

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 730**

51 Int. Cl.:

**A23L 3/358** (2006.01)

**A23L 3/36** (2006.01)

**A23L 3/3445** (2006.01)

**C01B 31/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2003 E 03792542 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2012 EP 1531693**

54 Título: **Método para mejorar la eficacia biocida de hielo seco**

30 Prioridad:

**20.08.2002 US 404635 P**

**01.04.2003 US 459398 P**

**31.07.2003 US 632232**

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

**14.02.2013**

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR  
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES  
GEORGES CLAUDE (100.0%)  
75, QUAI D'ORSAY  
75007 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**SCHREIBER, JOHN, E.;  
YUAN, JAMES, T., C.;  
SUNDARAM, MEENAKSHI, V., S.;  
BURGENER, DAVID;  
BOURHIS, YVES;  
SMITH, MIKE, F.;  
FISHER, STEVEN, A. y  
STEINER, EDWARD, F.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 395 730 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**

Método para mejorar la eficacia biocida de hielo seco

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una nueva composición de hielo seco útil en la conservación de alimentos y otros productos perecederos. La invención se refiere también a nuevos métodos para fabricar la composición de hielo seco. La composición de esta invención y su uso mejora considerablemente la calidad de los productos alimenticios y mejora la seguridad de los alimentos.

**Antecedentes de la invención**

10 La protección de los alimentos del daño causado por microbios, esporas, insectos, y otras fuentes similares es una gran preocupación. Cada año, las pérdidas económicas de alimentos y fibra debidas al daño por estas fuentes son más de 100 billones de dólares. Actualmente, los artículos alimenticios se conservan usando varios métodos, que incluyen refrigeración, fumigación con productos químicos tóxicos, irradiación, control biológico, exposición al calor, y almacenamiento en atmósfera controlada (una técnica de la industria frutícola que implica modificar la concentración de gases naturalmente presente en el aire).

15 La preocupación principal con respecto al deterioro de alimentos en la salud pública es el crecimiento microbiano. Si están presentes microorganismos patógenos, entonces el crecimiento puede conducir potencialmente a brotes causados por alimentos y significativas pérdidas económicas. Se ha llamado la atención de los consumidores sobre las preocupaciones por la seguridad de los alimentos desde la primera parte del siglo veinte y estas preocupaciones incluso se han intensificado hoy en día. Los recientes brotes de Salmonella y E. coli han aumentado la atención  
20 sobre la seguridad alimenticia, incluso desde una perspectiva reguladora. Un informe del National Research Council (NRC) en 1988 indicó que había aproximadamente 9.000 muertes de seres humanos al año de 81 millones de casos anuales de envenenamiento por alimentos. Un reciente estudio completado por los Centers for Disease Control and Prevention (CDC) estimó que las enfermedades causadas por alimentos causan aproximadamente 76 millones de enfermedades, 325.000 hospitalizaciones y 5.000 muertes anualmente en los EE.UU. Estos números revelan la  
25 dramática necesidad de medios efectivos para manejar productos alimenticios para asegurar la seguridad de los alimentos.

Como se discutió brevemente anteriormente, los fabricantes de alimentos usan diferentes tecnologías para eliminar, retrasar, o prevenir el crecimiento microbiano, tales como calentamiento. Aunque el calor es muy eficiente matando bacterias, destruye también algunos nutrientes, sabores, o atributos de textura de los productos alimenticios.

30 El saneamiento efectivo depende de la combinación de tipo de producto y de procedimiento de saneamiento, y no todas las tecnologías actualmente disponibles pueden suministrar una efectiva reducción de microorganismos y al mismo tiempo prevenir la degradación del producto o medioambiental. La refrigeración es un medio efectivo y popular para ralentizar el crecimiento de microbios no deseados y las reacciones enzimáticas en alimentos. Por lo tanto, se extiende la vida útil y calidad de conservación de los alimentos refrigerados. Algunos modos comunes de  
35 enfriar alimentos incluyen el uso de equipo de refrigeración mecánica, hielo, y hielo seco.

El hielo seco es dióxido de carbono sólido o congelado que se usa frecuentemente como refrigerante desechable. El hielo seco se convierte de sólido directamente a gas en el procedimiento conocido como sublimación. El hielo de agua es otro refrigerante desechable tradicional, pero tiene la desventaja de convertirse en agua después de que se funde el hielo. El hielo seco es mucho más denso y frío que el hielo tradicional con una capacidad de retirada de calor de aproximadamente 591,43 kJ/kg. El hielo seco a presión atmosférica está a -78,5°C en comparación con los  
40 0°C del tradicional hielo de agua. El hielo seco se sublima yendo directamente de sólido a gas sin pasar por la etapa de líquido. La fría temperatura del hielo seco y el hecho de que no deja residuo como el hielo de agua le hace un excelente refrigerante para el transporte de productos enfriados o congelados. Por ejemplo, los envíos que deben permanecer congelados durante el transporte se pueden envasar con hielo seco. Los contenidos estarán congelados cuando lleguen a su destino y no habrá restos sucios de líquido como el tradicional hielo de agua.

