

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 265**

51 Int. Cl.:

A01K 63/04 (2006.01)

C02F 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2002 PCT/EP2002/04478**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2002 WO02094015**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2002 E 02747293 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 1406488**

54 Título: **Desnitrificación de agua de acuarios**

30 Prioridad:

26.04.2001 DE 10120421

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

20.12.2017

73 Titular/es:

**TETRA GMBH (100.0%)
HERRENTEICH 78
49304 MELLE, DE**

72 Inventor/es:

RITTER, GÜNTER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 647 265 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

Desnitrificación de agua de acuarios

5 La invención se refiere al uso de un agente para la eliminación o la reducción de compuestos de nitrógeno inorgánicos, en particular nitrato, de aguas de mantenimiento biológicas con contenido de un polímero biodegradable, en concreto policaprolactona (PCL).

En sistemas de mantenimiento en acuario la alimentación diaria de los peces y de otros organismos acuáticos provoca una introducción regular de compuestos de nitrógeno orgánicos.

10 En los sistemas de filtro de funcionamiento principalmente aeróbico los compuestos de nitrógeno orgánicos introducidos o separados se degradan a través de las fases intermedias amoniaco/amonio y nitrito, cuya concentración se mantiene baja, a nitrato.

Dado que en sistemas de mantenimiento en acuario la actividad de desnitrificación es de manera habitual notablemente más baja que la actividad de nitrificación, se da un aumento constante de la concentración de nitrato.

El anión de nitrato bien es cierto que solo es muy poco tóxico para los peces, pero se pretende sin embargo ralentizar el aumento de nitrato o mantener baja la concentración de nitrato.

15 Además de procedimientos de intercambio de iones para la reducción de nitrato, los cuales provocan sin embargo efectos secundarios no deseados, se usa el procedimiento de la desnitrificación. La desnitrificación va ligada a condiciones muy anaeróbicas y a la presencia de compuestos de carbono degradables.

20 Dado que la formación de nitrato a través de la nitrificación se desarrolla casi de forma continua, es razonable dejar que la desnitrificación también se desarrolle casi continuamente. La cantidad de nitrato en aumento diario solo en baja concentración permite renunciar también en el caso de la desnitrificación a grandes cantidades de sustancia. Los polímeros de difícil solución, orgánicos, biodegradables se adecuan por lo tanto muy bien como fuentes de C de reacción lenta.

Hasta el momento se conocen los siguientes procedimientos que usan BAP (del alemán *Biologisch abbaubare Polymere*, polímeros biodegradables):

25 a) granulados y piezas inyectadas/moldeadas de polihidroxibutirato (PHB), que se introducen en el sustrato de los acuarios para generar condiciones de degradación anaeróbicas. El PHB es generado por especies de bacterias especiales como material de reserva energética y se almacena en las células. Como material natural puede por lo tanto degradarse bien. Otros BAP no se han usado en la acuariofilia.

30 b) Boley, Müller et al. usan granulados de PHB y policaprolactona (PCL) en reactores anaeróbicos especiales en condiciones de reacción estrictamente anaeróbicas, que para la limitación de O₂ presentan solo un flujo muy reducido (0,3 – 0,5 l/h), para degradar nitrato. Las cantidades usadas de granulado fueron de aproximadamente 280 – 380 g por 100 l, es decir, fueron muy altas.

Del documento DE 96 19 016 U1 se conoce un producto de material plástico que puede ser degradado biológicamente con contenido de policaprolactona.

35 En el documento DE 198 13 922 A1 se describe un cuerpo de crecimiento para la inmovilización de microorganismos, en particular para el uso en instalaciones de purificación de aguas residuales, consistente en una matriz, en la cual hay incorporado un sustrato biodegradable (por ejemplo, PHB o PHV), en cuyo caso la matriz consiste en un biopolímero biodegradable (por ejemplo, policaprolactona), que puede degradarse de forma notablemente más lenta que el sustrato y en el cual está integrado el sustrato en forma de partículas dispuestas con una separación entre sí.

Los agentes, materiales o procedimientos que se han descrito en este caso ofrecen en comparación con el estado de la técnica ventajas notables y/o también mejoras funcionales y mecánicas sorprendentes para el experto.

Con respecto al estado de la técnica descrito el uso no reivindicado de granulados de policaprolactona (PCL) ofrece las siguientes ventajas esenciales:

45 Disponibilidad industrial esencialmente mejor, ya que hasta el momento no existe ningún productor en masa de PHB.

Ventajas de precio esenciales, dado que el PHB es de aproximadamente 5 a 3,5 veces más caro con respecto a la PCL.

