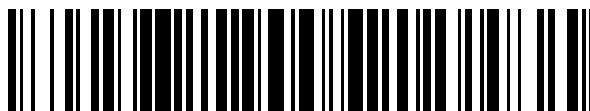


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 872**

51 Int. Cl.:  
**C02F 1/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00960463 .8**  
96 Fecha de presentación: **16.08.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1216208**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.06.2002**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la calidad del agua de aguas de mantenimiento**

30 Prioridad:  
**18.09.1999 DE 19944799**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.08.2012**

73 Titular/es:  
**TETRA GMBH  
HERRENTEICH 78  
49324 MELLE, DE**

72 Inventor/es:  
**RITTER, Günter**

74 Agente/Representante:  
**OLMOS SERE, Beatriz**

ES 2 385 872 T3

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

Procedimiento para mejorar la calidad del agua de aguas de mantenimiento

5 La invención se refiere a procedimientos individuales para mejorar la calidad del agua o corregir y ajustar parámetros químicos del agua importantes de sistemas de mantenimiento biológicos usando aditivos para agua que tienen acción química y microbiológica, ecológicamente neutros, a una combinación de varios procedimientos para mejorar la calidad del agua en sistemas de mantenimiento biológicos así como a un producto de múltiples componentes que puede usarse a este respecto.

10 En los sistemas de mantenimiento biológicos, por ejemplo acuarios, terrarios acuáticos y estanques de jardín, se producen, debido a la alimentación diaria de los peces y otros animales acuáticos mantenidos en los mismos, alteraciones acumulativas de parámetros químicos del agua importantes y por consiguiente un empeoramiento constante de la calidad del agua. De esto se deriva una calidad de vida correspondientemente reducida de los peces y otros animales acuáticos mantenidos.

15 Si el agua de partida, por ejemplo agua del grifo, tiene una calidad suficiente, entonces mediante un cambio parcial o completo frecuente del agua puede contrarrestarse así un empeoramiento de la calidad del agua condicionado por el mantenimiento. El procedimiento del cambio del agua es molesto e incómodo para el dueño del acuario, no sin, en parte, un riesgo considerable para los peces y otros organismos acuáticos mantenidos por composiciones o propiedades no deseadas del agua de partida nueva, tal como por ejemplo cloro o metales pesados.

20 Por tanto merecería la pena minimizar la frecuencia y la cantidad de cambio del agua, si, tal como se describe en la presente invención, se consigue contener o eliminar el empeoramiento de la calidad del agua.

25 Individualmente, en sistemas de mantenimiento biológicos se producen las siguientes alteraciones de parámetros del agua importantes que empeoran la calidad del agua. Éstos se abordan parcialmente mediante medidas ya conocidas.

30 A) Un ejemplo de tales alteraciones es el aumento de la concentración de fosfato por la aportación constante con el alimento. El aumento de fosfato hasta valores superiores a 10 - 20 mg/l es desventajoso, puesto que el fosfato promueve el crecimiento de algas no deseado.

35 Se conocen las siguientes medidas para la reducción de fosfato:

a) La unión de fosfato a óxidos de  $\text{Al}^{3+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$  (gránulos que contienen grupos hidróxido) que se incorporan al sistema de filtración. Es desventajosa su capacidad limitada. Tras su agotamiento resulta necesario cambiar los gránulos, lo que a menudo es verdaderamente molesto. Si el dueño del acuario no mide regularmente el contenido en fosfato, no reconocerá el agotamiento del material y la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$  en el agua de mantenimiento aumentará de nuevo, es decir el éxito de tratamiento de este método es a menudo sólo insuficiente.

b) La adición de sales de  $\text{Al}^{3+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$  inorgánicas disueltas también conduce en el caso de un uso regular a la reducción de la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Las desventajas de este procedimiento son:

- 45 - la elevada toxicidad para los peces de las sales de  $\text{Al}^{3+}$  y de  $\text{Fe}^{3+}$  inorgánicas disueltas,
- el enriquecimiento del agua con aniones, tales como por ejemplo cloruro y sulfato,
- 50 - la reducción de la dureza de carbonatos, del contenido en  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  y con ello
- la disminución de la capacidad de tamponamiento,
- la reducción del nivel de pH y del riesgo de un descenso brusco de la acidez en el caso de que  $\text{KH} = - 0^\circ\text{dH}$ ,
- 55 - la turbidez del agua y una floculación desagradable del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

B) Un ejemplo adicional de las alteraciones no deseadas mencionadas es el aumento de la concentración de nitrato por el aporte constante de proteínas y otras fuentes de nitrógeno con el alimento. Todas las fuentes de nitrógeno procedentes del alimento, en gran parte proteínas, se oxidan de manera microbiana a través de amoníaco y nitrito para dar nitrato. El constante aumento de nitrato representa una carga antinatural del agua de mantenimiento, que no desea el dueño del acuario. A menudo el contenido en nitrato del agua de partida es ya tan alto, por ejemplo en el caso de 25 - 50 mg/l, que la concentración de  $\text{NO}_3^-$  natural de pocos mg/l nunca se consigue mediante el cambio del agua.

