(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 527 582**

(51) Int. CI.:

C02F 3/34 (2006.01)
C02F 103/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2008 E 08714060 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2111378**

(54) Título: **Degradación microbiana de pintura de base acuosa que contiene altos niveles de disolvente orgánico**

(30) Prioridad:

29.01.2007 US 887070 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2015

(73) Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin, DE

(72) Inventor/es:

ALMADIDY, AMER y
LAVAYSSIERRE, NATACHA

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Degradación microbiana de pintura de base acuosa que contiene altos niveles de disolvente orgánico

Campo técnico

Esta invención se refiere a un método para la degradación de pintura de base acuosa que contiene altos niveles de disolvente orgánico. Más particularmente, la invención se refiere a un novedoso método biológico para la degradación de pintura de base acuosa, a su aplicación para la eliminación de la pegajosidad de la pintura, y la reducción de la demanda química de oxígeno, en la que la pintura de base acuosa contiene altos niveles de disolvente orgánico.

Antecedentes de la invención

La eliminación de la pegajosidad de materiales pegajosos en sistemas acuosos es un problema habitual en muchas operaciones industriales. Particularmente en la industria del automóvil, los productos se recubren o pintan en áreas cerradas denominadas cabinas de pulverización de pintura. Una porción significativa de la pintura se sobrepulveriza, es decir, no se transfiere al objeto que se está recubriendo. Tal pintura residual generalmente se denomina pintura sobrepulverizada y normalmente se recoge en agua para un tratamiento posterior del residuo.

La pintura es un material pegajoso y tiende a coagular y adherirse a las superficies de la cabina de pulverización, por lo que debe retirarse continuamente de la cabina para evitar el bloqueo del sistema de agua de recirculación. La aglomeración y acumulación de pintura sobrepulverizada en el suministro de agua de los sistemas de recirculación da como resultado problemas graves tales como bloqueo de las tuberías y bombas que hacen circular el agua, y una acumulación de pintura en las paredes de la cabina. Cuanta más pintura se pulveriza en la cabina, la pintura sobrepulverizada retirada del aire se acumula en el agua en forma de un lodo similar al alquitrán que puede obturar las bombas y tuberías en el sistema de agua de recirculación de la cabina de pulverización de pintura. Adicionalmente, este lodo es extremadamente difícil de retirar de la bomba, las tuberías, el depósito y otras superficies internas del sistema. La acumulación de pintura sobrepulverizada en el fondo del depósito de agua crea también un problema grave cuando el sistema se limpia periódicamente, requiriéndose mucho esfuerzo para retirar la gran acumulación de pintura sobrepulverizada en el fondo del depósito.

Para mantener un funcionamiento eficaz de las cabinas de pulverización de pintura, comúnmente se emplean agentes de eliminación de la pegajosidad en el sistema de agua de recirculación. Eliminar la pegajosidad de la pintura elimina o minimiza las propiedades pegajosas de la pintura, evitando de esta manera que la pintura sobrepulverizada se adhiera a las paredes de la cabina de pulverización. Por ejemplo, para retirar la pintura de base acuosa del agua de recirculación, se añaden agentes de coagulación que desestabilizan la solución de pintura reduciendo la carga negativa de la partícula. El proceso de desestabilizar tales soluciones se denomina coagulación. La floculación sigue a este proceso de tratamiento, donde las partículas desestabilizadas se inducen a unirse, haciendo contacto y formando grandes aglomerados.

La eliminación de la pegajosidad implica también la adsorción del material añadido a una partícula de pintura, que es similar a un coagulante. Sin embargo, no todos los eliminadores de la pegajosidad se reconocen como coagulantes. Por ejemplo, las arcillas inorgánicas son eliminadores de la pegajosidad pero no se comportan como coagulantes. Esto se debe a que no tienen una carga catiónica global y, por lo tanto, no aglomeran partículas, que generalmente tienen una carga negativa. Además, no todos los coagulantes son eliminadores de la pegajosidad eficaces, puesto que un eliminador de la pegajosidad después de la absorción de la partícula de pintura debe hacer también a la pintura no pegajosa.

Se han usado diversos compuestos inorgánicos como agentes floculantes y de coagulación en los sistemas de tratamiento de agua de una cabina de pulverización de pintura. Sin embargo, el uso de agentes inorgánicos tiene desventajas tales como altos volúmenes de desechos residuales. Además, los agentes inorgánicos no son eficaces para eliminar la pegajosidad de las pinturas con disolvente. Por lo tanto, es muy importante tratar el agua en la cabina de tal manera que se haga no pegajoso al material de pintura sobrepulverizada, de manera que se separe fácilmente por sí misma del agua, no se adhiera a las paredes, tuberías, bombas y otras partes internas del sistema de la cabina de pulverización. También es deseable flocular las partículas de pintura para formar un lodo de flotación del que se ha eliminado la pegajosidad. Y, también es deseable reducir el disolvente dañino residual.

La pintura sobrepulverizada contiene diversos compuestos orgánicos, algunos de los cuales también son peligrosos, tales como naftaleno y tolueno, y estos materiales así como los pigmentos de pintura, vehículos y resinas requieren tratamiento. Un método conveniente y aceptado oficialmente para determinar el contenido orgánico del agua residual y estimar la eficacia de un proceso para reducir la cantidad de compuestos orgánicos es medir la demanda química de oxígeno usando un método tal como ISO 6060:1989 o similar. La demanda química de oxígeno (DQO) está basada en el hecho de que casi todos los compuestos orgánicos pueden oxidarse completamente a dióxido de carbono usando un agente oxidante fuerte, tal como ácido crómico, en condiciones altamente ácidas. La DQO se ha usado desde hace mucho tiempo para tales análisis y es un método muy fiable. La DQO se presenta en miligramos

por litro de oxígeno requerido para la oxidación de los materiales orgánicos en una muestra dada. Cuanto mayor es la demanda, mayor es la cantidad de material orgánico en la muestra.

Pueden desarrollarse también otros problemas en los sistemas de cabina de pulverización. Por ejemplo, los depósitos de pintura pegajosa son excelentes fuentes de alimento para microorganismos introducidos de forma involuntaria, tales como bacterias y hongos. A menudo estos microorganismos introducidos de forma involuntaria pueden provocar problemas de olor y corrosión puntual en el sistema.

El residuo final del proceso de pintado en la fabricación de un automóvil es en forma de lodo. Puesto que el lodo puede contener productos químicos peligrosos tales como naftaleno y tolueno, el lodo puede considerarse un residuo tóxico. Por lo tanto, la evacuación del lodo puede presentar otro problema para la industria. No solo su evacuación requiere mayor inversión, sino que también el lodo a evacuar debe satisfacer las estrictas regulaciones medioambientales del gobierno. Por lo tanto, es adicionalmente deseable retirar el disolvente durante la eliminación de la pegajosidad.