50 En una prueba de comparación se mezclaron en acuarios 70 g de granulado de PCL (esferas redondas a ovaladas, diámetro de aproximadamente 4 mm, contenido > 99 % de policaprolactona) por cada 100 l de agua de acuario con 10 a 20 l de sustrato consistente en

- a) arena (< 1 mm)
- b) grava fina (ϕ 1 – 2 mm)
- c) grava de tamaño medio (ϕ 2 – 3 mm)

5 y se midió el aumento de nitrato del acuario ocupado con peces, alimentados a diario, durante un periodo de tiempo de 3 meses.

Como comparación sirvió un acuario no tratado con PCL.

La siguiente gradación de los resultados de la prueba fue desde el punto de vista del estado de la técnica, sorprendente, y se esperaba con tendencia precisamente inversa:

a) Arena (ϕ 1 mm)

10 El contenido de nitrato aumentó en el acuario de control durante el periodo de tiempo de prueba de 49 mg/l a 128 mg/l; en el acuario tratado con PCL pudo reconocerse solo una reducción de nitrato débil. El nitrato aumentó de 49 mg/l a 109 mg/l.

b) Grava fina (ϕ 1 – 2 mm)

La degradación de nitrato fue notablemente más intensiva:

15 de inicialmente 49 mg/l la concentración de nitrato subió a 74 mg/l, en la muestra de control a 135 mg/l.

c) Grava de tamaño medio (ϕ 2 – 3 mm)

Aquí la reducción de nitrato se acentuó aún más claramente:

de inicialmente 49 mg/l pudo verse incluso una reducción de nitrato a solo 40 mg/l; en la muestra de control un aumento a 136 mg/l.

20 Otra prueba con grava con tamaño de grano 3 – 5 mm dio como resultado un aumento de nitrato de inicialmente 18 mg/l hasta 33 mg/l tras 3 meses, mientras que la muestra de control presentó las siguientes concentraciones de nitrato: 18 mg/l a 104 mg/l. La concentración de nitrato que se ajustó se encontraba aún por debajo del valor de grava de tamaño medio (ϕ 2 – 3 mm).

25 A diferencia de los acuarios de control no tratados, en los cuales el contenido de nitrato continuó aumentado, el contenido de nitrato se mantuvo en los acuarios tratados con PCL tras 2 – 3 meses constante en un nivel dependiente de la dosificación de PCL.

30 Si se mezcla granulado de PCL de aproximadamente 4 mm de diámetro en grava fina (ϕ 1 – 2 mm), mejor aún en grava de tamaño medio (ϕ 2 – 3 mm) o incluso en grava gruesa (ϕ 3 – 5 mm), se ajustan en los acuarios tratados en dependencia del sustrato con diferentes dosis de PCL en el intervalo de tiempo de 3 meses las siguientes concentraciones de nitrato:

1) diferentes tipos de sustrato, dosificación de PCL: 70 g/100 l de agua:

- a) Arena (ϕ < 1 mm) – aumento de 49 a 109 mg/l de NO_3^-
- b) Grava fina (ϕ 1 – 2 mm) – aumento de 49 a 74 mg/l de NO_3^-
- 35 c) Grava de tamaño medio (ϕ 2 – 3 mm) – constancia hasta caída en el intervalo 47 pasando por 27 a 40 mg/l de NO_3^-
- d) Grava gruesa (ϕ 3 – 5 mm) – aumento de 18 a 33 mg/l de NO_3^-

2) Grava gruesa (ϕ 3 – 5 mm) con diferentes dosificaciones de PCL tras 3 meses:

- a) 0 g/100 l de PCL: aumento de 18 mg/l a 104 mg/l de NO_3^-
- b) 25 g/100 l de PCL: aumento de 18 mg/l a 86 mg/l de NO_3^-
- 40 c) 50 g/100 l de PCL: aumento de 18 mg/l a 60 mg/l de NO_3^-
- d) 100 g/100 l de PCL: reducción de 18 mg/l a 8 mg/l de NO_3^-

El procedimiento no reivindicado para la limitación, el control y la reducción de nitrato mediante la mezcla de granulado de PCL con grava fina hasta gruesa puede llevarse a cabo de forma muy sencilla mediante mezcla sencilla del granulado de PCL en el sustrato del sistema de mantenimiento en acuario.

La aplicación ha de repetirse solo cada 6 – 12 meses. Tiene un efecto ventajoso sobre la calidad del agua, no son necesarias condiciones anaeróbicas en el sustrato de grano grueso atravesado bien por agua y tampoco son producidas por el procedimiento. Los procesos de podredumbre anaeróbicos y la liberación de H₂S debida a la reducción de sulfato pueden de esta manera evitarse.

