

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 344**

51 Int. Cl.:

C02F 1/467 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
C02F 101/16 (2006.01)
C02F 103/20 (2006.01)
A01K 63/04 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 1/20 (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2017 PCT/IL2017/050281**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153986**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2017 E 17762637 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021 EP 3426608**

54 Título: **Desinfección y eliminación de especies de nitrógeno de los sistemas de acuicultura salina**

30 Prioridad:

08.03.2016 US 201662304985 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2021

73 Titular/es:

**TECHNION RESEARCH & DEVELOPMENT
FOUNDATION LIMITED (100.0%)
Senate Building
Technion City, Haifa 3200004, IL**

72 Inventor/es:

**LAHAV, ORI;
BEN-ASHER, RAZ;
GENDEL, YOURI y
BIRNHACK, LIAT**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 881 344 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

Desinfección y eliminación de especies de nitrógeno de los sistemas de acuicultura salina

5 **Campo de la invención**

10 [0001] La presente invención se refiere a procesos físico-químicos para la oxidación de amoníaco con el fin de eliminar las especies de nitrógeno, en otros sistemas de acuicultura a base de solución salina o agua de mar. El sistema de acuicultura puede ser cualquier sistema de manipulación/almacenamiento/transporte, por ejemplo, sistemas de recirculación de acuicultura (RAS), para peces u otras especies de acuicultura.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 [0002] La acuicultura, también conocida como cultivo de organismos acuáticos, proporciona casi un tercio de todos los mariscos consumidos en el mundo en la actualidad. Constituye una alternativa a la pesca y se espera que se expanda con el aumento de la demanda de productos del mar por parte de los consumidores y la disminución de los suministros silvestres. Los sistemas de acuicultura pueden ser extensivos, semi-extensivos o intensivos, dependiendo del número de organismos que crezcan por volumen de agua. Un sistema de acuicultura extensiva ejemplar es el cultivo en estanques. El cultivo en jaulas (corral de red) se considera semiintensivo fuera de la jaula e intensivo dentro de la jaula. La principal desventaja asociada con los sistemas de acuicultura en estanques de tierra es su alto consumo de agua (típicamente 3-5 m³ por kg de pescado producido). Tanto los estanques de tierra como los sistemas de red de corrales también tienden a ser perjudiciales para el medio ambiente.

25 [0003] La demanda mundial de pescado y productos pesqueros fue proyectada por el Banco Mundial para ampliar de 154 millones de toneladas en 2011 a 186 millones de toneladas en 2030. La creciente demanda coincide con una disminución de las reservas mundiales de peces silvestres debido a la sobrepesca en las zonas de pesca más fértiles en el mundo, lo que probablemente resulte en un mayor impulso a la acuicultura. También está quedando claro que la acuicultura terrestre tradicional es insostenible debido a los grandes volúmenes de agua necesarios y la emisión intermitente de contaminación de los estanques, que en gran parte no está controlada.

30 [0004] El efecto ambiental grave de la acuicultura neta pluma también ha sido reconocido, lo que lleva a los responsables políticos a favorecer tecnologías sostenibles sistema de acuicultura recirculada (RAS) para proporcionar un entorno controlado en donde criar peces. En estos sistemas, los peces se crían en tanques, a veces dentro de edificios cerrados, mientras que el agua se recicla en todo el sistema y varias unidades de tratamiento permiten el mantenimiento de una calidad adecuada del agua. De esta manera, solo se intercambia diariamente un pequeño porcentaje del agua. La falla de cualquiera de las unidades de tratamiento puede hacer que todo el sistema falle, generalmente matando a la población de peces. Los RAS tienen un consumo de agua relativamente bajo y, por lo tanto, se pueden construir en ubicaciones favorables, con menos dependencia de la fuente de agua. Además, los RAS proporcionan producción durante todo el año, mitigación de riesgos ambientales (por ejemplo, liberación incontrolada de nutrientes al medio ambiente) y contaminación. Los RAS se adaptan a las especies, lo que permite a los operadores seguir las tendencias del mercado según las preferencias de los productos del mar. Además, los RAS constituyen una "fuente puntual" de contaminación, que permite un tratamiento eficaz de los residuos sólidos y la eliminación de nutrientes y, por lo tanto, se consideran respetuosos con el medio ambiente.

45 [0005] Las altas densidades de peces en RAS requieren sistemas de transferencia de gas eficientes que se disuelven de oxígeno en el agua y eliminar el dióxido de carbono del agua de cultivo. Además, el amoníaco no ionizado (NH₃) es tóxico para muchas especies de peces en concentraciones tan bajas como 0,0125 mg de NH₃-N L⁻¹. Para evitar la acumulación de amoníaco, se emplea invariablemente una unidad de nitrificación para reducir el nitrógeno amoniacal total (TAN, es decir, la suma de NH₃ y NH₄⁺) a concentraciones típicamente inferiores a 3 mg L⁻¹ (peces de agua tibia). Se agrega un equivalente de alcalinidad al agua por cada equivalente de amoníaco (NH₃) excretado por las branquias de los peces cuando se convierte en ión amonio (NH₄⁺) a un pH cercano al neutro, al que normalmente se opera el estanque. La nitrificación consume aproximadamente dos equivalentes de alcalinidad por mol de amonio oxidado. Así, en RAS que emplea una unidad de nitrificación, se pierde un equivalente de alcalinidad por mol de nitrógeno excretado por el pescado. En cultivos de alta densidad, esta pérdida de alcalinidad puede conducir a la eliminación de la capacidad amortiguadora de agua, lo que puede resultar en una caída del pH, lo que a su vez aumenta la concentración de CO₂ (ac) y también dificulta la nitrificación, provoca la acumulación de amoníaco y puede finalmente provocar la muerte de los peces. Para evitar este escenario, generalmente se agrega al sistema una base fuerte como el hidróxido de sodio (NaOH) o una base débil como el bicarbonato de sodio (NaHCO₃). Alternativamente, se puede aumentar el caudal de agua de reposición o se pueden reciclar los efluentes de un reactor de desnitrificación al estanque.

60 [0006] Las ventajas de RAS más extensa y red de acuicultura pluma son bien conocidas. Sin embargo, hasta la fecha, las tecnologías RAS disponibles adolecen de varios factores limitantes que restringen su amplia aplicación: (1) dificultad para cumplir con los estándares ambientales deseados, a saber, relacionados con la eliminación ineficaz de compuestos de nitrógeno y fósforo; y (2) limitaciones del biofiltro, tales como dependencia de la temperatura, posible amplificación de patógenos y albergue de microorganismos responsables de la generación de sabores desagradables en el pescado. Estos factores dan como resultado un aumento de los costos de producción debido a los gastos relacionados con el medio

ambiente y las bajas tarifas de calidad del producto, problemas de salud de los peces que afectan el crecimiento y el rendimiento de supervivencia, y altos costos de capital (particularmente evidentes en RAS de peces de agua fría, que requieren grandes superficies de biofiltros).

5 **[0007]** Tecnologías RAS que se basan en el tratamiento de agua físico-químico (más específicamente, electrooxidación indirecta de la TAN generado en el estanque) se han sugerido recientemente (Diaz et al, 2011;. Gendel y Lahav, 2013).

10 **[0008]** El documento WO 2012/066654 de algunos de los inventores de la presente invención enseña procesos para eliminar el amoníaco de agua dulce o salina RAS mientras se mantiene una concentración total de nitrógeno amoniacal (TAN) en el agua del sistema entre 15 y 50 mgN/L. El proceso para agua salina incluye (a) mantener el pH del agua en el RAS por debajo de 7,5 (preferiblemente entre 6,5 y 7,5); (b) extraer una parte del agua del RAS; (c) oxidar el amoníaco en la porción del agua a gas nitrógeno por tratamiento electroquímico o por cloración en el punto de ruptura en presencia de una solución que comprende Cl_2 en las concentraciones requeridas para lograr la cloración del punto de ruptura; y (d) opcionalmente, repetir los pasos (a) a (c) de manera continua, según sea necesario. Durante la etapa de electrólisis, para evitar una caída del pH, se añade una base fuerte y el valor del pH se mantiene constante en aproximadamente 6,0-6,5.

20 **[0009]** El documento US 2013292335 A1 divulga procesos para eliminar especies de nitrógeno de sistemas de acuicultura de agua dulce o agua de alta salinidad recirculada basados en tratamientos físico-químicos realizados a temperatura ambiente y a pH bajo, manteniendo así las concentraciones totales de nitrógeno amoniacal por debajo de un valor que se considera perjudicial para el crecimiento o la tasa de supervivencia de peces/camarones cultivados. El documento DD 203711 A1 describe un método para purificar agua contaminada con amoníaco y utilizada en acuicultura para la cría de peces, utilizando una electrólisis con un diafragma doble dispuesto entre los electrodos de electrólisis. Lin et al, investigaron el mismo tema, investigando los parámetros operativos del método electroquímico, es decir, entrada de corriente, pH, conductividad, solución tampón y concentraciones iniciales de nitrito y amoníaco. Los autores encontraron que el tiempo para la eliminación completa del nitrito y el consumo de energía disminuyen con un aumento de la conductividad. El ambiente ácido favoreció la remoción de nitritos, el ambiente alcalino pareció ser beneficioso para la remoción de amoníaco. Se encontró que la eliminación del amoníaco era un proceso mucho más lento que la eliminación del nitrito (SH Lin et al, Water Research vol. 30 (3), p. 715-721, marzo de 1996).

30 RESUMEN DE LA INVENCION

[0010] La presente invención se refiere a procesos físico-químicos para la oxidación de amoníaco a fin de completamente eliminar las especies de nitrógeno, en otros sistemas de acuicultura a base de solución salina y agua de mar. El sistema de acuicultura puede ser cualquier sistema de manipulación/almacenamiento/transporte, por ejemplo, sistemas de recirculación de acuicultura (RAS), para peces u otras especies de acuicultura.

40 **[0011]** El documento WO 2012/066654 enseña procesos para eliminar especies de nitrógeno de agua dulce o agua de alta salinidad RAS, que incluye una etapa de electrólisis indirecta (llevada a cabo en un tanque separado del agua de el tanque de peces) para oxidar el amoníaco a nitrógeno gaseoso. La electrooxidación indirecta de amoníaco se refiere a la electrooxidación de iones cloruro a especies de cloro que oxidan el amoníaco a $\text{N}_{2(g)}$. Durante la etapa de electrólisis, para evitar una caída del pH, se añade una base fuerte y el valor del pH se mantiene constante en aproximadamente 6,0-6,5. Por el contrario, la presente invención se basa en el descubrimiento inesperado de un control cuidadoso del pH durante la etapa de electrólisis a un pH entre 2,2 y 4,0 (por ejemplo, mediante la adición de un ácido fuerte), permite no solo lograr una eliminación eficiente del amoníaco, sino que también proporciona un sistema de desinfección extremadamente eficiente (es decir, la eliminación de microorganismos, entre ellos microorganismos patógenos y bacterias nitrificantes, minimizando así tanto enfermedad de los peces y la formación de nitrito y nitrato en el agua del estanque), minimiza la formación de trihalometanos (que se sabe que son cancerígenos y tienen el potencial de adherirse a la carne del pescado) y minimiza o elimina (a través de la oxidación/degradación) los compuestos responsables para el mal sabor en el pescado. Otra ventaja del proceso de la presente invención es el ahorro significativo en la cantidad de base fuerte y ácido fuerte que se agregan al tanque de electrólisis y al estanque de peces, respectivamente: no se agrega ninguna base, y dado que la acidez formada en la etapa de electrólisis es reciclado al estanque de peces, la cantidad de ácido fuerte requerida es solo una fracción de la cantidad requerida según WO 2012/066654. De acuerdo con los principios de la presente invención, el tanque de electrólisis puede acidificarse solo al comienzo del proceso (desde el pH en el estanque hasta $\text{pH} \leq 4$). A partir de entonces, el sistema se acidifica a sí mismo porque la electrooxidación del amoníaco es una reacción ácida que mantiene el pH en el intervalo deseado.

60 **[0012]** Por lo tanto, de acuerdo con los principios de la presente invención, el sistema de tratamiento de agua basado en la electrólisis se hace funcionar a un pH entre 2,2 y 4,0 (y la mayoría del tiempo a $\text{pH} < 3$). Estas condiciones combinan la oxidación eficiente del amoníaco y la materia orgánica junto con la eliminación eficiente de microorganismos, incluidas bacterias patógenas, protozoos y virus. Además, el paso de electrólisis da como resultado la minimización de la formación de trihalometano (THM), que se sabe que son cancerígenos. Por ejemplo, el proceso de la invención minimiza la formación de bromoformo (CHBr_3), una molécula cancerígena que tiende a acumularse en los tejidos grasos del pescado. Además, en las condiciones que prevalecen en el tanque de electrólisis, la oxidación de los principales productos químicos responsables de los sabores desagradables en el pescado (por ejemplo, geosmina (GSM) y 2-metilisoborneol (2-MIB)) se produce de manera eficiente junto con la destrucción de los microorganismos (bacterias y microalgas) que las liberan al agua como parte de su metabolismo. Esto es significativo, ya que el sabor desagradable da como resultado una gran

pérdida para las instalaciones, ya sea debido a un producto de baja calidad o al necesitar un componente de purga especial que consume grandes volúmenes de agua y da como resultado la pérdida de biomasa acuícola ya producida. Además, la eliminación de bacterias nitrificantes en este paso da como resultado la minimización de la formación posterior de nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-) no deseados debido a la nitrificación no deseada en el tanque de acuicultura. Además, como se contempla en este documento, la circulación del agua a través del tanque de electrólisis se puede controlar de manera eficiente para satisfacer tanto el objetivo de desinfección/oxidación (por ejemplo, ajustando la velocidad de recirculación de agua) como el objetivo de eliminación de TAN.

[0013] Así, la presente invención proporciona un procedimiento para la eliminación de 20 amoniaco a partir de un sistema de solución salina acuicultura, comprendiendo el procedimiento los pasos de: (a) mantener el pH del agua en el sistema de solución salina acuicultura por debajo de aproximadamente 7,5; (b) extraer una parte del agua del sistema; (c) oxidar el amoniaco en la porción del agua a gas nitrógeno por electrólisis, a un pH entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 4,0; y (d) opcionalmente, repetir los pasos (a) a (c) de una manera continua, según sea necesario (e) reciclar al menos una parte del material oxidado agua de regreso al sistema de acuicultura. Una realización general del proceso de la invención se muestra en la Figura 1, que se describe a continuación.

[0014] La concentración total de nitrógeno de amoniaco (TAN) en el agua del sistema de acuicultura se puede mantener entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 mgN/L. En una realización, la concentración de TAN en el agua del sistema de acuicultura se mantiene entre aproximadamente 15 y aproximadamente 65 mgN/L. En otra realización, la concentración de TAN en el agua del sistema de acuicultura se mantiene entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50 mg N/L.

[0015] Ventajosamente, además de la eliminación de nitrógeno, la etapa de electrólisis en el proceso de la invención resulta en la desinfección del agua a partir de microorganismos, entre ellos microorganismos patógenos y bacterias nitrificantes, minimizando de este modo tanto enfermedad de los peces y la formación de nitrito y nitrato en el agua del estanque. Por tanto, de acuerdo con una realización, la presente invención proporciona además un método para desinfectar un sistema de acuicultura, (a) manteniendo el pH del agua en el sistema de acuicultura salina por debajo de aproximadamente 7,5; (b) extraer una parte del agua del sistema; (c) oxidar el amoniaco en la porción del agua a gas nitrógeno por electrólisis, a un pH entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 4,0; (d) opcionalmente, repetir los pasos (a) a (c) de manera continua, según sea necesario, y (e) reciclar al menos una porción del agua oxidada de regreso al sistema de acuicultura, en donde el paso de electrólisis (c) da como resultado desinfección del agua en el sistema de acuicultura.

