrollo de hongos sobre el corcho; (f) tecnologías basadas el lavado/tratamiento de tapones con diferentes sustancias incluyendo ozono, suspensiones de carbón activo o enzimas tipo lacasa; (f) tecnologías basadas en el empleo de sustancias con un efecto barrera para impedir la migración del 2,4,6-TCA desde el corcho al vino.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15 El método químico que se preconiza está concebido para resolver la problemática anteriormente expuesta, es decir para conseguir una óptima o máxima destrucción de cloroanisoles, tanto en solución acuosa como en corcho, basándose en una combinación de peróxido de hidrógeno y una sal metálica, pudiendo ser ésta molibdato de sodio y alternativamente cromato potásico, dicromato potásico o permanganato potásico.

20 Concretamente, el método químico se basa en establecer una reacción entre una solución acuosa a tratar y la sal metálica con peróxido de hidrógeno, o bien el material de corcho a tratar también con peróxido de hidrógeno y sal metálica, de manera que en cualquier caso se produce una destrucción de cloroanisoles presentes como contaminantes en aguas contaminadas y/o presentes en la superficie de material de corcho.

25 En la solución acuosa las condiciones óptimas de la reacción corresponden a un pH comprendido entre 9 y 11, a una temperatura comprendida entre 30° y 40° C, y a un tiempo de reacción óptimo de aproximadamente 30 minutos, participando la sal metálica entre 1 y 2 mM, en tanto que el peróxido de hidrógeno participa entre 25 y 30 mM, en un volumen total de solución de 50 ml.

30 En el caso de ser aplicable la reacción a un material de corcho, éste puede concretarse en tapones, ya sean de corcho natural, como de corcho aglomerado o incluso discos y granulado, realizándose la reacción mediante un tratamiento rotatorio en recipiente cerrado, conteniendo agua destilada, tapones, peróxido de hidrógeno y molibdato de sodio como sal metálica, a un pH comprendido entre 9 y 11, una temperatura comprendida entre 50° y 60° C, y durante un tiempo comprendido entre 30 y 60 minutos, en donde el diámetro de los tapones de corcho está comprendido entre 3 y 5 mm.

35 Preferentemente el agua destilada participa con un contenido de 20 litros, con un pH de 11, participando el corcho con una cantidad de 200 tapones, 1.500 discos o 100 gr de granulado de corcho, en tanto que el peróxido de hidrógeno participa en una cantidad de 50 mM, y la sal metálica participa como molibdato de sodio-2 hidro, en una cantidad de 2 mM.

La destrucción de cloroanisoles en la solución acuosa de acuerdo con la reacción química de la invención, alcanza valores superiores al 83%, mientras en el corcho puede variar, dependiendo del tipo de tapón que sea, entre el 50% y el 80%.

40 La eficacia de la reacción en la solución acuosa se determina midiendo el nivel de disolución de cloroanisoles por HPLC y valorando la liberación de cloro al medio acuoso producida al romperse la estructura molecular, de manera que para realizar estos ensayos se probaron un total de 26 posibles catalizadores metálicos (sales de distintos metales), de los cuales solo cuatro dieron resultados satisfactorios (niveles de destrucción de 2,4,6-TCA), superiores al 70%. Las cuatro sales metálicas seleccionadas fueron cromato potásico, dicromato potásico, permanganato potásico y molibdato de sodio (2-hidrato), siendo este último compuesto el que rindió los mejores resultados, permitiendo obtener de manera rutinaria niveles de destrucción de cloroanisoles superiores al 83%.

45 Por su parte, el método aplicado en la destrucción de cloroanisoles presentes en corcho, tras la finalización de la correspondiente reacción, se sometió el corcho a una maceración con solución hidroalcohólica (etanol al 12%) a fin de extraer y cuantificar la cantidad de 2,4,6-TCA presente en los materiales de corcho tras su tratamiento. El 2,4,6-TCA se cuantificó por cromatografía de gases-masas, de acuerdo a la metodología descrita por Álvarez-Rodríguez y colaboradores [Eur Food Res Technol. 230: 135-143, 2009].

50 Los resultados obtenidos indicaron que el método aplicado permitía destruir entre el 53% y el 81% de 2,4,6-TCA presente en tapones; entre el 45% y el 77% del 2,4,6-TCA presente en discos de corcho; y entre el 45% y 68% en el caso de granulado de corcho.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN Y APLICACIÓN INDUSTRIAL

Dstrucción de cloroansoles en solución acuosa.

5 En el caso de limpieza de aguas (preferentemente industriales) contaminadas con cloroansoles, el proceso se realizaría en balsas, estanques o depósitos cerrados, incluyendo un sistema de agitación, de manera que primero se debe modificar el pH por adición de una base (preferentemente NaOH) hasta alcanzar un valor de 10-11. una vez ajustado el pH se adiciona peroxido de hidrógeno (al menos a una concentración de 25 mN), y molibdato de sodio (2-hidrato) a una concentración de 2 mM. La mezcla debe homogeneizarse mediante agitación para conseguir una mezcla perfecta de los componentes. La reacción transcurrirá por un periodo mínimo de 30 minutos, antes de continuar con otros posibles tratamientos posteriores.