- 5 El crecimiento de las plantas acuáticas con raíces en el sustrato no queda debido a ello influido negativamente, sino que incluso se favorece claramente.

Han resultado ventajosas las siguientes dosificaciones de granulado de PCL (ϕ de aproximadamente 4 mm) para mezclarse en grava fina hasta gruesa, en concreto 20 g/100 l de agua hasta 200 g/100 l de agua, preferentemente 60 – 120 g/100 l de agua.

- 10 Dado que la PCL no requiere condiciones de reacción anaeróbicas se tiene en consideración como posibilidad adicional también el uso de granulado de PCL en sistemas de filtro aeróbicos.

Según el estado de la técnica mencionado anteriormente, se usó granulado de PCL mezclado con granulado PHB en reactores anaeróbicos especiales con funcionamiento de flujo de derivación con flujo muy reducido (0,3 – 0,5 l/h) y alta dosificación (280 – 380 g/100 l) para la degradación de nitrato anaeróbica.

- 15 Fue por tanto completamente sorprendente y completamente inesperado según el estado de la técnica, que el granulado de PCL (ϕ de aproximadamente 4 mm) pudiese usarse también en condiciones aeróbicas, es decir, en cámara de filtro o en unidades de filtro en el flujo principal (con agua saturada de O₂) con altas tasas de flujo de 20 – 500 l/h de manera ventajosa para la reducción de nitrato e incluso de amonio y nitrito en sistemas de acuario.

- 20 El uso de granulado de PCL como único medio de filtro en la cámara de filtro de un filtro interior resultó sin embargo no razonable, dado que ya tras 2 a 4 semanas pudo comprobarse una reducción notable del rendimiento de flujo, de manera que ya no se daba la función de filtro. La causa fue la formación de lodo alrededor de los granos de granulado, que condujo finalmente a la formación de un relleno de filtro casi estanco al agua, pegado, de PCL pegada con lodo.

- 25 Si bien se eliminó inicialmente mediante el uso descrito nitrato del agua de acuario, solo se hizo mientras el filtro aun mostraba paso de flujo, es decir, tras aproximadamente 2 a 4 semanas la desnitrificación sucumbió debido a los motivos mencionados.

- 30 Si se diluye sin embargo el granulado de PCL mediante la adición de 25 – 75 % en volumen de grava, preferentemente con un tamaño de grano de 2 – 5 mm, y se mezcla a fondo, se obtiene un material de filtro el cual ya no presenta los problemas de funcionamiento que se dan en caso de granulado de PCL puro. La cámara de filtro de un filtro interior se llenó con una mezcla de 50:50 y se observó el comportamiento a largo plazo. El efecto de filtro y la degradación de nitrato se mantuvieron sin perturbaciones durante meses.

La mezcla de PCL/grava que se ha descrito debería ser adecuada también para el llenado de otros sistemas de filtro como material de filtro, por ejemplo, filtros exteriores, filtros interiores con cámaras de filtro, sistemas de filtro de cartucho, etc. Son ventajas de estas mezclas de filtro:

- 35
- ningún pegado debido a lodo conjuntivo
 - doble efecto de filtro, en concreto filtración biológica normal más degradación de nitrato
 - fácil reemplazo en caso de agotamiento de la degradación de nitrato.

- 40 En lugar de grava como medio de dilución para granulado de PCL en cámaras de filtro puede usarse naturalmente también cualquier otro granulado de filtro comercial consistente en materiales naturales como piedra pómez, arenisca, basalto, etc., o de material plástico.

- 45 Los problemas mencionados al usar granulado de PCL puro igualmente no se detectaron al usar granulado de PCL en bolsas de filtro de tejido no tejido. En este caso las bolsas de filtro se llenaron solo parcialmente con aproximadamente de 20 – 60 % del volumen total y se reemplazaron cada 4 semanas. Dado que el reemplazo de este tipo de bolsas de filtro es muy sencillo y en cuatro semanas solo se degrada una pequeña proporción del granulado de PCL, la dosificación de PCL se mantiene prácticamente constante y con ello también el rendimiento de la reducción de nitrato dependiente de la dosificación.

Las dosificaciones del granulado de PCL son en el caso del uso no reivindicado notablemente inferiores a las del estado de la técnica.

- 50 Incluso 20 – 40 g/l, en la prueba 35 g/l, son ya suficientes para limitar el aumento de nitrato a 50 – 60 mg/l. Unas dosificaciones más altas (hasta 100 g/100 l) son incluso notablemente más eficientes.

Además de nitrato se elimina aquí ya también amonio y nitrito de manera eficiente del sistema de mantenimiento.

