

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 001**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00 (2006.01)

C01D 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2013 PCT/EP2013/056459**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13144175**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2013 E 13712550 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2831307**

54 Título: **Estabilización de una disolución acuosa de una sal orgánica de complejo de hierro**

30 Prioridad:

30.03.2012 EP 12162533

30.03.2012 EP 12162544

04.04.2012 US 201261619997 P

04.04.2012 US 201261620033 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)

Stationsstraat 77
3811 MH Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

LAMMERS, HANS y
MEIJER, JOHANNES ALBERTUS MARIA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 646 001 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

Estabilización de una disolución acuosa de una sal orgánica de complejo de hierro

La presente invención se refiere a un método para estabilizar una disolución acuosa de una sal de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de menor solubilidad que el componente férrico, en particular una sal de hierro basada en el ácido mesotartárico (FeMTA), que puede ser utilizada por ejemplo como un agente no aglomerante para la sal, en particular cloruro de sodio. La invención también se refiere a una unidad dispensadora de dicha disolución acuosa.

El cloruro de sodio tiende a formar masas aglomeradas grandes por exposición a la humedad, particularmente durante largos periodos de almacenamiento. Estas masas endurecidas se denominan generalmente aglomerados. Generalmente se añade un agente no aglomerante al cloruro de sodio para evitar la aglomeración. Los agentes no aglomerantes clásicos incluyen el ferrocianuro de sodio y el ferrocianuro de potasio. Debido al contenido de nitrógeno y debido a las trazas de hierro producidas en las salmueras tratadas, se ha propuesto reemplazar estos agentes no aglomerantes por una sal de hierro de un ácido hidroxipolicarboxílico, siendo preferiblemente una mezcla de ácidos tartáricos que comprende el ácido mesotartárico (véase el documento WO 2000/059828, una sal de hierro de una mezcla de ácidos tartáricos que comprende ácido mesotartárico se denomina también en la parte siguiente de la presente memoria “un agente no aglomerante basado en la sal de Fe^{3+} del ácido mesotartárico” o “un agente no aglomerante que comprende la sal de Fe^{3+} del ácido mesotartárico”). La sal de Fe^{3+} del ácido mesotartárico se representa por FeMTA en la parte siguiente de la presente memoria. El documento WO 2010/139587 describe un agente no aglomerante basado en la sal de Fe^{3+} del ácido mesotartárico.

Los agentes no aglomerantes para el cloruro de sodio, también denominado en la parte siguiente de la presente memoria como “sal”, se disuelven habitualmente en agua y se almacenan como disoluciones acuosas antes de dispensarlas en una cantidad de sal. Por ejemplo, los agentes no aglomerantes de base FeMTA se suministran habitualmente como concentrados acuosos con una concentración de Fe de, p. ej., aproximadamente 3,7% en peso. La disolución no aglomerante se prepara subsiguientemente para usarla por dilución con agua. Cuando el agente no aglomerante se dosifica en la sal, la concentración de Fe es habitualmente por debajo de aproximadamente 3% en peso, p. ej. en el intervalo de 1,5 a 2,5% en peso, p. ej. aproximadamente 2,1% en peso, basado en el peso total de la disolución. También se pueden usar otras concentraciones, si se desea.

Después de que se obtiene una disolución con la concentración deseada y el pH deseado, la disolución acuosa se dosifica y se pulveriza o se vierte sobre la sal. Los valores de ajuste adecuados para el pH de una disolución no aglomerante acuosa de base FeMTA son entre 3 y 5, p. ej. entre 4 y 4,5. El pH puede ser ajustado, por ejemplo, como se conoce en la técnica, pero preferiblemente añadiendo una disolución de ácido tartárico y/o de ácido clorhídrico. Si el pH está por debajo de 3, el valor del pH se ajusta preferiblemente añadiendo una disolución acuosa de hidróxido de sodio.

Después de la elaboración de una disolución acuosa de un agente no aglomerante de base FeMTA, o preferiblemente de FeMTA, habitualmente 1-3% en peso aproximadamente, algunas veces 2-3% en peso del contenido de hierro de la disolución es Fe^{2+} , siendo el resto Fe^{3+} . El Fe^{2+} tiende a precipitar como mesotartarato de Fe (II) (denominado también en la parte siguiente de la presente memoria como el complejo de Fe (II) del ácido mesotartárico o la sal de Fe (II) del ácido mesotartárico) debido a su baja solubilidad. Esto elimina el Fe^{2+} de la disolución, el cual se equilibra mediante la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} reciente. Consecuentemente, parte del ácido tartárico se oxida a ácido oxálico y otros productos de degradación como CO_2 . Este proceso de degradación lento reduce la concentración de la FeMTA disuelta a lo largo del tiempo y, consecuentemente, la eficacia de la disolución como agente no aglomerante.

Un objetivo de la invención es proporcionar un método y una unidad dispensadora para una disolución acuosa con un contenido disuelto estabilizado durante un periodo de tiempo más largo.

El objetivo de la invención se obtiene con un procedimiento para estabilizar una disolución acuosa de una sal de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de menor solubilidad que el componente férrico, en particular una disolución acuosa de base FeMTA, y preferiblemente una disolución acuosa de FeMTA, donde la disolución acuosa está sometida al menos parcialmente a una oxidación electrolítica como se ha definido en la reivindicación 1.