45 El hielo seco se almacena generalmente en recipientes aislados previamente a su uso para reducir el porcentaje de sublimación. Las pérdidas debidas al calor ambiental típicamente promedian 1-2%/día en condiciones ideales de almacenamiento. Basado en el almacenamiento o condiciones de uso el porcentaje de sublimación puede ser tan alto como 50%/día. 0,453 kg de hielo seco después de la sublimación se convertirán en 0,24 metros cúbicos de dióxido de carbono gaseoso.

50 Desgraciadamente, aunque la refrigeración puede retrasar el crecimiento microbiano, tal tratamiento no mata las bacterias. Por consiguiente, los microorganismos pueden sobrevivir aún después de la refrigeración, y lo que es peor, algunos microorganismos aún pueden crecer y producir sustancias perjudiciales durante el almacenamiento refrigerado. Con la fumigación u otro tratamiento químico, se puede crear otro nivel de problemas de salud o se

puede deteriorar la calidad del alimento tratado. Por ejemplo, se ha usado mucho el cloro como desinfectante de elección desde la primera Guerra Mundial. Sin embargo, han surgido en los últimos años problemas con respecto a la seguridad de los subproductos tóxicos y carcinógenos del cloro, tales como las cloraminas y trihalometanos.

5 El ozono, un gas incoloro inestable con un marcado olor ha mostrado funcionar más efectivamente sobre microorganismos del deterioro que un desinfectante clásico tal como el cloro. Debido a su inestabilidad, las tres moléculas del ozono se separan para formar una molécula diatómica de oxígeno y otro radical libre de oxígeno. Este radical libre de oxígeno ataca a las paredes celulares y se oxida incrementando de este modo la probabilidad de permeabilidad a las superficies interiores de la célula. Esta reacción del ozono en las estructuras celulares es irreversible; por lo tanto las células o se atenúan o mueren. Históricamente, el ozono se ha usado mucho para el  
10 tratamiento de agua desde principios de los 1.900. Algunas aplicaciones bien conocidas incluyen la desinfección de piscinas, spas, torres de refrigeración, y estaciones depuradoras de residuos. El ozono se produce normalmente por radiación UV con longitudes de onda por debajo de 200 nm o por el método de descarga de corona que requiere mucha energía eléctrica.

15 El ozono se ha usado como desinfectante/oxidante en la industria alimentaria durante las pasadas décadas. Se ha aplicado bien al almacenamiento masivo (en una instalación de almacenamiento del tipo de "habitación") de productos (por ejemplo, manzanas) o para desinfectar agua (por ejemplo, tratamiento de aguas municipales o de agua de desecho). Además, se han desarrollado procedimientos que usan disoluciones de ozono (inyectando ozono gaseoso en agua) para sanear/desinfectar productos alimenticios. Algunos ejemplos del uso de ozono para sanear  
20 productos alimenticios se pueden encontrar en la patente de EE.UU. 3.341.280 para esterilizar materiales alimenticios en partículas; patente de EE.UU. 4.849.237 que utiliza agua ozonizada para sanear carcasas de aves; patente de EE.UU. 5.011.699 que esteriliza productos alimenticios en una habitación de procesado con la ayuda de una mezcla de ozono gaseoso y dióxido de carbono gaseoso y/o nitrógeno gaseoso; patente de EE.UU. 5.405.631 referida a sanear frutas cítricos con radiación ultravioleta y generación de ozono; la patente de EE.UU. 6.210.730 referida a un método para tratar productos cárnicos perecederos, que incluye las etapas de enfriar el producto  
25 cárnico, exponer el producto cárnico enfriado a una mezcla de gas enfriado que incluye ozono, y a continuación retirar el gas enfriado e intercambiar ese gas con una mezcla que contiene una alta fracción de oxígeno; y la patente de EE.UU. 6.458.398 que se refiere a reducir la población microbiana en alimentos en un recipiente por la aplicación tanto de tensioactivo como de líquido de lavado que contiene ozono al alimento.

30 Aunque el ozono es muy soluble en agua y de este modo generalmente es más efectivo en agua, se puede usar efectivamente también en aire, atacando levaduras y hongos así como bacterias. En este aspecto, durante casi un siglo, se ha usado ozono como agente de conservación de alimentos para una amplia variedad de artículos alimenticios perecederos. Entre los artículos alimenticios no mencionados previamente y potencialmente conservados por ozonización se incluyen patatas, huevos, quesos, bananas, bayas, carnes, zanahorias, cebollas, y melocotones. También se ha usado ozono disuelto en agua en el almacenamiento de alimentos – incluyendo la  
35 conservación de pescado en hielo ozonizado.