En el caso del uso de 100 – 250 g de PCL/100 l se reducen concentraciones de amonio y nitrito presentes en 0,5 a 1,0 semanas a aproximadamente 0 mg/l.

Para la reducción de la concentración de nitrato se llevaron a cabo las siguientes pruebas:

- 5 Se introdujo granulado de PCL con diferente dosificación en bolsas de tejido no tejido permeables al agua en el flujo principal de filtro. El flujo de agua fue de 30 – 1000 l/h, preferentemente de 50 – 500 l/h.

Por cada 100 l se llenaron 35 g, 70 g y 105 g de PCL en las bolsas de tejido no tejido.

Durante el tiempo de prueba de 3 meses se ajustaron las siguientes concentraciones de nitrato:

- a) muestra de control (0 g/100 l de PCL) – aumento de nitrato de 26 mg/l a 175 mg/l.
b) 35 g/100 l de PCL – aumento de nitrato de 26 mg/l a 62 mg/l.
10 c) 70 g/100 l de PCL – reducción de nitrato de 26 mg/l a 20 mg/l.
d) 105 g/100 l de PCL – reducción de nitrato de 26 mg/l a 12 mg/l.

La influencia documentada de las concentraciones de nitrato se alcanzó, aunque mediante la alimentación de la ocupación de peces se formó continuamente nitrato a través de la nitrificación (véase muestra de control como comparación), y aunque las condiciones de agua se mantuvieron constantemente en la zona aeróbica.

- 15 El carácter aeróbico del método de reducción de nitrato se desprende también de la reducción de sulfato no observada en nuestros estudios. El contenido de sulfato se modifica en todas las variantes de prueba aproximadamente en el mismo sentido:

- a) muestra de control (0 g/100 l de PCL) - 113 mg/l a 146 mg/l.
b) 35 g/100 l de PCL - 115 mg/l a 144 mg/l.
20 c) 70 g/100 l de PCL - 115 mg/l a 142 mg/l.
d) 105 g/100 l de PCL- 114 mg/l a 143 mg/l.

Otro efecto positivo del tratamiento de agua con granulado de PCL se comprobó en la activación biológica de la nitrificación:

Pruebas para la reducción de la concentración de amoníaco y nitrito:

- 25 En los acuarios de PCL las mayores concentraciones intermedias de amoníaco y nitrito fueron poco a claramente inferiores a en el caso de la muestra de control no tratada.

El efecto secundario positivo de la reducción de las concentraciones de NH_4^+ y NO_2^- puede hacerse claramente más intensivo con una dosificación mayor de PCL.

- 30 Si se usan en las bolsas de tejido no tejido, las cuales se usan también en la reducción de nitrato, dosificaciones de PCL más altas, las concentraciones de NH_4^+ y NO_2^- presentes (por ejemplo, 0,25 mMol/l) pueden reducirse rápidamente hasta aproximadamente 0, y reducirse la formación de concentraciones de NH_4^+ y NO_2^- aumentadas, por ejemplo, durante la fase de activación de acuarios recién establecidos.

De esta manera se da una mejora esencial de la calidad del agua para los organismos acuáticos.

En dependencia de la dosis pueden obtenerse los siguientes resultados sorprendentemente buenos:

- 35 a) 120 g/100 l de PCL: 5,0 - 6,0 mg/l de NH_4^+ y 9,0 - 10,0 mg/l de NO_2^- – se eliminan completamente en una semana.
b) 240 g/100 l de PCL: 5,0 mg/l de NH_4^+ se eliminan en 0,5 semanas prácticamente de manera completa, 12,0 mg/l de NO_2^- - en 0,5 – 1 semana.

- 40 El riesgo temido hasta el momento al que se exponen los peces en el caso del establecimiento de nuevos acuarios debido a concentraciones máximas de aparición intermedia de amonio y de nitrito puede suprimirse mediante un tratamiento adecuado con PCL:

durante las primeras 4 - 6 semanas se introducen aproximadamente de 100 - 250 g/100 l de PCL, preferentemente de 120 - 180 g/100 l de PCL en el filtro.

- 45 Las concentraciones de NH_4^+ y NO_2^- que ponen en riesgo a los peces se evitan de esta manera de forma segura. Las concentraciones de nitrato aumentadas que predominan en el agua de partida (por ejemplo, 25 – 100 mg/l de

NO₃⁻) se reducen también rápidamente de manera adicional en esta fase.

Tras 6 semanas se ha ajustado la nitrificación natural. Los picos de concentración de NH₄⁺ y NO₂⁻ ya no han de temerse con cantidades de PCL reducidas (como se usas para la reducción de nitrato).