65 Para reducir el contenido en nitrato se conocen las siguientes medidas:

5 a) La reducción del contenido en nitrato mediante intercambiadores aniónicos, en la mayoría de los casos en forma de cloruro. A este respecto es desventajosa la sustitución de los iones nitrato por los aniones de carga del intercambiador, en la mayoría de los casos cloruro, y la sustitución de los iones sulfato e hidrogenocarbonato. Además de la reducción no deseada de la dureza de carbonatos se altera completamente la composición química del agua.

10 b) La desnitrificación en medio anaeróbico o en reactores anaeróbicos. Mediante la introducción de material libre de nitrógeno, orgánico biodegradable, prácticamente insoluble en forma de producto granulado en el sistema de filtración se consiguen mediante un gran consumo de  $O_2$  zonas anaeróbicas, en las que el nitrato se reduce como fuente de oxígeno para dar  $N_2$ . Son desventajas:

- la dosificación poco segura,
- la regulación del proceso y la capacidad de control del proceso poco seguras,
- la reducción de sulfato que puede esperarse en el caso de concentraciones de  $NO_3^-$  reducidas que produce ácido sulfhídrico altamente tóxico.

20 c) La reducción, condicionada por la nitrificación, de la dureza de carbonatos supone un ejemplo adicional de las alteraciones no deseadas del agua mencionadas. La oxidación del nitrógeno orgánico suministrado de manera constante supera la oxidación posibilitada por las bacterias nitrificantes de amoníaco para dar nitrito. En este proceso biológico se genera por mol de amoníaco un mol de iones  $H^+$ . Los iones  $H^+$  liberados reaccionan con las bases presentes, en la mayoría de los casos hidrogenocarbonato como formador de la dureza de carbonatos, con protonación y reducción de la dureza de carbonatos.

25 Para compensar las pérdidas de dureza de carbonatos (o pérdidas de  $HCO_3^-$ ) pero también para aumentar la dureza de carbonatos se conocen las siguientes medidas:

30 a) La adición de  $NaHCO_3$  y/o  $Na_2CO_3$  como polvo o como disolución. El procedimiento funciona de manera fiable, pero tiene las siguientes desventajas:

- En el caso de mezclas de  $NaHCO_3/Na_2CO_3$  se producen aumentos rápidos de pH en el agua de mantenimiento, que conducen a una tensión considerable de los organismos.
- En aguas con contenido en amonio elevado en paralelo al aumento de pH se libera una cantidad eventualmente mortal de amoníaco.
- La solubilidad en agua del  $NaHCO_3$  es relativamente reducida, de modo que no son posibles productos líquidos muy concentrados con una aplicación cómoda.

40 b) La adición de disoluciones recién preparadas, que además del hidrogenocarbonato de calcio disuelto contienen además mucho  $CO_2$  libre. El  $CO_2$  en exceso puede conducir a un daño rápido por  $CO_2$  de los organismos. Además de la concentración de  $HCO_3^-$  aumenta también en este caso la concentración de  $Ca^{2+}$ , lo que no siempre es deseable.

45 Además las pérdidas de hidrogenocarbonato de calcio disuelto provocadas de manera química y biológica pueden producir alteraciones no deseadas del agua. Mediante el consumo de  $CO_2$  y el aumento de pH asociado con ello se desplaza el equilibrio cal/ácido carbónico en la dirección de la deposición de cal. La pérdida desventajosa de  $Ca(HCO_3)_2$  disuelto conduce a una reducción correspondiente de la concentración de calcio y de la concentración de  $HCO_3^-$  (reducción de la dureza de carbonatos).

50 Para compensar las pérdidas de  $Ca(HCO_3)_2$  o su aumento se conocen las siguientes medidas:

55 a) La adición de disoluciones, que además de  $Ca(HCO_3)_2$  contienen también mucho  $CO_2$  libre. Esta medida tiene las desventajas expuestas anteriormente. Una desventaja adicional radica en la complejidad del procedimiento, puesto que las disoluciones de  $Ca(HCO_3)_2$  deben producirse de manera laboriosa mediante la disolución de  $CaCO_3$  o  $Ca(OH)_2$  en agua enriquecida con  $CO_2$ . Mediante la adición de  $Mg(OH)_2$  o  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$  puede producirse también una disolución que contiene adicionalmente  $Mg(HCO_3)_2$ .