Nótese que la estabilización según la invención significa mantener la eficacia (funcionalidad) de una disolución de una sal de hierro de un ácido orgánico como agente no aglomerante manteniendo dicha sal de hierro en disolución. La sal de hierro de un ácido orgánico se mantiene en disolución según esta invención reduciendo la cantidad del componente ferroso de menor solubilidad sometiendo la disolución a oxidación electrolítica al menos parcialmente.

Más particularmente, los iones Fe^{2+} en una disolución acuosa de agente no aglomerante según la presente invención, es decir una sal de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de menor solubilidad que el componente férrico, se oxidan al menos parcialmente a la forma Fe^{3+} . Por lo tanto, se evita al menos parcialmente la precipitación de la sal de Fe (II) del ácido orgánico y de esta forma se estabiliza eficazmente la sal de Fe (III) del ácido orgánico. En el modo de realización preferido, esto significa que los iones de

Fe^{2+} en la disolución de FeMTA están al menos parcialmente oxidados a la forma Fe^{3+} y se evita la precipitación del complejo de mesotartrato de Fe (II), al menos en gran medida. De esta forma, la concentración de FeMTA puede ser estabilizada eficazmente.

5 El documento EP 0517234 se refiere a un método de regenerar un agente de limpieza de superficies de aluminio que se usa en un baño de limpieza de superficies de aluminio. Este método comprende las siguientes etapas: (a) suministrar el agente de limpieza en la cámara anódica de un tanque electrolítico que está separado en una cámara anódica y una cámara catódica mediante una división, incluyendo dicho agente de limpieza iones ferrosos reducidos durante la limpieza de la superficie de aluminio, (b) oxidar electrolíticamente los iones ferrosos a iones férricos, y (c) devolver el agente de limpieza que contiene los iones férricos al baño de limpieza desde el tanque electrolítico, donde el agente de limpieza está regulado para tener un valor de pH de 0,6-2,0, donde se añade ácido sulfúrico, opcionalmente junto con ácido nítrico, a la cámara catódica de dicho tanque electrolítico para regular su valor de pH, incluyendo adicionalmente la etapa de reponer los iones de hierro suministrando sulfato férrico de forma que se repongan los iones férricos y los iones sulfúricos. En la disolución de limpieza puede estar presente el ácido tartárico. El objetivo aquí es reponer un aceptor de electrones por medio de la electrolisis. Este documento no describe el mantenimiento de un equilibrio de la solubilidad de un agente no aglomerante para mantener dicho agente en disolución durante un periodo de tiempo más largo usando una célula electrolítica para oxidar el Fe^{2+} . Por el contrario, describe que se debe mantener el equilibrio ya que demasiados iones férricos afectarán negativamente la velocidad del ataque químico y, en el caso de una cantidad muy pequeña de iones férricos, el procedimiento de ataque químico será demasiado lento para limpiar la superficie de forma satisfactoria.

20 La etapa de oxidación según la presente invención puede realizarse, p. ej., en un bucle de circulación y/o en un lote de una disolución acuosa no aglomerante preparada según la presente invención, siendo preferiblemente una disolución acuosa de base FeMTA, y siendo lo más preferible una disolución de FeMTA. También puede realizarse en una unidad de dosificación en la que la disolución preparada se dosifica y se dispensa pulverizándola o vertiéndola sobre una cantidad de sal.

25 La etapa de oxidación electrolítica se puede realizar en una o más células electrolíticas que comprenden un ánodo y un cátodo en un electrolito, opcionalmente separados por un separador. La oxidación del Fe^{2+} al Fe^{3+} tiene lugar en el ánodo. Con este fin, la disolución acuosa del agente no aglomerante según la presente invención, preferiblemente la disolución acuosa de base FeMTA y lo más preferiblemente la disolución de FeMTA, se pasa a lo largo del ánodo con el fin de proporcionar un transporte de Fe^{2+} hacia la superficie del ánodo donde puede ser oxidado a Fe^{3+} bajo la influencia de un potencial eléctrico.

30 El ánodo puede estar elaborado de un material adecuado que permite la oxidación selectiva del Fe^{2+} sin la oxidación de otras especies presentes en la mezcla acuosa, siendo preferiblemente la mezcla de FeMTA, y que no se oxida en las condiciones del procedimiento. Los materiales adecuados, incluyen, p. ej., platino, titanio platinado, carbono o titanio revestido con $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ (DSA®) o cualquier otro material de electrodo estable.

35 En el cátodo tiene lugar una reacción de reducción que consume los electrones liberados en el ánodo. Las reacciones de reducción adecuadas incluyen, p. ej., reducción de agua para producir iones hidrógeno e hidroxilo o la reducción de los protones a hidrógeno. Cualquier otra reacción también puede ser aplicada con tal de que los productos sean compatibles con el fluido electrolítico y no produzcan desactivación del electrodo.

40 Los electrodos pueden ser placas planas, malla, alambres o estar elaborados de un material poroso adecuado, tal como espuma, fieltro o un lecho de partículas.