El dióxido de carbono tiene propiedades naturales que tienden a inhibir el crecimiento de bacterias. Estas propiedades se usan en envasado atmosférico controlado para conservar productos alimenticios. El dióxido de carbono, sin embargo, no es tan efectivo ni tan eficiente como el ozono para destruir bacterias. Sería útil, por lo tanto, combinar las propiedades refrigerantes del hielo seco sólido con la capacidad de destrucción de patógenos del  
40 ozono.

El documento JP 071002240 describe un procedimiento para preparar un agente oxidante sólido que contiene ozono y cloro para proporcionar simultáneamente la fuerte propiedad oxidante del ozono y la capacidad oxidante continua del cloro para conseguir un medio efectivo de desinfección, saneamiento, esterilización, prevención del deterioro de alimentos, desodorización, etc. Se proporcionan varios métodos de preparación:

- 45
1. Agente oxidante sólido formado combinando hielos de agua ozonizada/clorada y hielo seco (CO<sub>2</sub>) y solidificar
  2. Agente oxidante sólido formado combinando hielos de agua ozonizada, hielos de agua clorada, y hielo seco (CO<sub>2</sub>).
  3. Respecto al agente oxidante descrito en 1. Agente oxidante caracterizado por su forma en polvo.
  - 50 4. Respecto al agente oxidante descrito en 1. Agente oxidante formado en varios tamaños y formas específicas.

El documento JP 08107925 es similar al anterior y se refiere a un agente oxidante sólido que comprende una mezcla de hielo de agua ozonizada y hielo seco en forma de polvo u otra forma específica. El agente oxidante sólido se prepara mezclando hielo en polvo de agua ozonizada y hielo seco en polvo. La mezcla en polvo a continuación se  
55 puede hacer a medida de una forma y tamaño específicos. La composición se puede usar para desinfección,

saneamiento, esterilización, purificación de agua, y retirada de olor. Se describe la prevención del deterioro y olor de alimentos frescos.

5 El documento JP 3-217294 describe un método para fabricar agua ozonizada por absorción de ozono en agua que contiene dióxido de carbono o compuestos carbónicos. El objetivo de la invención es incrementar la concentración de ozono en agua en concentraciones de ozono en agua tan altas que no se pueden conseguir por técnicas convencionales que simplemente disuelve ozono en agua. Por consiguiente, en esta patente, se introduce dióxido de carbono gaseoso en agua para producir agua saturada de CO<sub>2</sub>. A continuación se descarga una mezcla de ozono gaseoso en el agua saturada con CO<sub>2</sub> para formar hielo ozonizado. Similarmente, se formó agua saturada con bicarbonato de sodio y a continuación se descargó ozono dentro del agua carbonatada. Se afirma que la invención 10 permite la fabricación de agua ozonizada y hielo con concentraciones más altas de ozono que los métodos de fabricación convencionales. La composición que contiene ozono en forma sólida se puede usar para propósitos de saneamiento y para conservar alimentos frescos.

15 El documento SU 1274645 de Rukavishni et al. describe un método para prolongar la vida útil y reducir las pérdidas de producto de cultivos agrícolas. Como ejemplo, se colocan pétalos de rosa para almacenamiento a una temperatura positiva baja, en un recipiente polimérico herméticamente cerrado. Antes de cargar los pétalos, el recipiente se trata con una mezcla de aire-ozono con un factor de dosis de ozono de 0,1 mg/l min. Se coloca hielo seco en el recipiente, en una proporción de 0,9 kg por kg de producto almacenado. A continuación se cargan los pétalos de rosa.

20 El documento JP 09249510 describe un método para controlar la emisión de ozono de gel de sílice que tiene ozono adsorbido. El gel de sílice que tiene ozono adsorbido se envasa en una bolsa formada por un material impermeable a los gases y que tiene un agujero de comunicación con el gas. La bolsa se envuelve en hielo seco de modo que a medida que el hielo seco se sublima, la temperatura dentro de la bolsa se incrementa y permite la desorción del ozono gaseoso. El ozono gaseoso se desprende de la bolsa a través del agujero.

25 Para tener una mejor visión del estado de la técnica, se podría citar también los documentos JP-07102240 y JP-8107925, que tratan ambos del uso de una mezcla de dos tipos de hielo, uno obtenido del agua ozonizada por una parte y hielo seco por otra parte, y también el documento JP-48038896 que trata de hacer un contacto entre CO<sub>2</sub> líquido y un gas ozonizado, y la solidificación del fluido obtenido de este modo.

#### Sumario de la invención

30 Esta invención proporciona un medio efectivo para mejorar un procedimiento de enfriamiento con hielo seco usando ozono de modo que en combinación se suministra máxima eficacia biocida para asegurar la seguridad de los alimentos y retener la integridad de los productos alimenticios.