60 b) La adición de mezclas sólidas, que contiene cantidades equivalentes de  $NaHCO_3$  y sales (en la mayoría de los casos cloruros) de Ca, Mg solubles. Mediante la disolución de estas mezclas en agua de mantenimiento se incorporan los iones  $Ca^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + 2HCO_3^-$ . Además del  $[Ca^{2+} + 2HCO_3^-]$  deseado, el agua contiene ahora también la cantidad equivalente de NaCl (o también  $Na_2SO_4$ ), que no es deseable. La desventaja de este procedimiento consiste en la incorporación de sales extrañas, por ejemplo NaCl o  $Na_2SO_4$ .

65 Finalmente, el consumo del dióxido de carbono disuelto también altera la calidad del agua.

Las algas, las plantas acuáticas y los microorganismos autótrofos consumen de manera constante el dióxido de carbono disuelto. Además del valor de pH aumentado por ello, se genera una situación de carencia de CO<sub>2</sub>, que tiene un efecto desventajoso sobre los procesos químicos y biológicos.

5

Para compensar la carencia de CO<sub>2</sub> se conocen las siguientes medidas de adición de CO<sub>2</sub>:

a) El suministro de gas CO<sub>2</sub> desde botellas a presión de CO<sub>2</sub>. En el caso de este método son problemáticos:

10

- la dosificación difícilmente ajustable y controlable,
- el precio,
- los riesgos para la seguridad, que están asociados con el sistema de gas a presión.

15

b) La generación de CO<sub>2</sub> mediante oxidación anódica de un electrodo de grafito. El sistema implica las siguientes desventajas:

20

- una mala capacidad de dosificación,
- picos de CO<sub>2</sub> por procesos químicos secundarios en el cátodo, asociados con una fuerte descalcificación,
- la generación de gas detonante,

25

- la formación de cloro en aguas ricas en cloruro.

c) La generación de CO<sub>2</sub> en reactores de fermentación externos. También en este caso existen importantes desventajas condicionadas por el sistema, por ejemplo:

30

- una fuerte dependencia de la temperatura del proceso de fermentación,
- un proceso difícil de controlar,
- una constancia de dosificación y una posibilidad de dosificación muy malas.

35

Los diferentes problemas expuestos parecen en primer lugar heterogéneos y parece que no pueden solucionarse con un principio.

40

Sin embargo, sorprendentemente para todos los problemas parciales existe una solución común, que comprende los siguientes principios químicos y microbiológicos:

45

- El aprovechamiento de la actividad microbiológica de las aguas y en particular de los sistemas de filtración en los sistemas de mantenimiento, que incluye procesos aeróbicos y anaeróbicos.

50

- El uso de componentes, productos y preparaciones, que son parcial o completamente biodegradables.
- La interconexión de procesos microbiológicos y químicos en el sistema de mantenimiento.
- El uso de componentes, productos y preparaciones, que sólo cumplen la función deseada, pero no incorporan ni permiten que se acumule ningún aditivo no deseado.
- El uso de componentes, productos y preparaciones, que son totalmente seguros para los peces y para otros organismos acuáticos.

55

- Todos los productos y métodos se comportan de manera neutra desde el punto de vista ecológico y no conducen a empeoramientos secundarios de la calidad del agua.

60

- Todas las funciones requeridas se posibilitan sólo con aditivos para el agua muy fáciles de manipular y de dosificar.

Por el documento DE 197 04 953 A se conoce un agente de dos componentes, compuesto por un agente de floculación biológicamente tolerable, que contiene sales de aluminio poliméricas y ácidos orgánicos polibásicos, y una mezcla de sustancias activas como agente de floculación de Co.

65

El documento EP 0 882 675 A describe aditivos, que se utilizan en instalaciones de depuración de aguas residuales para mejorar la desnitrificación con una desfosfatación simultánea del agua residual.

Por tanto, un objeto de la invención es un procedimiento para mejorar la calidad del agua de sistemas de mantenimiento biológicos según la reivindicación 1.

5 También es un objeto de la invención un producto de múltiples componentes para mejorar la calidad del agua de sistemas de mantenimiento biológicos según la reivindicación 14.

10 El aprovechamiento y la interconexión consecuentes de los sistemas de mantenimiento como reactores microbiológicos y químicos para conseguir las mejoras deseadas del agua a partir de etapas previas sencillas, añadidas, son novedosos y no son evidentes para el experto y, debido a la simplicidad, a los procesos regulables y controlables y a la ausencia total de efectos secundarios potencialmente dañinos, conllevan ventajas considerables e innovadoras con respecto a las soluciones del estado de la técnica. Una ventaja especial de la invención radica también en que permite una solución separada o común de los problemas parciales expuestos.