45 Para reducir el riesgo de reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} en el cátodo, se puede disponer un separador entre el ánodo y el cátodo. El separador puede ser, por ejemplo, un separador poroso o no poroso. Los separadores porosos pueden ser un diafragma poroso, por ejemplo un vidrio poroso (p. ej., vidrio sinterizado), membranas poliméricas o cerámicas porosas o un material poroso no tejido. Los separadores no porosos pueden ser, por ejemplo, membranas, p. ej. membranas de intercambio iónico, tales como membranas de intercambio aniónico o membranas de intercambio catiónico. Alternativamente, la oxidación electrolítica puede tener lugar en una celda electrolítica sin un separador entre el ánodo y el cátodo.

50 La celda electrolítica puede comprender, por ejemplo, un católito de disolución acuosa de HCl 1-3M, aunque también pueden utilizarse concentraciones de HCl mayores o menores si se desea. Dependiendo de la configuración de la celda electroquímica y el separador opcionalmente aplicado, también pueden usarse católitos alternativos, tales como disoluciones acuosas de sales, tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio o cualquier otro electrolito adecuado.

55 Si se usa una celda electrolítica sin un separador, la reducción del Fe^{3+} en el cátodo puede obtenerse por ejemplo usando un cátodo con un área superficial de electrodo que es menor que el área superficial de electrodo del ánodo. El área superficial del cátodo puede ser, por ejemplo, menos de 50%, p. ej. menos de 20%, p. ej. menos de 2% del área superficial de electrodo del ánodo. Alternativa o adicionalmente, se puede usar un cátodo de un material que sea más selectivo hacia reacciones distintas de la reducción del Fe^{3+} , por ejemplo un material de cátodo que contenga platino que es más selectivo para la reducción del H^+ a H_2 . Una vía adicional posible para minimizar la

reducción del Fe^{3+} en el cátodo es controlar las condiciones del flujo de manera que solo una pequeña parte de la disolución acuosa del agente no aglomerante según la presente invención y preferiblemente la disolución de FeMTA, se somete a reducción catódica.

5 La disolución acuosa de agente no aglomerante, preferiblemente una disolución de agente no aglomerante basado en FeMTA, y más preferiblemente una disolución de FeMTA, puede por ejemplo hacerse circular a lo largo del ánodo de una o más de las al menos una celda electrolítica, p. ej. mediante un bucle conectado operativamente a una descarga para descargar la disolución de base FeMTA, o preferiblemente la disolución de FeMTA, p. ej. a una unidad dispensadora, y un medio de suministro para suministrar una disolución de base FeMTA recién preparada, o preferiblemente una disolución de FeMTA recién preparada.

10 Aunque las disoluciones acuosas de base FeMTA pueden tener en la práctica, por ejemplo, un contenido de hierro por debajo de 5% en peso de la disolución total, se ha encontrado que la concentración de FeMTA puede estabilizarse efectivamente sometiendo la disolución de base FeMTA a una etapa de oxidación electrolítica manteniendo el contenido de Fe^{2+} por debajo de, p. ej., 3% en peso del contenido total de hierro. Preferiblemente, al menos 50% en peso, p. ej. al menos 80% en peso o al menos 95% en peso del Fe^{2+} en la disolución se oxida a Fe^{3+} .

15 Habitualmente, la disolución acuosa de base FeMTA que se somete a la etapa de oxidación electrolítica según la presente invención comprende al menos 0,0001% en peso de hierro (es decir, la cantidad de Fe^{2+} y Fe^{3+} juntos) con respecto al peso total de dicha disolución. Habitualmente comprende como máximo 20% en peso de hierro, preferiblemente como máximo 10% en peso de hierro, y lo más preferiblemente como máximo 5% en peso de hierro, con respecto al peso total de dicha disolución.

20 El potencial eléctrico que debe ser utilizado en la celda electrolítica puede ser ajustada mediante optimización de rutina para maximizar la oxidación del Fe^{2+} y para reducir la producción de subproductos.

25 La solicitud también se refiere a una unidad para preparar una disolución acuosa de un agente no aglomerante, concretamente una sal de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de solubilidad menor que el componente férrico, preferiblemente una disolución acuosa que comprende FeMTA, y lo más preferiblemente una disolución acuosa de FeMTA, comprendiendo dicha unidad un bucle de circulación y/o un depósito que contiene la disolución, donde el bucle de circulación y/o el depósito comprenden al menos una celda electrolítica, como se ha descrito anteriormente.

30 Si la celda electrolítica comprende un separador entre el ánodo y el cátodo, el espacio del anólito entre el ánodo y el separador de una o más celdas electrolíticas puede ser por ejemplo parte de un bucle de circulación. El ánodo puede estar elaborado, por ejemplo, de una estructura porosa que es parte del bucle de circulación a través del que se transporta el fluido del anólito. En dicho caso, el ánodo y el separador pueden estar total o parcialmente enfrentados entre ellos.

35 La unidad puede formar parte, por ejemplo, de una unidad dispensadora para dosificar una disolución acuosa según la invención, que forma la cuestión de la reivindicación 10, preferiblemente una disolución de base FeMTA, y lo más preferiblemente una disolución de FeMTA, como un agente no aglomerante, p. ej., en sal, en particular cloruro de sodio en cualquier grado de pureza.

Un modo de realización ilustrativo de la invención se explicará adicionalmente con referencia al dibujo adjunto.

La figura 1 muestra esquemáticamente una celda electrolítica para usarla con la presente invención.