Puesto que tanto la calidad como la cantidad de lodo determinan el coste de evacuación final, es deseable retirar los compuestos químicos peligrosos y otros sólidos biodegradables del lodo tanto como sea posible para reducir el coste de evacuación del lodo de pintura. De esta manera, un lodo desprovisto de compuestos químicos peligrosos puede considerarse un residuo normal y el coste de evacuación se reduciría entonces, mientras que un menor volumen de lodo producido se traduciría en un coste de evacuación reducido.

En los últimos años, la necesidad de reducir las emisiones de disolventes ha dado como resultado la reducción de pinturas basadas en disolvente o de base de disolvente, y un aumento en el uso de las pinturas de base acuosa o basadas en agua. Debido a que las propiedades hidrófilas de las composiciones de recubrimiento de base acuosa hacen a tales composiciones fácilmente dispersables o solubles en agua, la retirada de los sólidos de la pintura comprendidos de componentes tales como resinas orgánicas, pigmentos y disolventes orgánicos, de la pintura de base acuosa sobrepulverizada normalmente requiere el uso de diferentes procesos de eliminación de pegajosidad en las cabinas de pulverización de pintura cuando en comparación con las pinturas basadas en disolvente. Aunque el uso de las pinturas basadas en disolvente o de base de disolvente ha disminuido, aún se usan en algunos mercados y locales, aunque en la mayoría de los lugares las regulaciones medioambientales requieren la retirada de los disolventes de una manera medioambientalmente aceptable.

Aunque se han usado microorganismos en los sistemas de eliminación de la pegajosidad de la pintura de cabina de pulverización durante algún tiempo, en algunos casos se ha encontrado que la reducción de la DQO es inadecuada o menor que la deseada. Una razón para este problema es que en algunas operaciones de la cabina de pulverización, se usa mucho más disolvente orgánico y, por lo tanto, mucho más disolvente orgánico queda atrapado en el agua en el sistema de recogida de sobrepulverización de la cabina de pulverización. En algunos casos, la cantidad en exceso de compuestos orgánicos, incluyendo el disolvente adicional, ha superado las capacidades incluso de los mejores sistemas de eliminación de la pegajosidad de la pintura basados en microorganismos. Este problema se ha observado en operaciones de pintado que utilizan diversos colores de pintura a través de una única boquilla o sistema de boquilla y, al cambiar los colores de la pintura, se hace circular disolvente adicional a través de la boquilla para retirar el color de la pintura anterior. En tales circunstancias, los microorganismos pueden ser incapaces de hacer frente al exceso de carga orgánica tan rápido como esta se introduce en la corriente de agua, dando como resultado la necesidad de reemplazar parte o toda el agua de recirculación, creando un problema de evacuación caro y difícil, puesto que el agua contaminada se consideraría un residuo peligroso.

El documento WO 2006/060718 desvela un método para pinturas sobrepulverizadas en cabinas de pulverización de pintura.

El documento FR 2 864 067 se refiere al tratamiento biológico de un efluente y la preparación de microorganismos para su uso en dicho tratamiento biológico.

El documento US 5 427 944 se refiere a la bio-remediación de un suelo contaminado con hidrocarburos aromáticos policíclicos usando un cultivo bacteriano mixto que incluye *Achromobacter* sp. y *Mycobacterium* sp.

El documento JP 2000 140872 se refiere al tratamiento de un líquido residual de recubrimiento con microorganismos que incluye la adición de oxígeno y nutrientes.

El documento EP 0 567 102 se refiere a un método para descomponer biológicamente compuestos de fenol o furano mediante microorganismos.

El documento US 6 168 712 se refiere a un aparato para el tratamiento biológico de un fluido residual a partir del proceso de recubrimiento.

Teresa J. Cutright: Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation and kinetics using Cunninghamella echinulata var. elegans, International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 35, Nº 4, 1 enero 1995, páginas 397-408, se refiere

a la biodegradación de hidrocarburos aromáticos policíclicos por *Cunninghamella echinulata var. elegans.*

Estos problemas demuestran la conveniencia de un método de eliminación de la pegajosidad de la pintura novedoso y eficaz que pueda minimizar la deposición de pintura pegajosa y sobrepulverizada en el sistema, haciendo que el lodo de pintura resultante sea no pegajoso y fácil de retirar, proporcione agua de buena calidad que pueda recircularse en el sistema, y que pueda soportar los mayores niveles de disolvente en algunas pinturas sobrepulverizadas.

Sumario

Los presentes inventores han descubierto que, aunque los procesos de eliminación de la pegajosidad de la pintura basados en microorganismos han sido capaces de realizar la función de eliminación de la pegajosidad de la pintura y reducción de DQO en el agua de recirculación, en operaciones en las que se usan concentraciones de disolventes orgánicos significativamente mayores, los microorganismos han sido ineficaces para reducir la DQO. Los presentes inventores han descubierto que, al contrario de las prácticas de la técnica anterior, los nutrientes normalmente presentes pueden ser insuficientes para promover un crecimiento de microorganismos adecuado para obtener una reducción de DQO aceptable. Los presentes inventores han descubierto que proporcionando nutrientes adicionales a los microorganismos en el agua de recirculación de una operación de eliminación de la pegajosidad de la pintura, a un nivel para conseguir un equilibrio de nutrientes adecuados, puede dar como resultado una reducción significativamente mejorada en la DQO. En algunas realizaciones, la reducción de DQO obtenida de esta manera es mayor incluso que en los sistemas en los que no está presente un disolvente en exceso.

Se proporciona un método para degradar, eliminar la pegajosidad y reducir el disolvente en un agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico que comprende añadir al agua una cantidad de degradación, de eliminación de pegajosidad y/o reducción de DQO eficaz de al menos un cultivo de microorganismos y suficientes micronutrientes para sostener el crecimiento de al menos un cultivo de microorganismos y reducir el contenido de disolvente del agua.

Se proporciona un método para reducir la demanda química de oxígeno en agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico, en el que el agua contiene una cantidad en exceso de disolvente orgánico a partir de una o ambas operaciones de pulverización con pintura y operaciones de limpieza de la boquilla de pulverización de pintura, comprendiendo el método añadir al agua una cantidad de degradación, eliminación de pegajosidad y/o reducción de la DQO eficaz de al menos un cultivo de microorganismo y micronutrientes para sostener el crecimiento de al menos un cultivo de microorganismos, en el que la demanda química de oxígeno en el agua se reduce en al menos un 50 % respecto al mismo sistema sin añadir los micronutrientes.

