



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

## CARTA PATENTE N.º PI 0416903-4

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0416903-4

(22) Data do Depósito : 25/11/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 09/06/2005

(51) Classificação Internacional : A23L 1/304; B22F 1/00; B22F 9/22

(30) Prioridade Unionista : 26/11/2003 SE 03 03187.9

(54) Título : PÓ DE FERRO, USO DO MESMO E MATERIAL FORTIFICADO

(73) Titular : HOGANAS AB, Sociedade Sueca. Endereço: S-263 83 Hoganas, Suécia (SE).

(72) Inventor : FREDRIK EKLUND. Endereço: Mors Backe 9, S-414 67 Göteborg, Suécia. Cidadania: Sueca.; NILS JONSSON. Endereço: Tangavägen 33, S-262 94 Ängelholm, Suécia. Cidadania: Sueca.; FREDRIK PERSSON. Endereço: Törnsangaregatan 7, SE-254 50 Helsingborg, Suécia. Cidadania: Sueca.; BO HU. Endereço: 305 Basswood Court, Greensburg - PA 15601, Estados Unidos. Cidadania: Canadense.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 25/11/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 30 de Setembro de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira  
Diretor de Patentes

15 de Novembro  
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
de 1889

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PÓ DE FERRO, USO DO MESMO E MATERIAL FORTIFICADO"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se à fortificação de alimentos e  
5 rações. Mais especificamente, a invenção refere-se a um pó de ferro que é apropriado como aditivo de alimentos, rações e bebidas, e que pode ser produzido economicamente.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] O ferro é um microelemento essencial na nutrição animal e  
10 humana. Ele é um componente da heme na hemoglobina e da mioglobina, citocromos e várias enzimas. O papel principal do ferro é sua participação no transporte, armazenamento e utilização do oxigênio. Uma dieta balanceada normalmente deve cobrir a necessidade de ferro através da ingestão de produtos alimentícios ricos em ferro, tais  
15 como vegetais, carnes e cereais. Uma fonte importante de ferro são os cereais tais como farinha de trigo. Entretanto, nos métodos modernos para produzir farinha de trigo, a casca rica em ferro do grão de trigo é eliminada. Isto resulta no fato de que o teor de ferro da farinha de trigo atual é mais baixo do que o da farinha de trigo produzida anteriormen-  
20 te. A deficiência de ferro é também uma causa da subnutrição prevalente especialmente nos países em desenvolvimento. Como uma dieta com baixo teor de ferro contribui para o baixo peso ao nascimento, prejudica o crescimento e o desenvolvimento cognitivo em crianças, e causa fadiga entre adultos, há uma necessidade de adicionar ferro à  
25 dieta. O maior efeito de um programa de fortificação de ferro será evidentemente atingido quando o ferro é adicionado aos alimentos que a maioria das pessoas come diariamente.

[003] O método mais disseminado é a fortificação com ferro de  
produtos de cereais tais como farinha de trigo, farinha de milho, flocos  
30 de milho, etc., porém muitos outros produtos também podem ser forti-

ficados.

[004] O ferro pode ser adicionado aos alimentos, rações e bebidas em muitas formas diferentes. O ferro metálico pode ser usado, bem como os sais inor-

5 [005] gânicos de ferro, como o sulfato de ferro, e sais orgânicos, tais como gliconato de ferro ou fumarato de ferro. Há basicamente três tipos diferentes de ferro elementar para fortificação de alimentos, a saber, ferro reduzido ou ferro-esponja, ferro carbonila e ferro eletrolítico.