40 Durante el almacenamiento de una disolución acuosa concentrada y/o diluida según la presente invención, es decir de una sal de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de menor solubilidad que el componente férrico, siendo preferiblemente disoluciones acuosas concentradas y diluidas de base FeMTA y siendo lo más preferiblemente las disoluciones acuosas de FeMTA concentradas y diluidas, parte del contenido de Fe^{3+} se reducirá a Fe^{2+} . Subsiguientemente, el Fe^{2+} precipitará de la disolución como sal de Fe (II) del ácido orgánico, por ejemplo mesotartrato de Fe (II), tan pronto como se supere su solubilidad. Para reducir este riesgo, la disolución acuosa según la presente invención (preferiblemente la disolución acuosa de (base) FeMTA) se somete a una etapa de oxidación electrolítica realizada con una o más celdas electrolíticas. La figura 1 muestra un modo de realización ilustrativo de dicha celda electrolítica.

50 La celda electrolítica 1 comprende un ánodo 2 y un cátodo 3. El ánodo 2 y el cátodo 3 están separados por una membrana 4 de intercambio iónico no porosa. Se hace circular un católito entre el depósito 5 del católito y el espacio 6 del católito entre el cátodo 3 y la membrana 4. En el ejemplo mostrado, el católito comprende una disolución acuosa de HCl 1-3M.

De forma similar, una disolución acuosa de un agente no aglomerante (siendo preferentemente una disolución de (base) FeMTA) se hace circular entre un depósito 7 del anólito y el espacio 8 del anólito entre el ánodo 2 y la membrana 4.

Una unidad de alimentación eléctrica 9 proporciona una diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo 2 y el cátodo 3. En el cátodo 3, los iones hidrógeno (H^+) se reducen electroquímicamente para formar hidrógeno (H_2). Los iones cloruro (Cl^-) migran del espacio 6 del cátólito a través de la membrana 4 de intercambio iónico y el espacio 8 del ánólito hacia el ánodo 2. En el ánodo 2, los iones ferrosos (Fe^{2+}) se oxidan a iones férricos (Fe^{3+}).

- 5 La oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} reduce el contenido de Fe^{2+} y consiguientemente detiene e invierte la precipitación de la sal de Fe (II) del ácido orgánico, por ejemplo el mesotartrato de Fe (II). Por lo tanto, la sal de Fe (II) del ácido orgánico sólida, p. ej. mesotartrato de Fe (II), se disolverá lentamente. De esta forma, el contenido de la sal de Fe^{3+} del ácido orgánico en la disolución acuosa, p. ej. el contenido de FeMTA en la disolución acuosa, se estabiliza.

- 10 La disolución acuosa, p. ej. la disolución de FeMTA, puede ser descargada desde el depósito para ser dosificada en una cantidad de cloruro de sodio, si se desea, y la disolución acuosa del agente no aglomerante, p. ej. la disolución de FeMTA, puede ser repuesta con un suministro reciente.

La presente invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

- 15 Se construyó un reactor electroquímico en forma de un matraz de vidrio con dos varillas de ánodo de grafito (diámetro 10 mm x 50 mm de altura) dispuestos verticalmente y un tubo de vidrio de 20 mm de diámetro con una frita de vidrio en el fondo y que contenía una malla de alambre de platino cátodo. Se colocó un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl saturado en el compartimento del ánodo cerca de uno de los ánodos de grafito. Una disolución acuosa de base FeMTA elaborada según el ejemplo 4a del documento WO 2010/139587 con 15 horas de ebullición se filtró antes de la electrolisis para eliminar el mesotartrato de Fe (II) precipitado. El reactor electroquímico se llenó con una cantidad de disolución de FeMTA. El nivel del compartimento del cátólito se mantuvo por debajo del nivel en el compartimento del ánólito por medio de bombeo del cátólito con el fin de crear un flujo neto de la disolución de FeMTA desde el compartimento del ánólito a través de la frita de vidrio al compartimento del cátólito. El ánodo y el cátodo se conectaron a una fuente de alimentación de corriente continua y se aplicó un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de forma que el potencial medido entre el ánodo y el electrodo de referencia estaba entre +0,85 y +0,97 voltios. El contenido de Fe (II) de la disolución se midió en muestras tomadas durante la electrolisis y los resultados se muestran en la tabla. El ánólito tratado permaneció claro después de más de una semana, lo que indicó que el FeMTA se estabiliza por el tratamiento electroquímico.

Tiempo	Potencial del ánodo	Contenido de Fe (II)
[min]	[voltios]	[% en peso del hierro total]
0	No medido	1,74
110	0,85	1,38
220	No medido	0,96
330	0,953	0,61
480	0,973	0,39

Ejemplo 2

- 30 Se elaboró una disolución acuosa de base FeMTA como se ha descrito en el ejemplo 1. El pH de la disolución se ajustó a 4,35. Se usó para dosificarla sobre una cantidad de sal usando una unidad de dosificación como se describe en el documento EP2012/074188. Después de un momento precipitaron sólidos grisáceos en el tanque de tampón de FeMTA concentrado. Se analizó una muestra de estos sólidos (muestra A) por difracción de rayos X (DRX) y por espectrometría de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) y cromatografía.

- 35 Más particularmente, se realizaron investigaciones por DRX con el fin de estudiar la presencia de fase(s) *crystalina(s)* y determinar su composición química y estructural. El difractograma se ha registrado en un difractor Bruker D8 usando un portamuestras estándar.