El cultivo de microorganismos añadido al agua para degradar, eliminar la pegajosidad y/o reducir la DQO del agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico puede incluir *Bacillus subtilis* y *Pseudomonas fluorescens.*

El cultivo de microorganismos añadido al agua para degradar, eliminar la pegajosidad y/o reducir el DQO del agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico puede incluir una combinación de *Panerochaete sordida* o sus mutantes o derivados, *Cunninghamella elegans* o sus mutantes o derivados, *Bacillus subtilis* o sus mutantes o derivados y *Pseudomonas fluorescens* o sus mutantes o derivados.

Aunque se sabe cómo añadir nutrientes a algunos sistemas, en el pasado se ha considerado innecesario añadir nutrientes para operaciones de eliminación de la pegajosidad de la pintura, puesto que se sabía que se proporcionaban suficientes micronutrientes mediante la propia pintura. Sin embargo, la sobrepulverización de pintura que contiene altos niveles de disolventes orgánicos supone una mayor carga orgánica en el sistema y, de esta manera, hace eficazmente al sistema deficiente en las cantidades de nitrógeno y fósforo que son requeridas para un crecimiento equilibrado sostenido y de reducción de DQO. El nitrógeno es necesario para aminoácidos y ácidos nucleicos y el fósforo es necesario para los compuestos energéticos tales como adenosina trifosfato (ATP). Por lo tanto, la falta de nitrógeno y fósforo limita el crecimiento de un cultivo de microorganismos.

Se proporciona un método para degradar, eliminar la pegajosidad y/o reducir la DQO de un agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico que comprende añadir al agua una cantidad de degradación, eliminación de pegajosidad y/o reducción de la DQO eficaz de al menos un cultivo de microorganismo y los nutrientes necesarios para equilibrar el nitrógeno (N) y fósforo (P) necesarios para que el cultivo de microorganismos digiera adecuadamente la carga aumentada de materiales orgánicos resultante de los altos contenidos de disolvente en las operaciones en la cabina de pulverización de pintura.

El método puede comprender añadir uno o más cultivos fúngicos y/o cultivos bacterianos al agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico para formar una mezcla que después se incuba durante un periodo de tiempo de hasta aproximadamente 15 a 20 días con uno o más nutrientes incorporados en la mezcla antes de la incubación y después se introduce en la solución de sobrepulverización con nutrientes adicionales para equilibrar los requisitos de N y P para el crecimiento sostenido de un cultivo de microorganismos y

para su funcionamiento para reducir la DQO en el agua.

El cultivo de microorganismos puede comprender añadir al agua uno o más cultivos bacterianos con nutrientes adicionales para equilibrar los requisitos de N y P para el crecimiento sostenido de los microorganismos y para su funcionamiento para reducir la DQO en el agua.

El cultivo de microorganismos puede comprender una combinación de especies de hongos y/o bacterias con nutrientes adicionales para equilibrar los requisitos de N y P para el crecimiento sostenido de los microorganismos y para su funcionamiento para reducir la DQO en el agua.

Se ha descubierto que ocurre un notable aumento en la capacidad de biodegradación del sistema respecto al de los mismos sistemas que funcionan en condiciones normales sin los nutrientes.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que ilustra el consumo de oxígeno durante un tratamiento biológico de una solución de pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico con y sin adición de microorganismos y con y sin adición de nutrientes de nitrógeno y fósforo al agua.

La Figura 2 es una fotografía de muestras de una solución de pintura de base acuosa antes y después del tratamiento biológico de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 es un gráfico que ilustra que intentar remediar la DQO únicamente mediante el uso de microorganismos es ineficaz.

Descripción de la invención

El presente método para degradar y eliminar la pegajosidad de una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico comprende añadir una pintura de base acuosa, una cantidad de degradación, de eliminación de pegajosidad y reducción de DQO eficaz de al menos un cultivo fúngico, bacteriano o una combinación de un cultivo fúngico y bacteriano con nutrientes adicionales para satisfacer la necesidad de N y P adicional en compensación por el efecto de la carga de disolvente orgánico adicional en el agua.

El cultivo de microorganismo añadido puede comprender uno o más cultivos de organismos bacterianos, cultivos de organismos fúngicos, cultivos de organismos de levadura o una mezcla de dos cualquiera o más de tales cultivos.

Los organismos bacterianos añadidos adecuados para su uso incluyen, aunque sin limitación, bastoncillos formadores de endosporas gram positivos, bastoncillos aerobios gram positivos, bastoncillos anaerobios facultativamente gram positivos, bastoncillos anaerobios facultativamente gram negativos, bastoncillos aerobios gram negativos o una mezcla de los mismos. El cultivo del organismo bacteriano añadido puede comprender *Bacillus* sp., *Citrobarobacter* sp., *Aeromonas* sp., *Shewanella* sp., *Pseudomonas* sp., *Corynebacterium* sp., *Rhodococcus* sp., o una mezcla de los mismos.

El organismo bacteriano añadido puede comprender *Bacillus subtilis.*

El organismo bacteriano añadido puede comprender *Pseudomonas fluorescens.*

El organismo bacteriano añadido puede comprender una combinación de tanto *Bacillus subtilis* como *Pseudomonas fluorescens.*

Haciendo referencia al microorganismo como "añadido", significa que esta especie se añade deliberadamente al sistema de agua de eliminación de pegajosidad de la pintura, y no impide la posibilidad o incluso la probabilidad de que especies adicionales de microorganismos puedan estar presentes en el sistema de agua. Añadiendo la especie identificada de acuerdo con la presente invención se pretende que la especie añadida sea la especie predominante en el sistema de agua.

Los organismos fúngicos añadidos adecuados para su uso incluyen, aunque sin limitación, *Paecilomyces* sp., *Aspergillus* sp., *Geotrichum* sp., *Phanerochaete chrysosporium,* o una mezcla de los mismos.

Los organismos de levadura añadidos adecuados para su uso incluyen, aunque sin limitación, *Saccharomyces* sp., *Kluyveromyces* sp., *Pichia* sp., o una mezcla de los mismos.

El proceso puede comprender adicionalmente el uso o adición de un coagulante para retirar la sobrepulverización de pintura en cabinas de pulverización de pintura. Como se ha descrito anteriormente, la sobrepulverización de pintura puede contener tanto sólidos de pintura como un disolvente orgánico. La porción de sólidos de pintura generalmente incluye resinas orgánicas y pigmentos. El uso de un coagulante en el agua puede ayudar a separar y desemulsionar la sobrepulverización de pintura en la solución agitada.