35 El ozono es un oxidante muy fuerte y muchos productos alimenticios son substratos muy delicados. Cuando se tratan productos alimenticios con ozono para retirar cualquier bacteria perjudicial, el método para suministrar el ozono a productos alimenticios y de regularlo al nivel deseado es extremadamente importante para asegurar la seguridad de los alimentos y mantener la integridad de los productos alimenticios. Si la concentración de ozono es demasiado alta, la oxidación y deterioro de los productos alimenticios que están en contacto con el ozono provocará significativas pérdidas económicas. Si la concentración de ozono es demasiado baja, el ozono solo puede que no mate efectivamente las bacterias no deseadas.

40 La refrigeración usando hielo seco es uno de los procedimientos más efectivos que retrasan el crecimiento de bacterias no deseadas y extienden la vida útil de los productos alimenticios. Sin embargo, dado que la refrigeración no mata bacterias, y algunas bacterias o incluso patógenos pueden aún crecer lentamente en condiciones de refrigeración, la refrigeración sola presenta ciertos serios problemas para la seguridad de los alimentos.

45 Esta invención usa un enfoque de múltiples tecnologías, que tiene ventajas sobre el uso de una única tecnología. La combinación de ozono y enfriamiento con hielo seco da como resultado mucha mayor seguridad y calidad de los productos alimenticios tratados de lo que se esperaría usando una sola tecnología.

50 Para mejorar la calidad y aumentar la seguridad de los productos alimenticios, esta invención proporciona un producto de hielo seco ozonizado. La combinación de ozono y hielo seco proporciona un medio para matar bacterias proporcionando al mismo tiempo el enfriamiento de un producto alimenticio. Muchas bacterias tienen la capacidad de repararse a si mismas especialmente si se les da una oportunidad de recuperarse. El hielo seco ozonizado previene que se recuperen las bacterias y permite que los procesadores de alimentos fabriquen y transporten un producto alimenticio más seguro con la calidad de los alimentos mejorada.

La composición de hielo seco de esta invención suministra efectivamente ozono sobre productos alimenticios con una concentración deseada por medio de la sublimación de hielo seco. El ozono gaseoso se desprende lentamente a medida que se sublima el hielo seco y proporciona un medio para desinfectar productos alimenticios por contacto

directo con los alimentos y asegurar la reducción significativa del deterioro y de los microorganismos patógenos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de un procedimiento de esta invención para incorporar ozono en hielo seco y formar pelets extruidos de hielo seco ozonizado.

#### 5 Descripción detallada de la invención

Según esta invención se proporciona un producto de hielo seco mejorado fabricado en la forma de bloques, pelets, copos, polvos y otras formas posibles bien conocidas en la técnica que contienen dióxido de carbono y ozono. El producto de hielo seco está esencialmente libre de agua. Lo que se quiere decir por "esencialmente libre" de agua es que el producto de hielo seco, si contiene agua, comprenderá menos de 5% en peso de agua. Típicamente, el contenido de agua será menor de 1% en peso. Los niveles de humedad de hasta 5.000 ppm pueden ser de ayuda para mantener la forma deseada del producto. El constituyente principal del producto es dióxido de carbono. La concentración de ozono en el producto puede variar ampliamente y puede depender del uso final de producto y, en particular, del producto que se está tratando y del medio que rodea al producto tratado. Solo son necesarias cantidades pequeñas de ozono para proporcionar un efecto antimicrobiano. Al mismo tiempo, la OSHA limita los niveles de exposición de ozono a de 0,1 ppm a 0,3 ppm en periodos de 8 horas a 15 minutos, respectivamente. Por consiguiente, las cantidades de ozono dispersado en un área se deben mantener en un mínimo y a un nivel seguro para las personas que manejan el producto tratado. Un nivel de ozono no limitante en el producto de hielo seco puede variar de alrededor de 0,1 y por encima. Más típicamente, el contenido de ozono del producto de hielo seco variará de alrededor de 1 a 100 ppm. Se cree que los niveles de ozono de 1 a 10 ppm en peso son efectivos para matar bacterias. El ozono presente en el producto está disponible para varias aplicaciones durante la sublimación de dióxido de carbono con los beneficios adicionales, por ejemplo, enfriamiento, de usar hielo seco.