15 A continuación se describen las soluciones detalladas según la invención:

**A) Reducción de las concentraciones de fosfato**

20 Esto tiene lugar preferentemente con sales de  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $TiO^{2+}$  o  $ZrO^{2+}$  con ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo con sus acetatos, formiatos, tartratos y en particular citratos.

También pueden utilizarse de manera igualmente satisfactoria mezclas de las sales de ácidos orgánicos con los ácidos orgánicos en los que se basan u otros ácidos orgánicos, por ejemplo,

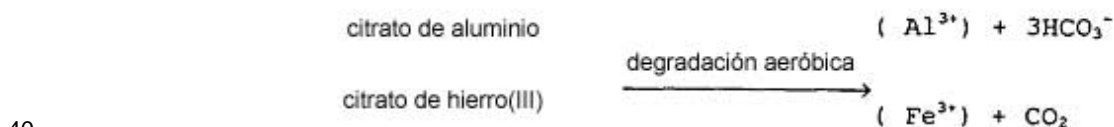
25 citrato de aluminio más ácido cítrico,

citrato de hierro(III) más ácido cítrico,

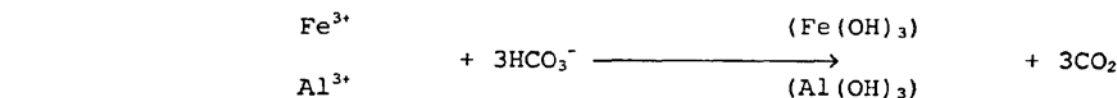
30 citrato de hierro(III) más ácido tartárico.

Además también es posible añadir sales poco solubles de dichos metales con ácidos orgánicos en forma sólida (polvo, producto granulado, comprimidos) como eliminador de fosfato de depósito al sistema de filtración o en general al sistema de mantenimiento.

35 El principio se presenta a continuación para sales de  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ , pero también es válido de manera correspondiente para sales de  $TiO^{2+}$  y  $ZrO^{2+}$ . Si se añaden al agua de mantenimiento sales de  $Al^{3+}$  y/o  $Fe^{3+}$  de ácidos carboxílicos, entonces no se observa en primer lugar ninguna floculación ni turbidez. Sólo durante la biodegradación aeróbica en el sistema de filtración según



En el caso de la formación directa posterior de  $Al(OH)_3$  o  $Fe(OH)_3$  según



se combina el fosfato y se hace precipitar junto con los hidróxidos.

Los hidróxidos metálicos precipitados con el fosfato floculado conjuntamente se acumulan en el lodo de filtración y se eliminan con la limpieza de filtros regular.

50 Mediante la adición regular de las sales metálicas orgánicas, por ejemplo como disolución acuosa, al agua de mantenimiento puede evitarse completamente el aumento de fosfato.

55 A diferencia de la precipitación de fosfato con sales de  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$  inorgánicas, la precipitación de fosfato según la invención incluye ventajas importantes y sorprendentes:

- no se genera turbidez ni formación de flóculos en el agua,

- el proceso transcurre en su mayor parte en el sistema de filtración biológicamente activo,
  - las sales metálicas orgánicas se comportan
- 5 de manera toxicológicamente neutra,  
de manera ecológicamente neutra,  
de manera neutra con respecto a la dureza de carbonatos.
- 10 - no se añade ningún ión extraño que se concentre,
  - mediante la degradación aeróbica de los aniones de ácido carboxílico se genera únicamente CO<sub>2</sub>, que influye positivamente en el contenido en CO<sub>2</sub> o compensa en parte el consumo de CO<sub>2</sub>.

15 Las concentraciones de fosfato que se ajustan son típicas para cada metal:

para el citrato de Fe: aproximadamente 0,0 – 0,2 mg/l,

20 para el citrato de Al: aproximadamente 0,0 - 0,5 mg/l.

Se consiguen resultados de eliminación de fosfato muy buenos si se añade al agua de mantenimiento de semanalmente a cada dos semanas de 1 mg/l a 100 mg/l, preferiblemente de 10 mg/l a 40 mg/l de citrato de aluminio, citrato de hierro o sus mezclas. El efecto de eliminación de fosfato depende de la cantidad incorporada de catión metálico.