[006] O ferro reduzido é produzido por uma redução de óxido de  
10 ferro triturado com hidrogênio ou monóxido de carbono em temperatura elevada, e em seguida, trituração e moagem da torta de ferro reduzido. O ferro reduzido é produzido a partir de minério de ferro ou carepas de usina. A pureza do produto é ditada pela pureza do óxido de ferro. Estes produtos têm a pureza mais baixa dos pós de ferro de  
15 grau alimentício, em comparação com os pós eletrolíticos ou carbonila. A impureza mais comum no pó de ferro produzido por qualquer processo de redução é o oxigênio, cuja maior parte ocorre como uma película fina do óxido superficial. As impurezas básicas incluem carbono, magnésio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, cromo, manganês, níquel  
20 e cobre, muitos dos quais estão presentes como óxidos. O tamanho das partículas é irregular e elas são porosas e consistem em inúmeros grãos pequenos equiaxiais.

[007] Os pós de ferro carbonila consistem em partículas, que são muito mais finas do que as partículas de outros pós de ferro. Estes pós  
25 são produzidos tratando ferro reduzido com monóxido de carbono sob calor e pressão. O ferro pentacarbonila resultante é posteriormente decomposto sob condições controladas, produzindo um pó de ferro e gás monóxido de carbono. Neste ponto, a impureza principal é carbono, e uma redução adicional em hidrogênio úmido é necessária para  
30 remover a maior parte do carbono. O pó tem com tamanho na faixa

entre 0,5 e 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro e é de alta pureza. As partículas têm um formato quase esférico e são muito densas e lisas. A estrutura das partículas caracteriza-se por cascas concêntricas arranjadas de uma maneira similar à casca de cebola. O processo carbonila é oneroso.

5 [008] O ferro eletrolítico é produzido por deposição eletrolítica de um metal quebradiço duro que é cominuído mecanicamente. O formato das partículas do pó de ferro eletrolítico é irregular, dendritico ou semelhante a feto, e por isso, tem um alto fator superficial.

[009] Uma característica importante dos compostos que contêm  
10 ferro, usados como aditivo de alimentos, é a biodisponibilidade do ferro, isto é, quão eficientemente o ferro é absorvido pelo corpo. Dentre os pós de ferro usados para enriquecimento de alimentos e da alimentação atualmente, os pós de ferro carbonila e eletrolíticos têm a biodisponibilidade mais alta, mas os custos de produção destes pós são  
15 altos em comparação com os custos de produção de pós de ferro reduzido. Um pó de ferro reduzido puro, que tem alta biodisponibilidade e que pode ser produzido economicamente séria, portanto, desejável, e é o objeto da presente invenção.

[0010] A avaliação da biodisponibilidade pode ser realizada de di-  
20 ferentes maneiras, tais como estudos *in vitro*, estudos em animais ou estudos em seres humanos. A biodisponibilidade de pós de ferro, bem como de outros compostos de ferro, é medida usualmente em relação ao sulfato de ferro.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

25 [0011] De acordo com a invenção, descobriu-se agora que uma biodisponibilidade satisfatória de ferro pode ser obtida com um pó de ferro reduzido que tem partículas com formato irregular, onde o pó de ferro tem uma razão AD:PD menor do que 0,3, onde AD é a densidade aparente em  $\text{g}/\text{cm}^3$  e onde PD é a densidade das partículas em  $\text{g}/\text{cm}^3$ .  
30 Adicionalmente, a área superficial específica das partículas de ferro

deve ser acima de 300, de preferência acima de 400 m<sup>2</sup>/kg, medida pelo método BET, e o tamanho médio de partícula deve ser entre 5 e 45, de preferência entre 5 e 25  $\mu$ m.

[0012] Uma quantidade fortificante (cerca de 1 a 200 ppm) de tal pó deve ser incluída em um produto alimentício, ração ou bebida.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

#### Material de partida

[0013] O óxido de ferro usado como material de partida pode ser hematita natural (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Outra alternativa é usar os tipos de óxidos de ferro obtidos como subprodutos de processos de regeneração ácidos. Para obter um produto, que tem as propriedades desejadas, o tamanho de partícula do material de partida não deve, de preferência, exceder 55  $\mu$ m.

