



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 164**

51 Int. Cl.:
A23L 1/304 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
B22F 9/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04800392 .5**
86 Fecha de presentación : **25.11.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1689253**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2006**

54 Título: **Polvo de hierro, uso como aditivo para alimentos, aditivo para alimentos y método para confeccionar polvo de hierro.**

30 Prioridad: **26.11.2003 SE 0303187**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2008

73 Titular/es: **HÖGANÄS AB.**
263 83 Höganäs, SE

72 Inventor/es: **Hu, Bo;**
Eklund, Fredrik;
Jonsson, Nils y
Persson, Fredrik

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 304 164 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

Polvo de hierro, uso como aditivo para alimentos, aditivo para alimentos y método para confeccionar polvo de hierro.

Campo de la invención

La presente invención concierne a la fortificación de alimentos y piensos. Más específicamente la invención concierne a un polvo de hierro, el cual es adecuado como aditivo para alimentos y piensos y el cual puede ser producido de forma económicamente rentable.

Antecedentes de la invención

El hierro es un elemento traza esencial en la nutrición animal y humana. Es un componente del heme en la hemoglobina y de la mioglobina, los citocromos y varias enzimas. El papel principal del hierro es su participación en el transporte, almacenaje y utilización del oxígeno. Una dieta balanceada normalmente cubrirá la necesidad de hierro mediante el consumo de productos alimenticios ricos en hierro tales como vegetales, carnes y cereales. Una importante fuente de hierro son los cereales tales como la harina de trigo. Sin embargo en los métodos modernos de producción de harina de trigo la capa rica en hierro del grano de trigo es eliminada. Esto resulta en que hoy el contenido de hierro de la harina de trigo sea inferior que el de la harina de trigo producida antes. La deficiencia de hierro es también una consecuencia de la malnutrición la cual prevalece especialmente en los países en desarrollo. Como una dieta con muy bajo contenido de hierro contribuye al bajo peso al nacer, perjudica el crecimiento y el desarrollo cognitivo en niños y causa fatiga en adultos hay una necesidad de adicionar hierro a la dieta. Los mayores efectos de un programa de fortificación con hierro serán por supuesto alcanzados cuando el hierro se adicione al alimento que la mayoría de las personas come diariamente.

El método más difundido es la fortificación con hierro de los productos de cereales tales como harina de trigo, harina de maíz, hojuelas de maíz etc pero otros muchos productos también son fortificados.

El hierro puede ser adicionado al alimento y el pienso de formas muy diferentes. El hierro metálico puede ser usado como sales inorgánicas de hierro, tal como sulfato de hierro, y como sales orgánicas, tales como gluconato de hierro o fumarato de hierro. Hay básicamente tres tipos diferentes de hierro elemental para la fortificación alimenticia, nombrados hierro reducido o hierro esponja, hierro carbonil e hierro electrolítico.

El hierro reducido es producido por una reducción de óxido de hierro molido con hidrógeno o monóxido de carbono a elevada temperatura seguido por la quebradura y molienda de la torta de hierro reducido. El hierro reducido es producido ya sea del mineral de hierro o de cascarilla de laminación. La pureza del producto está dictada por la pureza del óxido de hierro. Estos productos tienen la más baja pureza de los polvos de hierro de calidad alimenticia cuando son comparados con los polvos electrolíticos o carbonil. La impureza más común en los polvos de hierro producidos por cualquier proceso de reducción es el oxígeno, la mayor parte del cual se presenta como una fina película de óxido en la superficie. Las impurezas básicas incluyen carbono, magnesio, aluminio, silicio, fósforo, azufre, cromo, manganeso, níquel y cobre, muchas de las cuales están presentes como óxidos. El tamaño de la partícula es irregular y esta es porosa y consiste en un número de pequeños granos equiaxiales.

Los polvos de hierro carbonil consisten en partículas, las cuales son mucho más finas que las partículas de otros polvos de hierro. Estos polvos son producidos por tratamiento de hierro reducido con monóxido de carbono bajo calor y presión. El hierro pentacarbonil resultante es luego descompuesto bajo condiciones controladas produciendo un polvo de hierro y gas monóxido de carbono. A estas alturas la mayor impureza es el carbono y una reducción adicional en hidrógeno líquido es necesaria para eliminar la mayor parte del carbono. El polvo tiene partículas en un rango de tamaño desde 0.5 a 10 μm de diámetro y es de alta pureza. Las partículas se acercan a la esfericidad en la forma y son muy densas y suaves. La estructura de las partículas está caracterizada por capas concéntricas dispuestas a la manera de la piel de cebolla. El proceso carbonil es costoso.

El hierro electrolítico es producido por deposición electrolítica de un metal duro y quebradizo que es mecánicamente desmenuzado. La forma de la partícula del polvo de hierro electrolítico es irregular, dendrítica tipo helecho, de la cual recibe su alto factor superficial.