[0016] Además, el procedimiento comprende además reducir la concentración de especies químicas responsables de sabores desagradables en especies de acuicultura contenidas en el sistema (por ejemplo, peces). Ejemplos de sustancias químicas responsables de los sabores desagradables son la geosmina (GSM) y/o el 2-metilisoborneol (2-MIB). Por tanto, de acuerdo con una realización, la presente invención proporciona además un método para reducir la concentración de especies químicas responsables de sabores desagradables en especies de acuicultura en un sistema de acuicultura, mediante (a) manteniendo el pH del agua en el sistema de acuicultura salina a continuación. alrededor de 7,5; (b) extraer una parte del agua del sistema; (c) oxidar el amoniaco en la porción del agua a gas nitrógeno por electrólisis, a un pH entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 4,0; (d) opcionalmente, repetir los pasos (a) a (c) de manera continua, según sea necesario, y (e) reciclar al menos una porción del agua oxidada de regreso al sistema de acuicultura, en donde el paso de electrólisis (c) da como resultado reducción de la concentración de especies químicas responsables de sabores desagradables en especies de acuicultura en el sistema de acuicultura.

[0017] Adicionalmente, la etapa de electrólisis resulta además en la reducción al mínimo de la formación de trihalometanos (THM), que se sabe que es carcinógeno. En una realización preferida, las concentraciones de THM se reducen a valores por debajo de aproximadamente 100 ppb. Por tanto, según una realización, la presente invención proporciona además un método para reducir o minimizar los niveles de trihalometanos (THM) en un sistema de acuicultura, (a) manteniendo el pH del agua en el sistema de acuicultura salina por debajo de aproximadamente 7,5; (b) extraer una parte del agua del sistema; (c) oxidar el amoniaco en la porción del agua a gas nitrógeno por electrólisis, a un pH entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 4,0; (d) opcionalmente, repetir los pasos (a) a (c) de manera continua, según sea necesario, y (e) reciclar al menos una porción del agua oxidada de regreso al sistema de acuicultura, en donde el paso de electrólisis (c) da como resultado reducción o minimización de la formación de trihalometano (THM) en el sistema de acuicultura.

[0018] Además, el proceso de la invención resulta ventajosamente en la reducción de nitrato y/o nitrito (tóxico) de producción como resultado de la etapa de desinfección que reduce la cantidad de bacterias nitrificantes en el sistema de acuicultura. Por tanto, según una realización, la presente invención proporciona además un método para reducir o minimizar la reducción de la formación de nitratos y/o nitritos en un sistema de acuicultura, mediante el (a) mantenimiento del pH del agua en el sistema de acuicultura salina por debajo de aproximadamente 7,5; (b) extraer una parte del agua del sistema; (c) oxidar el amoniaco en la porción del agua a gas nitrógeno por electrólisis, a un pH entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 4,0; y (d) opcionalmente, repetir los pasos (a) a (c) de manera continua, según sea necesario, y (e) reciclar al menos una parte del agua oxidada de regreso al sistema de acuicultura, en donde el proceso da como resultado la reducción de la producción (tóxica) de nitratos y/o nitritos como resultado de la etapa de desinfección/electrólisis que reduce la cantidad de bacterias nitrificantes en el sistema de acuicultura.

5 [0019] El sistema de acuicultura puede ser cualquier sistema que contiene agua salina (por ejemplo, agua de mar) utilizado para cultivar o transportar especies de acuicultura. En una realización preferida, el sistema de acuicultura es un RAS de alta salinidad (por ejemplo, agua de mar). Sin embargo, la presente invención es aplicable a cualquier aparato de manipulación para el transporte y la cría de peces u otros tipos de acuicultura. En algunas realizaciones, el sistema de acuicultura puede seleccionarse del grupo que consiste en un estanque de especies de acuicultura, una piscina de especies de acuicultura, un contenedor de especies de acuicultura, un tanque de especies de acuicultura y un aparato de transporte de especies de acuicultura viva. Por ejemplo, el sistema de acuicultura puede seleccionarse del grupo que consiste en un estanque de peces, una piscina de peces, un contenedor de peces, una pecera y un aparato de transporte de peces vivos. Cada posibilidad representa una realización separada de la presente invención.

10 [0020] El procedimiento de la presente invención es aplicable a cualquier especie de acuicultura, incluyendo, pero no limitado a, pescado, camarones, gambas, mejillones, ostras, cangrejo, langosta, vieira, concha y la anguila.

15 [0021] Opcionalmente, este proceso puede llevarse a cabo de una manera continua en donde los pasos (a-c) se repiten según sea necesario y a la frecuencia deseada. En algunas realizaciones, los pasos (b) y (c) se realizan de forma continua.

20 [0022] En una realización preferida de la invención, la etapa de electrólisis (c) se lleva a cabo en un tanque aislado del estanque, para evitar que el cloro y las cloraminas lleguen al agua de cría durante la oxidación TAN. Por otra parte, el agua que se bombea de nuevo al depósito de pescado después de la etapa electrooxidación preferiblemente sufre de cloración para la reducción completa de las especies de cloro (que son tóxicas para los peces). La descloración se puede llevar a cabo usando tiosulfato de sodio o sulfito de sodio o reactivos similares.

25 [0023] En algunas realizaciones específicas del proceso de la invención, los pasos (b) y (c) comprenden: (i) extraer una primera porción del agua del sistema a un primer recipiente; (ii) transferir el agua del primer recipiente a una unidad de electrólisis y electrolizar/desinfectar el agua; (iii) extraer una segunda porción del agua del sistema a un segundo recipiente, en donde los pasos (ii) y (iii) se realizan opcionalmente de forma simultánea; (iv) reciclar el producto del paso (ii) al sistema de acuicultura; (v) transferir el agua del segundo recipiente a la unidad de electrólisis y electrolizar/desinfectar el agua; (vi) reciclar el producto del paso (v) al sistema de acuicultura; y (vii) opcionalmente, repetir los pasos (i) a (vi) de manera continua. En una realización preferida, el agua obtenida en los pasos (iii) o (v) se transfiere a un recipiente separado para la de cloración antes de reciclarse de nuevo al sistema de acuicultura. El primer y segundo recipientes pueden ser cualquier aparato que pueda contener agua, por ejemplo, un tanque de agua. Esta realización del proceso de la invención se describe en la Figura 2, que se representa a continuación.

35 [0024] En algunas realizaciones, se añade un ácido fuerte al tanque de electrólisis con el fin de mantener el pH entre 2,2 y 4,0. En varias realizaciones, el ácido es H₂SO₄. En otras realizaciones, el ácido es HCl. El ácido se puede agregar al tanque de electrólisis antes o simultáneamente con la transferencia del agua del sistema de acuicultura.

40 [0025] El pH del sistema de acuicultura (por ejemplo, RAS) se mantiene por debajo de aproximadamente 7,5. El pH en el sistema de acuicultura se puede controlarse principalmente reciclando el agua oxidada (ácida) de regreso al estanque de cría como se explica en la descripción detallada. Sin embargo, si es necesario o deseado, se puede agregar una pequeña cantidad de ácido fuerte directamente al sistema de acuicultura. En varias realizaciones, el ácido es H₂SO₄. En otras realizaciones, el ácido es HCl.

45 [0026] En realizaciones adicionales, el pH del sistema de acuicultura se mantiene además por extracción de CO₂, en donde de separación de CO₂ comprende la adición de oxígeno puro o la aireación o el uso de torres de separación.

50 [0027] En una realización preferida, el procedimiento de la presente invención comprende un paso de separación de sólidos eficiente para asegurarse de que el tiempo de retención de sólidos en el estanque de peces resultará en un crecimiento mínimo de la población de bacterias autótrofas (es decir, bacterias nitrificantes) en el agua del tanque de peces. Las bacterias nitrificantes no son deseadas en el agua de cría, ya que oxidan el amoníaco a nitrito (que es tóxico para los peces) y nitrato. Los sólidos se eliminan pasando una parte del agua del sistema de acuicultura a través de una unidad de separación de sólidos antes del paso de electrólisis. La etapa de separación de sólidos puede repetirse opcionalmente de manera continua reciclando el agua de vuelta al sistema de acuicultura.

55 [0028] La presente descripción también proporciona un aparato para la desinfección de agua continua y simultánea, la oxidación de agentes de sabor desagradable, la minimización de la producción de trihalometanos (THM), la reducción de la producción de nitratos y nitritos y oxidación de amoníaco con el fin de eliminar las especies de nitrógeno, en agua de mar u otros sistemas de acuicultura a base de solución salina. En las Figuras 1 y 2 de este documento se muestran ejemplos de aparatos adecuados.

60 [0029] Otras formas de realización y el alcance completo de aplicabilidad de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción detallada dada a continuación. Sin embargo, debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos, si bien indican las realizaciones preferidas de la invención, se proporcionan únicamente a modo de ilustración, ya que varios cambios y modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas resultarán evidentes para los expertos en la técnica de esta descripción detallada.

65

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0030]

5 **Figura 1.** Representación esquemática del procedimiento de la presente invención. El símbolo de válvula llena (V) se refiere a válvulas cerradas, mientras que los símbolos vacíos se refieren a válvulas abiertas. El símbolo P se refiere a bombas. Solo uno de V1, V2 y P3 puede estar abierto/encendido en un momento dado. V1 - al llenar el tanque de electrólisis; V2 - durante la electrólisis; P3 - mientras se vacía el tanque de electrólisis. V3 se cierra cuando P3 está vaciando el tanque de electrólisis y se abre a voluntad después de la dechloración.

10 **Figura 2.** Representación esquemática de una realización específica del proceso de la presente invención. A y B son tanques intermedios que funcionan alternativamente como tanques de electrólisis o de recepción de agua. El símbolo de válvula llena se refiere a válvulas cerradas, mientras que los símbolos vacíos se refieren a válvulas abiertas. Por ejemplo, el tanque B en la Figura 2 está llevando a cabo la electrólisis.

15 **Figura 3.** Fracciones de las principales especies de cloro activo ($\text{Cl}_{2(\text{ac})}$, Cl_3^- y HOCl) que se desarrollan en el tanque de electrólisis en función del pH (concentración de $\text{Cl}^- = 21 \text{ g/l}$).

20 **Figura 4.** Rendimiento de crecimiento y temperatura mínima diaria del agua durante la operación piloto. Las barras de error representan la desviación estándar. Las líneas punteadas verticales representan el final del Paso 1 (Día 75) y el comienzo del Paso 2 (Día 84). No se muestra el período de aclimatación inicial.

25 **Figura 5.** Cambio típico en las concentraciones de especies de nitrógeno inorgánico durante una etapa de electrólisis típica (densidad de corriente aplicada $0,157 \text{ kA/m}^2$; 110 litros de agua RAS).

30 **Figura 6.** Curva de remoción de N (línea continua) obtenida en la etapa de electrólisis durante la operación piloto, en función de la relación total de masa $\text{Cl}_2 : \text{N}$ aplicada (densidad de corriente = $0,157 \text{ kA/m}^2$). Las curvas de puntos muestran las desviaciones estándar medidas alrededor del promedio a lo largo de las corridas. La curva discontinua (teórica), que simula una eficiencia de corriente del 100%, se refiere únicamente a la eliminación de amoníaco. La relación de masa de $\text{Cl}_2 : \text{N}$ promedio para la eliminación de amoníaco y nitrito al 99% fue de 11,1.

35 **Figura 7.** Concentraciones de THM antes y después de aplicar electrólisis de 30 minutos en agua RAS con TAN $\sim 30 \text{ mg/l}$. Densidad de corriente = $0,157 \text{ kA/m}^2$, $[\text{Cl}^-] \sim 21 \text{ g/l}$, $[\text{Br}^-] = 22,6 \text{ mg/l}$ y DBO $\sim 23 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Las barras de error representan la desviación estándar. El THM total medio (TTHM) es la suma de las cuatro barras, cada una de las cuales representa otro tipo de THM.

40 **Figura 8:** Concentración de THM durante la electrólisis de agua RAS simulada a tres pH diferentes en el agua a granel. Cada línea representa un promedio de dos experimentos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Descripción del proceso

45 **[0031]** Para una mejor comprensión de la invención y para mostrar cómo se puede llevar a efecto, ahora nos vamos a referir, puramente a modo de ejemplo, a los dibujos adjuntos. Con referencia específica ahora a los dibujos en detalle, se hace hincapié en que los detalles mostrados son a modo de ejemplo y para fines de discusión ilustrativa de las realizaciones preferidas de solamente la presente invención, y se presentan con el propósito de proporcionar lo que se cree que es la descripción más útil y fácilmente comprensible de los principios y aspectos conceptuales de la invención. A este respecto, no se intenta mostrar detalles estructurales de la invención con más detalle de lo necesario para una comprensión fundamental de la invención; la descripción tomada con los dibujos pone de manifiesto para los expertos en la técnica cómo se pueden realizar en la práctica las diversas formas de la invención.

50 **[0032]** El proceso de la presente invención se describe esquemáticamente en la Figura 1. El agua que sale del tanque de los peces se transfiere a un tanque de electrólisis, y se somete a electrólisis de pH bajo (pH entre 2,2 y 4,0) por lotes, en el cual la concentración de TAN se oxida a $\text{N}_{2(\text{g})}$ por las especies de cloro formadas en el ánodo debido a la electrooxidación del Cl^- presente en el agua de cría. Durante el período de electrólisis, en particular debido al entorno de pH bajo, se forman condiciones altamente desinfectantes, prácticamente eliminando todos los microorganismos presentes en el agua. Una vez finalizada la etapa de electrólisis, el agua desinfectada (que ahora también tiene una concentración de TAN más baja) se devuelve predominantemente (90% a 99%) al estanque de peces. En una realización preferida, antes de regresar al estanque, el agua desinfectada se transfiere a un tanque intermedio y se somete a una etapa de dechloración (reducción de especies de cloro a Cl^- mediante reactivos como tiosulfato de sodio o sulfito de sodio) para asegurar que las especies residuales de cloro/cloramina no entrarían en contacto con las especies cultivadas (peces/camarones/anguilas, etc.).

65 **[0033]** Una realización más específica, pero no limitativa del proceso de la invención se describe esquemáticamente en la Figura 2. El agua que fluye fuera del tanque de peces se recoge en dos tanques de recepción (designados A y B en la

Fig. 1). Una vez que un tanque receptor (por ejemplo, el tanque A) está lleno, se desconecta del estanque de peces y se somete a una electrólisis en modo discontinuo 20 de pH bajo (pH entre 2,2 y 4,0), en donde la concentración de TAN se oxida a $N_{2(g)}$ por el cloro formado en el ánodo debido a la electrooxidación del Cl^- presente en el agua de cría. Durante el período de electrólisis, en particular debido al entorno de pH bajo, se forman condiciones altamente desinfectantes, eliminando prácticamente todos los microorganismos presentes en el agua. Durante el período de electrólisis, el flujo del estanque se dirige al segundo tanque receptor (tanque B). Una vez finalizada la etapa de electrólisis, el agua desinfectada (que ahora también tiene una concentración de TAN más baja) se devuelve predominantemente (90% a 99%) al estanque de peces. En una realización preferida, antes de ser devuelta al estanque, el agua desinfectada se somete a una etapa de dechloración (reducción de las especies de cloro a Cl^- mediante reactivos como tiosulfato de sodio o sulfito de sodio) para asegurar que no aparezcan especies de cloro/cloramina residuales en contacto con las especies cultivadas (peces/camarones/anguilas, etc.).