#### Processo de Produção

[0014] A redução do material de partida é realizada com gás hidrogênio ou uma mistura de carbono e gás hidrogênio. De preferência, a redução é realizada em um forno com correia transportadora em temperaturas de até 1.100 °C. Uma característica importante é que a redução é realizada de uma maneira tal que o produto resultante esteja na forma de um pó ou uma torta ligeiramente sinterizada que possa ser moída facilmente sem qualquer impacto ou apenas sem um leve impacto sobre o formato das partículas e outras propriedades das partículas.

[0015] Um processo para a produção de pós de ferro esponjoso para propósitos metalúrgicos está descrito na patente GB nº 704026. Esta patente enuncia que, para obter tal pó, o tamanho de partícula do material de partida deve ser abaixo de cerca de 150  $\mu$ m (100 mesh) e não deve exceder o do produto final. Além disso, lá está descrito que o material de partida pôde ser reduzido com um agente redutor sólido ou gasoso em uma temperatura tal que são formadas tortas de ferro-

esponja sinterizadas. Depois de resfriar, as tortas sinterizadas são cominuídas até o tamanho desejado. A título exemplificativo, está descrito especificamente que um concentrado de magnetita é reduzido com carvão em uma temperatura de 1.000 °C.

5 [0016] Outro processo de redução está descrito na patente nº US 5.713.982. Este processo é realizado, de preferência, de tal maneira que o pó de óxido de ferro seja aquecido de forma incremental até aproximadamente 649°C (1.200°F), depois até aproximadamente 760°C (1.400°F), e finalmente, até aproximadamente 816°C (1.500°F). De  
10 preferência, usa-se hidrogênio como atmosfera redutora. De acordo com este processo conhecido, obtém-se um pó de ferro cujas partículas são arredondadas. Aquela patente afirma que este pó conhecido é útil para processos de moldagem por injeção.

[0017] De acordo com a presente invenção, descobriu-se que, para  
15 obter uma taxa de dissolução e uma biodisponibilidade satisfatórias, as partículas de ferro obtidas depois da redução devem ter um formato irregular. Descobriu-se que a característica crítica pode ser obtida realizando a redução do pó de óxido de ferro em uma temperatura um tanto mais alta e/ou tempos de aquecimento um tanto mais altos do  
20 que está descrito na patente norte-americana mencionada acima. A título exemplificativo, pode-se usar uma combinação de carbono e gás hidrogênio como agente redutor em uma temperatura de cerca de 1.000 °C. As condições exatas para a preparação de pós de ferro que têm as partículas com formato irregular podem ser determinadas pelos  
25 versados nessas técnicas.

#### Caracterização do Produto

[0018] Uma característica importante e crítica do pó é o formato poroso e irregular, e conseqüentemente, a baixa densidade aparente, AD, que foi descoberta como sendo de preferência menor do que 2  
30 g/cm<sup>3</sup>. Além disso, os poros do pó devem ser abertos, facilitando a pe-

netração do suco gástrico para dentro das partículas de ferro, proporcionando alta taxa de dissolução suficiente do ferro. Um baixo grau de porosidade aberta é manifestado em um valor de densidade de partícula perto do valor da densidade real do ferro, que é de cerca de 7,86 g/cm<sup>3</sup>. Descobriu-se que a relação entre AD e PD deve ser menor do que 0,3.

[0019] Como aqui utilizado, o termo "densidade das partículas" (PD) significa que ela é medida usando um picnômetro, que permite que um líquido escoe para dentro de poros abertos das partículas de ferro em um recipiente com volume definido, sob condições controladas. A densidade das partículas é definida como a massa das partículas dividida pelo volume das partículas, incluindo os poros fechados internos. Como fluido líquido, usou-se 5% de uma solução em etanol a 99,5%. O peso do picnômetro, com o picnômetro incluindo a amostra de pó de ferro, e com o picnômetro incluindo a amostra de pó de ferro preenchida com o fluido de penetração até o volume definido, foram medidos. Como o volume definido do picnômetro e a densidade do fluido de penetração são conhecidos, a densidade das partículas pode ser então calculada.