Una característica importante de los compuestos contenedores de hierro usados como aditivo para alimentos es la biodisponibilidad del hierro, es decir, cuán eficientemente el hierro es absorbido por el cuerpo. De los polvos de hierro usados hoy para el enriquecimiento los alimentos y piensos, los polvos carbonil y electrolítico tienen la más alta biodisponibilidad pero los costos de producción de estos polvos son altos comparados con los costos de producción para los polvos de hierro reducidos. Un polvo de hierro reducido puro, el cual tenga una alta biodisponibilidad y el cual pueda ser producido de forma económicamente rentable podría por consiguiente ser atractivo y es el objeto de la presente invención.

La valoración de la biodisponibilidad puede ser ejecutada de diferentes maneras tales como estudios *in vitro*, estudios en animales o estudios en humanos. La biodisponibilidad de los polvos de hierro tanto como la de otros compuestos de hierro es usualmente medida en relación al sulfato de hierro.

Sumario de la invención

De acuerdo a la invención ha sido ahora hallado que una biodisponibilidad satisfactoria del hierro puede ser obtenida con un polvo de hierro reducido teniendo partículas irregularmente formadas, donde el polvo de hierro tiene una proporción AD:PD menor que 0.3, donde AD es la densidad aparente en g/cm^3 y donde PD es la densidad de partícula en g/cm^3 . Adicionalmente el área superficial específica de las partículas de polvo debe estar por encima de 300, preferiblemente sobre 400 m^2/kg tal como fue medida por el método BET, y el tamaño promedio de la partícula debe estar entre 5 y 45, preferiblemente entre 5 y 25 μm .

Una cantidad fortificante de tal polvo (aproximadamente de 1 a 200 ppm) debe ser incluida en un producto alimenticio o pienso.

Descripción detallada de la invención

Materiales de partida

El óxido de hierro usado como material de inicio puede ser hematita natural (Fe_2O_3). Otra alternativa es usar el tipo de óxidos de hierro los cuales son obtenidos como subproductos de los procesos de regeneración ácida. Con el objeto de obtener un producto que tenga las propiedades deseadas el tamaño de partícula del material de partida preferiblemente no debe exceder de 55 μm .

Proceso de producción

La reducción del material de partida es ejecutada con gas hidrógeno o una mezcla de carbono y gas hidrógeno. Preferiblemente la reducción es ejecutada en un horno de cinta a temperaturas por encima de 1100°C. Una característica importante es que la reducción es ejecutada de tal manera que el producto resultante está en forma de un polvo o una torta ligeramente sinterizada la cual puede fácilmente ser molida sin impacto alguno o con sólo un ligero impacto sobre la forma de la partícula y otras propiedades.

Un proceso para la producción de un polvo de hierro esponjoso con propósitos metalúrgicos es revelado en la patente GB 704026. Esta patente enseña que con el objetivo de obtener tal polvo el tamaño de partícula del material de partida debe estar por debajo de 150 μm (100 mesh) y no exceder el del producto final. Además es revelado que el material de partida puede ser reducido con agentes reductores sólidos o gaseosos a una temperatura a la que son formadas tortas de hierro esponjoso sinterizadas. Después de enfriar las tortas sinterizadas son desmenuzadas al tamaño deseado. A manera de ejemplo es revelado específicamente que un concentrado de magnetita es reducido con carbón de leña a una temperatura de 1000°C.

Otro proceso de reducción es revelado en la patente US 5 713 982. Este proceso es preferiblemente ejecutado de tal manera que el polvo de óxido de hierro es calentado gradualmente hasta aproximadamente 1200°F (649°C), luego hasta aproximadamente 1400°F(760°C) y finalmente hasta aproximadamente 1500°F (816°C) en una atmósfera reductora. El hidrógeno es preferiblemente usado como atmósfera reductora. De acuerdo a este proceso conocido, un polvo de hierro, las partículas del cual son redondeadas, es obtenido. Este conocido polvo está establecido para ser usado en procesos de moldura por inyección.

De acuerdo a la presente invención ha sido hallado que, con el objeto de obtener una tasa de disolución satisfactoria y biodisponibilidad, las partículas de hierro obtenidas después de la reducción deben tener una forma irregular. Ha sido hallado que la característica crítica puede ser obtenida ejecutando la reducción del polvo de óxido de hierro a una temperatura algo superior y/o con tiempos de calentamiento más prolongados que los que son revelados en la patente US. Como ejemplo una combinación de carbono y gas hidrógeno puede ser usada como agente reductor a una temperatura de cerca de 1000°C. Las condiciones exactas para la preparación de polvos de hierro teniendo partículas irregularmente formadas pueden ser determinadas por un experto en el arte.