- 40 Ajustes: Irradiación $Cu K\alpha$, intervalo de 2θ : 5-75°, pasos de 0,02°, tiempo de integración 16,5 segundos por paso, rendija de divergencia variable de 20 mm y rendija del detector de 0,6 mm. Se usó un monocromador de grafito para suprimir la respuesta fluorescente, obteniéndose así una señal de fondo más baja.

- 45 El difractograma se analizó usando el programa Topas de Bruker. Se hizo una asignación cuantitativa de la(s) fase(s) *crystalina(s)* observada(s) mediante refinamiento Rietveld usando difractogramas de referencia tomados de las bases de datos ICDD, ICSD y/o COD (ICDD, International Centre for Diffraction Data Powder, Diffraction file, Full File 2007; ICSD, International Crystal Structure Database, <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>; COD, Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/>). La(s) fase(s) *crystalina(s)* de la muestra puede(n)

identificarse con un único compuesto que se ajusta a todas las posiciones de difracción medidas. Esta estructura se adoptó a partir de un complejo de cobalto similar (COD-2204721). Véase también Dai-Xi Li, Duan-Jun Xu y Yuan-Zhi Xu, *Acta Crystallographica*, Sección E 60 (12) (2004) 1982-1984). Debido a que el hierro y el cobalto están adyacentes en la tabla periódica, ambos son divalentes y tienen un radio atómico comparable (156 y 150, respectivamente), el remplazo del está justificado.

5 El difractograma de la muestra se da en la figura 2, junto con el ajuste modelo. El difractograma del modelo se ajustó a los datos medidos muy bien, solo se observaron ligeras discrepancias entre la intensidad medida y la del modelo, que se produjeron debido al método de medida que usó un modelo para describir la geometría del haz y del difractómetro. La diferencia entre el ajuste y los datos medidos se muestra debajo de las curvas en gris.

10 La fórmula empírica del complejo es $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$. En la figura 3 se da una representación de la estructura. El compuesto es un complejo polimérico de hierro, en el que un átomo de hierro está coordinado con dos dianiones tartrato y dos moléculas de agua en una geometría octaédrica. El átomo de oxígeno del hidroxilo y un átomo de oxígeno de cada grupo carboxilo quelatan el átomo de hierro, pero el otro átomo de oxígeno de este grupo carboxilo está sin coordinar. Las cadenas poliméricas están unidas entre ellas mediante enlaces de hidrógeno para formar cavidades que están rellenas con moléculas de agua del disolvente.

15 Los experimentos de espectrometría de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES) se realizaron mediante digestión de una muestra de los sólidos por destrucción con microondas en un recipiente cerrado usando ácido nítrico. Las concentraciones del elemento se midieron por ICP-ES de visión radial (Spectro Arcos NT). Como estándar interno se usó escandio.

20 Los resultados se registran en las tablas 1 y 2.

Tabla 1: Concentraciones del elemento principal determinadas por ICP-ES

Elemento (% m/m)	Sólidos en la muestra A
Fe	21-22
Mn	0,39-0,41

Tabla 2: Concentraciones de los oligoelementos y elementos traza determinados por ICP-ES

Elemento (mg/kg)	Muestra A	LOD* (mg/kg)
Al	8,8-11	1
As	< 10	10
B	< 2	2
Ba	3,2-3,9	0,1
Be	< 0,05	0,05
Ca	140-140	1
Cd	< 0,2	0,2
Co	32-32	1
Cr	3-3	1
Cu	64-67	1
Fe	Véase la tabla 1	1
K	< 10	10
Li	< 0,5	0,5
Mg	330-340	0,1
Mn	Véase la tabla 1	0,5
Mo	< 5	5
Na	790-810	10
Ni	16-17	2

P	41-43	5
Pb	< 10	10
S	62-64	5
Sb	< 10	10
Se	< 20	20
Si	30-37	5
Sn	< 10	10
Sr	0,1-0,2	0,1
Ti	12-13	0,5
V	< 2	2
Zn	42-44	1
Zr	< 2	2

* LOD es el nivel de detección

La muestra A también se analizó por cromatografía usando como columna un tubo de acero inoxidable, longitud 300 mm, diámetro interno 7,8 mm, IOA 1000 Organic Acids, suministrado por Alltech (Nº 9646) y como fase móvil ácido sulfúrico, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/L}$.

- 5 Los resultados de la determinación del meso-, D,L-TA y las impurezas se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Resultados de la determinación del TA y las impurezas en la muestra sólida por dosificación de mTA

	Meso-TA (0 aq) (% en peso)	D,L-TA (% en peso)	Ác. Oxálico (0 aq) (% en peso)	Ácido Dihidroximalónico (% en peso)	Ácido monohidroximalónico (% en peso)	Ác. acético (% en peso)
Muestra A	54,9	n. d.	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1

Observación: n. d. = no detectable

Conclusiones:

- 10 La fórmula empírica del complejo es $\{[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n\}_m$. El compuesto es un complejo polimérico de hierro, en el que el átomo de hierro está coordinado con dos dianiones tartrato y dos moléculas de agua en una geometría octaédrica. El átomo de hierro está en el estado 2+. Los sólidos consisten en 54,9% en peso de tartrato en la forma meso- (siendo el resto hierro, agua y algunas impurezas menores). No se detectaron tartratos en forma D- o L-. Tampoco se detectaron subproductos. La muestra A contenía una gran cantidad de hierro (22% en peso) y una pequeña cantidad de manganeso (0,4%). Se detectaron algunos metales traza como calcio y magnesio.