El producto de esta invención en el que se combina hielo seco con ozono proporciona una forma desechable de refrigeración proporcionando simultáneamente un método de tratamiento biológico que no expone a los seres humanos que se ponen en contacto con el producto a excesivos niveles de ozono. El ozono gaseoso generalmente se considera que es una molécula inestable que tiene una corta vida útil. Se sabe que a más bajas temperaturas el ozono es más estable y tiene una tendencia reducida a descomponerse en oxígeno previamente a proporcionar cualquier efecto biológico. El hielo seco a presión atmosférica está a una temperatura de  $-79^{\circ}\text{C}$ . La temperatura de licuación del ozono es  $-111^{\circ}\text{C}$ . Esto quiere decir que el ozono contenido en el producto de hielo seco está cerca del punto de licuación, pero aún bien entrada la fase gaseosa. Por consiguiente, el ozono mezclado con hielo seco como en el producto de esta invención puede estar atrapado en las redes estructurales del hielo seco y/o por absorción física sobre la superficie del hielo seco. El ozono en el hielo seco se añade para tratamiento biológico. El tratamiento biocida más efectivo ocurre cuando el ozono se desprende en proporción con la sublimación del hielo seco.

La forma exacta del producto de hielo seco puede variar y, por consiguiente, se pueden fabricar y usar una amplia variedad de formas dependiendo del producto que se va a tratar y del propósito de tal tratamiento como, por ejemplo, almacenamiento, transporte, exposición para la venta comercial, etc. De este modo, si el producto que se va a tratar se va a almacenar en grandes salas, por ejemplo, se pueden formar bloques de hielo seco que varían de 2,26 a 22,6 kg. Similarmente, si el producto que se va a almacenar, transportar, o exponer para su venta requiere contacto directo del producto de hielo seco, se pueden permitir menores formas fabricadas. De este modo, por ejemplo, se pueden formar por métodos conocidos en la técnica pelets en el intervalo de 0,16 a 2,54 cm, o se pueden formar incluso polvos tales como nieve, copos, o virutas.

La primera etapa tradicional en la fabricación de "Hielo Seco" es fabricar dióxido de carbono líquido. Esto se hace comprimiendo  $\text{CO}_2$  gaseoso y retirando cualquier exceso de calor. El  $\text{CO}_2$  se licua típicamente a presiones que varían de 13,60-20,40 atmósferas y a una temperatura de  $-29^{\circ}\text{C}$  a  $-18^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Se almacena en un recipiente a presión a temperatura menor que la ambiente. La presión del líquido se reduce a continuación por debajo de la presión del punto triple de 4,8 atm mandándolo a través de una válvula de expansión. Esto se puede hacer en una sola etapa o, en muchos casos, reduciendo la presión del líquido a 6,9 atm a una temperatura de  $-46^{\circ}\text{C}$  como primera etapa para permitir la fácil recuperación de los gases de evaporación. El  $\text{CO}_2$  líquido se expande dentro de una prensa de fabricación de hielo seco para formar una mezcla de hielo seco sólido y gas frío. El gas frío se ventea o recicla y la restante nieve de hielo seco se compacta a continuación para formar bloques. El hielo seco se compacta típicamente hasta una densidad de aproximadamente 1.436,95  $\text{kg/m}^3$ .

La presente invención facilita lo anterior poniendo en contacto directamente ozono comprimido con dióxido de carbono. En comparación, la técnica anterior existente como se discutió previamente hace hincapié en usar métodos indirectos para combinar ozono con hielo seco después de que el hielo seco está fabricado. Tales productos incluyen sustanciales cantidades de hielo de agua y, por consiguiente, heredan los problemas asociados a su fusión.

En general, para fabricar hielo seco ozonizado, se combina ozono comprimido a una presión de por lo menos 6,2

atm con dióxido de carbono líquido a una presión por encima del punto triple del CO<sub>2</sub> (4,8 atm), permitiendo que el ozono se disuelva completamente en el CO<sub>2</sub> líquido. El gas de alimentación para la inyección de ozono puede incluir O<sub>2</sub>, aire, una mezcla de O<sub>2</sub> y aire o mezcla de O<sub>2</sub>, aire, y un gas inerte, por ejemplo, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, Kr, Xe, Ne.

5 El gas inerte, si se incluye con el ozono durante el contacto con el CO<sub>2</sub>, puede comprender 10-99% de la concentración total de gas inyectado en el procedimiento. Los gases inertes se pueden mezclar con ozono o añadir separadamente durante el procedimiento. La temperatura del tratamiento de ozono se mantiene a temperatura ambiente o por debajo. Se pueden usar durante el procedimiento de mezcla presiones de CO<sub>2</sub> que varían de 4,8 atm a 6,9 atm. La presión de compresión del ozono variará típicamente de alrededor de 6,9 atm a 10,3 atm. Se pueden usar también mayores presiones de ozono cuando estén disponibles. La mezcla ozono/ dióxido de carbono  
10 líquido se expande a continuación para generar hielo seco, "nieve", que contiene ozono, oxígeno, y hielo seco – "hielo seco ozonizado". Este hielo seco modificado se puede recoger a continuación o dar forma tal como por presión o extrusión. Este esquema se puede adaptar con éxito a plantas de hielo seco existentes.