[0020] O tamanho de partícula das partículas de pó de ferro também é um parâmetro que influencia a taxa de dissolução. Um tamanho de partícula grosso demais influenciará negativamente a taxa de dissolução e um tamanho de partícula fino demais do pó de ferro aumenta o risco de explosões de poeira durante o manuseio. Uma taxa de dissolução suficientemente alta é obtida quando o tamanho médio das partículas é entre 5 e 45, de preferência entre 5 e 25  $\mu$ m.

#### Biodisponibilidade

[0021] Como método para avaliar a biodisponibilidade do pó de ferro, usou-se um método que inclui as etapas de dissolver 50 g de pó de ferro em ácido clorídrico em pH 1 e a 37°C. A quantidade de ferro

dissolvido é medida depois de 30 minutos e está relatada como taxa de dissolução na Tabela 2 abaixo. De acordo com a presente invenção, descobriu-se que o pó de ferro deve ter uma taxa de dissolução em ácido clorídrico a 37°C e em pH 1 de pelo menos 40% em peso depois de 30 minutos.

[0022] Embora a invenção tenha sido descrita fazendo referência particularmente a aplicações alimentícias, é óbvio que o pó de ferro de acordo com a presente invenção pode ser usado também dentro de outros campos de aplicação nos quais uma rápida dissolução é desejada.

[0023] A invenção está ilustrada adicionalmente pelos exemplos não-limitativos que se seguem.

#### Exemplo 1

[0024] Este exemplo descreve um processo para a preparação de um pó de ferro que tem alta biodisponibilidade, medida pela taxa de dissolução, e que pode ser usado como fortificação de alimentos, rações ou bebidas.

[0025] Misturou-se uma hematita que tem um tamanho de grão de 5-20  $\mu\text{m}$  com carvão que tem um tamanho de grão menor do que 1 mm. A quantidade de carvão adicionada foi de 12% em peso. A mistura obtida foi reduzida em um forno a uma temperatura de cerca de 1.000 °C. Adicionou-se gás hidrogênio na extremidade do forno e ele foi forçado a escoar em uma direção contrária ao fluxo do material hematítico. A quantidade adicionada de gás hidrogênio foi de 610 m<sup>3</sup>/t de ferro reduzido. A torta de ferro esponjoso obtida foi esmagada suavemente em um dispositivo de moagem convencional e peneirada sobre uma peneira com malha de 325 mesh.

[0026] A Figura 1 é uma microfotografia do pó de ferro produzido.

#### Exemplo 2

[0027] O processo de acordo com o Exemplo 1 foi repetido, mas a

redução foi realizada apenas com hidrogênio e o material de partida utilizado foi um óxido de ferro que tinha sido obtido como um subproduto de regeneração ácida.

[0028] A Figura 2 é uma microfotografia do pó de ferro produzido de acordo com este exemplo.

[0029] Uma comparação entre os novos pós A e B, de acordo com os Exemplos 1 e 2 acima, respectivamente, e pós de ferro usados atualmente para fortificação de alimentos, está descrita abaixo, onde a Tabela 1 lista os tipos de pós e a Tabela 2 lista as propriedades destes pós.