El coagulante puede ser cualquier material y/o mezcla de materiales eficaz para precipitar los sólidos de la pintura y los disolventes orgánicos en la solución. Los ejemplos no limitantes de coagulantes adecuados que pueden emplearse en la presente invención incluyen: 1) un polímero de (met)acrilato de dialquilaminoalquilo; 2) un polímero de hexosano; 3) una arcilla que contiene montmorillonita; 4) quitosano; 5) una solución de polímero de poli[oxialquilen(dialquilimino)alquileno]; 6) un polímero de epihalohidrina/dialquilamina; 7) un polímero de haluro de polidialildialquilamonio; 8) una poliepiamina; 9) una epihalohidrina de electrolito/dialquilamina; y 10) un polímero de haluro/dialquilamina-epihalohidrina-alquilendiamina o una mezcla de dos cualquiera o más de los mismos.

El proceso puede incluir adicionalmente el uso de un complejo de sal metálica con o sin los coagulantes anteriores. El complejo de sal metálica puede ser cualquier complejo de sal metálica que sea capaz de coagular y flocular la pintura o de ayudar a otros componentes del sistema a coagular o flocular la pintura. En una realización, el complejo de sal metálica comprende una sal de aluminio. Los ejemplos no limitantes de complejos de sal metálica útiles incluyen clorhidrato de aluminio, sulfato de aluminio (alumbre), cloruro de cinc, cloruro férrico, cloruro de calcio, hidróxido de magnesio o una mezcla de dos cualquiera o más de los mismos.

Puede encontrarse información adicional respecto al uso tanto de coagulantes como de complejos de sal metálica en la Publicación de Solicitud de Estados Unidos Nº US2006/0122086, que puede mencionarse como fuente de referencia por sus enseñanzas respecto a la eliminación de la pegajosidad de la pintura.

Las pinturas de base acuosa que pueden tratarse pueden comprender agua y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 %, incluso hasta aproximadamente el 20 % (p/p) de la pintura. En otras realizaciones, las pinturas de base acuosa tratadas de acuerdo con el método de la presente invención pueden contener de aproximadamente el 0,5 % o de aproximadamente el 1 % hasta aproximadamente el 5 % o incluso hasta aproximadamente el 10 % (p/p) de la pintura. Debe entenderse que aquí y en cualquier otro lugar en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el intervalo y los límites de las relaciones pueden combinarse.

Las pinturas de base acuosa que pueden tratarse son soluciones de pintura de base acuosa que se forman en y se recuperan a partir de aplicaciones de pintura de pulverización industrial. Tales soluciones de pintura pueden contener de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 2 % (p/p) de la pintura.

El método puede utilizarse para la degradación de cualquier solución de pintura de base acuosa. Es decir, puede degradarse una amplia variedad de pinturas por el método de la presente invención. Entre las composiciones de pintura que pueden tratarse de acuerdo con el método de la presente invención se incluyen pinturas que comprenden una o más de las siguientes resinas: resinas de alquido, resinas de alquido/melamina, resinas de poliéster, resinas de uretano, resinas acrílicas, resinas de melamina, etc.

Los cultivos fúngicos añadidos que pueden utilizarse incluyen una amplia variedad de cultivos fúngicos conocidos.

La cantidad de cultivo fúngico añadido a la pintura de base acuosa puede variar de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 % o incluso el 15 % (v/v) basado en el volumen de la pintura de base acuosa. Las cantidades de cultivo fúngico son de aproximadamente el 0,1 o el 0,5 % hasta aproximadamente el 2 % o incluso el 5 % en volumen basado en el volumen de pintura de base acuosa que pueda utilizarse. Una clase de cultivos fúngicos que puede utilizar los cultivos fúngicos conocidos como hongo de la podredumbre blanca. En otra realización, los ejemplos de hongos de la podredumbre blanca que pueden utilizarse incluyen el género *Phanerochaete* y el género *Trametis.*

Los ejemplos específicos de cultivos fúngicos de podredumbre blanca que pueden utilizarse incluyen *Phanerochaete chrysosporium* o sus mutantes o derivados, *Trametis versicolor, Heterobasidion annosum* o sus mutantes o derivados; *Panerochaete sordida* o sus mutantes o derivados.

Los cultivos fúngicos añadidos utilizados también pueden comprender uno o más hongos filamentosos. Los ejemplos de hongos filamentosos útiles incluyen el género *Cunninghamella.* Los ejemplos de cultivos fúngicos comprenden el género anterior e incluyen *Cunninghamella elegans* o sus mutantes o derivados incluyendo *Cunninghamella elegans* sus mutantes o derivados.

En otra realización, los cultivos fúngicos añadidos que son útiles pueden comprender el género *Penicillium,* y un ejemplo de tal género es *Penicillium* sp. G-1 o sus mutantes o derivados.

Puede usarse también un cultivo bacteriano. Los ejemplos de cultivos bacterianos incluyen aquellos del género gram positivo de Bacillus y aquellos del género gram negativo vegetativo *Pseudomonas,* particularmente *Bacillus subtilis* y *Pseudomonas fluoroescens.* Otros ejemplos de cultivos bacterianos gram positivos son los géneros *Brevibacillus, Paenibacillus Rodococcus, Sporosarcina, y Streptomyces y las especies Bacillus thuringiensis y Bacillus licheniformis.* Otros ejemplos de bacterias gram negativas vegetativas incluyen los géneros *Aotinobacter, Comamonas*, *Enerobacter, Marinobacter, Nitrobacter, Nitrosomonas, Paracoccus, Pseudomonas, Sphingomonas, Starkeya,* y *Thiobacillus.*

Puede usarse cualquiera de los microorganismos anteriores en el proceso, añadiéndose nutrientes adicionales y en particular nitrógeno y fósforo al agua de recirculación. Los nutrientes pueden denominarse micronutrientes o soluciones de micronutrientes. Las soluciones de micronutrientes generalmente comprenden fuentes de nitrógeno y fósforo y generalmente estas fuentes incluyen sales de compuestos de nitrógeno y fósforo. Aunque el nitrógeno y el fósforo no son los nutrientes que más probablemente estarán ausentes en un sistema de pintura de sobrepulverización con carga de disolvente orgánico tratado usando métodos biológicos, pueden ser necesarios otros nutrientes dependiendo de la situación.

Los micronutrientes añadidos pueden incluir un metal, por ejemplo uno o más de aluminio, bario, calcio, cromo, magnesio, hierro, molibdeno, cobre, potasio, sodio o cinc.