5 Tras ello la dosificación de PCL puede reducirse a valores, por ejemplo, 50 – 80 g/100 l, que son suficientes para la minimización restante del nivel de nitrato.

Se observan otros efectos (químicos y biológicos) del tratamiento de sistemas de acuario con PCL, además de los medios, procedimientos y métodos descritos en 3 para la reducción de la concentración o la eliminación de nitrato y otras especies inorgánicas (NH₄⁺ /NH₃ y NO₂⁻), los cuales contribuyen al favorecimiento de los organismos acuáticos y a la estabilización de la química del agua:

- 10
1. Estabilización de la dureza de carbonatos y con ello del valor/rango de pH,
 2. Liberación de CO₂ mediante oxidación permanente de PCL (mediante O₂ y/o nitrato),
 3. Favorecimiento del crecimiento de plantas acuáticas y de la nitrificación, y
 4. Reducción leve a moderada de la concentración de fosfato.

Ámbitos de uso de los medios y procedimientos descritos

15 Debido a la muy buena compatibilidad y a la muy reducida toxicidad de la PCL son concebibles los siguientes ámbitos de uso:

1. Preparación de agua de acuarios (agua dulce y salada) en el ámbito del hogar o profesional.
2. Preparación de agua de estanque de jardín.
3. Preparación de agua en terrarios de agua, por ejemplo para el mantenimiento de tortugas acuáticas.
- 20 4. Saneamiento de aguas naturales eutrofizadas.
5. Preparación de agua dulce y salada en acuarios grandes, tanques, estanques, depósitos en acuarios públicos, zoos, en sistemas de cría intensiva de peces, en sistemas de cría y de mantenimiento de camarones.
6. Preparación de aguas residuales ricas en N/amoniaco de la industria de la leche, cárnica, de la alimentación, cervecera, de la agricultura (cría intensiva de animales), industria del cuero y otras ramas de la industria con problemas de aguas residuales comparables.
- 25

En general pueden eliminarse de todo tipo de agua compuestos de nitrógeno inorgánicos excedentes. Las aguas purificadas tienen una mayor calidad de agua y una compatibilidad con organismos, así como aguas residuales y con el medio ambiente.

Resumen de los medios y procedimientos descritos

30 Medios descritos

Se usa de manera ventajosa un granulado de policaprolactona, pureza > 99 %, aproximadamente 4 mm.

Pueden usarse sin embargo también todas las variantes de producción tecnológicamente razonables, como por ejemplo, formas de moldeo por inyección, que pueden producirse a partir de PCL, por ejemplo

- 35
- esferas, cilindros, cubos, paralelepípedos entre otros, lisos o con configuración de superficie cualquiera interior o exterior,
 - productos de extrusión como por ejemplo, barras, hilos, hilados, tubos huecos y también perfiles huecos,
 - piezas moldeadas por soplado, como tubos flexibles, láminas, etc.

Procedimientos descritos

40 Los cuerpos de PCL obtenidos se usan según las indicaciones de dosificación definidas en la descripción para la reducción de la concentración de nitrato, amoniaco y nitrito en el agua de sistemas de mantenimiento de acuarios y otros sistemas acuáticos.

Mezcla con grava o sustrato general

Con grava de tamaño de grano 2 – 6 mm se mezclan granulados de PCL, cuerpos moldeados con una dosificación de 20 g/100 l a 200 g/100 l de agua, preferentemente 60 g/100 l a 120 g/100 l de agua, para reducir el contenido de

nitrito a concentraciones bajas o más bajas y estabilizarlo.

Uso en sistemas de filtro

Los granulados de PCL, cuerpos moldeados, se usan en el flujo principal del filtro (flujo 30 – 1000 l/h, preferentemente 50 – 500 l/h en cámaras de filtro, bolsas de tejido no tejido, bolsas de gasa u otros contenedores permeables al agua:

a) para la reducción del contenido de nitrato:

de 20 g/100 l a 200 g/100 l de agua, preferentemente de 60 g/100 l a 120/100 l de agua.

b) para la reducción del contenido de amoníaco, nitrito (y nitrato):

de 50 g/100 l a 500 g/100 l de agua, preferentemente de 100 g/l a 250 g/100 l de agua.