[0034] En una realización preferida, el procedimiento de la presente invención (como se representa, por ejemplo, en las figuras 1 y 2, comprende una etapa de separación de sólidos eficiente para asegurar que el tiempo de retención de sólidos en el estanque de peces resultará en mínimo crecimiento de bacterias autótrofas (es decir, bacterias nitrificantes) en el agua de el tanque de peces. Las bacterias nitrificantes no son deseadas en el agua de cría, ya que oxidan el amoníaco a nitrito (que es tóxico para los peces) y nitrato. La eliminación de sólidos de los sistemas RAS es generalmente conocida, sin embargo es especialmente ventajoso en el proceso de la invención, debido a la reducción de bacterias nitrificantes presentes de forma natural en el agua del estanque, reduciendo de ese modo productos de nitrificación no deseados.

[0035] Por masa, la etapa de electrólisis en el proceso de la invención se hace funcionar para retirar la masa diaria exacta de TAN liberado por los peces, manteniendo de este modo una concentración constante (alta) de TAN en el estanque de peces.

[0036] En el proceso descrito en el documento WO 2012/066654, el paso de electrólisis se realiza a un pH de 6,0 a 6,5. Dado que la etapa de electrólisis produce ácido, se añade una base fuerte al tanque de electrólisis para mantener este rango de pH. En este rango de pH, la desinfección del agua es menos eficiente, ya que las principales especies desinfectantes son $HOCl$ y OCl^- en lugar de Cl_2 y Cl_3^- y las condiciones de pH en sí mismas no conducen a la muerte de microorganismos, a diferencia de las condiciones de $pH \leq 4$ descritas por la presente invención.

[0037] El proceso de la invención se lleva a cabo convenientemente a temperatura ambiente, que varía de aproximadamente $5^\circ C$ para peces de agua fría a aproximadamente $30^\circ C$ para peces de agua caliente.

[0038] El proceso de la presente invención mantiene la concentración de TAN alto en el agua de cría (≥ 15 mgN/l; típicamente ≥ 30 mgN/l, y ≤ 65 mgN/l), junto con un pH relativamente bajo ($< 7,5$; típicamente $< 7,0$), calculado para mantener $[NH_3]$ por debajo de la concentración tóxica para la especie particular cultivada (por ejemplo, 0,1 mgN/l para peces de agua tibia). Sin embargo, se pueden usar concentraciones de TAN más bajas o más altas, por ejemplo, de aproximadamente 10 mg/L a aproximadamente 100 mg/L, o en cualquier punto intermedio. En una realización, la concentración de TAN se mantiene entre aproximadamente 15 mg/l y 65 mgN/L. En una realización, la concentración de TAN se mantiene entre aproximadamente 15 mg/l y 50 mgN/L. Es posible mantener la concentración total de nitrógeno amoniacal (TAN) a estas altas concentraciones en ausencia de reactores biológicos si el pH se controla adecuadamente. En una realización particular, los procesos de la presente invención se realizan mientras se controlan los niveles de pH en el sistema de acuicultura (por ejemplo, pecera) a menos de aproximadamente 7,5 y por encima de aproximadamente 6,0 para producir nitrógeno amoniacal total relativamente alto ($TAN = [Concentraciones\ de\ NH_4^+] + [NH_3]$). Por ejemplo, los niveles de pH en el sistema de acuicultura pueden estar entre aproximadamente 7,0 y aproximadamente 7,5, o entre aproximadamente 6,5 y aproximadamente 7,0, o entre aproximadamente 6,0 y aproximadamente 6,5, o entre 6,5 y 7,5, representando cada posibilidad una realización separada de la presente invención. Para cualquier concentración de TAN dada, el pH en el estanque se mantiene en un valor en donde la concentración de NH_3 asociada es menor que el valor considerado perjudicial para el crecimiento de especies de peces/camarones. En estas condiciones, la eliminación de las especies perjudiciales de NH_4^+ se puede realizar con alta fiabilidad y sin generar corrientes residuales mediante tratamiento electroquímico.

[0039] Además, puesto que la acidez que se produce durante el ciclo de electrólisis es proporcional a la concentración TAN, cuanto mayor sea el TAN en el agua, menos ácido externo será necesario para llegar a un pH dado durante el paso de electrólisis. Por tanto, operar a concentraciones de TAN relativamente altas como se describe en el presente documento tiene ventajas económicas y ambientales en el sentido de que el uso de ácidos fuertes (en el agua del estanque) y base fuerte (en la etapa de electrólisis) se minimiza y elimina, respectivamente.

[0040] El control del valor de pH en la unidad de cría (y el tanque de electrólisis) se puede realizar mediante la adición de un ácido fuerte y/o controlando la tasa de eliminación de $CO_{2(g)}$. Los ácidos fuertes adecuados incluyen, pero no se limitan a H_2SO_4 y HCl . Actualmente se prefiere el uso de H_2SO_4 .

[0041] El pH en el sistema operativo (es decir, en el agua del estanque y/o la unidad de electrólisis), y por lo tanto la cantidad de ácido externo añadido (si los hay), depende de las concentraciones iniciales TAN y alcalinidad, así como la composición del agua del estanque y cualquier agua de reposición que se introduzca en el estanque.

5 [0042] Por ejemplo, cuando la concentración de TAN en el estanque es 100 mgN/l, es decir, ~ 7 mM, a continuación, ~ 7 mM (o meq/l) de H⁺ se lanzan al agua en la etapa de electrólisis (H⁺ se libera en una proporción de 1 a 1 con TAN). El agua que proviene del estanque normalmente contiene alrededor de 30 mg/l como alcalinidad de CaCO₃ (es decir, 0,6 meq/l de alcalinidad). Por lo tanto, se requerirán 0,6 meq/l de H⁺ para neutralizar la alcalinidad y se liberarán más 6,4 meq/l de H⁺ al agua, lo que puede llevar el pH no por debajo de 2,2 (se requieren 0,6 meq/l para superar la alcalinidad inicial, se requiere más 1 meq/l para bajar el pH a ~ 3 y el resto 5,4 meq/l bajará el pH a ~ 2,2). A lo largo de la operación, el pH cambiará del pH del estanque (~ pH 6,4) a pH 2,2. La caída inicial (a pH <4) ocurrirá rápidamente (requerirá ~ 1 meq/l de oxidación de TAN) pero a medida que el pH descienda más, la capacidad amortiguadora del agua será tal que la mayor parte de la operación estará aproximadamente entre pH3,5 y pH2,2.

10 [0043] En otro ejemplo, en donde la concentración de TAN en el estanque se mantiene a ~ 42 mgN/l (3 mM) la caída de pH durante la electrólisis (alcalinidad en el estanque de 0,6 meq/l) será de un pH 6,7 inicial a pH 2,65 debido a las reacciones de electrólisis o, si el pH se reduce rápidamente a pH 4,0 mediante la adición de ácido fuerte externo, las reacciones de electrólisis reducirán aún más el valor de pH de pH 4,0 a pH 2,54.

15 [0044] En general, de acuerdo con los principios de la presente invención, el pH durante la etapa de electrólisis es de entre 2,2 y 4,0. En otra realización, el pH durante la etapa de electrólisis es aproximadamente 3,5 o menos, etc. En otra realización, el pH durante la etapa de electrólisis es aproximadamente 3,05 o menos. En otra realización, el pH durante la etapa de electrólisis está entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 4,0. En otra realización, el pH durante la etapa de electrólisis está entre aproximadamente 10 3,05 y aproximadamente 4,0. En otra realización, el pH durante la etapa de electrólisis está entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 3,50. En otra realización, el pH durante la etapa de electrólisis está entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 3,50. En otra realización, el pH durante la etapa de electrólisis está entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 3,0. Preferiblemente, el valor de pH al final del paso de electrólisis no caerá por debajo de ~ 2,2. Se observa que después de la etapa de electrólisis, el agua desprovista de TAN se recicla al estanque después de someterse a una etapa de deoloración opcional, que también es ácida. Por lo tanto, el agua que se devuelve al agua del estanque es muy ácida, lo que ayuda a mantener un pH constante (inferior al neutro) en el estanque porque compensa la reacción básica provocada por la liberación de NH₃ de las branquias de los peces y su transformación en el agua del estanque a NH₄⁺ mientras consume un protón.

25 [0045] Para controlar la tasa de extracción de CO_{2(g)}, el oxígeno puede ser suministrado a los peces en su forma pura. Los métodos adicionales para controlar la tasa de extracción de CO_{2(g)} incluyen, pero no se limitan a torres de aireación y extracción. Generalmente se prefiere la aireación atmosférica sobre el oxígeno puro, debido a las mejores capacidades de eliminación de CO_{2(g)}.

30 [0046] En algunas realizaciones, la porción del agua que está siendo tratada en un día determinado comprende hasta 100% del sistema de acuicultura (por ejemplo, RAS) volumen de agua. En otras realizaciones, la porción de agua tratada comprende entre el 1% y el 60% del volumen de agua. En algunas realizaciones típicas, la porción de agua tratada diariamente comprende hasta el 25% del volumen de agua.

35 [0047] En ciertas realizaciones, el estanque se hace funcionar como un sistema de "cerrado", es decir, sin adición de agua externa aparte de la compensación para la evaporación natural.

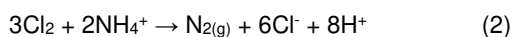
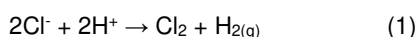
40 [0048] En una realización alternativa que no forma parte de la presente invención, el amoníaco puede estar oxidado a gas nitrógeno por un proceso conocido como "cloración de punto de ruptura". De acuerdo con esta realización, se agrega agua de alta salinidad (por ejemplo, agua de mar) que contiene una alta concentración de Cl₂, lo que da como resultado la oxidación de NH₄⁺ a N₂. La solución de agua de mar rica en Cl₂ se puede formar a partir de la electrooxidación in situ del agua de mar. De acuerdo con esta opción, el agua que sale del sistema de acuicultura (por ejemplo, un estanque) se electroliza para dar como resultado una solución rica en Cl_{2(ac)}. Esta solución con alto contenido de cloro se dosifica continuamente en la relación molar requerida de Cl₂:NH₄⁺ (típicamente aproximadamente ≥ 1,5) al agua rica en amoníaco, y el amoníaco se oxida a N_{2(g)} mediante cloración del punto de ruptura. El término "cloración de punto de ruptura", como se usa en este documento, se refiere a la oxidación de amoníaco mediante la dosificación externa de un químico Cl₂ en una relación molar típicamente igual o superior a 1,5 (Cl₂) a 1 (N).

45 [0049] Por lo tanto, en una realización que no forma parte de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la separación de amoníaco a partir de un sistema de solución salina acuicultura, comprendiendo el procedimiento los pasos de: (a) Mantener el pH del agua en el sistema de acuicultura salina por debajo de aproximadamente 7,5; (b) extraer una parte del agua del sistema; (c) oxidar el amoníaco en la porción del agua a gas nitrógeno por cloración del punto de ruptura en presencia de una solución que comprende Cl₂ a las concentraciones requeridas para alcanzar la cloración del punto de ruptura, a un pH entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 4,0; (d) opcionalmente, repetir los pasos (a) a (c) de manera continua, según sea necesario, y (e) reciclar al menos una parte del agua obtenida después del paso (c) de regreso al sistema de acuicultura.

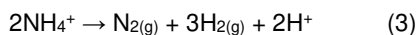
Reacciones químicas en el sistema de tanque de electrólisis y la acuicultura

60 [0050] La electrólisis se aplica en el proceso de la invención directamente en el agua de mar de cría, utilizando la concentración inherentemente alta Cl⁻ para una generación de Cl₂ eficiente cerca al ánodo. Simultáneamente, H⁺ se

reduce a H₂ (g) cerca del cátodo (Ec. 1). Desde el inicio, se agrega ácido fuerte (por ejemplo, HCl o H₂SO₄) a la solución electrolizada para reducir el pH a un rango entre 2,2 y 4,0. Dado que la reacción anódica es ácida, se desarrollan condiciones de pH más bajo cerca del ánodo, típicamente más bajo que pH = 2 (Gendel y Lahav, 2012). NH₄⁺, la especie de amoníaco dominante a pH bajo, reacciona con Cl₂ (y probablemente también con la especie Cl₃⁻, presente en el agua a una concentración considerable a pH bajo) en un conjunto complejo de reacciones que ocurren en tres zonas de pH distintas (pH muy bajo cerca del ánodo, pH alto cerca del cátodo y pH ~ 4 a pH ~ 2,7 en el agua a granel), lo que resulta en la oxidación general de TAN a N_{2(g)} (Ec. 2). Las reacciones complejas de electrooxidación se pueden resumir mediante la reacción general (dominante) que se muestra en la Ec. (3) (Gendel y Lahav, 2012). Eq. (3) da como resultado la liberación de 1 mol de protones por cada mol de NH₄⁺ oxidado a N_{2(g)}. Sin embargo, dado que el NH₃ excretado de las branquias de los peces aporta 1 mol de alcalinidad como OH⁻ (por mol de NH₃) al agua de cría al transformarse completamente en NH₄⁺ a pH <~7, el balance de masa de alcalinidad casi se puede preservar si la mayor parte del agua electrolizada (ácida) se devuelve al tanque de cría. En tales condiciones, solo se requiere una pequeña cantidad de ácido fuerte para compensar las pérdidas de acidez y mantener un pH estable en el agua de cría. Este ácido fuerte (p. ej., HCl o H₂SO₄) se agrega principalmente al tanque de electrólisis para mantener un pH bajo (pH ≤ 4) durante todo el período de electrólisis, pero si es necesario, también se puede agregar directamente al agua de cría (Fig.1 y Fig. 2).



Reacción general:



[0051] Gendel y Lahav (2012) mostraron que se forma sólo una pequeña cantidad de especies de cloramina cuando la electrólisis se lleva a cabo en una agua rica en [Cl⁻] con baja capacidad de tamponamiento que contiene una alta concentración de TAN. Sin embargo, una pequeña especie residual de cloro libre y unido está invariablemente presente en el agua, después de la etapa de electrólisis. Dichas especies de cloro pueden ser tóxicas para los peces en concentraciones tan bajas como 0,01-0,08 mg/l. Por lo tanto, en una realización preferida de la invención, se extrae el agua del estanque y se lleva a cabo la electrólisis en un tanque aislado del estanque, para evitar que el cloro y las cloraminas lleguen al agua de cría durante la oxidación del TAN. Además, el agua que se bombea de regreso a el tanque de peces después de la etapa de electrooxidación se somete preferiblemente a una dechloración para la reducción completa de las especies de cloro. La dechloración se puede llevar a cabo usando tiosulfato de sodio o sulfito de sodio o reactivos similares, o cualquier otro reactivo que contenga azufre reducido (por ejemplo, azufre elemental sólido).

[0052] La electrooxidación de TAN por lotes es una pseudoreacción de orden cero hasta concentraciones de amonio muy bajas, del orden de una fracción de mgN/l, y se demostró que avanzaba con eficiencias de TAN muy altas del 85% y superiores (Lahav et al., 2013). Sin embargo, la presencia de otras especies donantes de electrones (por ejemplo, materia orgánica, invariablemente presente en el agua del estanque de peces) que pueden reaccionar con especies de cloro, resta valor a la eficiencia actual de la etapa de electrooxidación. Dado que la concentración de materia orgánica en el agua de cría es razonablemente constante, el aumento de la concentración de TAN en el agua del estanque daría como resultado una mayor eficiencia de corriente en una operación de electrólisis por lotes determinada. Además, mantener una alta concentración de TAN en el agua del estanque reduce linealmente el volumen de los tanques de tratamiento de agua y, por lo tanto, los costos de capital asociados. Para mantener un TAN alto en el agua del estanque de peces, generalmente es necesario reducir el pH a un punto en donde [NH₃] inferior a 0,1 mgN/l. Sin embargo, un pH bajo desplaza el sistema de carbonatos hacia las especies tóxicas de CO₂. Este cambio también aumenta la fuerza impulsora para la extracción de CO₂ y, si se aplica suficiente aireación, la concentración total de carbono inorgánico (C_T) en el agua se puede reducir drásticamente y, por lo tanto, la capacidad de amortiguación del agua de cría. Por consiguiente, en otra realización, el presente proceso comprende la extracción de CO₂ en donde la extracción de CO₂ comprende la adición de oxígeno puro o aireación.