**B) Reducción de la concentración de nitrato o limitación del aumento de NO<sub>3</sub> mediante compuestos orgánicos solubles, libres de N**

30 Si al agua de mantenimiento se le añaden regularmente sustancias degradables, orgánicas, libres de N, se ralentiza o se limita también sin la presencia de reactores anaeróbicos el aumento de la concentración de nitrato y se alcanza una concentración de nitrato, que se estabiliza en un nivel medio. Sin tratamiento con estos aditivos para el agua según la invención, el contenido en nitrato aumenta de manera monótona e ilimitada cada vez más. Puesto que el motivo del impedimento o el freno del aumento de nitrato radica en una desnitrificación parcial en microrregiones anaeróbicas en el filtro, en paralelo a la ralentización, limitación del aumento de nitrato se inhibe o se limita también la pérdida condicionada por la nitrificación de la dureza de carbonatos (concentración de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

40 Como compuestos solubles en agua que reducen el nitrato pueden utilizarse en principio todos los compuestos orgánicos biodegradables, aunque preferiblemente compuestos alifáticos tales como por ejemplo alcoholes, por ejemplo glicerina, sorbitol, etanol, azúcares, por ejemplo pentosas, hexosas, sacarosa, ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido acético, ácido cítrico, ácido láctico y ácido tartárico. También han demostrado dar muy buen resultado las combinaciones en cada caso en proporciones iguales de ácido cítrico y sacarosa o ácido acético y sacarosa.

45 Si se añaden al agua de mantenimiento tres veces a la semana o cada dos días 5 - 100 mg/l, preferiblemente 5 - 40 mg/l de dichos compuestos o mezclas, entonces se ralentiza el aumento de nitrato y ya no se superan las concentraciones máximas de nitrato determinadas en relación con la dosificación seleccionada.

Ejemplos de dosificación para la combinación ácido cítrico/sacarosa son:

50 a) 3 dosificaciones por semana con 10 mg/l de [ácido cítrico más sacarosa (1:1)]: concentración límite de nitrato: 60 - 80 mg/l

b) 3 dosificaciones por semana con 20 mg/l de [ácido cítrico más sacarosa (1:1)]: concentración límite de nitrato: 40 mg/l

55 En el caso de dosificaciones superiores, por ejemplo 60 - 100 mg/l tres veces a la semana, o dosificaciones inferiores más frecuentes, por ejemplo diariamente 10 mg/l, puede reducirse la concentración límite de nitrato aún más, por ejemplo hasta 5 - 10 mg/l de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

60 En paralelo a la estabilización de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se consigue también una estabilización de la dureza de carbonatos con valores mínimos, por debajo de los cuales ya no se disminuye adicionalmente la dureza de carbonatos.

Los compuestos añadidos se degradan completamente para dar H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> formado lo aprovechan plantas, algas y bacterias nitrificantes como fuente de C.

65 Mediante la incorporación de una aireación puede corregirse por disminución la concentración de CO<sub>2</sub> según sea

necesario.

**C) Aumento de la dureza de carbonatos o de la concentración de  $\text{HCO}_3^-$**

5 En el caso de la presente solución según la invención se hace uso del siguiente principio microbiológico/químico usando sales de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  del ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido málico.

10 Si se degradan microbiológicamente ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, únicamente se generan  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ :



15 Si por el contrario se exponen las sales de los ácidos carboxílicos a la degradación microbiológica, entonces además de  $\text{CO}_2$  de manera correspondiente al número de las cargas negativas incorporadas de los aniones se forma también hidrogenocarbonato.



20 Mediante la incorporación de sales de ácidos carboxílicos en el agua de mantenimiento se forman tras la biodegradación los hidrogenocarbonatos.

25 Esto no parece tener todavía un efecto muy espectacular en el ejemplo del hidrogenocarbonato de sodio a partir de sales de sodio orgánicas, por ejemplo acetato de Na, citrato de Na, puesto que el  $\text{NaHCO}_3$  está en sí fácilmente disponible. Pero incluso en este caso existe en el caso de preparaciones líquidas la gran ventaja de la solubilidad en la mayoría de los casos muy elevada, en comparación con el  $\text{NaHCO}_3$ , por ejemplo acetato de Na, que permite alcances y concentraciones de producto elevadas.

30 Una ventaja adicional del uso de sales de Na orgánicas en lugar de  $\text{NaHCO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  consiste en la aplicación a pH neutro:

- la sal de Na de ácidos carboxílicos orgánicos tiene un efecto neutralizador sobre el pH, pudiendo ajustarse incluso de manera ácida en el producto con ácido(s) carboxílico(s) en exceso. Esto no es posible de acuerdo con la naturaleza con  $\text{NaHCO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- Durante la biodegradación (excepto en el caso de los formiatos) se genera todavía  $\text{CO}_2$ , que contrarresta también un aumento de pH.