Tabela 1

Pó	Tipo de Pó	Formato das Partículas	
A	Óxido de ferro reduzido	irregular	de acordo com a invenção
B	Óxido de ferro reduzido	irregular	de acordo com a invenção
C	Óxido de ferro reduzido	irregular	disponível comercialmente
D	Óxido de ferro reduzido	esférico	de acordo com a patente nº US 6.589.667
E	Óxido de ferro reduzido	irregular	disponível comercialmente
F	Óxido de ferro reduzido	irregular	disponível comercialmente
G	Óxido de ferro reduzido	irregular	disponível comercialmente
H	Eletrolítico	irregular	disponível comercialmente
I	Carbonila	esférico	disponível comercialmente

Tabela 2

Tipo de Pó	Densidade Aparente (AD) (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade das Partículas (PD) (g/cm <sup>3</sup> )	AD/PD	Área Superficial Específica BET (m <sup>2</sup> /kg)	Taxa de Dissolução (%)
A	1,37	7,31	0,19	560	69-79
B	1,70	7,47	0,23	550	49,3
C	2,39	6,76	0,35	280	37-39
D	2,22	7,20	0,31	260	35-40
E	3,07	7,67	0,40	110	30-35
F	2,57	7,60	0,34	80	28-30

Tipo de Pó	Densidade Aparente (AD) (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade das Partículas (PD) (g/cm <sup>3</sup> )	AD/PD	Área Superficial Específica BET (m <sup>2</sup> /kg)	Taxa de Dissolução (%)
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

[0030] Os teores de As, Hg e Pb nos pós de acordo com a invenção foram todos abaixo dos limites críticos aceitos em pós de ferro para fortificação de alimentos.

## REIVINDICAÇÕES

1. Pó de ferro, caracterizado pelo fato de que consiste essencialmente em um pó de ferro reduzido que tem partículas com formato irregular, onde o pó de ferro tem uma razão AD:PD menor do que 0,3, onde AD é a densidade aparente em  $\text{g/cm}^3$ , e PD é a densidade das partículas em  $\text{g/cm}^3$ , onde a área superficial específica das partículas do pó é acima de  $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ , medida pelo método BET, e onde o tamanho médio das partículas é entre 5 e  $45 \mu\text{m}$ .  
5
2. Pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a área superficial específica das partículas do pó é acima de  $400 \text{ m}^2/\text{kg}$ , e o tamanho médio das partículas é entre 5 e  $25 \mu\text{m}$ .  
10
3. Pó de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a área superficial específica das partículas do pó é acima de  $450 \text{ m}^2/\text{kg}$ .  
15
4. Pó de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a área superficial específica das partículas do pó é acima de  $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ .  
20
5. Pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão AD:PD é menor do que 0,27.
6. Pó de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a razão AD:PD é menor do que 0,27.
7. Pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão AD:PD é menor do que 0,25.
8. Pó de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a razão AD:PD é menor do que 0,25.  
25
9. Pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pó de ferro tem uma taxa de dissolução em ácido clorídrico a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  e em pH 1 de pelo menos 40% em peso depois de 30 minutos.  
30
10. Pó de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo

fato de que o pó de ferro tem uma taxa de dissolução em ácido clorídrico a 37 °C e em pH 1 de pelo menos 40% em peso depois de 30 minutos.

5 11. Uso de um pó como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser em produtos alimentícios, rações ou bebidas.

12. Uso de um pó como definido na reivindicação 10, caracterizado pelo fato de ser em produtos alimentícios, rações ou bebidas.

10 13. Material fortificado, caracterizado pelo fato de que compreende um produto alimentício ou uma bebida e uma quantidade fortificante de pelo menos 1 a 200 ppm de um pó de ferro reduzido como definido na reivindicação 1.

15 14. Material fortificado, caracterizado pelo fato de que compreende um produto alimentício ou uma bebida e uma quantidade fortificante de pelo menos 1 a 200 ppm de um pó de ferro reduzido como definido na reivindicação 10.