[0053] Por otra parte, la aplicación de electrooxidación TAN en agua caracterizada por altos resultados de concentración TAN en una liberación de acidez significativa y debido a la baja capacidad de amortiguación en significativa disminución del pH durante la etapa de electrólisis (abajo a pH <2,7). El pH bajo conduce a la formación mínima de trihalometanos cancerígenos (THM), como se explica a continuación.

Ventajas del proceso de la invención.

[0054] Muchas ventajas en general se pueden enumerar para el funcionamiento de RAS en ausencia de biofiltros, incluyendo la facilidad de operación, la insensibilidad a los factores ambientales/de funcionamiento, tales como la temperatura y la presencia de antibióticos, la capacidad para activar el sistema de encendido y apagado a voluntad, el hecho de que no se requieren largos períodos de inicio y más (Gendel y Lahav, 2013). La eliminación de TAN a través de la electrooxidación también es ventajosa sobre la nitrificación convencional desde el punto de vista del simple balance de energía, ya que solo se transfieren tres electrones en la conversión directa de TAN a N_{2(g)} mientras que ocho se transfieren en la nitrificación convencional (es decir, solo de NH₄⁺ a NO₃⁻).

5 [0055] Además de las ventajas generales de los sistemas operativos RAS conocidos en la técnica, una innovación específica en la invención actualmente reivindicada se refiere a las condiciones de pH bajo en donde el sistema de tratamiento de agua basado en la electrólisis se hace funcionar. El sistema de electrólisis, que se opera a propósito a un pH entre 2,2 y 4,0 (y la mayoría de las veces a un pH <3), combina una oxidación eficiente de amoníaco y materia orgánica
10 junto con una eliminación eficiente de microorganismos, incluidas bacterias patógenas, protozoos y virus. En las condiciones que prevalecen en el tanque de electrólisis, la oxidación de los productos químicos responsables de los sabores desagradables en el pescado (geosmina (GSM) y 2-metilisoborneol (2-MIB)) se produce de manera eficiente junto con la destrucción de los microorganismos (bacterias y microalgas) que los liberan al agua como parte de su metabolismo. Esto es significativo, ya que el sabor desagradable da como resultado una gran pérdida para las instalaciones, ya sea debido a un producto de baja calidad o al necesitar un componente de purga especial que consume grandes volúmenes de agua y da como resultado la pérdida de biomasa acuícola ya producida. Además, la eliminación de bacterias nitrificantes en este paso da como resultado la minimización de la formación posterior de nitratos y nitritos no deseados debido a la nitrificación biológica en el tanque de acuicultura. Estas ventajas se describen con más detalle a continuación.

15 [0056] Hay cuatro ventajas principales para mantener $\text{pH} \leq 4$ en la etapa de electrooxidación: (i) reducción/minimización de la formación de THM; (ii) mejorar la tasa de oxidación química de las especies orgánicas diana responsables de los sabores desagradables en el pescado (por ejemplo, geosmina y MIB); (iii) mejorar la capacidad de desinfección; y (iv) no se requiere base y el consumo de ácido es mucho menor que en el proceso del documento WO 2012/066654.

20 (i) Reducción en la formación de trihalometanos (THM)

25 [0057] De acuerdo con los principios de la presente invención, el mantenimiento de un pH bajo en el depósito de la electrólisis es importante para minimizar la formación de trihalometanos (THM) en el agua de mar de cría, y, en particular, bromoformo (CHBr_3). El agua de mar contiene altas concentraciones de Br^- (del orden de 60-75 mg/l), junto con concentraciones muy altas de Cl^- . Cuando se aplica electrólisis al agua de mar, el cloro libre que se forma cerca del ánodo reacciona con el agua para formar ácido hipocloroso (HOCl) de acuerdo con la siguiente reacción (Ec. 4).



[0058] A partir de la constante de equilibrio es evidente que a valores bajos de pH la reacción tiende a la izquierda y viceversa. Una vez formado en agua de mar, el HOCl reacciona rápidamente con los iones Br^- para formar HOBr de acuerdo con la siguiente reacción (Ec. 5):



Tanto HOCl como HOBr pueden reaccionar más con materia orgánica para producir THM (Ec. 6):



45 [0059] Este problema es particularmente importante ya que la evidencia indica que el bromoformo, una molécula cancerígena, tiende a acumularse en los tejidos grasos de peces. Dos factores principales dominan la tasa de generación de THM en la electrólisis del agua de mar: la composición de la materia orgánica y la tasa de hidrólisis del cloro a HOCl. Dado que la composición de materia orgánica en el agua RAS es más o menos constante, para minimizar la formación de THM, la generación de HOCl (y por lo tanto de HOBr) debe reducirse lo más posible. La Figura 3 muestra que la aplicación de la etapa de electrólisis a $\text{pH} < 3$ minimiza la transformación (hidrólisis) de Cl_2 a HOCl (y por lo tanto a HOBr) y, por lo tanto, se impide la ruta principal para la formación de THM (Ec. 6).

50 [0060] La sección experimental demuestra en lo que sigue este concepto en un sistema de escala piloto 1 m^3 de la RAS utilizado durante 5 meses (Ejemplo 1). Los resultados para la producción de THM se muestran en la Fig. 7. Como se muestra, la concentración de THM que se forma en el agua en condiciones de pH bajo (alrededor de $\text{pH} = 3$ durante la mayor parte del período de electrólisis) fue en promedio compatible con los requisitos de agua potable (que son en la mayoría de los lugares <100 ppb) y, lo que es más importante, las concentraciones de THM en el agua del estanque eran muy bajas. Se observa que la concentración de Br^- en el agua utilizada en los experimentos fue más baja que la concentración típica de Br^- en los océanos, pero también que la concentración de Br^- no fue el factor limitante de la velocidad para la generación de THM. Además, el Ejemplo 2 demuestra que la concentración total de THM (TTHM) se reduce significativamente cuando la etapa de electrólisis se realiza a pH bajo ($\text{pH} = 2,0$ o $3,0$), en comparación con una reacción de electrólisis realizada a $\text{pH} = 7$.

60 (ii) Degradación de las sustancias químicas responsables del mal sabor del pescado.

[0061] El mantenimiento de un pH bajo en la solución electrolizada también es importante para la degradación de los productos químicos responsables del mal sabor del pescado. Según se informa, la degradación de geosmina y 2-MIB por cloración "convencional" no es eficaz. Por ejemplo, Tung y Li (2011) mostraron que la dosis de 10 mgCl_2/L de NaOCl resultó en una eliminación de solo el 8% de 2-MIB (concentración inicial de MIB 106 ng/L). Por el contrario, se informó que la oxidación electroquímica indirecta de la geosmina es una técnica muy eficaz, capaz de eliminar prácticamente por

completo el GSM (Li et al., 2010; Xue et al., 2011). Esta diferencia en la eficiencia de los procesos químicos y electroquímicos se puede atribuir a las condiciones especiales que existen en el área cercana al ánodo. Una vez más, el pH bajo que prevalece en la vecindad del ánodo da como resultado el dominio de las especies Cl_2 e incluso Cl_3 , que son agentes oxidantes mucho más poderosos que el HOCl y el OCl, que dominan la cloración química que normalmente se realiza en condiciones casi neutras o ligeramente alcalinas.

5

[0062] Tal como se contempla en el presente documento, el mantenimiento de un pH bajo en el agua del sistema de acuicultura que es tratada electroquímicamente (como se describe en este documento) permite alcanzar altas tasas de degradación de 2-MIB y GSM.

10

(iii) Desinfección a bajo pH

[0063] Otra ventaja importante de la aplicación de la electrólisis para la eliminación de TAN dentro de agua de mar RAS es la desinfección inherente de los microorganismos, que se obtiene en este paso. Cuando el agua del estanque se trata en la etapa de electrólisis, los microorganismos se exponen a una alta concentración de cloro durante un período de tiempo prolongado. Además, dado que la electrooxidación TAN es una reacción ácida y la capacidad tampón en el agua del estanque es baja, el pH se reduce durante la electrólisis a valores bajos (hasta $\text{pH} < 3$), lo que hace que el paso de desinfección sea excepcionalmente eficiente. Esto presenta otro incentivo para operar el agua de cría con alta concentración de TAN, porque a valores de TAN iniciales altos, el pH al final del paso de electrólisis por lotes cae a valores más bajos. Si es necesario, por ejemplo para eliminar los virus dañinos del agua de mar, el grado de desinfección se puede aumentar manteniendo una alta concentración de cloro residual durante un período de tiempo predeterminado al final del paso de electrólisis y neutralizándolo (mediante dechloración) justo antes de que el agua regrese al estanque de cría.

15

20

[0064] Por lo tanto, la combinación de un pH bajo y la presencia de especies de cloro muy potentes en las condiciones de pH bajo ($\text{Cl}_{2(\text{ac})}$, Cl_3^- y un pequeño porcentaje de HOCl) resulta en la desinfección muy eficiente durante la etapa de electrólisis.

25

[0065] Se espera que la combinación de falta de reactores biológicos y desinfección eficaz conduzca a una baja carga microbiana en el agua del estanque. Dado que el mayor reservorio de microorganismos heterotróficos en RAS conservador reside en el biofiltro, entre estos patógenos, se puede esperar que la operación basada en el proceso físico-químico de la invención dé como resultado una menor morbilidad y estrés de los peces en operaciones prolongadas ya que la presencia de patógenos puede ser mucho más bajo que en los sistemas RAS que utilizan un biofiltro.

30

[0066] Además, puesto que geosmina y MIB (los principales agentes de sabor desagradable) se originan a partir de microorganismos y algas, se espera que el proceso actualmente reivindicado minimice este fenómeno también. Esto es significativo, ya que, como se explicó anteriormente, el sabor desagradable da como resultado una gran pérdida para las instalaciones debido a un producto de baja calidad o al necesitar un componente de purga especial que consume grandes volúmenes de agua y da como resultado la pérdida de biomasa ya producida. Si bien los sistemas abiertos sufren de presencia estacional de MIB y geosmina, en RAS puede aparecer potencialmente durante todo el año debido al control climático y la alta acumulación potencial.

35

40

[0067] Por último, ya que el agua electrolizada se devuelve de nuevo al tanque de cría, el pH bajo en la etapa de electrólisis contribuye tanto a la minimización de la adición de ácido fuerte requerida para mantener un pH bajo en el agua de cría y también para la desinfección intensiva que se produce en esta etapa, que es una de las principales ventajas del proceso de la presente invención.

45

(iv) Reducción del consumo de ácido y base.

[0068] Otra ventaja del proceso de la presente invención es el ahorro significativo en la cantidad de base fuerte y ácido fuerte añadido al tanque de electrólisis y estanque de peces, respectivamente. Específicamente, no se agrega ninguna base en el proceso de la invención, a diferencia del proceso del documento WO 2012/066654.

50

[0069] Además, puesto que la acidez formada en la etapa de electrólisis se recicla al sistema de acuicultura (por ejemplo, tanque de peces), la cantidad de ácido fuerte requerida es sólo una fracción de la cantidad requerida de acuerdo con el proceso de la WO 2012/066654.

55

[0070] Se observa que, de acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención, el tanque de electrólisis se acidifica sólo al principio del proceso (desde el pH en el estanque hasta pH entre 2,2 y 4,0). Posteriormente, el sistema se acidifica a sí mismo porque la electrooxidación del amoníaco es una reacción ácida que mantiene el pH en el intervalo deseado.

60

[0071] Puesto que la acidez que se produce durante el ciclo de electrólisis es proporcional a la concentración TAN, cuanto más alto sea el TAN en el agua, menos ácido externo será necesario para llegar a un pH dado durante la electrólisis. Como se indica en el presente documento, una concentración de TAN típica en el agua del sistema de acuicultura está entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 mgN/L, entre aproximadamente 15 y aproximadamente 65 mgN/L,

65

más preferiblemente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50 mgN/L. Cada posibilidad representa una realización separada de la presente invención.

Control de oxidación/desinfección de TAN

5

[0072] La circulación de agua entre el estanque/tanque y la unidad de electrólisis se controla en el proceso de tal manera que se logran tanto los objetivos de oxidación TAN como desinfección/oxidación de agua. Por consiguiente, de acuerdo con otra realización de la presente invención, el proceso de la invención puede manipularse para lograr una desinfección del agua más eficaz que la oxidación del amoníaco, o viceversa, dependiendo de las necesidades particulares. Así, en una realización, cuando se busca una desinfección del agua más eficiente, se aumenta la velocidad de circulación del agua a través del estanque y se lleva a cabo la electrólisis con mayor frecuencia, lo que, por un lado, produce solo una oxidación parcial de TAN (p. ej., de 30 mgN/la 15 mgN/ly no a cero) pero por otro lado mayor volumen de agua que se oxida por una determinada unidad de tiempo. En tal caso, el sistema se opera ajustando la corriente eléctrica de modo que la masa total de TAN que se oxida por día sea igual al TAN liberado por los peces y, por lo tanto, la concentración de TAN en el tanque/estanque permanece estable. Dado que el agua se somete a eventos de desinfección a una velocidad mayor, el resultado general es una eliminación más eficaz de los microorganismos y una eliminación mejorada de los agentes de mal sabor.

10

15

20

[0073] Los principios de la invención se demuestran mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

25

[0074] En este ejemplo representativo que demuestra el procedimiento de la presente invención, la dorada (*Sparus aurata*), un pez de agua de mar de alta calidad, se cultivó durante 133 días mientras se monitoriza de cerca su rendimiento del crecimiento y la condición de salud. También se cuantificaron e informaron otros factores, como el balance de masa de alcalinidad, la eficiencia de la electrooxidación, la concentración de CO₂ (ac) en el tanque de peces y la formación de THM. Como se demuestra a continuación, el proceso reivindicado es muy atractivo tanto desde el punto de vista de la viabilidad técnica como del aspecto de la rentabilidad.

30

1. Materiales y métodos

35

40

[0075] Una unidad de RAS físico-químico a escala piloto se hizo funcionar con la dorada durante 133 días. El período de crecimiento se dividió en cuatro: (1) 20 días de adaptación; (2) 75 días de crecimiento a TAN de ~ 30 mgN/l (Paso 1); (3) 9 días de adaptación; (4) 29 días con TAN de ~ 65 mgN/l (Etapa 2). El agua disponible para la operación era agua subterránea con ~ 40% de salinidad de agua de mar y alcalinidad relativamente alta (~ 250 mg/l como CaCO₃). Se añadió NaCl a esta agua para llegar a [Cl⁻] de ~20 g/l, representativo del agua de mar. A los peces se les aplicó un largo período de adaptación, los cuales se obtuvieron de un RAS comercial que opera con la misma agua subterránea: 3 días para adaptación a un valor de alcalinidad diferente, 3 días para adaptación a salinidad, 7 días para acumulación de TAN hasta 30 mgN/l (tiempo durante el cual el pH se redujo gradualmente a 6,8), y finalmente 7 días de adaptación al estado estable requerido.