Los micronutrientes añadidos pueden incluir una o más vitaminas. Las vitaminas adecuadas incluyen, por ejemplo, una o más de tiamina, riboflavina, niacina, ácido pantoténico, biotina, clorhidrato de piridoxina, ácido fólico y vitamina B_{12}.

Los micronutrientes añadidos pueden incluir uno o más aminoácidos. Los aminoácidos adecuados incluyen uno cualquiera de los 20 aminoácidos más comunes, por ejemplo, uno o más de alanina, arginina, ácido aspártico, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, cistina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, treonina, serina, triptófano, tirosina y valina. Los aminoácidos pueden añadirse en forma de aminoácidos individuales o como proteínas. Además, puede añadirse también un aminoácido sintético adecuado.

De esta manera, un "micronutriente" es un término que abarca no solo nitrógeno y fósforo, sino que también puede incluir otros aditivos útiles o necesarios para un crecimiento sostenido y una reducción de DQO mejorada por microorganismos en presencia de una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico.

La fuente de nitrógeno puede ser orgánica o inorgánica. La fuente de nitrógeno puede ser uno o más de urea, polvo de semilla de soja, peptona, pasta de levadura, jarabe de levadura, polvo de torta de cacahuete, polvo de levadura, salvado de trigo, caseína, caseinato de calcio y polvo de pastel de judías desengrasado o uno o más aminoácidos, cloruro de amonio, hidróxido de amonio, nitrato de amonio, sulfato de amonio, fosfato de amonio o cualquier otro compuesto de nitrógeno que pueda ser útil como micronutriente con cualquiera de los microorganismos desvelados en este documento.

La fuente de fósforo puede ser uno o más de ATP, ADP, AMP o similares, ácido fosfórico, dihidrogenofosfato monosódico o monopotásico, hidrogenofosfato disódico o dipotásico, fosfato trisódico o tripotásico, sales de cualquier otro metal alcalino o metal alcalinotérreo y ácido fosfórico. Aunque los fosfatos generalmente están disponibles y se incorporan más fácilmente mediante microorganismos, pueden usarse también otras fuentes de P.

El micronutriente comprende tanto nitrógeno como fósforo, por ejemplo en forma de fosfato de amonio (incluyendo uno cualquiera de una mezcla de dos o más de fosfatos de mono-, di- y triamonio) que tiene el beneficio de proporcionar tanto nitrógeno como fósforo en un solo compuesto. Pueden usarse otras fuentes conocidas de nitrógeno y fósforo.

El agua que comprende pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico puede contener de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20 % (v/v) del disolvente orgánico. El agua puede contener de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % (v/v) del disolvente.

El disolvente orgánico puede comprender uno o más en combinación de un alcohol, un disolvente aromático o un disolvente de hidrocarburo, una acetona, un aldehído, un éster, una amida, una sulfona, un sulfóxido, un glicol, una glima, un éter, un ácido orgánico, una amida, un nitrilo o cualquier otro material conocido para su uso como disolvente en pinturas. El disolvente puede incluir, por ejemplo, tetrahidrofurano dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetonitrilo.

El disolvente orgánico puede comprender uno o más de un halohidrocarbono, un glicol éter, un poliol, un éter, un éster de un glicol éter, un éster de ácidos grasos u otro ácido carboxílico de cadena larga, un alcohol graso u otro alcohol de cadena larga, un alcohol de cadena corta, un disolvente aprótico polar, un siloxano, un hidrofluoroéter, un éster dibásico y disolventes de hidrocarburo alifático o disolventes similares o mezclas de tales disolventes.

El disolvente orgánico puede comprender uno o más de un hidrocarburo tal como n-heptano, isopreno, trans-2-penteno, 2-metil-2-buteno, cis-2-penteno, 2,2-dimetilbutano, ciclopenteno, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexeno, -hexano, trans-2-hexeno, cis-2-hexeno, metilciclopentano, 2,4-dimetilpentano, ciclohexeno, 2-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 3-metilhexano, 2,2,4-trimetilpentano, n-heptano, meticiclohexano, 2,3,4-trimetilpentano, 2-metilheptano, 3-metilheptano, octano, ciclohexano, n-nonano, α-pineno, β-pineno, n-decano, propileno, benceno, tolueno, etilbenceno, i-propilbenceno, m-xileno, p-xileno, estireno, o-xileno, n-propilbenceno, etiltolueno, p-etiltolueno, o-etiltolueno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,3-dietilbenceno, 1,4-dietilbenceno, 1,2-dietilbenceno, 1-metil-3-propilbenceno, 1-metil-2-propilbenceno, 1-metil-4-propilbenceno, 1,2,3,5-tetrametilbenceno, 1,2,3,4-tetrametilbenceno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, 2-etil-1,3-

dimetilbenceno, 1-etil-2,4-dimetilbenceno, 1-etil-3,5-dimetilbenceno, 2-etil-1,4-dimetilbenceno, 4-etil-1,2-dimetilbenceno y naftaleno. Esto no pretende ser una lista limitante sino meramente ejemplar.

El disolvente orgánico puede comprender uno o más de un disolvente que contiene oxígeno, tal como butirato de n-propilo, propionato de n-butilo, acetato de n-butilo, 2-butoxi-etanol, 2-etil-hexanal, 1-butanol, 2-propenal, propanal, butanal, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, formiato de butilo, 2-metil-hexanol, acetato de etilo, alcohol isopropílico, 1,4-dioxano, metil isobutil cetona, metil butil cetona, acetato de vinilo, metil terc butil éter y metil etil cetona. Esto no pretende ser una lista limitante sino meramente ejemplar.

El disolvente orgánico puede comprender uno o más de un disolvente que contiene halógeno, tal como Freón-12, clorometano, Freón-114, cloruro de vinilo, bromometano, cloroetano, Freón-11, 1,1-dicloroetileno, cloruro de metileno, Freón-113, 1,1-dicloroetano, cis-1,2,-dicloroetano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,2-dibromoetano, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloropropeno, tricloroetileno, cis-1,3-dicloropropeno, trans-1,3-dicloropropeno, 1,1,2-tricloroetano, tetracloroetileno, clorobenceno, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,3-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, hexacloro-1,3-butadieno, cloruro de alilo, trans-1,2-dicloroeteno, tetrahidrofurano, bromodiclorometano, dibromoclorometano, bromoformo y cloruro de bencilo.

Ejemplos:

Se preparan de cultivos de *Cunningham elegans (C. elegans), Pseudomonas fluorescens (P. fluorescens*) y *Bacillus subtilis (B. subtilis*).