15 Los métodos para producir ozono son bien conocidos en la técnica. El ozono se genera usando oxígeno o aire. Hay dos métodos principales de crear ozono de aire: por medio de un sistema de luz generador de luz ultravioleta o por un sistema de descarga eléctrica. Un generador de ozono de luz ultravioleta típicamente consiste en múltiples tubos de luz ultravioleta dentro de un alojamiento de aluminio. En un aparato de múltiples tubos, el aire entra en la cavidad del generador y se somete a la luz ultravioleta y la luz ultravioleta provoca una disociación de las moléculas de oxígeno, que sale como O<sub>2</sub>, en 2 átomos de oxígeno. Algunos de estos átomos de oxígeno se unen ellos mismos a moléculas de oxígeno para formar ozono (O<sub>3</sub>). El ozono resultante y la mezcla de aire estéril comprenden  
20 aproximadamente 0,2 por ciento de ozono en peso/peso de aire. En el modo preferido, el ozono gaseoso se genera a partir de oxígeno o aire enriquecido en oxígeno por medio de un dispositivo de descarga de corona que produce concentraciones que varían entre alrededor de 1% y alrededor de 15% en peso de ozono. Basado en tecnologías disponibles hoy, es posible generar concentraciones de ozono hasta un máximo de 13,5% siendo el resto oxígeno y una pequeña fracción de otros gases. Es posible usar mayores concentraciones de ozono para esta aplicación si la tecnología del generador está disponible. Son preferidas más altas concentraciones de ozono. Se prefiere usar oxígeno comparado con aire debido a la posibilidad de producir más altas concentraciones de ozono. Está industrialmente probado que el ozono se puede comprimir hasta 10,3 bar usando compresores de anillo de agua. También es factible comprimir con seguridad una mezcla ozono/oxígeno que contiene 10% en peso de ozono a presiones de 70 atm. Varios otros han intentado la licuación de ozono usando mayores presiones sin mucho éxito.

30 La Figura 1 representa un método para formar el producto de hielo seco ozonizado de esta invención.

La Figura 1 representa un procedimiento usado para formar pelets de hielo seco. Con respecto a la Figura 1, el dióxido de carbono líquido se almacena en el depósito 30, típicamente a presiones de 13,8 atm a 20,7 atm. El dióxido de carbono líquido del depósito 30 se hace pasar a continuación vía la conducción 32 directamente a un peletizador 34 de hielo seco. Los peletizadores de hielo seco son bien conocidos en la técnica. Se cree que cualquier peletizador de hielo seco es apto para su uso dentro de esta invención. En el peletizador, el CO<sub>2</sub> líquido se expande a una presión por debajo de 4,8 atm. Lo que resulta es una mezcla de gas y partículas sólidas de dióxido de carbono. El ozono del generador 36 de ozono se comprime a presiones de por lo menos alrededor de 6,9 atm en el compresor 38 y a continuación se alimenta vía la conducción 40 para mezclarse con el CO<sub>2</sub> en el peletizador 34 de hielo seco. La inyección de ozono se puede realizar previamente a la extrusión de las partículas de hielo seco en forma de pelets o el ozono se puede mezclar con los pelets de CO<sub>2</sub> después de la extrusión.

45 El CO<sub>2</sub> líquido se deja expandir dentro del peletizador 34 de hielo seco y se convierte en una forma sólida. No deseando estar vinculados a ninguna teoría de funcionamiento, si se añade el ozono durante la expansión, se cree que el ozono es atrapado en las redes estructurales del hielo seco. Si el CO<sub>2</sub> es sólido, en forma de partículas o en forma de peletes extruidos durante la inyección del ozono, se cree que el ozono está contenido en el hielo seco por absorción física. Se cree que una mayor porción del ozono permanecerá unido a las partículas frías de hielo seco y solo una pequeña porción saldrá con los gases de expansión del peletizador 34 vía la conducción 42. Las partículas de CO<sub>2</sub> sólido se extruyen en forma de pelets, que varían típicamente de 0,16 a 2,54 cm. Como en el hielo seco en bloques, el ozono en pelets de hielo seco necesarios para el tratamiento biológico se desprende lentamente cuando el dióxido de carbono se sublima durante el uso.

50 Se pueden añadir pequeñas cantidades de adyuvantes en el procedimiento de fabricación de hielo seco para mejorar la estabilidad del ozono en hielo seco. Los adyuvantes útiles no limitantes son los siguientes:

a. Agua (sin exceder de 5% en peso de hielo seco)

b. Acidulantes de grado GRAS (generalmente reconocido como seguro) tales como ácido cítrico, ácido acético, ácido láctico.

55 c. Tensioactivos de grado GRAS tales como polisorbato 60/65/80.

d. Conservantes alimentarios de grado GRAS tales como EDTA (en cualquiera de sus formas), BHA, BHT, nitrato de sodio (en cualquiera de sus formas).

e. Gomas de grado GRAS tales como carragenano (en cualquiera de sus formas), goma de xantano, furcellerano (en cualquiera de sus formas), arabinogalactano.