40 Las ventajas de la resolución del problema según la invención pueden reconocerse aún mejor si se considera la incorporación de los hidrogenocarbonatos de los metales alcalinotérreos  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , que tal como es conocido no están disponibles como sustancias. Mediante la adición de las sales solubles de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  de ácidos carboxílicos orgánicos pueden generarse en el agua de mantenimiento sin problemas las concentraciones deseadas de los hidrogenocarbonatos.

45 Ejemplo: (acetatos)



50 Las dosificaciones se orientan en el ajuste o aumento deseado de la dureza de carbonatos o de la concentración de  $\text{HCO}_3^-$ . 1 mmol/l de sal de Na de ácidos carboxílicos orgánicos aumenta la dureza de carbonatos en 2,8°dH, 1 mmol/l de sales de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  de ácidos carboxílicos orgánicos aumenta la dureza de carbonatos en 5,6°dH.

Las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de los ácidos carboxílicos orgánicos pueden añadirse en forma sólida (polvo, producto granulado, comprimidos) o en forma de una disolución acuosa al agua de mantenimiento.

Como ácidos carboxílicos son apropiados:

- 5 a) Para sales de  $\text{Na}^+$ :  
en particular ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido tartárico y similares.
- 10 b) Para sales de  $\text{Mg}^{2+}$ :  
en particular ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido tartárico.
- 15 c) Para sales de  $\text{Ca}^{2+}$ :  
en particular ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido málico.
- d) Para sales de  $\text{Sr}^{2+}$ :  
en particular ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido málico.

20 **D) Aumento de la dureza total o de la concentración de hidrogenocarbonatos de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$**

El principio de esta resolución del problema según la invención y todos los detalles de aplicación importantes se describieron en el apartado C). Las ventajas del método y de las preparaciones son:

- 25 - un ajuste y un aumento definidos, muy sencillos y seguros de la dureza total,
- una producción y aplicación sin problemas de preparaciones de producto, en particular disoluciones líquidas,
- 30 - ninguna incorporación de iones extraños no deseados,
- un ajuste sencillo de todas las razones de Mg:Ca deseadas desde  $\infty:1$  hasta  $1:\infty$ .
- Se generan sólo cantidades controladas de  $\text{CO}_2$ , que les sirven a plantas, algas y microorganismos autótrofos para el aporte de C.
- 35 - Además de los hidrogenocarbonatos de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  formados a partir de sales orgánicas, descritos en este caso pueden añadirse en combinación también cloruros o sulfatos de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , de modo que puede realizarse cualquier composición química posible o requerida de la dureza total.

40 **E) Aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$**

En las resoluciones anteriores A) a D) del problema ya se describió que durante la biodegradación de compuestos orgánicos se forma  $\text{CO}_2$  en el sistema de mantenimiento. Esto puede desarrollarse para dar un sistema de suministro de  $\text{CO}_2$  que funciona microbiológicamente, interno. Un suministro de  $\text{CO}_2$  constante y suficiente, pero aún no dañino para los organismos, al agua de mantenimiento cumple diferentes funciones importantes:

- 50 - aportar fertilizante de carbono a los organismos vegetales,
- aportar carbono a los microorganismos autótrofos, en particular a las bacterias nitrificantes,
- evitar el aumento de pH provocado por el consumo de  $\text{CO}_2$ ,
- 55 - ajustar un valor de pH definido mediante el ajuste del equilibrio ácido-base de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ ,
- intervenir en el equilibrio de cal/ $\text{CO}_2$  y evitar la precipitación química y biológica de cal.

Se ha demostrado que las concentraciones de  $\text{CO}_2$  se encuentran en el intervalo óptimo entre 1 y 25 mg/l, preferiblemente 5 - 15 mg/l. Los posibles daños por  $\text{CO}_2$  de los peces y otros organismos acuáticos aún no aparecen en este caso. Puesto que el  $\text{CO}_2$  se consume constantemente en el sistema de mantenimiento y se producen pérdidas a la atmósfera, el  $\text{CO}_2$  debe dosificarse en la cantidad correcta al agua de mantenimiento.

Esto puede conseguirse muy fácilmente mediante una dosificación diaria o que debe realizarse cada dos días, de compuestos orgánicos biodegradables, por ejemplo de ácidos carboxílicos orgánicos alifáticos, alcoholes y azúcares. Los siguientes compuestos han demostrado un resultado especialmente bueno:

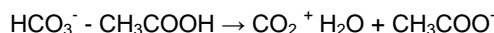


a) ácidos carboxílicos: ácido fórmico, ácido oxálico, ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico,

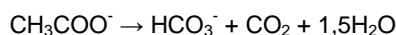
b) alcoholes: etanol, glicerina, sorbitol,

c) azúcares: pentosas, hexosas, sacarosa.