Ejemplo 1:

Una sobrepulverización de una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico de una fábrica de automóviles que usa disolvente en exceso en su operación de pulverización se trata por adición del hongo C. *elegans* y se supervisa durante un periodo de tiempo para la demanda química de oxígeno (DQO) en un intento por reducir la DQO del agua. La DQO del agua no se reduce significativamente.

Ejemplos 2-9:

Una sobrepulverización de una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico del Ejemplo 1 se trata con diversos medios y se determina la DQO. El Ejemplo 2 es sustancialmente el mismo que el Ejemplo 1 anterior, de manera que el agua contiene el hongo *C. elegans.* En los ejemplos 3-5, el agua contiene el hongo *C. elegans* al que se añade la especie bacteriana *B. subtilis, P. fluorescens* o una mezcla de estas dos especies bacterianas, como se identifica en la tabla a continuación. Los ejemplos 6, 7, 8 y 9 además de los microorganismos anteriores (tanto hongos como bacterias) se añaden dos micronutrientes, en las cantidades indicadas en la tabla a continuación: nitrógeno en forma de urea y fósforo en forma de ácido fosfórico. Como se muestra en la tabla a continuación, la reducción en la DQO mejora en gran medida en estos ejemplos en comparación con los ejemplos 3-5 en los que no se añaden micronutrientes adicionales. De esta manera, se muestra el beneficio inesperado de una reducción mejorada significativamente en la DQO del agua en el sistema. Este efecto no era de esperar por que previamente se había considerado y mostrado que la adición de tales micronutrientes no era necesaria ni apropiada puesto que se creía que el agua, la pintura, la resina y otros aditivos contenían todos los nutrientes necesarios para los microorganismos para reducir la carga en el agua residual como se refleja en las mediciones de DQO.

Ejemplo	2	3	4	5	6	7	8	9
Descripción	Control (C)	C + *B. subtilis*	C + *C. elegans*	C + *B. subtilis* + *C. elegans*	C + NP	C + NP+ *B. Subtilis*	C + NP+ *C. Elegans*	C + NP+ *B. subtilis* + *C. Elegans*
Sobrepulverización con tratamiento biológico (ml)	480	480	480	480	480	480	480	480
Urea (g) (46 % de N)					10,1	10,1	10,1	10,1
Ácido fosfórico al 85 % (ml)					10	10	10	10
Cultivo de *B. subtilis* (ml)		1		1		1		1

Cultivo de *C. Elegans* (ml)			5	5			5	5
Agua DI para 500 ml	20	15	15	10	10	5	5	0
DQO mg O_2/l filtrado (0,45 µm)	35250	36550	36050	36050	35550	36000	36050	34550
DQO filtrado mg O_2/l (0,45 µm) después de 300 h	31000	31050	33400	33900	27700	23650	19100	24400
% de reducción de DQO	12,06 %	15,05 %	7,35 %	5,96 %	22,08 %	34,31 %	47,02 %	29,38 %

Haciendo referencia ahora a las Figuras, la Figura 1 es un gráfico que ilustra el consumo de oxígeno durante un tratamiento biológico de una muestra de agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico con y sin adición de microorganismos y con y sin adición de los nutrientes nitrógeno y fósforo al agua, en los Ejemplos 2-9 descritos anteriormente. Aunque la tabla anterior indica la reducción global en DQO en las diversas muestras, la Figura 1 ilustra gráficamente la mejora drástica en la captación de oxígeno conseguida por adición tanto de microorganismos como de nutrientes a la pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico.

La Figura 2 es una fotografía de muestras de agua que comprenden pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico antes y después del tratamiento biológico de acuerdo con la presente invención. Como se muestra en la Figura 2, en la muestra "Antes", el agua tiene una pintura oscura distribuida a través de la misma, y la DQO se mide a 5325 ppm. En contraste, en la muestra "Después" el agua es mucho más clara e incolora, el color oscuro restante se aísla y la DQO es de solo 3355 ppm. Como resulta claramente evidente a partir de las fotografías, el uso de la presente invención es bastante eficaz para eliminar la pegajosidad y degradar la pintura en el agua, dando como resultado un agua incolora y transparente que también tenía una DQO reducida.

La Figura 3 es un gráfico que ilustra que intentar remediar la DQO únicamente mediante el uso de microorganismos es ineficaz. En el gráfico mostrado en la Figura 3, la línea de trazos representa la DQO, en ppm (o miligramos por litro) de O_2, de la muestra de agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico. La línea continua altamente variable representa el recuento bacteriano de cultivos bacterianos añadidos en una base diaria expresado logarítmicamente en el número de unidades formadoras de colonia (CFU) por mililitro (ml), mostrado como "CFU/ml" en la Figura 3. Como es evidente a partir del gráfico, incluso un recuento bacteriano bastante alto no reduce eficaz o significativamente la DQO del agua. Este es un ejemplo comparativo para mostrar que, sin la adición de nutrientes como se desvela en este documento, los altos valores de DQO observados en el agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico no se reducen eficazmente.

El tiempo para incubar el agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico puede determinarlo adecuadamente un experto en la materia basándose en factores tales como la carga orgánica total, la carga de microorganismos, la temperatura del agua y la cantidad de micronutrientes añadidos de acuerdo con la presente invención. En una realización, la mezcla se incuba durante un periodo que varía de unas pocas horas a aproximadamente 20 días, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 10 ºC a aproximadamente 45 ºC. En una realización, la mezcla se incuba durante un periodo que varía de aproximadamente 5 horas hasta aproximadamente 300 horas. En una realización, la mezcla se incuba a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 15 ºC a aproximadamente 35 ºC durante un periodo de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 días. En una realización, la mezcla se incuba en una base de flujo pasante continuo, en la que el tiempo de residencia promedio está en los intervalos anteriores.

Aunque la invención se ha explicado en relación a sus diversas realizaciones debe entenderse que otras modificaciones de la misma resultarán evidentes para los expertos en la materia tras la lectura de la memoria descriptiva. Por lo tanto, debe entenderse que la invención desvelada en este documento pretende cubrir tales modificaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir la demanda química de oxígeno en agua, que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico, en donde el agua contiene una cantidad en exceso de disolvente orgánico a partir de una o ambas operaciones de pulverización de pintura y operaciones de limpieza de la boquilla de pulverización de pintura, comprendiendo el método añadir al agua una cantidad reductora de la DQO eficaz de al menos dos cultivos de microorganismos y micronutrientes para sostener el crecimiento de los al menos dos cultivos de microorganismos, en donde la demanda química de oxígeno en el agua se reduce en al menos un 50 % respecto al mismo sistema sin añadir los micronutrientes, en donde los al menos dos cultivos de micronutrientes comprenden un cultivo fúngico y un cultivo bacteriano y en donde el cultivo fúngico comprende un cultivo del género *Cunninghamella.*

2. El método de la reivindicación 1 en el que el cultivo fúngico comprende un cultivo de un hongo de podredumbre blanca.

3. El método de la reivindicación 2 en el que el cultivo fúngico comprende un cultivo del género *Phanerochaete*.

4. El método de la reivindicación 3 en el que el cultivo fúngico comprende un cultivo de *Phanerochaete chrysosporium* o sus mutantes o derivados.