1.1. Descripción del sistema experimental

45

50

55

60

65

[0076] 205 de peces del tipo dorada se colocaron en un tanque de 750 litros. Una sola bomba de recirculación, con un caudal de 2,5 m³/h, soportaba dos ciclos de agua desde el tanque de peces: un ciclo de flujo a través de una unidad separadora de sólidos y el otro a dos tanques intermedios de 110 litros y de regreso al tanque de peces. La unidad de separación de sólidos estaba compuesta por una red larvaria doblada seis veces, la cual se lavaba dos veces al día y se desinfectaba con hipoclorito de sodio dos veces por semana. Dos tanques intermedios (Tanques A y B en la Figura 2) operaban alternativamente como un tanque de electrólisis por lotes o como parte de la corriente de recirculación. La etapa de electrólisis TAN se realizó de manera discontinua aislando uno de los tanques intermedios del tanque de peces y realizando un ciclo de circulación lateral (densidad de corriente 0,157 kA/m²) a través de un electrolizador Klorogen 40. Se controló el pH de los tanques intermedios y de peces. Se utilizaron valores de pH para determinar cuándo detener los pasos de electrólisis y de cloración. Cuando el tanque intermedio se incluyó en la corriente de recirculación, su controlador de pH se usó como un segundo control de pH en el tanque de peces. Se dosificó 0,25 N H₂SO₄ directamente (según necesidad) al tanque de peces para reducir el pH a valores de aproximadamente 6,6-6,8 y mantener el NH₃ por debajo de 0,1 mgN/l. Se usó tiosulfato de sodio como agente de cloración para reducir las especies de cloro y cloramina a Cl⁻ después de la etapa de electrólisis. El proceso operó de forma totalmente automática utilizando un controlador Unitronix 130. El O₂ se suministró burbujeando aire en el tanque de peces utilizando una tubería difusora. Después de 18 días, también se añadió oxígeno puro durante las horas de alimentación, para evitar que el nivel de oxígeno disuelto (OD) cayera por debajo del 75% o 6 mgO₂/l. Se suministró alimento comercial para peces (45% de proteína) de acuerdo con una tabla de alimentación, utilizando un alimentador de cinta transportadora de 10 h. Hasta el día 50 se suministró alimento a los peces cuatro veces al día. Desde el día 50 en adelante, la comida se administró de forma continua. Se añadió N-Aliltiurea dos veces por semana como inhibidor de la nitrificación con el objetivo de mantener una concentración de ~ 1 mgC₄H₈N₂S/l en la 1^a etapa del experimento (sin adición en la 2^a etapa).

1.2. Manipulación del pescado y análisis

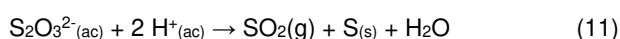
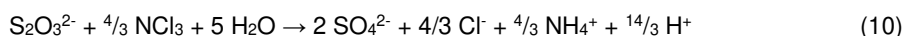
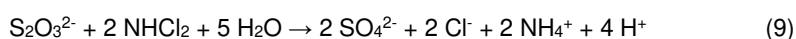
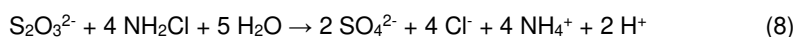
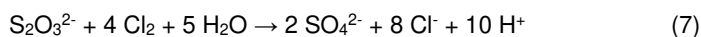
[0077] El pescado usado en el experimento se obtuvo de una RAS comercial con un peso medio de 26 g. En los dos primeros días de la etapa previa 1 (adaptación), la alcalinidad se redujo mediante la adición de un ácido fuerte a ~ 40 mg/l como CaCO₃. Las siguientes 48 horas se dedicaron a la adaptación a la salinidad mientras el pH se reducía gradualmente a pH 6,8. Paralelamente, se permitió que el TAN se acumulara en el agua hasta alcanzar concentraciones superiores a 20 mgN/l. Al final del período de adaptación, el sistema se hizo funcionar durante siete días más en estado estable antes de que comenzaran las mediciones (Paso 1). Se realizaron pruebas histológicas en comparación con peces del mismo lote que crecieron en un RAS comercial (control). Se recolectaron cinco peces del final del Paso 1, Etapa 2 y cinco peces del Control (sistema comercial) para histología completa: se fijaron branquias, riñón, bazo, hígado e intestino en una solución de formalina tamponada neutra al 10%. Las muestras se procesaron de forma rutinaria en metacrilato y se tiñeron secciones de 3 micras de espesor con hematoxilina y eosina (H&E) y con azul de toluidina. Todas las secciones se examinaron con un microscopio óptico. Tres veces durante el experimento (dos veces durante el Paso 1 y una vez en la Etapa 2) se analizaron dos peces para la patología de la montura húmeda y los exámenes de parásitos. Una vez cada 10-16 días se pesó ~ 50% de los peces. Se pesaron individualmente 10 peces de la muestra para determinar la desviación estándar. Al principio y al final del experimento se pesaron todos los peces.

1.3 Análisis de calidad de agua

[0078] TAN, se tomaron muestras de nitrato y nitrito una vez al día antes y después de la etapa de electrólisis. El TAN se midió mediante el método del salicilato (<https://www.standardmethods.org/>) y la concentración de NH₃ se calculó con base en el TAN y el pH medidos utilizando el software PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013). Los análisis de nitritos y nitratos se realizaron utilizando métodos colorimétricos y de reducción de cadmio, respectivamente (<https://www.standardmethods.org/>). El fósforo (P) se midió de las mismas muestras dos veces por semana usando un método colorimétrico y [Cl⁻] dos veces al mes por el método de titulación AgCl (<https://www.standardmethods.org/>). La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) en el tanque de peces se midió con botellas de medición (Oxitop) una vez a la semana durante el Paso 1. La concentración de oxígeno en el tanque de peces se midió dos veces al día. Se realizaron mediciones continuas de pH tanto en los tanques intermedios como en el tanque de peces. El pH se confirmó en los tres puntos una vez al día utilizando un medidor de pH manual. La alcalinidad en el tanque de peces se midió dos veces por semana mediante la titulación Gran, y el [CO₂] se calculó utilizando salinidad, alcalinidad, temperatura y pH como sugirieron Millero et al. (2006). Los THM se analizaron por GC/MS, utilizando éter de t-butilo metílico (MTBE) para la extracción.

1.4 Estrategia operativa y de control

[0079] La corriente de recirculación se utiliza tanto para la separación de sólidos como para el llenado del depósito intermedio con tanque de peces de agua (y, simultáneamente, para el reciclado de la parte posterior de agua tratada al tanque de peces después de la decoloración). El proceso por lotes de electrooxidación de amoníaco se operó como un ciclo de 5 pasos. La duración máxima de cada paso se estableció periódicamente de acuerdo con las propiedades de operación (concentración de TAN, carga de alimentación y corriente aplicada en el paso de electrólisis). En el primer paso se cambiaron los tanques intermedios, con el fin de aislar el tanque de peces del agua tratada. En el segundo paso se realizó electrólisis. El establecimiento de una limitación de tiempo de electrólisis mínima evitó que la electrólisis terminara antes de que se hubiera oxidado al menos el 80% del TAN esperado. Dado que la reacción general de la electrooxidación de TAN da como resultado la generación de acidez (Ec. 2), mientras exista TAN en el agua, se cae el pH durante la electrólisis. Al final del ciclo de electrooxidación se observó un aumento del pH en el agua, coincidiendo con el tiempo en donde todo el TAN se había oxidado (probablemente debido a efectos de mezcla local). Este aumento de pH se utilizó para controlar el punto final de la electrólisis. En el tercer paso se implementó la decoloración. La reacción ácida entre cloro/cloramínicos y tiosulfato se representa en las Ecs. (7) a (10). Cuando todo el cloro residual desaparece, el tiosulfato reacciona con H⁺ de acuerdo con la Ec. (11), lo que resulta en un aumento del pH. Este cambio de pH se utilizó para determinar el punto final de la etapa de decoloración. Una vez finalizada la etapa de decoloración, se inició la etapa de descarga. Se descargó un volumen predeterminado de agua tratada del sistema con concentraciones cercanas a cero de TAN, nitrito, DBO y cloro/cloramínicos residuales. El resto del volumen se bombeó de regreso al estanque de peces una vez que el tanque se volvió a conectar al RAS.



2. Resultados y discusión

[0080] Los resultados se dividen en dos partes principales: el rendimiento de los peces y los resultados del tratamiento de agua de componentes.

2.1. Crecimiento de los peces y el rendimiento de la salud

[0081] Los resultados se dividen entre la etapa operacional 1, en donde la concentración de TAN diana era ~ 30 mgN/l y la etapa operacional 2, en donde el pescado creció a ~ 65 mgN/l.

2.1.1. Paso 1 (30 mg TAN/l)

[0082] La figura 4 muestra la tasa de crecimiento real de la dorada alcanzada en todo el estudio. La tasa de supervivencia de los peces durante todo el experimento fue del 98,5%, mientras que las tres mortalidades se recogieron después de las acciones de pesaje, probablemente debido a la manipulación. El comportamiento y el movimiento de los peces eran absolutamente normales y su apetito era bueno. Las muestras patológicas de preparación húmeda mostraron una imagen normal y clara de las branquias, intestinos, hígados y bazos el día 30 y al final del Paso 1. Los análisis histológicos realizados al final del Paso 1 demostraron respuestas patológicas leves en las branquias, intestinos, riñones y bazo (se encontró que la estructura del hígado era normal), en comparación con una muestra de control tomada del RAS comercial. Estos hallazgos parecían indicar un efecto ambiental de algún tipo (tanto en los peces del sistema probado como en los peces del control). Si bien todos los factores ambientales comunes se midieron de manera rutinaria y se encontraban en el intervalo no tóxico, los derivados del amoníaco, el cloro y la cloramina pueden figurar como los posibles sospechosos ambientales de esta condición leve. Dado que la patología hepática estaba clara, la conclusión probable era que la presencia de trihalometanos en concentraciones bajas (ver Sección 2.3.4.) no era perjudicial para los peces.

2.1.2 Etapa 2 (65 mg TAN/l)

[0083] La etapa 2 se llevó a cabo a $29,5 \pm 0,8^{\circ}\text{C}$ (intervalo: $28,4\text{-}32,5^{\circ}\text{C}$), que se considera más alta que la óptima (el intervalo de temperatura óptima de la dorada es $24\text{-}27^{\circ}\text{C}$). El cultivo de peces a temperaturas más altas que las óptimas puede provocar estrés térmico, lo que da como resultado un deterioro en el rendimiento del crecimiento y luego de períodos prolongados de crecimiento, incluso en respuestas agudas. A pesar de las altas temperaturas y del hecho de que la concentración de TAN en el estanque era tan alta como 64.168,2 mgN/l, los peces continuaron comiendo y creciendo, y no se observó un deterioro significativo en los hallazgos patológicos, por ejemplo, los resultados de la patología de montaje húmedo estaban claros.

[0084] La Tabla 1 resume el rendimiento durante la operación piloto (los valores representan promedios periódicos).

Tabla 1:

Unidades		Etapa 1	Etapa 2
Duración	d	75	29
Recuento de pescado inicial	-	205	196
Peso de pescado inicial	g	31	94
Peso de pescado promedio final	g	90	122
Tasa de crecimiento	g/d	0,78	0,97
SGR	%/d	1,42	0,90
FCR	Kgalimento/kgpescado	1,57	2,08*
Tasa de supervivencia	%	98,5	98,5

* La tasa de alimentación de la etapa 2 fue ~ 20% mayor que recomendado en la tabla de alimentación.

[0085] Sin ningún signo que indique efectos de toxicidad la conclusión fue que el ligero deterioro en el desempeño de crecimiento fue únicamente un resultado de la alta temperatura en la Etapa 2. De acuerdo con la tabla de alimentación comercial a 29°C (que es la temperatura más alta en la tabla), la alimentación debe reducirse en un 20% de la ración proporcionada a 27°C . Sin embargo, los peces fueron alimentados con la misma porción para evitar especulaciones sobre la alimentación insuficiente. Si bien la observación fue que a temperaturas superiores a 30°C el entusiasmo de los peces por la comida disminuyó un poco, los peces siempre terminaron la cantidad diaria. El examen histológico mostró una imagen similar a la obtenida de las muestras tomadas al final del Paso 1.

2.2. Calidad del agua en el tanque de peces

[0086] La Tabla 2 muestra los valores de calidad del agua medidos en el tanque de peces durante la operación piloto. Los valores de OD informados, medidos por las mañanas, eran indicativos de los valores predominantes durante la mayor parte del día. Los picos más bajos y más altos de temperatura del día se registraron aproximadamente una hora después de la última alimentación. Los niveles de oxígeno se mantuvieron en $>6\text{ mgO}_2\text{/l}$ durante los 133 días con una excepción en los días 17-21 cuando la concentración de oxígeno disminuyó a $\sim 4\text{ mgO}_2\text{/l}$ después de la alimentación. A partir de ese evento, se burbujeó oxígeno puro además del aire atmosférico durante las horas de alimentación. Los resultados de

temperatura que se muestran en la Figura 4 se midieron por las mañanas, lo que indica el valor mínimo diario. Los valores al final de las horas de alimentación fueron 0,5-1.3°C más altos que los valores representados. Las concentraciones de ortofosfato disuelto se acumularon durante los 133 días de operación, alcanzando un valor de ~ 20 mgP/l cuando se detuvo el experimento. Las concentraciones de Cl fueron ~ 2160,9 g/l, y la alcalinidad se midió a 35 ± 4 mg/l como CaCO₃ durante todo el ciclo. Utilizando los valores de pH y alcalinidad medidos, la concentración de CO₂ calculada en el estanque fue de 6,15±2,05 mgCO₂/l durante toda la operación piloto, lo que corrobora la hipótesis de que el [CO₂] se puede mantener en un rango razonable a pesar del pH bajo, si se proporciona suficiente aireación.

[0087] De acuerdo con la nomenclatura aceptada, un RAS de descarga cercana a cero se define como un RAS que se descarga <5% de volumen del sistema diaria. De acuerdo con esta definición, el sistema se hizo funcionar con una descarga cercana a cero, ya que el flujo de descarga medido fue (en promedio) 4,8% del volumen total por día.

2.2.1. Etapa 1 (30 mgN/l)

[0088] La Etapa 1 comenzó cuando TAN se había acumulado a 20 mgN/l. Durante las primeras tres semanas, la TAN se mantuvo en ~ 20 mgN/l y luego se incrementó a ~ 30 mgN/l durante los siguientes 54 días. Para mantener el NH₃ a un valor <0,1 mgN/l, el pH se mantuvo durante toda la Etapa 1 a un pH de 6,7, lo que dio como resultado una concentración media de NH₃ de 0,044 mgN/l. La nialitiourea, un inhibidor de la nitrificación utilizado para minimizar la formación no deseada de NO₂/NO₃, se añadió en seco al tanque de peces dos veces por semana, para mantener una concentración de ~ 1 mg/l. Las concentraciones de nitrito, resultantes tanto de la nitrificación parcial como de la oxidación del nitrito en la etapa de electrólisis, fueron relativamente estables (3,9 ± 1,1 mgN/l) y no tóxicas para los peces debido a la alta concentración de Cl⁻ en el agua de cría. Cada operación en estado estable (definida por un volumen de agua electrolizada diario diferente) se caracterizó por concentraciones de nitrito y nitrato diferentes y estables, lo que indica que no se acumuló N inorgánico en el tanque de peces aparte del TAN. El promedio de concentración de CO₂ a lo largo del Paso 1 fue 5,1±0,9 mgCO₂/l. [CO₂] fue en todo momento inferior a 7,0 mgCO₂/l, es decir, muy dentro del rango recomendado para el crecimiento de dorada. Las concentraciones de DBO durante la operación fueron de 23±7 mgO₂/l.