15 Ejemplo 3

- Se elaboró una disolución acuosa de base FeMTA como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2. El pH original de 3,8 de esta disolución se disminuyó a 3,5 mediante la adición de HCl 1M y subsiguientemente se disminuyó adicionalmente en etapas de 0,5 unidades de pH hasta finalmente un pH de 1. Por razones comparativas, se sometió a una disolución acuosa diluida (0,7% en peso de Fe) a aumento del pH por etapas mediante la adición de una disolución acuosa de NaOH diluida. Se midió la concentración de Fe^{3+} libre a todos estos valores diferentes de pH usando un potencióstato/galvanostato de EG&G Instruments modelo 263A.

- 20 Como se muestra en la figura 4, a un pH mayor de 2,5 se observa precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. En presencia de ácido mesotartárico, a un pH por encima de 2,5 el Fe^{3+} permanece en disolución ya que forma un complejo con el ácido mesotartárico. Sin embargo, si el pH aumenta por encima de 4,5 este complejo comienza a romperse y el Fe^{3+} comienza a precipitar de la disolución como $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

En la figura 4 se muestra la influencia del pH sobre la concentración de Fe (III) libre, donde:

—◆— se usa para la disolución acuosa de base FeMTA

—■— se usa para la disolución acuosa de FeCl_3

Ejemplo 4 y ejemplos comparativos A-E*Muestras*

Cloruro de sodio: Sanal P

- 5
- Para el ejemplo 4: el aditivo es una disolución de base FeMTA (que comprende 43,3 g de H₂O, 2,12 g de FeCl₃, 0,43 g de ácido tartárico racémico, 0,9 g de ácido mesotartárico·H₂O y 3,28 g de hidróxido de sodio). La relación mTA:Fe es de 1:1.
 - Para los ejemplos comparativos A-E: la composición de las disoluciones de aditivo A-E se puede encontrar en la tabla 4. Estas son las composiciones según el documento EP 0517234.

Las condiciones de dosificación también se pueden encontrar en la tabla 4.

10 *Equipo*

Analizador de la fluidez del polvo/reómetro tipo TA-XT2i de Stable Micro Systems.

La aglomerabilidad se determinó midiendo de forma continua la fuerza y el torque impuestos al polvo por una cuchilla en movimiento. Cuando se representa la fuerza frente a la profundidad en la muestra, la integral bajo la curva es la cantidad de energía consumida (EC).

15 *Procedimiento*

La sal se distribuyó en partes representativas.

Se aplicó el siguiente pretratamiento para determinar el grado de aglomeración.

- 20
- Se cargó una bolsa de plástico de tamaño adecuado con $49 \pm 0,1$ g de sal.
 - Se añadieron las disoluciones de aditivo A, B, C, D, E y la disolución de FeMTA y agua desmineralizada a las muestras de sal, produciendo un contenido de agua de 2% en peso para cada muestra de sal.
 - La sal y el líquido se mezclaron a mano en una bolsa de plástico cerrada durante aproximadamente 2 minutos hasta que se obtuvo una mezcla visualmente homogénea.
 - La mezcla resultante se relleno en el cilindro de aireación.
 - La muestra se consolidó aplicando un peso de 1 kg usando el reómetro.
 - 25 - La muestra se secó con aire comprimido, que se introdujo a través de la parte inferior del cilindro (1,5 L/min) durante al menos 12 horas.

Después de secar, la fuerza para romper la torta de presión con la cuchilla helicoidal se midió en un intervalo de distintas alturas de lecho (7-19 mm). A partir de esto, se calculó el valor de EC₄ que corresponde a la energía de aglomeración en mJ medida en un intervalo de altura de lecho de 4 mm.

30 Los ajustes del reómetro se recogen en la tabla 5.1 y 5.2.

Tabla 4: Composición de las disoluciones de aditivo A-E y concentraciones para la adición al cloruro de sodio ("sal"):

Composición (g)	Composición Ejemplo A	Composición Ejemplo B	Composición Ejemplo C	Composición Ejemplo D	Composición Ejemplo E
Fe(II)SO ₄ ·7H ₂ O	0,75	1,5	0,1	2,0	0,76
H ₂ SO ₄	1,27	0,98	0,48	2,88	0
HNO ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H ₂ O	97,88	97,4	99,32	95,01	99,14
Ác. DL-tartárico	0,2	0,19	0,2	0,2	0,2
Total	100,20	100,18	100,20	100,19	100,20
pH	0,79	0,90	1,09	0,49	1,94
Adición al cloruro de sodio (49 g)					
Muestra (μL)	100	50	748	37	98
H ₂ O (μL)	900	950	252	963	902

En el ejemplo 4: dosificación de 25 mL de disolución de FeMTA por 49 g de cloruro de sodio y 975 mL de agua por 49 g de cloruro de sodio.