5. El método de la reivindicación 3 en el que el cultivo fúngico comprende un cultivo de *Phanerochaete sordida* o sus mutantes o derivados.

6. El método de la reivindicación 3 en el que el cultivo fúngico comprende un cultivo del género *Trametes*.

7. El método de la reivindicación 6 en el que el cultivo fúngico comprende un cultivo de *Trametes versicolor* o sus mutantes o derivados.

8. El método de la reivindicación 1 en el que el cultivo bacteriano comprende un cultivo de *Bacillus* sp., un cultivo de *Pseudomonas* sp. o una combinación de cultivos de dos o más especies cualquiera de *Bacillus* sp. o de *Pseudomonas* sp.

9. El método de la reivindicación 8 en el que el cultivo bacteriano comprende un cultivo de *Bacillus subtilis* o sus mutantes o derivados.

10. El método de la reivindicación 8 en el que el cultivo bacteriano comprende un cultivo de *Pseudomonas fluorescens* o sus mutantes o derivados.

11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los al menos dos cultivos de microorganismos comprenden una combinación de un cultivo de *Phanerochaete sordida* o sus mutantes o derivados, un cultivo de *Cunninghamella elegans* o sus mutantes o derivados, un cultivo de *Bacillus subtilis* o sus mutantes o derivados y un cultivo de *Pseudomonas fluorescens* o sus mutantes o derivados.

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se añade al agua de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 % (p/v) de al menos un nutriente.

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el agua que comprende una pintura de base acuosa con carga de disolvente orgánico procede del agua residual de una cabina de pintura industrial.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los micronutrientes comprenden nitrógeno y fósforo.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los micronutrientes comprenden adicionalmente manganeso, hierro, molibdeno, cobre, cinc o una mezcla de dos o más cualesquiera de los mismos.

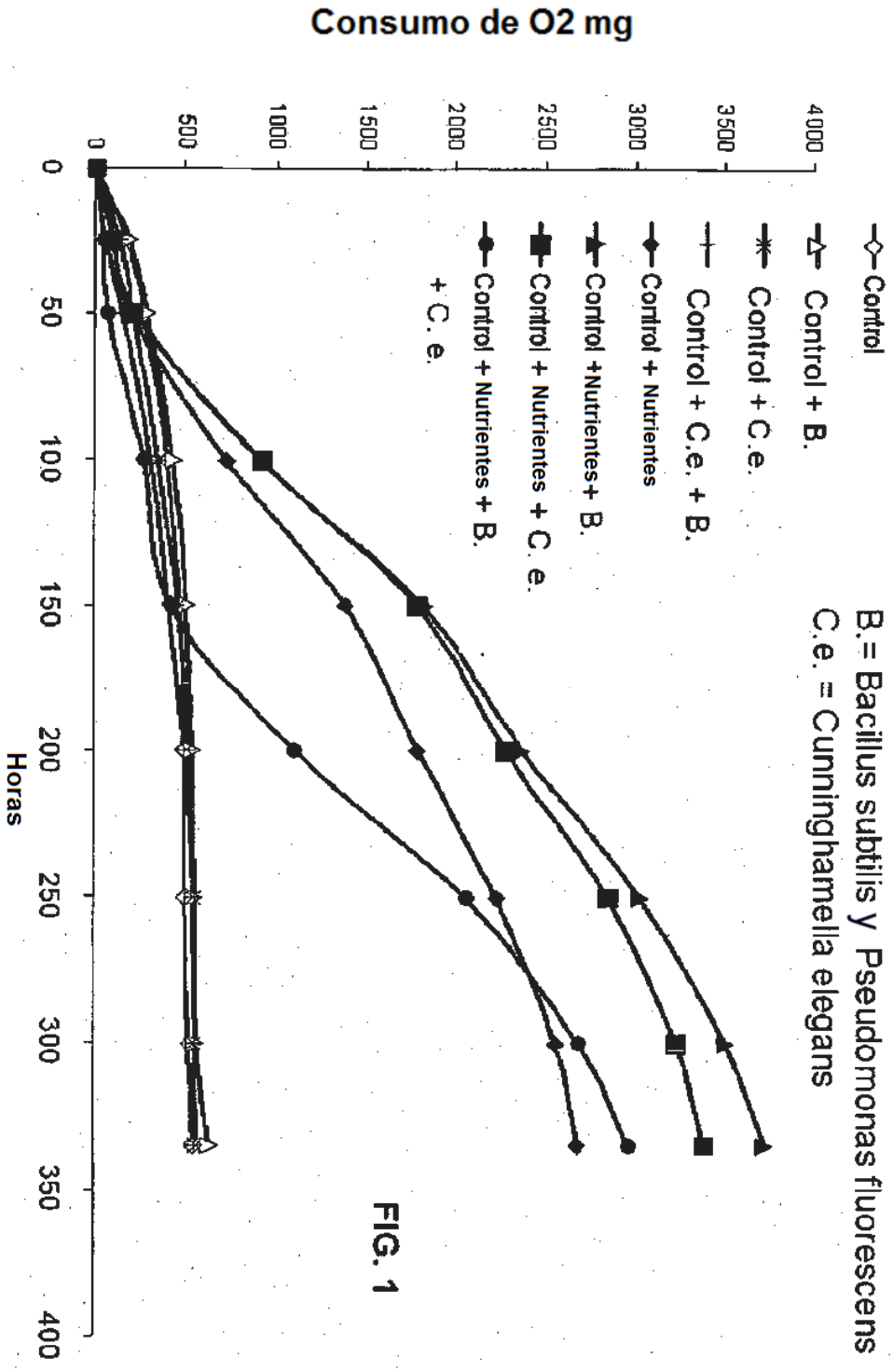
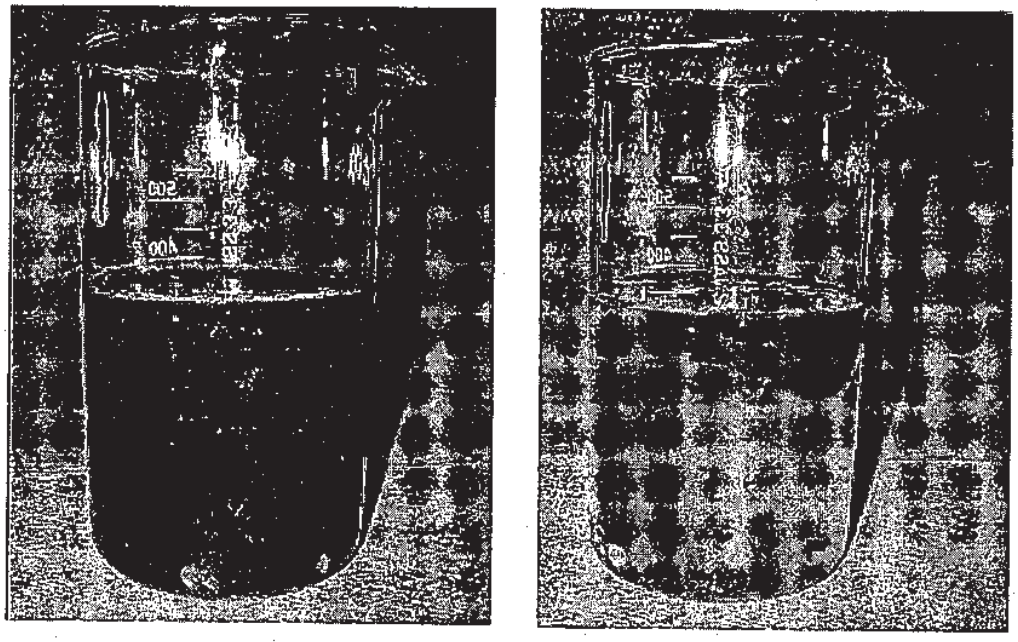