2.2.2. Etapa 2 (65 mgN/l)

[0089] La etapa 2 comenzó después de un cese de tres días en la aplicación de la etapa de electrólisis, aplicada para permitir la concentración de TAN en el estanque para llegar a ~ 60 mgN/l. Durante esta parada, se realizaron análisis de balance de masa en el estanque de peces para cuantificar el grado de nitrificación no deseada. Los resultados indican que entre el 15% y el 20% del NH₃ excretado por los peces fue oxidado en el estanque por bacterias nitrificantes. Este resultado parece, hasta cierto punto, ser un artefacto de la operación a pequeña escala. En un sistema comercial, la superficie disponible para que se adhieran las biopelículas de nitrificación se reduciría en un factor de 4-5, por lo que se puede esperar que la nitrificación no deseada comprenda menos del 5% del NH₃ excretado por los peces. La concentración promedio de TAN durante la Etapa 2 fue 64,1±8,1 mgN/l. El pH se controló a 6,4 para producir un [NH₃] medio de 0,037 mgN/l. Como resultado del bajo pH, la concentración promedio de CO₂ aumentó levemente a 9,4±2,0 mgCO₂/l, que aún se encuentra en el intervalo no tóxico. La adición de N-alitiourea se detuvo después del día 94, sin embargo, las concentraciones de nitrato y nitrito, que eran altas al comienzo de esta etapa, disminuyeron a ~ 1 mgN/l, lo que indica que la nitrificación inadvertida casi cesó a este pH bajo. La Tabla 2 resume el tanque de peces y la calidad del agua durante la operación piloto. Los valores representan promedios periódicos + (desviación estándar)

Tabla 2:

Parámetro	Unidades	Etapa 1		Etapa 2	
		Tanque de peces	de Efluente	Tanque de peces	de Efluente
Temperatura	°C	24,4 (1,3)		29,5 (0,8)	
OD	mg/l	7,2 (0,7)		7,8 (1,7)	
pH		6,7 (0,1)	~3,1	6,4 (0,2)	~2,8
Alcalinidad	mg/l como CaCO ₃	35,3 (3,7)		35,3 (4,7)	
CO ₂	mg CO ₂ /l	5,1 (0,9)		9,4 (2,0)	
TAN	mg/l	27,3 (5,0)	0,8 (1,0)	64,1 (8,2)	4,6(5,2)
NH ₃ -N	mg/l	0,043 (0,008)		0,037 (0,012)	
NO ₂ -N	mg/l	3,9(1,1)	0,0 (0)	4,4 (2,9)	0,0(0)
NO ₃ -N	mg/l	7,9(3,1)	8,6 (1,8)	9,0 (6,0)	9,0(2,3)
P	mg/l	4,4 (3,1)	5,5 (2,8)	16,9 (2,1)	18,7(3,1)
TIN	mg/l	38,6 (7,8)	9,2(2,4)	74,9 (16,5)	13,6(5,9)
Cl ⁻	mg/l	20449 (868)		21164 (995)	
DBO	mg/l	22,6(7,1)	0(0)		

(Continuación)

Parámetro	Unidades	Etapa 1			Etapa 2		
		Tanque de peces	de Efluente		Tanque de peces	de Efluente	
<i>Agua de reposición</i>							
Caudal	l/d	46,6	(13,5)		44,9	(27,0)	
Efluente	%/d	4,9%	(1,4%)		4,7%	(2,8%)	

2.3. Rendimiento de la unidad de electrólisis

2.3.1. Destino de las especies N durante la electrooxidación

[0090] La Figura 5 muestra una etapa de electrooxidación típica. Como se muestra, el nitrito fue la primera especie en ser completamente oxidada por el Cl_2 generado en el ánodo. La eliminación de TAN siguió a una pseudoreacción de primer orden hasta $\sim 0,5$ mgN/l. La oxidación a concentraciones más bajas resultó en una eficiencia de corriente reducida. La concentración de nitrato en el tanque de peces fue el resultado tanto de la nitrificación no planificada en el estanque como de la remoción de la red durante el paso de electrólisis. La concentración inicial de nitrato de $\sim 8,9$ mgN/l resultó en una eliminación neta de nitrato cero. El Paso 1 en la operación piloto mostró una remoción de $77\pm 4\%$ de N con una concentración promedio de nitrato de $7,9\pm 3,1$ mgN/l mientras que en la Etapa 2 se removieron $88\pm 3\%$ del N, con una concentración promedio de nitrato de $9,0\pm 6,0$ mgN/l.

2.3.2. pH

[0091] El procedimiento de la invención implica el mantenimiento relativamente bajo pH en el estanque de peces, lo que requiere esencialmente el suministro de suficiente masa H^+ para la conversión de casi todo el NH_3 liberado por los peces para NH_4^+ . Dado que el pH de la solución electrolizada se reduce al comienzo de este paso a pH 4 mediante una fuerte adición de ácido y en la electrooxidación de TAN, se libera 1 mol de protones por 1 mol de TAN, y dado que se recicla un gran porcentaje de la solución electrolizada. De regreso al estanque de peces, la mayor parte de la acidez requerida se genera durante la etapa de electrólisis y el requisito de una dosis de ácido fuerte en el estanque es mínimo. El bajo pH mantenido en el tanque de peces proporciona una alta fuerza impulsora para una extracción eficiente de CO_2 y también estabiliza la concentración del sistema de carbonato en valores que son más bajos que los normalmente recomendados para la acuicultura (es decir, alcalinidad < 50 mg/l como CaCO_3). Se recomienda una capacidad de tampón mínima en el RAS por motivos operacionales, a saber, para evitar fluctuaciones incontroladas de pH. Sin embargo, en el proceso de la invención, ya que de todos modos el pH se controla estrictamente, el sistema puede ser operado de manera segura con baja alcalinidad (~ 35 mg/l como CaCO_3). Además, dado que el agua que llegaba al tanque de electrólisis tenía una baja capacidad de amortiguación, la reducción del pH durante la etapa de electrólisis fue significativa. Después de 90-120 minutos de electrólisis (110 a $1,0157$ kA/m²), el pH descendió por debajo de 3,5. La electrooxidación de 30 y 65 mgN/l de TAN dio como resultado valores de pH finales de $\sim 3,2$ y $\sim 2,8$, respectivamente. Un pH tan bajo para tiempos de exposición prolongados tiene la capacidad de contribuir al efecto de desinfección, tanto por sí solo como porque el efecto de desinfección de las especies de cloro es más pronunciado a valores de pH bajos.

2.3.3. Eficiencia de corriente

[0092] La densidad de corriente de $0,157$ kA/m² se aplicó en todos los pasos de electrólisis descrita en este documento. La Figura 6 muestra la caída en la concentración de TAN normalizada en función de la relación entre el cloro añadido y el TAN inicial presente en el agua durante un paso típico de electrooxidación. Los cálculos de eficiencia actuales incluyeron la eliminación de nitrito y amoníaco. Tenga en cuenta que el nitrito que se origina en el estanque se oxidó en la etapa de electrólisis con cloro a TAN, que luego se oxidó a $\text{N}_{2(g)}$. Por tanto, la presencia de nitrito redujo la eficiencia de corriente registrada. La densidad de corriente aplicada resultó en una eficiencia de corriente promedio de $\sim 68\%$ para la remoción de N (NO_2^- a cero y TAN a $0,5$ mgN/l). En general, cada agente consumidor de Cl_2 reduce la eficiencia actual. En el caso actual, los principales factores que condujeron a una eficiencia de corriente imperfecta fueron la reducción de Cl_2 cerca del cátodo, la reacción del cloro con materia orgánica, la reducción de nitrato de nuevo a NH_4^+ que conduce a una mayor demanda de cloro, la evaporación de $\text{Cl}_{2(g)}$ y la concentración residual de cloramina al final del paso de electrooxidación.

2.3.4. Formación de THM

[0093] Los análisis de THM se llevaron a cabo en el agua del estanque de peces antes y después de la electrólisis para evaluar la cantidad de THM generado durante la electrólisis y su potencial acumulación en el tanque de peces. En promedio, el valor de TTHM (THM total) que se desarrolló en el estanque de peces fue de 14 mg/l, mientras que después del paso de electrólisis se registró un promedio de ~ 100 mg/l. Se permiten valores de TTHM < 100 mg/l incluso en el agua potable de acuerdo con las recomendaciones de la OMS y las normas israelíes. Sin desear estar ligado por ninguna teoría o mecanismo de acción particular, se contempla que la formación de THM bajo fue el resultado de las condiciones de pH bajo en el agua a granel, mantenidas durante la etapa de electrólisis, que minimizó la hidrólisis de Cl_2 a HOCl. En aplicaciones típicas de cloración, las especies Cl_2 u OCl^- se dosifican al agua. Estas especies se transforman parcial o totalmente en HOCl, que es la especie de cloro dominantes en el intervalo de pH $\sim 3,3$ a $< \text{pH} < 7,5$ (en condiciones en las

que la concentración de Cl^- es ~ 20 g/l). El HOCl formado reacciona preferiblemente con materia orgánica disuelta para dar como resultado la formación de halometanos clorados (THM). En el agua de mar, que contiene una alta concentración de iones Br^- , el HOCl tiende a transformarse rápidamente en HOBr, que reacciona con el OM para formar halometanos bromados (Ec. 6). A diferencia de la cloración que se lleva a cabo mediante la dosificación de especies de cloro externas al agua, las condiciones que se forman cuando la electrólisis se lleva a cabo con baja capacidad tampón, las soluciones ricas en Cl dictan un mecanismo diferente. Particularmente, el valor de pH que se desarrolla cerca del ánodo, donde se genera $\text{Cl}_{2(\text{ac})}$, es mucho más bajo (típicamente $\text{pH} < 2,0$) que la solución a granel. La especie dominante en estas condiciones, el Cl_2 , reacciona rápidamente con el TAN presente en solución, por lo que la mayor parte del cloro activo se consume antes de que el Cl_2 pueda hidrolizarse en HOCl o reaccionar con Br^- para formar HOBr. De acuerdo con esta secuencia de eventos, cuando se aplica electrólisis sobre agua rica en Cl caracterizada por una baja capacidad amortiguadora y un pH bajo ($< 3,5$), como en la etapa de electrólisis según la presente invención, la formación de THM debe minimizarse.

[0094] La figura 7 muestra los resultados obtenidos en seis días aleatorios durante el funcionamiento del piloto. Se prestó especial atención a la especie bromoformo, debido a la evidencia de que puede bioacumularse en los tejidos grasos de los peces. El hecho de que la concentración de cloroformo después de la electrólisis fuera muy baja (12 mg/l), y mucho más baja que la del bromoformo (43 mg/l), indica que aunque el $[\text{Br}^-]$ en el agua utilizada en este estudio era sólo alrededor del 40% de la concentración típica en el agua de mar, la concentración de bromuro no fue el factor limitante para la formación de THM.

Conclusiones

[0095]

- Un nuevo concepto operacional RAS de agua de mar se ha desarrollado y se muestra factible con respecto al desempeño del crecimiento y la condición sanitaria de los peces.
- El 95% del nitrógeno excretado se eliminó del agua por electrooxidación mientras que el agua de cría se desinfectó simultáneamente.
- El funcionamiento del estanque a una concentración de TAN de 30 mgN/l no mostró ningún efecto patológico significativo en los peces. A una concentración de TAN de 65 mgN/l, los peces crecieron a un ritmo ligeramente más lento, pero esta observación coincidió con una temperatura del agua excesiva. Los resultados corroboraron la observación de que el valor de TAN por sí solo no es perjudicial para los peces y que, al reducir el pH, los peces pueden crecer a valores de TAN muy altos.
- Se formaron THM en concentraciones relativamente bajas durante la etapa de electrólisis, aparentemente debido al alto TAN y la baja capacidad tampón en el agua de cría, lo que resultó en un pH muy bajo y supresión de la generación de HOCl y HOBr.

Ejemplo 2 - reducción en la formación de trihalometanos (THM) mediante el mantenimiento de pH bajo en el depósito de electrólisis

[0096] La materia orgánica típica se aisló de una RAS comercial. La materia orgánica se secó y se molió hasta obtener un polvo homogéneo. Este polvo se añadió a 20 litros de agua de mar después de un pretratamiento que consistió en 2 h en agua de mar acidificada (pH 3) y 24 h más a pH de agua de mar normal (pH 8,1). Se añadió amoníaco a la solución de prueba para alcanzar ~ 20 mgN/l. Se midió el DOC (análisis de carbono orgánico disuelto) antes de cada experimento, para asegurar las propiedades iniciales del agua constantes. A esta solución se le aplicó electrólisis (corriente aplicada = 1 A) a tres valores de pH: 2, 3 y 7 usando un electrolizador Klorogen 10. El caudal a través del electrolizador fue de ~ 3 l/min. Se añadió NaOH al agua durante la electrólisis usando un controlador y una bomba dosificadora, para mantener un pH constante. Se tomaron muestras de THM y TAN durante todo el experimento.

Resultados

[0097] El DOC medido en el agua inicial era $24,4 \pm 3,5$ mgC/l. Como puede verse en la Figura 8, la reducción del pH a pH 3 en el agua a granel redujo la generación de TTHM en un 75%, en relación con los resultados obtenidos a pH neutro. Esto se puede explicar cambiando la Ec. 4 a la izquierda minimizando así la formación de HOCl y, por tanto, se forma menos HOBr (Ec. 5). Dicho de otra manera, el pH bajo aumenta la probabilidad de que el Cl_2 reaccione con NH_4^+ (Ec. 2) antes de migrar a zonas de $\text{pH} > 3,5$ en las que se transforma casi por completo en HOCl. Una reducción adicional del pH a pH 2 mostró una menor eficiencia de corriente ($\sim 15\%$) y una inclinación de generación de TTHM ($\sim 30\%$) en relación con el pH 3, pero aún así resultó en una generación de TTHM significativamente menor en comparación con $\text{pH} = 7$.

[0098] Los expertos en la técnica apreciarán que la presente invención no está limitada por lo que se ha mostrado y descrito en particular anteriormente, sino que está limitada por las reivindicaciones adjuntas. Más bien, el alcance de la presente invención incluye tanto combinaciones como subcombinaciones de varias características descritas anteriormente, así como variaciones y modificaciones. Por lo tanto, la invención no debe construirse restringida a las realizaciones particularmente descritas, y el alcance y concepto de la invención se definen en las reivindicaciones que siguen.