Caracterización del producto

Una característica importante y crítica del polvo es el poro y la forma irregular y consecuentemente la baja densidad aparente, AD, la cual ha sido hallado que debe ser preferiblemente menor que 2 g/cm^3 . Además, los poros del polvo deben estar abiertos, facilitando la penetración del jugo gástrico dentro de las partículas de hierro dando una tasa de disolución del hierro suficientemente alta. Un bajo grado de apertura en la porosidad es manifestada en un valor de densidad de partícula cercano al valor de la verdadera densidad del hierro, que es aproximadamente 7.86 g/cm^3 . Ha sido entonces hallado que la relación entre AD y PD debe ser menor que 0.3.

Como es usada aquí la densidad de partícula, PD, es medida usando un aparato picnómetro, el cual permite al líquido fluir dentro de los poros abiertos de las partículas de hierro en un contenedor de volumen definido bajo condiciones controladas. La densidad de partícula se define como la masa de la partícula dividida por el volumen de la partícula, incluyendo los poros interiores cerrados. Fue usado como fluido líquido 5% de una solución de etanol al 99.5%. El peso del picnómetro, el picnómetro incluyendo la muestra de polvo de hierro, y el picnómetro incluyendo la muestra de polvo de hierro rellena con el fluido penetrante hasta el volumen definido fueron medidos. Como el

ES 2 304 164 T3

volumen definido del picnómetro y la densidad del fluido penetrante son conocidas la densidad de partícula puede entonces ser calculada.

5 El tamaño de partícula de las partículas de polvo de hierro es también un parámetro que influye en la tasa de disolución. Una partícula de tamaño muy grueso influirá negativamente en la tasa de disolución y una partícula muy fina del polvo de hierro incrementa el riesgo de explosiones de polvo durante la manipulación. Una tasa de disolución suficientemente alta es obtenida cuando el tamaño promedio de la partícula está entre 5 y 45 preferiblemente entre 5 y 25 μm .

10 *Biodisponibilidad*

Como método para la evaluación de la biodisponibilidad del polvo de hierro hemos usado un método incluyendo los pasos de disolver los 50 g de polvo de hierro en ácido clorhídrico a pH 1 y 37°C. La cantidad de hierro disuelto es medida después de 30 minutos y es reportada como tasa de disolución en la Tabla 2 abajo. De acuerdo a la presente invención ha sido hallado que el polvo de hierro debe tener una tasa de disolución en ácido clorhídrico a 37°C y pH 1 de al menos 40% por peso luego de 30 minutos.

Aunque descrita particularmente con referencia a aplicaciones alimenticias es obvio que el polvo de hierro de acuerdo a la presente invención puede ser usado en otros campos donde una disolución rápida es requerida.

La invención es además ilustrada por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

25 Este ejemplo revela un proceso para la preparación de polvo de hierro, el cual tiene alta biodisponibilidad medida por la tasa de disolución y el cual puede ser usado como fortificación de alimentos o piensos.

30 La hematita con un tamaño de grano de 5-20 μm fue mezclada con carbón que tiene un tamaño de grano menor que 1 mm. La cantidad de carbón adicionado fue del 12% del peso. La mezcla obtenida fue reducida en un horno aproximadamente a 1000°C. Gas hidrógeno fue adicionado al final del horno y forzado a fluir en una dirección contraria al flujo del material hematita. La cantidad de gas hidrógeno adicionada fue de 610 m³/ton de hierro reducido. La torta obtenida de hierro esponjoso fue triturada con cuidado en un molino común y tamizada en un enrejado de 325 mesh.

La figura 1 es una microfotografía del polvo de hierro producido.

35 Ejemplo 2

40 El proceso de acuerdo al ejemplo 1 fue repetido pero la reducción fue ejecutada con hidrógeno solamente y el material de partida usado fue un óxido de hierro el cual ha sido obtenido como subproducto de regeneración ácida.

La figura 2 es una micro fotografía del polvo de hierro producido de acuerdo a este ejemplo.

45 Una comparación entre los nuevos polvos A y B de acuerdo a los ejemplos de arriba 1 y 2, respectivamente, y los polvos de hierro usados actualmente para la fortificación de alimentos es revelada a continuación, donde la Tabla 1 enumera los tipos de polvos y la Tabla 2 las propiedades de estos polvos.