10 Dstrucción de cloroansoles en corcho.

15 En este caso las pruebas se realizan en un tambor giratorio y herméticamente cerrado, preferentemente de un material inerte como puede ser plástico o polietileno, introduciéndose en el tambor 20 litros de agua con un pH ajustado a 11 y preferentemente a una temperatura de 60°C. A continuación y dependiendo del material que se quiera limpiar, se introduce en el depósito 200 tapones de dimensiones estándar, 1.500 discos de corcho natural o 100 gr de granulado de corcho (contenido dentro de una malla que impida su salida). Seguidamente se añade peróxido de hidrógeno hasta alcanzar una concentración final de 50 mM y molibdato de sodio a una concentración final de 2 mM. La mezcla se incuba a continuación con agitación por un periodo mínimo de 30 minutos para eliminar los cloroansoles presentes en la superficie del corcho.

REIVINDICACIONES

- 5 1ª.- Método químico para la destrucción de cloroanisoles en solución acuosa y en corcho, **caracterizado** porque consiste en llevar a efecto una reacción química basada en el empleo de peróxido de hidrógeno en combinación con sal metálica, preferentemente molibdato de sodio y alternativamente cromato potásico, dicromato potásico o permanganato potásico, con la que se produce la destrucción de cloroanisoles presentes en aguas contaminadas y/o presentes en la superficie de elementos de corcho.
- 10 2ª.- Método químico para la destrucción de cloroanisoles en solución acuosa y en corcho, según reivindicación 1, **caracterizado** porque se aplica a una solución acuosa, conteniendo 2,4,6-tricloroanisol, con unas condiciones óptimas de reacción en la solución acuosa correspondientes a un pH comprendido entre 9 y 11, a una temperatura comprendida entre 30° y 40° C y un tiempo de reacción de 30 minutos.
- 15 3ª.- Método químico para la destrucción de cloroanisoles en solución acuosa y en corcho, según reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la concentración óptima de sal metálica está comprendida entre 1 y 2 mM, mientras que la concentración óptima de peróxido de hidrógeno está comprendida entre 25 y 30 mM, en un volumen total de 50 ml, consiguiéndose de manera repetitiva niveles de destrucción de cloroanisoles entre el 85% y 98%.
- 20 4ª.- Método químico para la destrucción de cloroanisoles en solución acuosa y en corcho, según reivindicación 1, que siendo aplicable a un material de corcho, concretamente a tapones tanto de corcho natural, como de corcho aglomerado o incluso discos o granulado, se **caracteriza** porque la reacción se realiza mediante tratamiento rotatorio en recipiente cerrado, a un pH comprendido entre 9 y 11, a una temperatura entre 50° y 60° C, durante un tiempo comprendido entre 30 y 60 minutos.
- 5ª.- Método químico para la destrucción de cloroanisoles en solución acuosa y en corcho, según reivindicaciones 1 y 4, **caracterizado** porque participa agua destilada en un volumen de 20 litros, con un pH de 11, mientras que el corcho participa en una cantidad de 200 tapones, 1.500 discos y 100 gr de granulado de corcho, participando 2 mM de molibdato de sodio-hidro como sal metálica y 50 mM de peróxido de hidrógeno.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130848

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.05.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F1/58** (2006.01)
B27K7/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2076185 T3 (HENKEL) 01/11/1995, páginas 2 y 3	1-5
A	ES 8700128 A (SABATE Y MASSE) 01/01/1987, página 2, lin14-16; ejemplos 1 y 2	1-5
A	US 6483006 B1 (HITACHI Zosen CO.) 19/11/1992, resumen; ejemplos 1 a 4	1-5

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
24.07.2012

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

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

C02F, B27K

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, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.07.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SI
	Reivindicaciones	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	ES 2076185 T3 (HENKEL)	01.11.1995
D02	ES 8700128 A (SABATE Y MASSE)	01.01.1987
D03	US 6483006 B1 (HITACHI ZOSEN CO.)	19.11.1992

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

El objeto de la presente invención es un método químico para la destrucción de cloroanisoles en solución acuosa y en corcho que consiste en llevar a efecto una reacción química basada en el empleo de peróxido de hidrógeno en combinación con una sal metálica, preferentemente molibdato de sodio y alternativamente cromato potásico, dicromato potásico o permanganato potásico con lo que se produce la destrucción de cloroanisoles presentes en aguas contaminadas y/o en la superficie de elementos de corcho.

El documento D1 divulga un procedimiento para el tratamiento de tapones de corcho que comprende una etapa de lavado de los tapones con una solución acuosa que contiene hidróxido sódico, silicato de sodio y peróxido de hidrógeno. En la columna 4 de dicho documento se señala que dicho peróxido de hidrógeno se utiliza básicamente como desinfectante y germicida.

El documento D2 divulga un procedimiento para el tratamiento especial de productos de corcho que comprende una etapa de inmersión de los productos de corcho en una solución de peróxido de hidrógeno. También se indica en este documento el uso del peróxido por sus propiedades germicidas y esporicidas.

El documento D3 divulga un procedimiento para la descomposición de compuestos organoclorados que consiste en mezclar dichos compuestos con un agente reductor y/o catalizador en una solución acuosa básica.

Ninguno de los documentos citados tomados solos o en combinación revela la invención tal y como está definida en las reivindicaciones 1 a 5 de la presente solicitud y por lo tanto dichas reivindicaciones tienen novedad y actividad inventiva (art. 6.1 y 8.1 LP).