FIG 1 - PóA

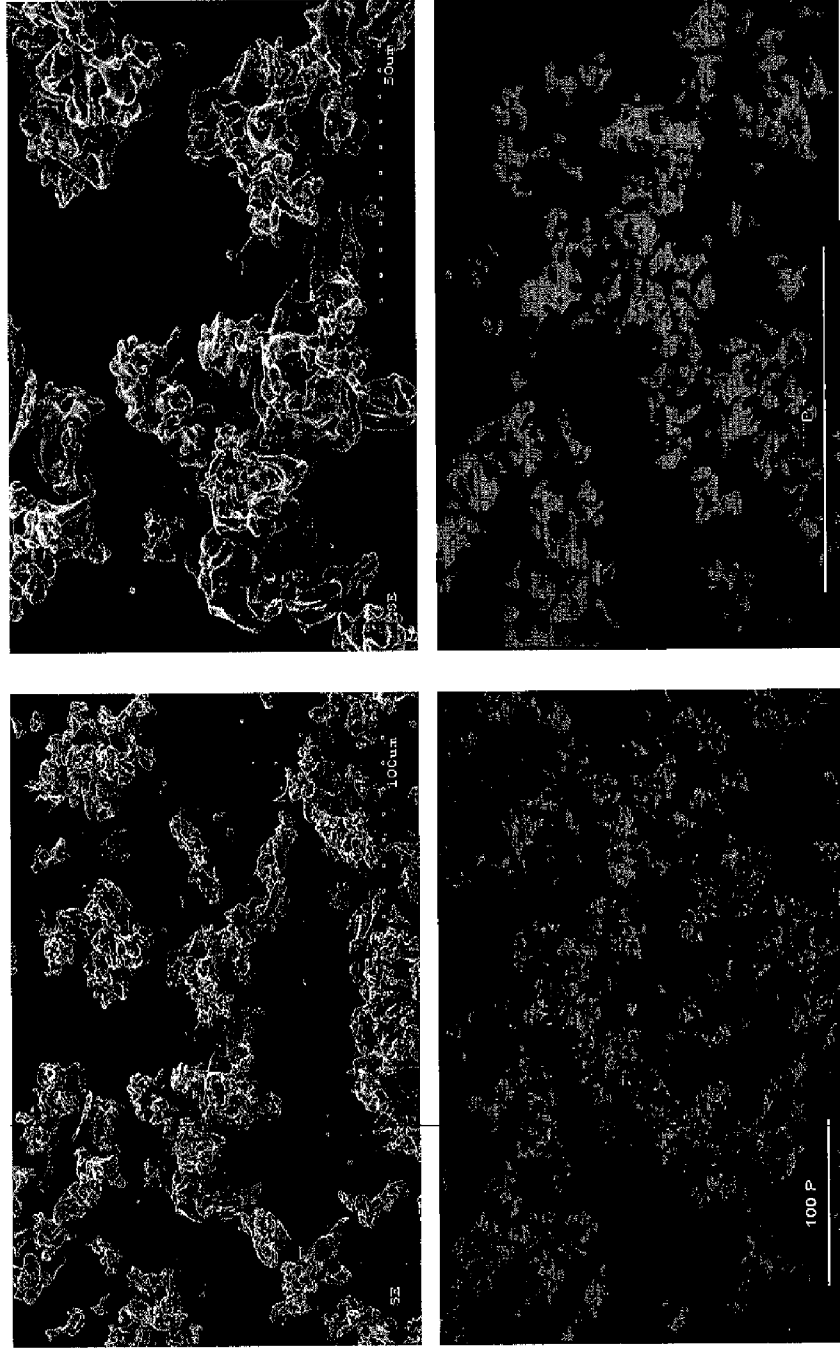
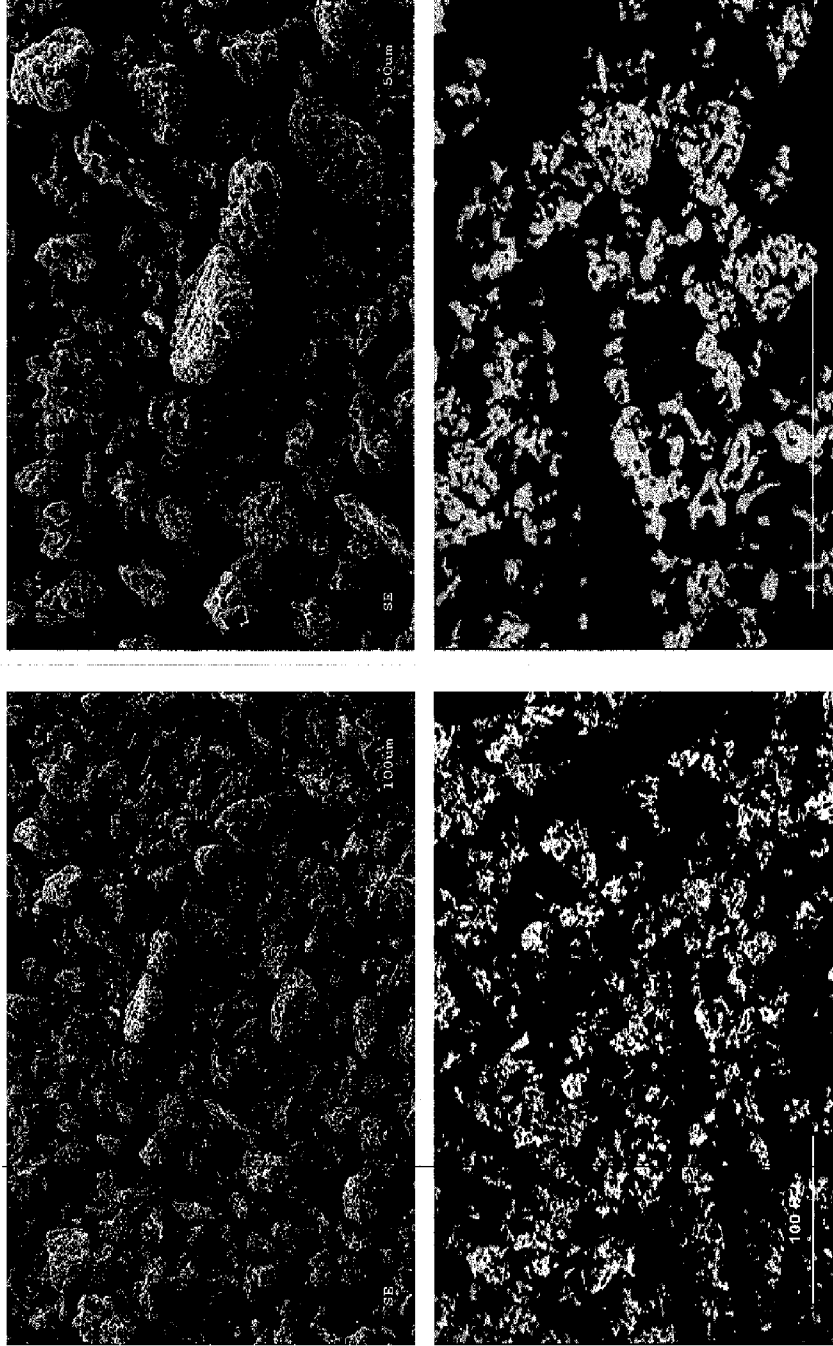


FIG 2 - Pó B



**RESUMO**

Patente de Invenção: **"PÓ DE FERRO, USO DO MESMO E MATERIAL FORTIFICADO"**.

5 A presente invenção refere-se a um pó de ferro para fortificar produtos alimentícios. O pó consiste em um pó de ferro reduzido que tem partículas com formato irregular, onde o pó de ferro tem uma razão AD:PD menor do que 0,3, onde AD é a densidade aparente em  $\text{g/cm}^3$ , e PD é a densidade das partículas em  $\text{g/cm}^3$ . A área superficial específica das partículas do pó é acima de  $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ , medida pelo  
10 método BET, e o tamanho médio das partículas é entre 5 e  $45 \mu\text{m}$ .