50 (Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

Tabla 1

Polvo	Tipo de polvo	Forma de la partícula	De acuerdo a la invención
A	Óxido de hierro reducido	irregular	De acuerdo a la invención
B	Óxido de hierro reducido	irregular	De acuerdo a la invención
C	Óxido de hierro reducido	irregular	Disponible comercialmente
D	Óxido de hierro reducido	esférica	De acuerdo a patente US 6589667
E	Óxido de hierro reducido	irregular	Disponible comercialmente
F	Óxido de hierro reducido	irregular	Disponible comercialmente
G	Óxido de hierro reducido	irregular	Disponible comercialmente
H	electrolítico	irregular	Disponible comercialmente
I	carbonil	esférica	Disponible comercialmente

Tabla 2

Tipo de polvo	Densidad aparente (AD) g/cm ³	Densidad de partícula (PD) g/cm ³	AD/PD	Área superficial específica m ² /kg	Tasa de disolución %
A	1.37	7.31	0.19	560	69-79
B	1.7	7.47	0.23	550	49.3
C	2.39	6.76	0.35	280	37-39
D	2.22	7.2	0.31	260	35-40
E	3.07	7.67	0.4	110	30-35
F	2.57	7.6	0.34	80	28-30
G	2.42	7.31	0.33	230	35-36
H	2.27	7.28	0.31	350	71-74
I	2.35	7.82	0.30	490	94-95

Los contenidos de As, Hg y Pb en los polvos de acuerdo a la invención estuvieron por debajo de los límites críticos aceptados en los polvos de hierro para la fortificación de alimentos.

ES 2 304 164 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polvo de hierro consistente esencialmente de un polvo de hierro reducido teniendo partículas irregularmente formadas, donde el polvo de hierro tiene una proporción AD:PD menor que 0.3, donde AD es la densidad aparente en g/cm^3 , y PD es la densidad de partícula en g/cm^3 , el área superficial específica de las partículas de polvo está sobre $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ tal como fue medido por el método BET y donde el tamaño promedio de la partícula está entre $5\text{-}45 \mu\text{m}$.
- 10 2. Polvo de acuerdo a la reivindicación 1, donde el área superficial específica de las partículas de polvo está sobre 400 , preferiblemente sobre 450 y más preferiblemente sobre $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ y el tamaño promedio de la partícula es de $5\text{-}25 \mu\text{m}$.
- 15 3. Polvo de acuerdo a la reivindicación 1 ó 2, donde la proporción AD:PD es menor que 0.27 , preferiblemente menor que 0.25 .
- 15 4. Polvo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el polvo de hierro tiene una tasa de disolución en ácido clorhídrico a 37°C y pH 1 de al menos 40% por peso después de 30 minutos.
- 20 5. Uso de un polvo de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en alimentos, piensos o bebidas.
- 20 6. Un material fortificado que comprende un alimento o bebida y una cantidad fortificante de un polvo de hierro reducido de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1-4.
- 25 7. Método para la producción de un polvo de hierro reducido como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-4 que comprende los pasos de
- proporcionar un material de partida de polvo de óxido de hierro que tiene un tamaño de partícula menor que $55 \mu\text{m}$.
 - 30 - reducir dicho polvo a una temperatura menor que 1100°C a una torta porosa sinterizada.
 - triturar y tamizar la torta obtenida a un polvo que tiene el tamaño de partícula deseado.
- 35 8. Método de acuerdo a la reivindicación 7, donde el óxido de hierro es seleccionado de un grupo consistente de hematita natural (Fe_2O_3) y óxidos de hierro los cuales son obtenidos como subproductos de procesos de regeneración ácida.
- 40 9. Método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 donde la reducción es ejecutada con gas hidrógeno o una mezcla de carbono y gas hidrógeno.
- 40 10. Método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 7-9, donde la reducción es ejecutada en un horno de cinta.

45

50

55

60

65

Figura 1-Polvo A

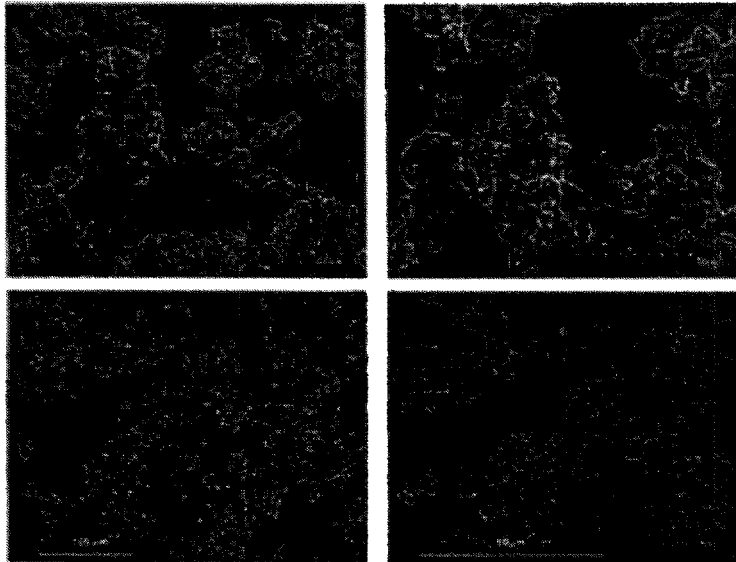


Figura 2-Polvo B