5 f. Cualquier otro aditivo alimentario de grado GRAS tal como polietilenglicol, ésteres de ácido graso y sacarosa, ácidos grasos (en cualquiera de sus formas).

El producto de hielo seco ozonizado de esta invención mejora la eficacia biocida del hielo seco para asegurar la producción de alimentos seguros y mantener la integridad de los productos finalizados. El ozono se suministra efectivamente a hielo seco y a una concentración deseada de tal modo que durante la sublimación de hielo seco, el ozono puede ejercer el deseado efecto biocida para propósitos de desinfección y/o saneamiento. Se desprende ozono gaseoso como procedimiento para desinfectar productos alimenticios por medio del contacto directo con el alimento y para asegurar reducciones significativas del deterioro y de los microorganismos patógenos. Dado que el ozono es más estable en medios fríos, el presente procedimiento proporciona las condiciones primordiales para que el ozono funcione con la máxima reactividad. Dado que el desprendimiento de ozono del hielo seco está bien regulado, los productos alimenticios reciben ozono lenta y constantemente durante todo su almacenamiento, y por consiguiente, se mejora la vida útil y la calidad del producto alimenticio. Además, el dióxido de carbono enfría los productos alimenticios eficientemente, proporcionando adicionalmente beneficios para los productos alimenticios. El dióxido de carbono ralentiza el crecimiento del deterioro y de los microorganismos patógenos en alimentos, permitiendo que los productos alimenticios duren más y sean más seguros. El dióxido de carbono también ralentiza las reacciones enzimáticas en los alimentos, permitiendo que la calidad de los alimentos se extienda durante el almacenamiento. El dióxido de carbono de la sublimación de hielo seco también penetra en las células microbianas, rebaja el pH intracelular de las células microbianas, y provoca que estas células microbianas sean más sensibles al ozono. Por consiguiente, se puede conseguir un efecto sinérgico de la eficacia biocida combinando hielo seco y ozono.

## 25 Ejemplo

Este ejemplo ilustra la inyección de ozono en CO<sub>2</sub> líquido. Se proporcionó un reactor tubular vertical hecho de SS 304 con una capacidad de alrededor de 13 l. La parte superior de este reactor incluía un tapón que contiene puertos de entrada y salida para los componentes gaseosos y líquidos. Un recipiente de suministro de CO<sub>2</sub> líquido proporcionó una fuente de CO<sub>2</sub> líquido.

30 El siguiente procedimiento operativo se utilizó para formar nieve de hielo seco ozonizado. Se abrió una válvula en el recipiente de suministro de CO<sub>2</sub> líquido y el reactor se purgó con CO<sub>2</sub> gaseoso del recipiente de suministro. Se dejó purgar el reactor durante alrededor de 1-2 minutos. Esto se hizo para permitir que se purgara el recipiente y minimizar la posibilidad de formar un cortocircuito. Después de alrededor de 30 segundos, se cerró de nuevo el reactor y se ajustó la presión para mantener 690 kPa en el reactor. La válvula para dirigir CO<sub>2</sub> gaseoso desde el recipiente de suministro se cerró a continuación.

El CO<sub>2</sub> líquido se dirigió a continuación desde el recipiente de suministro de CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> líquido se venteó desde el recipiente de suministro hasta que comenzaron a aparecer trozos sólidos de dióxido de carbono en la corriente de vapor. El CO<sub>2</sub> líquido se redirigió a continuación desde el recipiente de suministro hasta el reactor y se ajustó el flujo para incrementar o disminuir el flujo de CO<sub>2</sub> líquido dentro del reactor. La presión en el reactor se mantuvo a 690-827 kPa. Es importante que la presión no vaya por debajo del límite inferior de este intervalo. La presión se puede reducir en el reactor si la presión excede de 827 kPa. También es útil determinar el nivel de líquido en el reactor vía un tubo de inmersión. Cuando el reactor estaba lleno de fluido del 66% al 75%, se detuvo el flujo de CO<sub>2</sub> líquido al reactor y se venteó la conducción de CO<sub>2</sub> líquido desde el recipiente de suministro para asegurar que no quedaba líquido en la conducción. La conducción se devolvió a presión atmosférica.