Tabla 5.1: Ajustes del reómetro para el pretratamiento de la muestra

Objetivo	Valor	Velocidad periférica	Ángulo
Posición	85	10	90
Fuerza	1.000	10	178
Posición	80	10	2
Posición	130	10	90

5 Tabla 5.2: Ajustes del reómetro para la determinación de la aglomerabilidad

Objetivo	Valor	Velocidad periférica	Ángulo
Posición	55	10	90
Posición	30	5	175
Posición	100	14	45
Vibración	15	0	0
Posición	130	10	90

Resultados

La energía de aglomeración de las muestras se midió por cuadruplicado.

Los resultados se resumen en la tabla 6.

Tabla 6: Energía de aglomeración de las muestras medidas

Ensayo	EC ₄ (N·mm)						
	Blanco	Disol. de aditivo según el ejemplo 4	Disol. de aditivo A	Disol. de aditivo B	Disol. de aditivo C	Disol. de aditivo D	Disol. de aditivo E
1	45	9	53	54	38	54	39
2	34	10	41	64	82	37	32
3	33	8	66	45	58	50	23
4	35	7	29	56	40	52	26
Media	37	9	47	55	54	48	30

10

Se ha demostrado que el grado de aglomeración del cloruro de sodio tratado con las disoluciones de aditivo A-E es igual o significativamente mayor que el grado de aglomeración del cloruro de sodio como tal. El grado de aglomeración del cloruro de sodio tratado con los aditivos A-E es significativamente mayor que el grado de aglomeración del cloruro de sodio tratado con la disolución de aditivo del ejemplo 4, es decir la disolución de base FeMTA.

15

REIVINDICACIONES

- 1- Procedimiento para estabilizar una disolución acuosa que comprende un complejo de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de menor solubilidad que el componente férrico, teniendo la disolución un pH entre 3 y 5, en el que la disolución se somete al menos parcialmente a oxidación electrolítica.
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la disolución es una disolución acuosa que comprende un complejo de Fe^{3+} del ácido mesotartárico.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la oxidación electrolítica se realiza en al menos una celda electrolítica (1), con un ánodo (2) y un cátodo (3) separados.
- 10 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el ánodo y el cátodo están separados por un separador (4) poroso o no poroso.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el ánodo (2) y el cátodo (3) están separados por un separador (4) no poroso que comprende una membrana de intercambio aniónico y/o una membrana de intercambio catiónico.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la celda electrolítica (1) comprende un católito de una disolución acuosa de HCl 1-3M.
- 15 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3-6 precedentes, en el que se hace circular una disolución acuosa que comprende FeMTA a lo largo del ánodo (2) de una o más de las al menos una celda electrolítica.
- 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución acuosa que comprende FeMTA tiene un contenido de hierro por debajo de 5% en peso de la disolución total y en el que la etapa de oxidación electrolítica se realiza para mantener el contenido de Fe^{2+} por debajo de 3% en peso del contenido total de hierro.
- 20 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos 50% en peso, p. ej. al menos 90% en peso o al menos 95% en peso del Fe^{2+} en la disolución se oxida a Fe^{3+} .
- 25 10.- Unidad dispensadora para dosificar una disolución acuosa de un complejo de hierro de un ácido orgánico con un componente férrico y un componente ferroso de menor solubilidad que el componente férrico, preferiblemente un agente no aglomerante de base FeMTA, sobre la sal, donde la unidad de dosificación para dosificar comprende:
- una celda electrolítica para la oxidación del Fe^{2+} , comprendiendo dicha celda electrolítica un ánodo (2), un cátodo (3) y un separador (4) que separa el ánodo del cátodo;
 - medios para dosificar la disolución acuosa de la celda electrolítica y dispensarla por pulverización o vertiéndola sobre una cantidad de la sal.
- 30