Si se dosifican los ácidos carboxílicos solos, entonces se libera en una reacción química a partir de la reserva de hidrogenocarbonato inmediatamente la cantidad de CO<sub>2</sub> equivalente:



Durante la biodegradación posterior del anión de ácido carboxílico se genera lentamente de nuevo (en el plazo de pocas horas a 24 horas) el hidrogenocarbonato consumido y se forma CO<sub>2</sub> adicional:



Los ácidos carboxílicos generan por consiguiente CO<sub>2</sub> en un procedimiento por etapas:

a) en una reacción de segundos mediante la protonación de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

b) en una reacción que dura de pocas horas a 24 horas mediante biodegradación oxidativa.

Los alcoholes y azúcares añadidos al sistema de mantenimiento se degradan exclusivamente mediante la reacción microbiológica relativamente lenta para dar H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

Mediante la elección de combinaciones de distintas fuentes de C con diferente velocidad de liberación de CO<sub>2</sub> puede conseguirse una incorporación de CO<sub>2</sub> muy uniforme, por ejemplo mediante la combinación de ácido cítrico y sacarosa o ácido acético y sacarosa. Los compuestos individuales o las combinaciones se dosifican de la siguiente manera: diariamente 1 - 20 mg/l, preferiblemente 3 - 10 mg/l o también cada 2 días 2 - 40 mg/l, preferiblemente 6 - 20 mg/l.

Los agentes para mejorar el agua según la invención pueden utilizarse para el fin de uso funcional definido individualmente en todos los sistemas de mantenimiento biológicos, tales como por ejemplo

- acuarios (de agua caliente, de agua fría, de agua dulce, de agua salada),

- estanques de jardín, estanques para Koi,

- terrarios acuáticos,

- grandes acuarios (zoos, acuarios públicos).

El agente según la invención se proporciona en forma de productos de múltiples componentes, por ejemplo, como envase para sistema de mantenimiento de 100 a 1000 l, preferiblemente como concentrado acuoso. En este sentido los componentes individuales 1.) a 4.) pueden estar combinados en el concentrado en las cantidades correspondientes a las recomendaciones de dosificación mencionadas anteriormente. Sin embargo los componentes individuales también pueden estar envasados individualmente o en una mezcla compatible en la dosis individual correspondiente a la cantidad de dosificación o en una cantidad mayor en forma sólida, por ejemplo, como polvos, gránulos, productos extruidos, perlas, cápsulas o en comprimidos o forma líquida. De esta forma pueden solucionarse entonces los problemas parciales individuales individualmente o en cualquier combinación mediante la adición de mezclas o componentes individuales. Los datos exactos sobre la dosificación de los concentrados, componentes individuales o mezclas se encuentran en el envase o en la hoja de instrucciones.

La frecuencia de dosificación resulta del uso funcional. Abarca desde diariamente pasando por cada dos días y una vez o dos veces por semana hasta una vez cada dos semanas, o según sea necesario.

Tratamientos adicionales en el caso de la aplicación de los productos según la invención:

Puesto que en los procesos de degradación en su mayoría oxidativos descritos se consume la cantidad de oxígeno necesaria para la degradación completa, además de la utilización del agente de tratamiento para el agua según la invención se realiza convenientemente un tratamiento adicional. Así puede ser necesario, puesto que la concentración de oxígeno del agua de mantenimiento que está en equilibrio con la atmósfera está limitada a aproximadamente 8 - 10 mg/l (15 - 25°C), suministrar oxígeno durante el tratamiento del agua para no provocar una situación de carencia de O<sub>2</sub>.