Los usos que se han descrito anteriormente del granulado de PCL mezclado con el sustrato y en sistemas de filtro aeróbicos requieren un determinado esfuerzo de mantenimiento y comprenden una manipulación en parte no deseada en el caso del primer uso o la dosificación posterior:

a) La PCL se degrada durante 6 a 12 meses de manera progresiva mediante procesos microbiológicos oxidativos. La reducción resultante de ello del rendimiento de degradación de nitrato requiere una dosificación posterior de manejo en parte incómoda.

b) En particular la dosificación posterior en el sustrato no puede llevarse a cabo de manera sencilla en el acuario habilitado.

c) Para el mantenimiento o la corrección del rendimiento de degradación de nitrato debería medirse en determinados intervalos, por ejemplo una vez al mes, el contenido de nitrato del agua, para mantener o aumentar en caso de una subida de la concentración del nitrato mediante dosificación posterior la reducción de nitrato deseada.

Estas desventajas en el manejo pueden superarse mediante los medios y procedimientos alternativos descritos a continuación.

Uso de polvo de PCL como aditivo de agua de reducción de nitrato:

Si se usa en lugar de granulado de PCL el polvo de PCL esencialmente más reactivo y se añade el polvo en dosis periódicas de manera sencilla al agua de mantenimiento, entonces se observa sorprendentemente que este tratamiento conduce a una reducción de nitrato fiable, dependiente de la dosificación y duradera.

La dosificación semanal del polvo de PCL es en este caso perfectamente suficiente.

El polvo de PCL mezclado con el agua de mantenimiento, no soluble en agua y solo suspendido es aspirado en parte por el sistema de filtro y accede en parte a entre las partículas del sustrato (arena, grava), para dar lugar allí en condiciones en gran medida aeróbicas a la reducción de nitrato, cuyos resultados se describen a continuación.

Introducción de diferentes dosis de polvo de PCL en el agua de mantenimiento:

Se añadieron mediante dosificación en acuarios con condiciones de mantenimiento convencionales y ocupación de plantas y peces conforme a la media una vez por semana las siguientes cantidades de polvo de PCL y se mezclaron ligeramente con el agua:

a) 0 mg/l de polvo de PCL (muestra de control)

b) 5 mg/l de polvo de PCL

c) 10 mg/l de polvo de PCL

d) 20 mg/l de polvo de PCL

Durante un tiempo de prueba de 24 semanas se determinaron las siguientes concentraciones de nitrato dependientes de la dosis:

a) (Muestra de control) aumento de nitrato constante de 23 mg/l a 232 mg/l.

b) (5 mg/l) aumento de nitrato de 22 mg/l a 74 – 76 mg/l tras 12 semanas, tras ello hasta 24 semanas ningún aumento más de nitrato.

c) (10 mg/l) aumento de nitrato de 22 mg/l a 43 mg/l tras 24 semanas. Un máximo intermedio de 54 mg/l se

alcanzó tras 6 semanas, tras ello reducción del contenido de nitrato a 43 mg/l.

d) (20 mg/l) por encima de un máximo de 38 mg/l tras 4 semanas, el contenido de nitrato se redujo hasta 6 mg/l tras 24 semanas.

5 De la prueba se concluyó que una dosificación conforme a la práctica de 10 mg/l de polvo de PCL por litro de agua es suficiente para que el contenido de nitrato no suba durante periodos de tiempo largos a por encima de 40 – 50 mg/l.

Son ventajas importantes del nuevo procedimiento según la invención, el manejo sencillo (dosificación fácil de la cantidad recomendada una vez por semana) y la reducción de nitrato libre de mantenimiento y control durante intervalos de tiempo de duración deseada.

10 Mediante la variación de la dosificación puede adaptarse fácilmente el nivel de nitrato deseado estable a largo plazo, por ejemplo también a la densidad de ocupación de peces.

La dosificación de 10 mg/l de polvo de PCL en diferentes condiciones de agua:

15 La dosificación semanal establecida como adecuada conforme a la práctica de 10 mg/l de polvo de PCL se sometió en diferentes condiciones de mantenimiento a una prueba de larga duración. Se varió la dureza de carbonato (DC) del agua.

La siguiente prueba se llevó a cabo con DC de 2 °dH y DC de 11 °dH. (Duración de prueba 20 semanas).

20 Se dosificaron a los acuarios de prueba con condiciones de mantenimiento habituales y ocupación de plantas y peces promedia, que se diferenciaban solo en la química del agua (DC), una vez por semana 10 mg/l de polvo de PCL y se mezclaron ligeramente con agua de mantenimiento. Durante el tiempo de prueba de 20 semanas se midieron las siguientes concentraciones de nitrato:

a) agua blanda, pobre en minerales (dureza de carbonato: aproximadamente 2 °dH)