Consumo de O2 mg
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Horas
Control
Control + B.
Control + C.e.
Control + C.e. + B.
Control + Nutrientes
Control +Nutrientes+ B.
Control + Nutrientes + C. e.
Control + Nutrientes + B. + C. e.
B.= Bacillus subtilis y Pseudomonas fluorescens
C.e. = Cunninghamella elegans

FIG. 1



Antes: DQO = 5325 ppm Después: DQO = 3355 ppm

FIG. 2

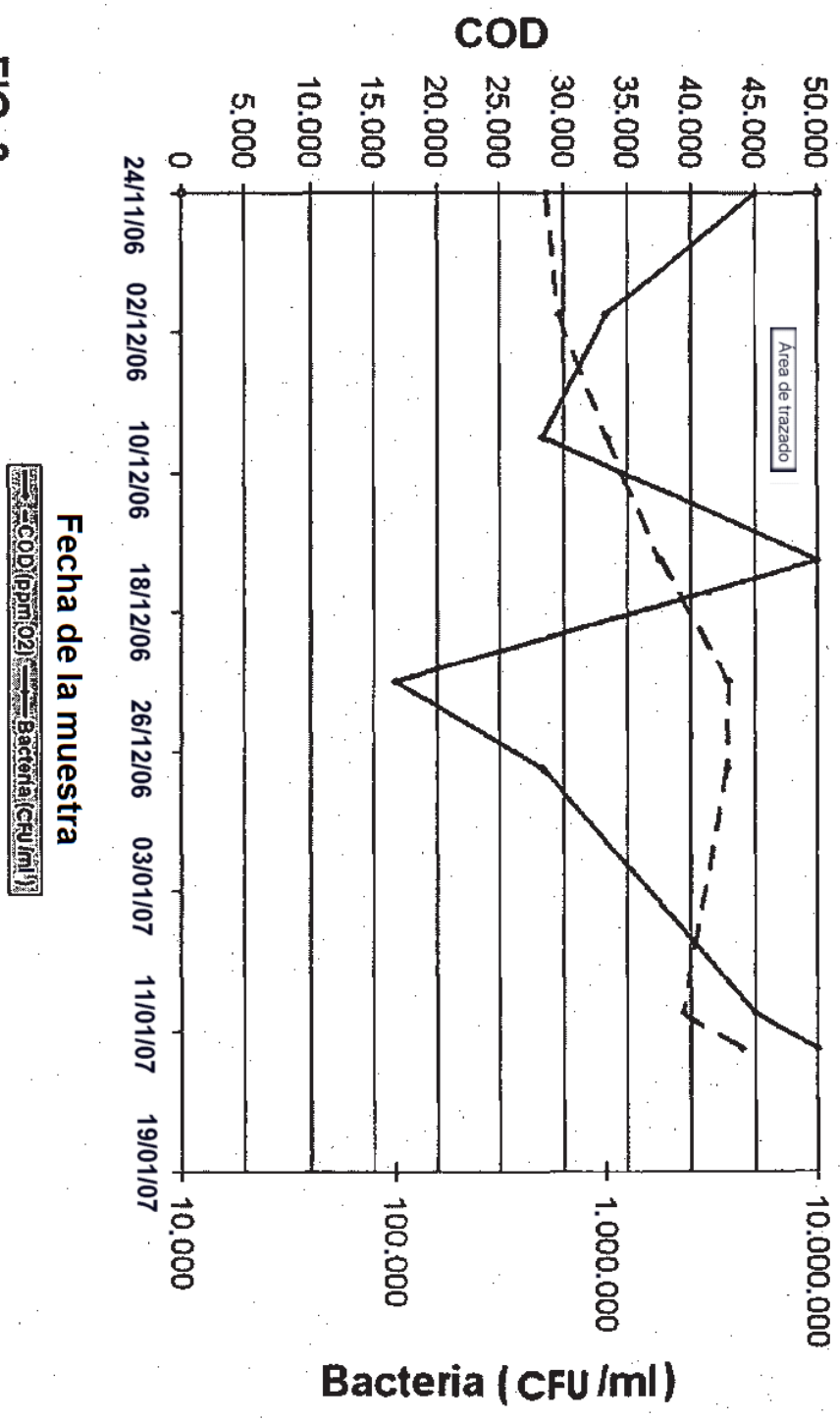

COD
50.000
45.000
40.000
35.000
30.000
25.000
20.000
15.000
10.000
5.000
0
Área de trazado
10.000.000
1.000.000
100.000
10.000
Bacteria (CFU /ml)
24/11/06
02/12/06
10/12/06
18/12/06
26/12/06
03/01/07
11/01/07
19/01/07
Fecha de la muestra
COD (ppm O2)
Bacteria (CFU/ml)

FIG. 3