45 Un recipiente aislado se colocó debajo del reactor para recoger nieve. Se dejó fluir una pequeña cantidad de nieve desde el fondo del reactor para asegurar que la abertura estaba despejada. Se descartó la nieve producida. Un regulador de contrapresión y una salida de reactor se conectaron a una unidad de destrucción de ozono (recipiente de vidrio que contiene MnO<sub>2</sub>). Una conducción de ozono gaseoso se conectó a la entrada del reactor. La presión del sistema de ozono se mantuvo más alta que la presión del reactor. La conducción de ozono gaseoso se purgó y a continuación se abrió lentamente la conducción de entrada de ozono al reactor para ajustar el caudal de ozono dentro del reactor de tal modo que el flujo de gas a la salida de la unidad de destrucción de ozono era lento y constante. Un ligero incremento de presión en el reactor es normal, sin embargo, la presión en el reactor se mantuvo de tal modo que la presión de reacción no se incrementó en más de alrededor de 34 kPa. Después de que la deseada cantidad de ozono se había enviado al reactor o cuando la presión del sistema de ozono se aproximaba a la presión del reactor, se cerró la entrada de ozono.

La "nieve" de hielo seco que contiene ozono se dirigió desde el fondo del reactor hasta un recipiente aislado hasta

que se había producido suficiente nieve.

El ozono se produjo de oxígeno usando un generador de ozono Ozonia® CFS-2 (Ozonia® Ltd., Suiza). El ozono se recogió y a continuación se comprimió hasta una presión máxima de alrededor de 1034 kPa.

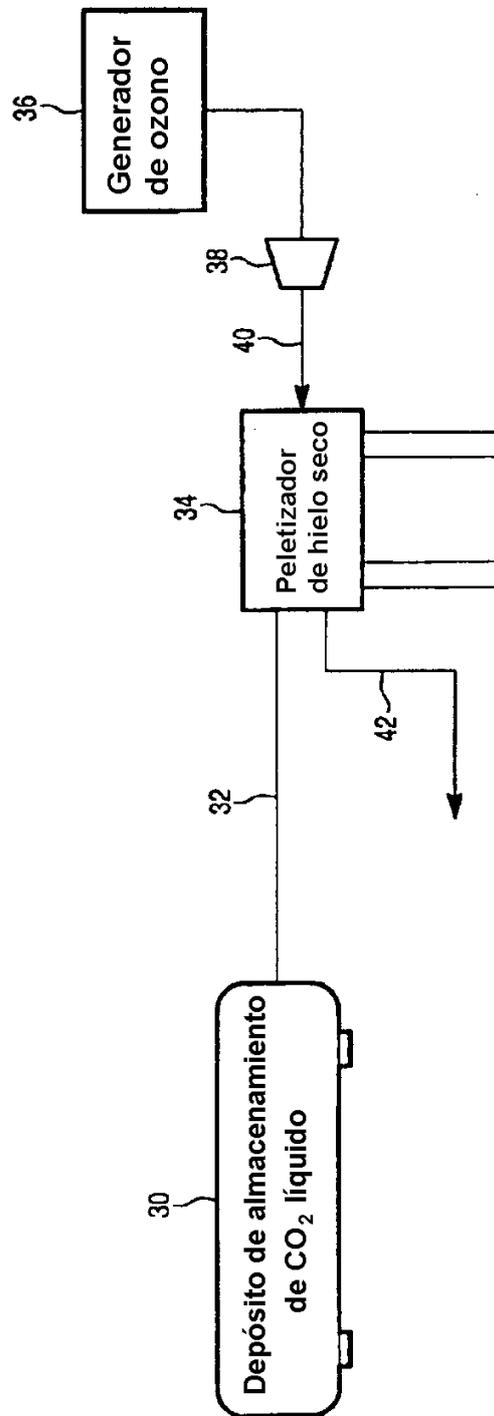
- 5 Aproximadamente un litro de nieve de CO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> se recogió y colocó en un vaso de precipitados. Se añadió disolución de KI. Se dejó que la nieve se sublimara completamente mientras la disolución de KI estaba bañando constantemente la nieve. La disolución se tituló con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1N. Este procedimiento siguió el método yodométrico para determinar la cantidad de ozono presente en la muestra.

#### Resultados

- 10 Una primera realización del ensayo del sistema a escala de laboratorio descrito anteriormente produjo alrededor de 4 a 5 kg de nieve ozonizada. La cantidad de dióxido de carbono líquido en el reactor era alrededor de 9 l. Aproximadamente 2 litros de gas comprimido se transfirieron al CO<sub>2</sub> líquido. El gas contenía alrededor de 6,5% (peso/peso) de O<sub>3</sub> en O<sub>2</sub> con una presión gaseosa de alrededor de 814 kPa. La nieve que se produjo durante este ensayo tenía una concentración de ozono de alrededor de 2 ppm.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir un producto de hielo seco ozonizado que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que contiene ozono que tiene una presión de por lo menos 6,2 atm con hielo seco para atrapar o absorber dicho ozono.
2. El procedimiento de la realización 1, en el que dicho hielo seco está en la forma de polvo, copos, o pelets.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho hielo seco está en la forma de polvo o copos y tras el contacto con dicha corriente gaseosa, dicho polvo o copos se extruyen en forma de pelets.



**Figura 1**