25 muestra de control (sin dosificación de polvo de PCL): aumento de nitrato constante de 2,5 mg/l a 150 mg/l tras 20 semanas. Las variantes de PCL comprobadas se diferenciaron, con dosificación de PCL igual de 10 mg/l, solo en la concentración de aditivo de dureza de carbonato, lo cual no tiene ninguna influencia en la degradación del nitrato. Variante A (10 mg/l de polvo de PCL): de 2,5 mg/l a por encima de un máximo de 25 mg/l tras 6 semanas cayó el contenido de nitrato hasta 10,5 mg/l tras 20 semanas. Variante B (10 mg/l de polvo de PCL): de 2,4 mg/l a por encima de un máximo de 26 mg/l tras 8 semanas la concentración de nitrato cayó nuevamente a 14,3 mg/l.

b) agua corriente de dureza media (dureza de carbonato: aproximadamente 11 °dH):

30 muestra de control (sin dosificación de polvo de PCL): la concentración de nitrato aumentó de manera constante de 25,5 mg/l a 170 mg/l tras 20 semanas.

Variante A (10 mg/l de polvo de PCL): de 25,4 mg/l de NO_3^- el contenido de nitrato subió hasta un máximo de 30 mg/l tras 3 semanas y cayó entonces de forma continua hasta 14,3 mg/l tras 20 semanas.

Variante B (10 mg/l de polvo de PCL): de 25,4 mg/l de NO_3^- aumentó el contenido de nitrato a 32 mg/l tras 3 semanas y cayó entonces a 12,4 mg/l tras 20 semanas.

35 Uso según la invención, tipos de aplicación:

El uso del polvo de PCL para la reducción de nitrato en agua de mantenimiento puede producirse en diferentes formas de aplicación:

a) Polvo de PCL puro en forma seca. Para la dosificación y la medición puede usarse una cuchara dosificadora.

40 b) Suspensión de polvo de PCL acuosa en composición definida. A la suspensión se le añaden según el estado de la técnica estabilizadores de suspensión conocidos, por ejemplo, un hidrocoloide de actuación espesante. Por ejemplo: goma xantana en cantidad adecuada. La cantidad de polvo de PCL suspendida en el producto se determina a partir de la dosificación de producto, por ejemplo en una suspensión de producto de mililitro por 4 litros de agua de mantenimiento y la dosificación deseada de polvo de PCL. Un ejemplo típico sería una suspensión acuosa estabilizada con 40 g de polvo de PCL por litro. Para alcanzar una dosificación semanal de 10 mg/l de polvo de PCL en el agua de mantenimiento ha de dosificarse 1 ml de suspensión por 4 l de agua.

45 c) Suspensión de polvo de PCL acuosa en composición definida, a la cual se han añadido otros aditivos funcionales. Ha resultado particularmente ventajoso cuando se añade polvo de PCL y un estabilizador de suspensión a un producto líquido multifuncional, como se describe en el documento WO 01/21533. Además de citrato de sodio, ácido cítrico, citrato de hierro, complejos de citrato de elementos traza y vitaminas B, y sacarosa, se añaden a la solución de producto 40 g/l de polvo de PCL. La adición del polvo de PCL mejora de forma

significativa el efecto de reducción de nitrato del producto multifuncional descrito en el documento WO 01/21533, mejora de esta manera la calidad del agua que puede alcanzarse en una medida no existente hasta el momento y completa el espectro de actuación también con una degradación de nitrato muy buena. De esta manera se mejora el producto notablemente y puede renunciarse durante periodos más largos a un cambio de agua en el acuario (también más allá de los 6 meses).

Resumen del procedimiento basado en polvo de PCL:

al agua de mantenimiento se le añaden periódicamente, por ejemplo a diario, cada 2 o 3 días, semanalmente, cada dos semanas, mensualmente, de manera preferente semanalmente, de 1mg/l a 100 mg/l, preferentemente de 5 mg/l a 20 mg/l de polvo de PCL.

El medio descrito puede ser polvo de PCL propiamente dicho y/o puede comprender todas las preparaciones concebibles que comprendan polvo de PCL, que sean funcional y tecnológicamente razonables y realizables, por ejemplo

- suspensiones acuosas,
- suspensiones en otros productos líquidos funcionales, por ejemplo, como se describen en el documento 01/21533.

Las preparaciones pueden contener cualesquiera aditivos, por ejemplo estabilizadores de suspensión, espesantes, sustancias colorantes u odoríferas y otras sustancias según el estado de la técnica.

Como ya se ha descrito en caso del uso de granulado de PCL, la dosificación, la introducción de PCL en los sistemas de mantenimiento, puede dar lugar además de a la reducción de nitrato, también a la reducción de amoníaco y de nitrito.

En caso del uso de polvo de PCL se observan correspondientes reducciones de concentración de amoníaco y de nitrito igualmente con efectividad comparable.