Mediante la aireación con burbujas finas, suave, permanente, o la adición de una cantidad de peróxido de hidrógeno equivalente a la demanda de  $O_2$  el tratamiento del agua descrito se hace también neutro con respecto al oxígeno y con ello neutro con respecto al medio ambiente.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para mejorar la calidad del agua de sistemas de mantenimiento biológicos, caracterizado porque al sistema de mantenimiento se le añaden en combinación
  - a) para reducir la concentración de fosfato, un acetato, formiato, tartrato y/o citrato de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$  y/o  $\text{ZrO}^{2+}$ ;
  - b) para reducir la concentración de nitrato o limitar el aumento de nitrato, al menos un compuesto orgánico biodegradable, libre de N y soluble en agua;
  - c) para aumentar la dureza de carbonatos o la concentración de  $\text{HCO}_3^-$ , una sal de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$  del ácido cítrico, acético, láctico, tartárico, fórmico, propiónico o málico,
  - d) para aumentar la dureza total o la concentración de hidrogenocarbonatos de  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , una mezcla de sales de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$  de ácidos carboxílicos orgánicos seleccionadas de sales de  $\text{Ca}^{2+}$  del ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico y ácido málico y de sales de  $\text{Mg}^{2+}$  del ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico y ácido tartárico dado el caso en mezcla con cloruros y/o sulfatos de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$ , y
  - e) para aumentar la concentración de  $\text{CO}_2$ , al menos un compuesto biodegradable.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade la combinación en forma de un concentrado acuoso.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se añaden de semanalmente a cada dos semanas de 1 a 100, preferiblemente de 10 a 40 mg/l de citrato de aluminio y/o de hierro(III).
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque para reducir la concentración de nitrato o limitar el aumento de nitrato, se añade como compuesto orgánico biodegradable un compuesto alifático, por ejemplo, un alcohol, un azúcar o un ácido carboxílico.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se añade glicerina, sorbitol o etanol, una pentosa, una hexosa o sacarosa, o ácido acético, cítrico, tartárico o láctico.
6. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque se añade una mezcla de ácido cítrico o acético y sacarosa o en particular una mezcla de ácido cítrico, ácido tartárico y sacarosa.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque cada dos días o tres veces a la semana se añaden de 15 a 100, preferiblemente de 5 a 40 mg/l del compuesto o de la mezcla.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para cualquier regulación de la composición de la dureza total se añaden además cloruros y/o sulfatos de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$ .
9. Procedimiento según la reivindicación 1 a 2, caracterizado porque para aumentar la concentración de  $\text{CO}_2$  se añaden diariamente o cada dos días un ácido carboxílico y/o un alcohol y/o un azúcar.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se añade glicerina, sorbitol o etanol, una pentosa, una hexosa o sacarosa, o ácido acético, cítrico o láctico.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado porque se añaden diariamente de 1 a 20, preferiblemente de 3 a 10 mg/l o cada dos días de 2 a 40, preferiblemente de 6 a 20 mg/l del compuesto biodegradable o de una mezcla de tales compuestos.
12. Procedimiento según la reivindicación 1 a 2, caracterizado porque adicionalmente se suministra una cantidad de oxígeno o peróxido de hidrógeno equivalente a la demanda de  $\text{O}_2$  del sistema de mantenimiento.
13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por una secuencia de dosificación de diariamente, cada dos días, una vez o dos veces por semana a una vez cada dos semanas o según sea necesario.
14. Producto de múltiples componentes para mejorar la calidad del agua de sistemas de mantenimiento biológicos, caracterizado por un contenido en
  - a) al menos un acetato, formiato, tartrato y/o en particular citrato de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$  o  $\text{ZrO}^{2+}$  muy o poco soluble;

- b) al menos un compuesto orgánico biodegradable, libre de N, soluble en agua;
- 5 c) al menos una sal de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$  del ácido cítrico, acético, láctico, tartárico, fórmico, propiónico o málico, y
- 10 d) una mezcla de sales de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$  de ácidos carboxílicos orgánicos seleccionadas de sales de  $\text{Ca}^{2+}$  del ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico y ácido málico y de sales de  $\text{Mg}^{2+}$  del ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico y ácido tartárico dado el caso en mezcla con cloruros y/o sulfatos de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$
- en combinación.
- 15 15. Producto de múltiples componentes según la reivindicación 14, que contiene
- 17 a) un formiato, tartrato y/o en particular citrato de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{TiO}^{2+}$  y/o  $\text{ZrO}^{2+}$ ;
- 20 b) glicerina, sorbitol o etanol, una pentosa, una hexosa o sacarosa, o ácido acético, cítrico, tartárico o láctico;
- 25 c) una sal de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$  del ácido cítrico, acético, láctico, tartárico, fórmico, propiónico o málico; y
- 30 d) una mezcla de sales de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$  de ácidos carboxílicos orgánicos seleccionadas de sales de  $\text{Ca}^{2+}$  del ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico y ácido málico y de sales de  $\text{Mg}^{2+}$  del ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico y ácido tartárico dado el caso en mezcla con cloruros y/o sulfatos de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{Mg}^{2+}$
- en combinación.
- 35 16. Producto de múltiples componentes según la reivindicación 14 ó 15, que contiene los componentes correspondientes en forma sólida.
17. Producto de múltiples componentes según la reivindicación 14 ó 15, que contiene los componentes correspondientes en forma de un concentrado.
18. Producto de múltiples componentes según la reivindicación 16, estando compuesta la forma sólida por un polvo, producto granulado o producto extruido, o por aglomerados, cápsulas o comprimidos.