Referencias**[0099]**

- 5 Diaz, V., Ibanez, R., Gomez, P, Urtiaga, A.M., Ortiz, I., 2011. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research* 45, 125-134.
- Gendel, Y., Lahav, O., 2012. Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation. *Electrochimica Acta* 63, 209-219.
- 10 Gendel, Y., Lahav, O., 2013. A novel approach for ammonia removal from fresh-water recirculated aquaculture systems, comprising ion exchange and electrochemical regeneration. *Aquacultural Engineering* 52, 27-38.
- Lahav, O., Schwartz, Y., Nativ, P., Gendel, Y., 2013. Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process. *Chemical Engineering* 218, 214-222.
- 15 Li M., Xue Q., Zhang Z., Feng C., Chen N., Lei X., Shen Z., Sigiura N. (2010) Removal of geosmin (trans-1, 10-dimethyl-trans-9-decalol) from aqueous solution using and indirect electrochemical method. *Electrochimica Acta*. 55, 6979-6982.
- 20 Millero, F.J., Graham, T.B., Huang, F., Bustos-Serrano, H., Pierrot, D., 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry* 100, 80-94.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. In: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Libro 6, Cap. A43. 497 pp. Available at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>, 2013.
- 25 Tung S.C., Li W.J. (2011) Study on oxidation kinetics of dissolved 2-methylisoborneol. *Sustainable Environment Research*. 21(6), 395-400.
- 30 Xue Q., Li, M., Shimizu K., Utsumi M., Zhang Z., Feng C., Gao Y., Sigiura N. (2011) Electrochemical degradation of geosmin using electrode of Ti/IrO₂-Pt. *Desalination*. 265, 135-139

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la remoción de amoníaco de un sistema de acuicultura salina, comprendiendo el proceso los pasos de:
- a. mantener el pH del agua en dicho sistema de acuicultura salina por debajo de aproximadamente 7,5;
 - b. extraer una parte del agua de dicho sistema;
 - c. oxidar el amoníaco en la porción del agua a gas nitrógeno por electrólisis, a un pH entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 4,0, preferiblemente a un pH entre aproximadamente 2,2 y aproximadamente 3,5;
 - 10 d. opcionalmente, repetir los pasos (a) a (c) de manera continua; y
 - e. reciclar al menos una parte del agua obtenida después del paso (c) de vuelta al sistema de acuicultura.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la concentración total de nitrógeno amoniacal (TAN) en el agua del sistema de acuicultura se mantiene entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 mgN/L, preferiblemente en donde la concentración total de nitrógeno amoniacal (TAN) en el agua del sistema de acuicultura se mantiene entre aproximadamente 15 y aproximadamente 65 mgN/L.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1, que además da como resultado la desinfección del agua durante la etapa de electrólisis.
- 25 4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sistema de acuicultura salina es un contenedor de cría o transporte para al menos una especie de acuicultura, preferiblemente en donde la al menos una especie de acuicultura se selecciona del grupo que consiste en peces, camarones, langostinos, mejillones, ostras, cangrejo, langosta, vieira, caracol, anguila y cualquier combinación de los mismos.
- 30 5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sistema de acuicultura se selecciona del grupo que consiste en un sistema de recirculación de acuicultura (RAS), un estanque de especies de acuicultura, un pozo de especies de acuicultura, un contenedor de especies de acuicultura, un tanque de especies de acuicultura y un aparato de transporte de especies acuícolas vivas, preferiblemente en donde el sistema acuícola es un sistema acuícola recirculado (RAS).
- 35 6. El proceso de la reivindicación 1, en donde los pasos (b) y (c) se realizan de forma continua.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el proceso comprende además la etapa de declarar el agua obtenida después del Paso (c) antes de reciclar dicha agua de vuelta al sistema de acuicultura.
- 40 8. El proceso de la reivindicación 1, en donde los pasos (b) y (c) comprenden:
- (i) extraer una primera porción del agua de dicho sistema a un primer recipiente;
 - (ii) transferir el agua del primer recipiente a una unidad de electrólisis y electrolizar dicha agua;
 - (iii) extraer una segunda porción del agua de dicho sistema a un segundo recipiente, en donde los pasos (ii) y (iii) se realizan opcionalmente de forma simultánea;
 - (iv) reciclar el producto del paso (ii) al sistema de acuicultura;
 - (v) transferir el agua del segundo recipiente a la unidad de electrólisis y electrolizar dicha agua;
 - (vi) reciclar el producto del paso (v) al sistema de acuicultura; y
 - 45 (vii) opcionalmente, repetir los pasos (i) a (vi) de manera continua;
- preferiblemente en donde el proceso comprende además la etapa de declarar el agua obtenida en los pasos (iii) o (v) antes de reciclar dicha agua de nuevo al sistema de acuicultura.
- 50 9. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además el paso de añadir un ácido fuerte al sistema de acuicultura salina en el paso (a), preferiblemente en donde el ácido fuerte es H₂SO₄ o HCl.
- 55 10. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además el paso de añadir un ácido fuerte en el paso (c), preferiblemente en donde el ácido fuerte es H₂SO₄ o HCl.
- 60 11. El proceso de la reivindicación 1, que además comprende la etapa de remover sólidos de dicho sistema para reducir o eliminar la cantidad de microorganismos nitrificantes presentes en el sistema de acuicultura, haciendo pasar una parte del agua de dicho sistema de acuicultura a través de una unidad de separación de sólidos antes de la etapa de electrólisis (c), en donde la etapa de separación de sólidos puede repetirse opcionalmente de manera continua reciclando dicha agua de vuelta al sistema de acuicultura.
12. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además la extracción de CO₂ en donde la extracción de CO₂ comprende la adición de oxígeno puro o aireación, o el uso de torres de extracción.
- 65 13. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (c) comprende además reducir la cantidad de productos químicos responsables de los sabores desagradables en las especies acuícolas contenidas en dicho sistema, preferiblemente en

donde los productos químicos responsables de los sabores extraños son geosmina (GSM) y/o 2-metilisoborneol (2-MIB), más preferiblemente en donde las especies de acuicultura son peces.

5 14. El proceso de la reivindicación 1, en donde la etapa de electrólisis (c) además da como resultado la minimización o reducción de la formación de trihalometano (THM), preferiblemente en donde el THM se reduce a valores por debajo de aproximadamente 100 ppb.

10 15. El proceso de la reivindicación 1, que además da como resultado la reducción de la producción de nitratos y/o nitritos como resultado de una etapa de desinfección que reduce la cantidad de bacterias nitrificantes en el sistema de acuicultura.