Son particularmente ventajosas en este caso dosificaciones aumentadas de polvo de PCL, por ejemplo de 10 – 100 mg/l por semana, preferentemente de 20 – 80 mg/l por semana.

No reivindicado

Uso de otras formas de aplicación de PCL con superficie grande:

el uso que se ha descrito arriba para la reducción de nitrato, con los extremos granulado de PCL con superficie relativamente pequeña por un lado y polvo de PCL con superficie extremadamente grande por otro lado, deja claro que todas las formas de aplicación concebibles de PCL, cuya superficie es aproximadamente igual de grande que en el caso de polvo de PCL o que se encuentra entre el polvo y el granulado, se adecuan igualmente para el uso en sistemas de mantenimiento para alcanzar efectos parecidos comparables.

De forma adicional a las formas de aplicación ya descritas en la primera solicitud o variantes de producción tecnológicamente razonables puede usarse la PCL en otras variantes, en particular con gran superficie, en sistemas de mantenimiento para la reducción de las concentraciones de nitrato y también de amoníaco y nitrito, por ejemplo,

- como tejido no tejido, maraña de hilos,
- como espuma con diferentes tamaños de poro, por ejemplo 5 ppi a 50 ppi, produciéndose la espuma de PCL mediante procedimientos habituales según el estado de la técnica,
- como revestimiento de PCL de materiales con gran superficie, es decir, como capa de PCL aplicada sobre materiales minerales, orgánicos-naturales, orgánicos-sintéticos,
- como revestimiento de PCL de materiales porosos (orgánicos, inorgánicos) mediante la introducción de capas de PCL delgadas sobre y en estos materiales,
- como filtros de lámina delgados,
- como cubiertas de PCL delgadas sobre artículos de decoración cualesquiera no naturales, inertes, en acuarios, por ejemplo sobre piedras, raíces, figuras,
- como cubiertas delgadas de PCL sobre plantas de plástico, algodón filtrante.

Las cubiertas de PCL delgadas pueden producirse fácilmente por ejemplo mediante inmersión, baño de los materiales en PCL líquida (FP ≈ 60 °C!). Tras el enfriamiento de los materiales bañados se endurece la película de PCL dando lugar a una cubierta fina, sólida.

ES 2 647 265 T3

La dosificación de PCL en las formas de aplicación descritas con superficie grande es en los sistemas de mantenimiento, por ejemplo acuarios, de 1 g a 200 g por 100 l de agua, de manera preferente de 10 g a 100 g por 100 l de agua.

REIVINDICACIONES

1. Uso de policaprolactona para la eliminación o la reducción de compuestos de nitrógeno inorgánicos en condiciones aeróbicas de o en aguas de mantenimiento biológicas, **caracterizado porque** la policaprolactona se dosifica en forma de polvo o como suspensión de un polvo al agua de mantenimiento.
- 5 2. Uso según la reivindicación 1, siendo el compuesto de nitrógeno inorgánico un nitrato.
3. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la policaprolactona en forma de polvo se dosifica en forma de una preparación en forma de pasta al agua de mantenimiento.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el polvo de PCL se dosifica en forma seca.
- 10 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el polvo de PCL se dosifica en suspensión acuosa junto con estabilizadores de suspensión, espesantes, sustancias colorantes y/o sustancias odoríferas.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1, 2 o 5, **caracterizado porque** se dosifica el polvo de PCL en suspensión de 40 g/l junto con citrato de sodio, ácido cítrico, citrato de hierro, complejos de citrato de elementos traza y vitaminas B, y sacarosa.
- 15 7. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se dosifican de 1 mg/l a 100 mg/l de policaprolactona cada 2 días, cada 3 días, una vez por semana, cada dos semanas, o mensualmente al agua de mantenimiento.
8. Uso según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la policaprolactona se dosifica en una cantidad de 5 mg/l a 20 mg/l al agua de mantenimiento.
- 20 9. Uso según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la policaprolactona en forma de polvo se dosifica periódicamente en una cantidad de 5 a 200 mg/l de agua al agua de mantenimiento.
10. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la policaprolactona en forma de polvo se dosifica una vez por semana en una cantidad de 5, 10 o 20 mg/l al agua de mantenimiento y se mezcla ligeramente con el agua.
- 25 11. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la policaprolactona se dosifica en forma de polvo una vez por semana en una cantidad de 10-100 mg/l, preferentemente de 20-80 mg/l, al agua de mantenimiento.
12. Uso según una de las reivindicaciones 1-2 o 5-11, dosificándose la policaprolactona en forma de una suspensión estabilizada acuosa al agua de mantenimiento, conteniendo la suspensión 40 g de polvo de PCL por litro.