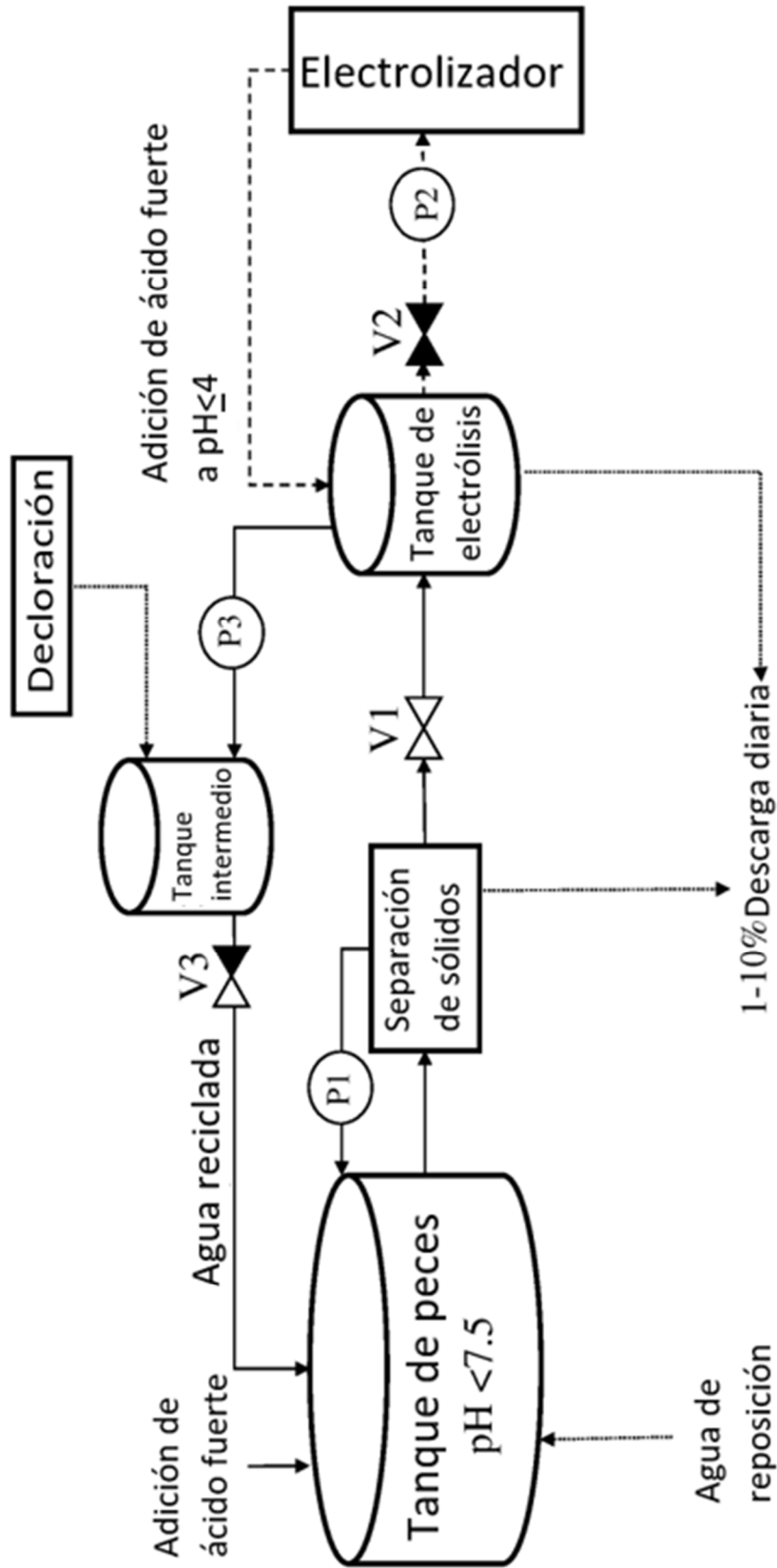


Figura 1

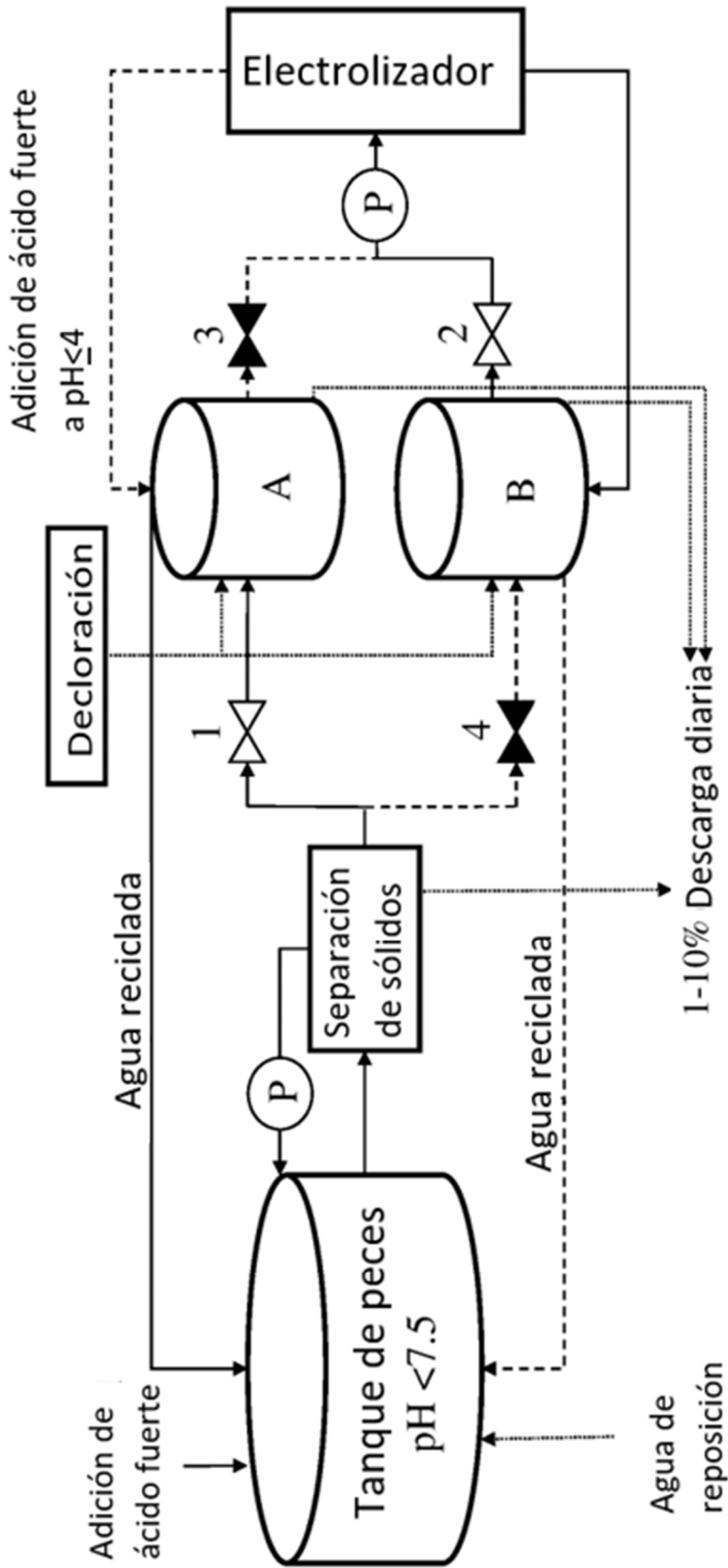


Figura 2

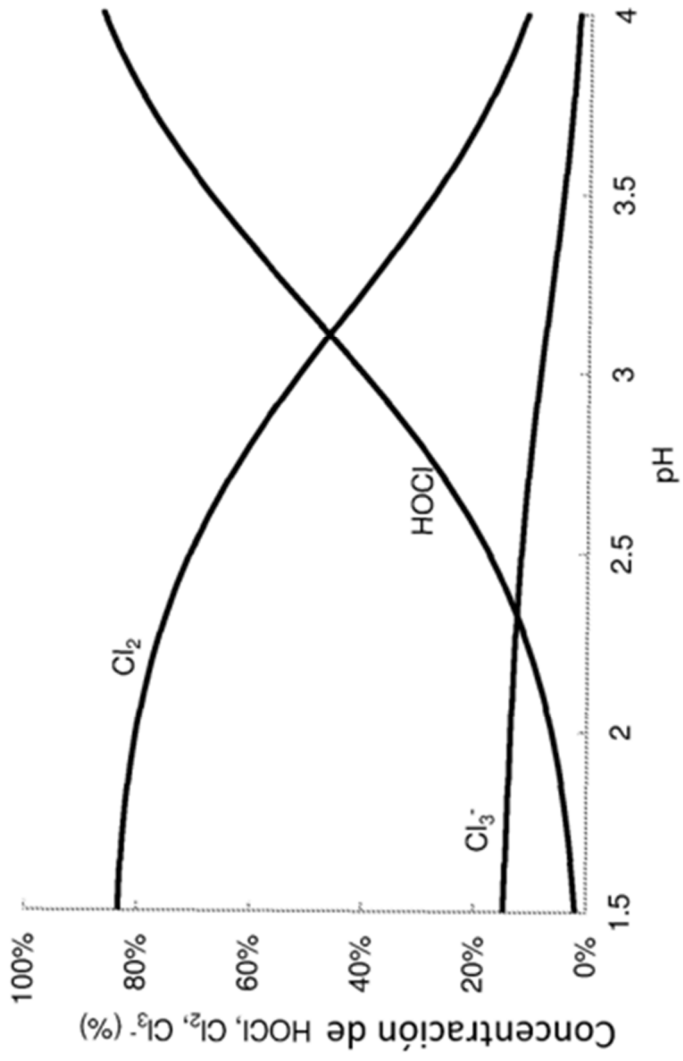


Figura 3

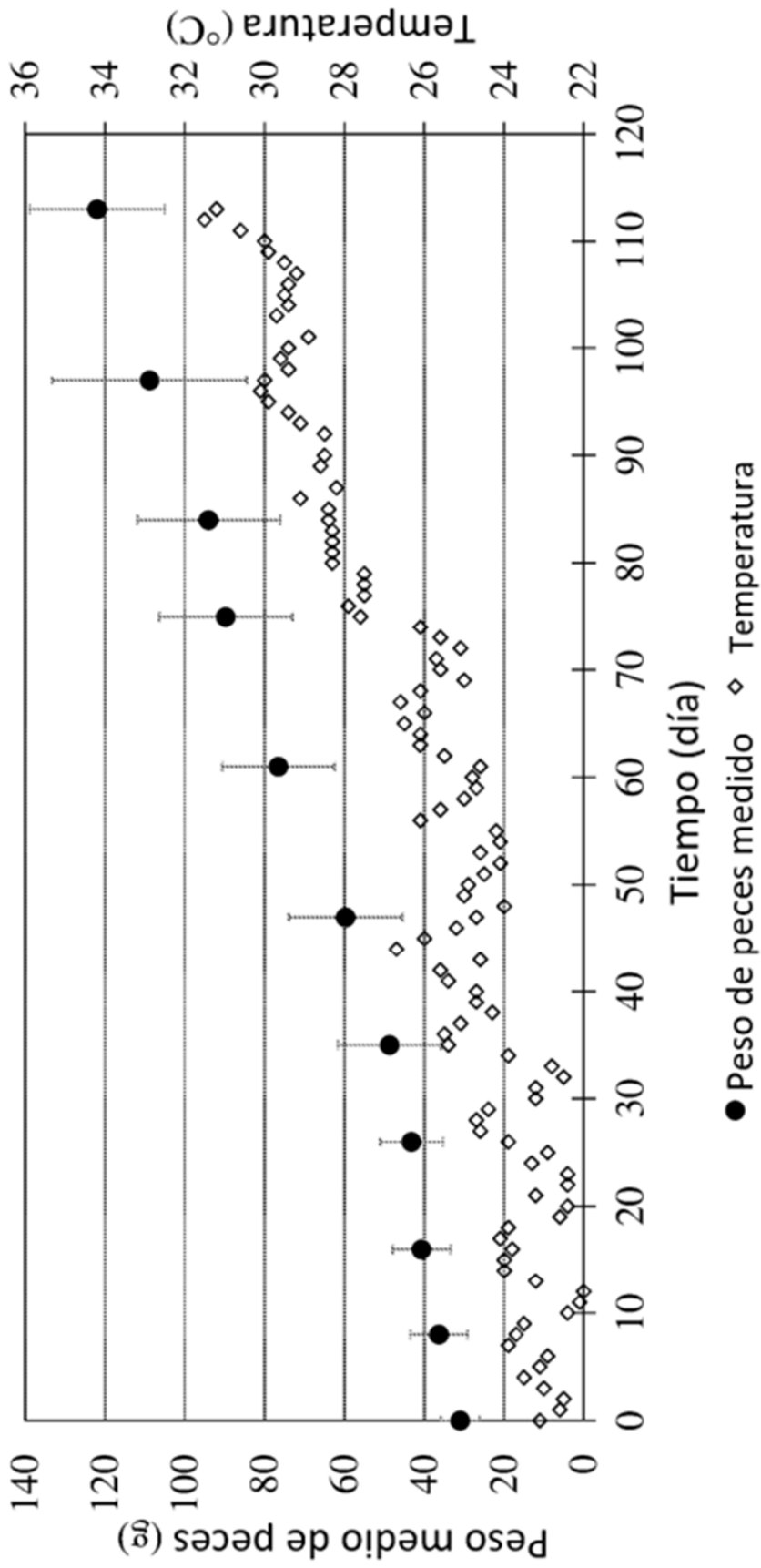


Figura 4

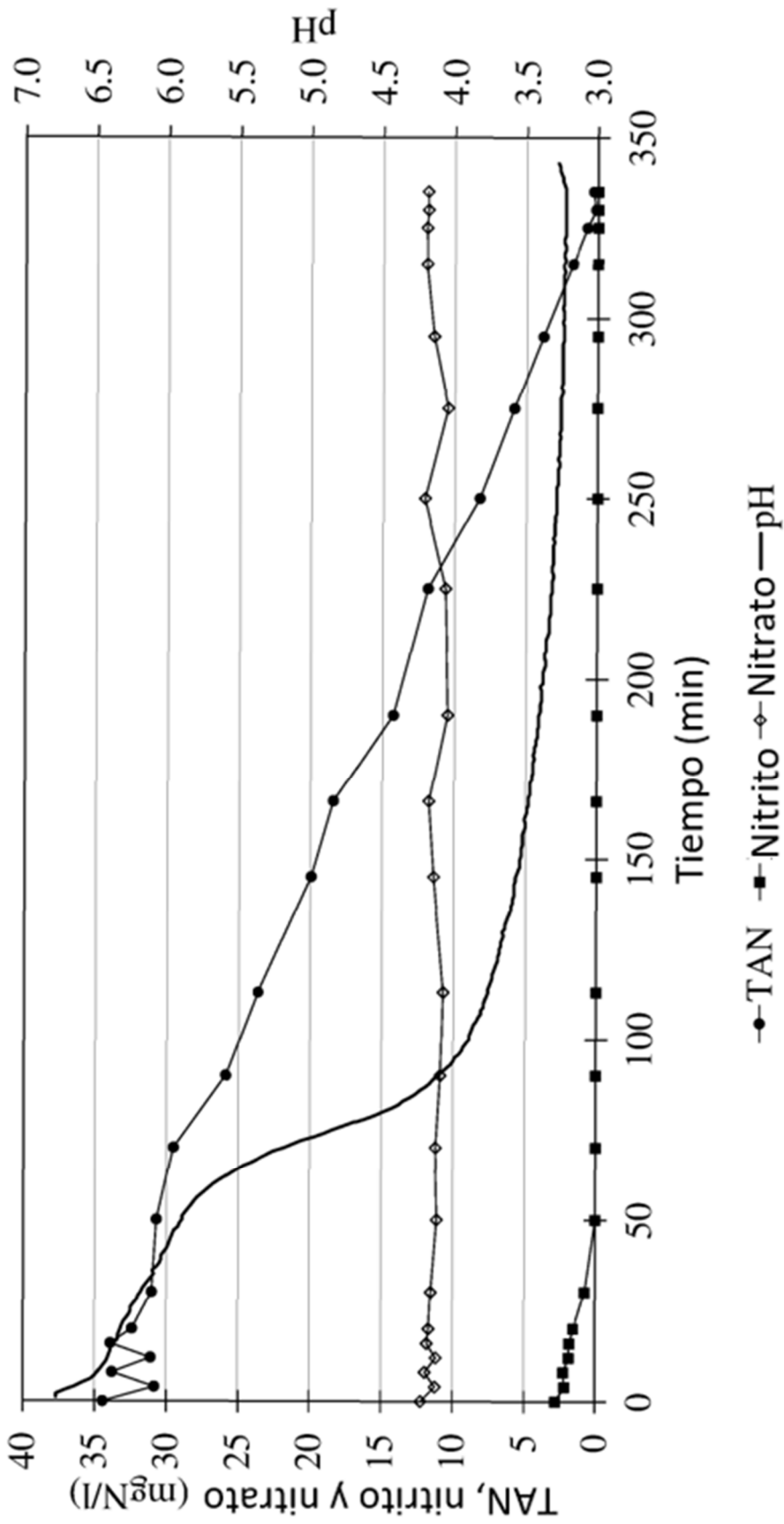


Figura5

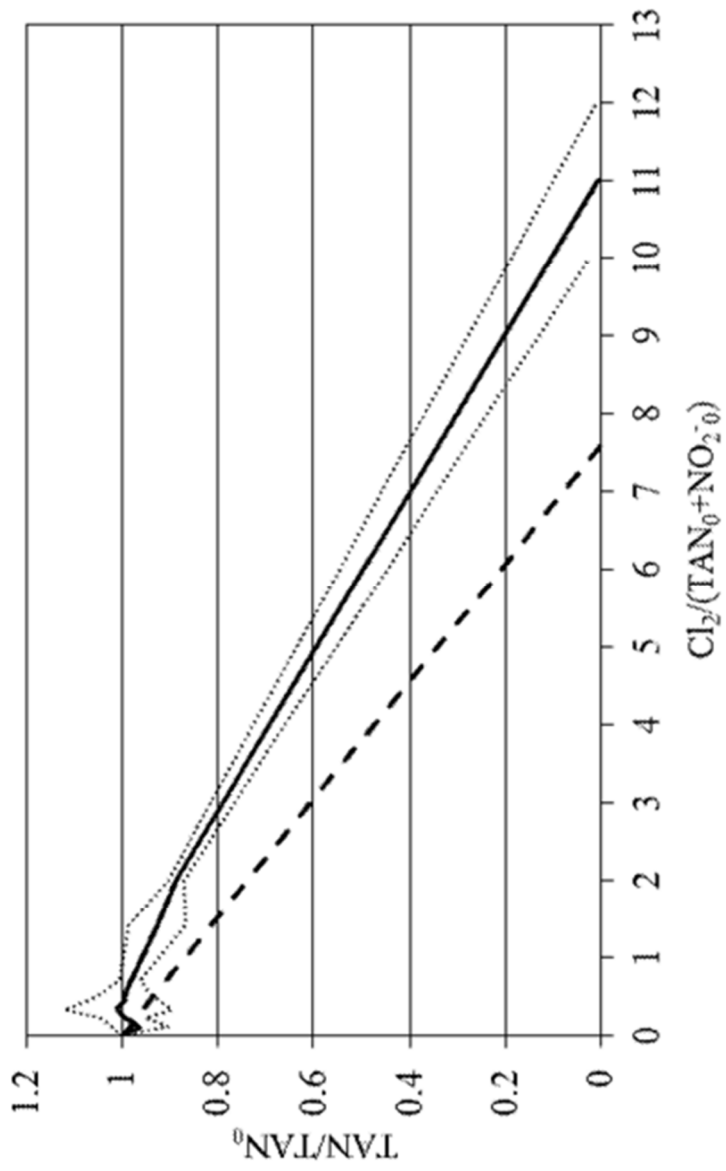


Figura 6

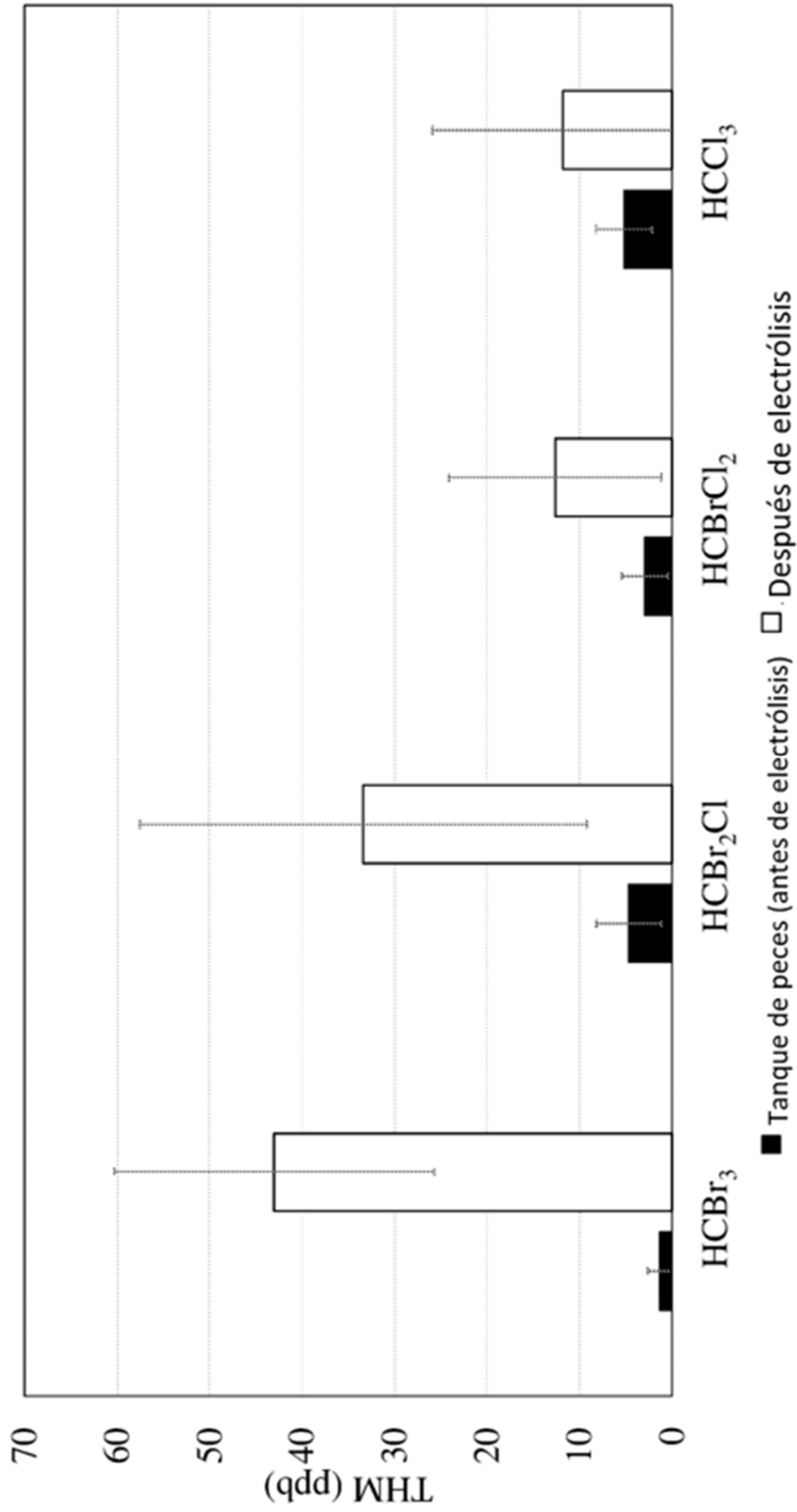


Figura 7

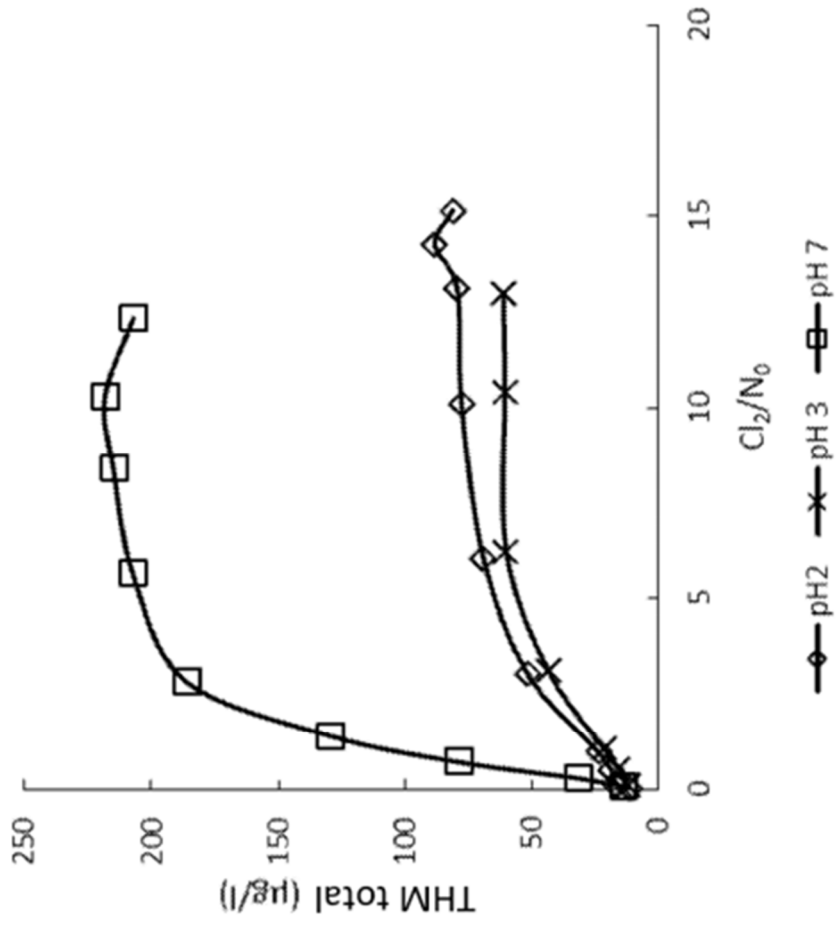


Figura 8