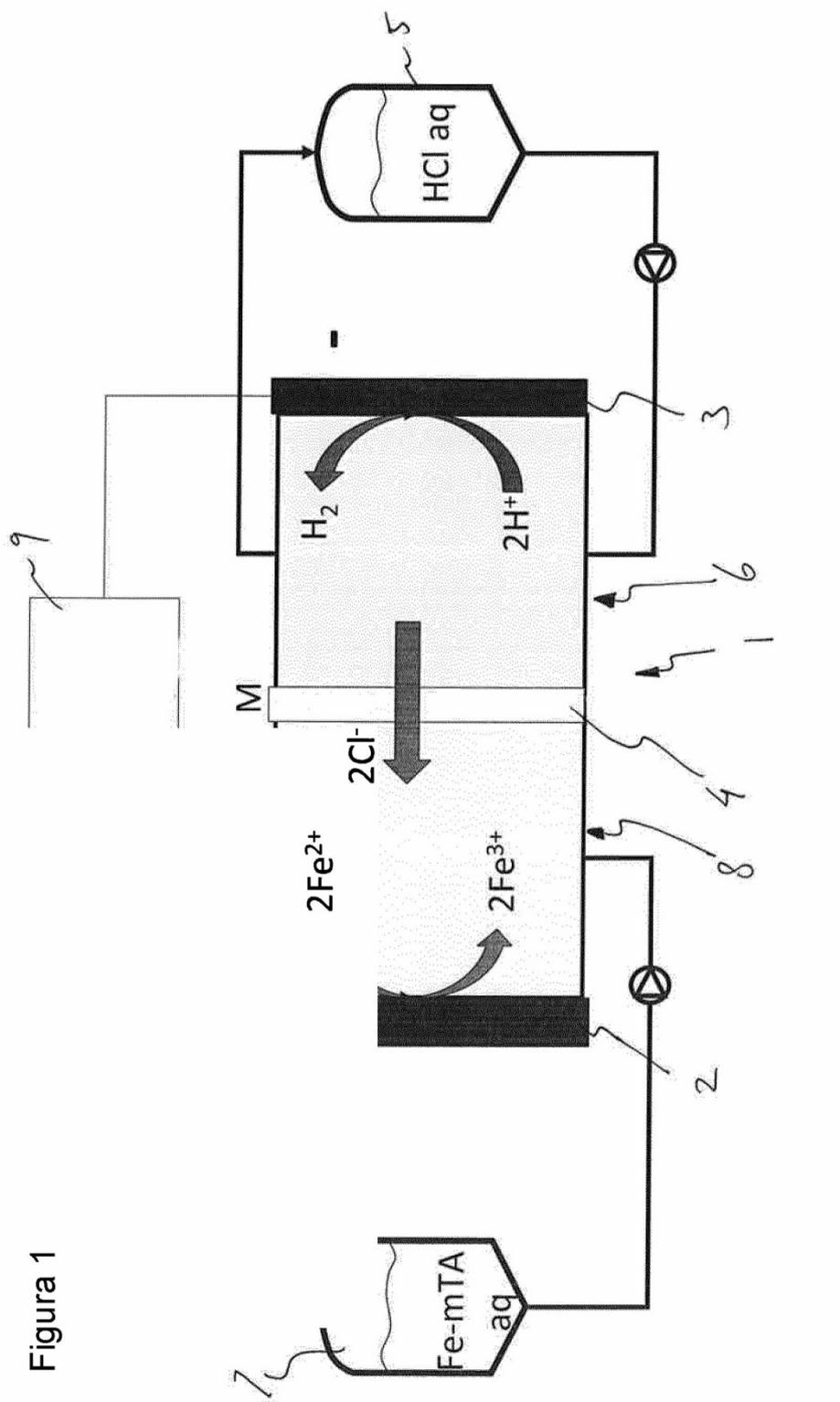


Figura 1

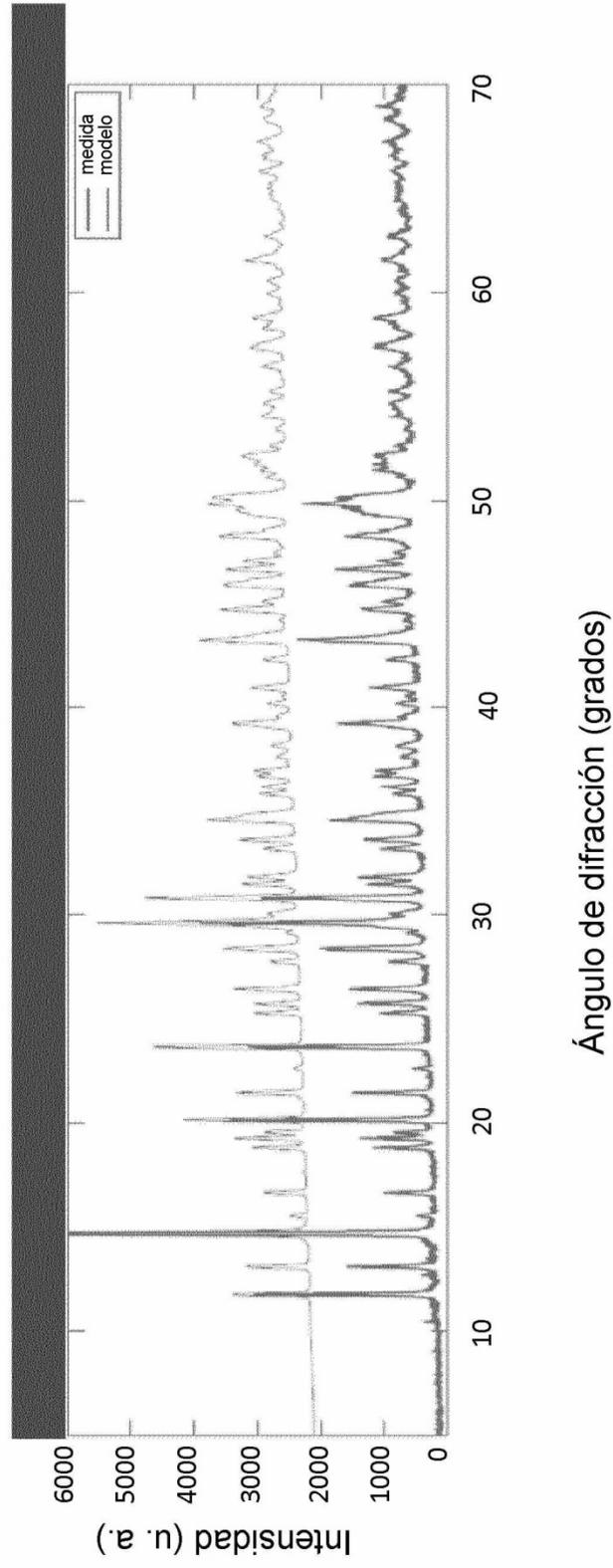


Figura 2

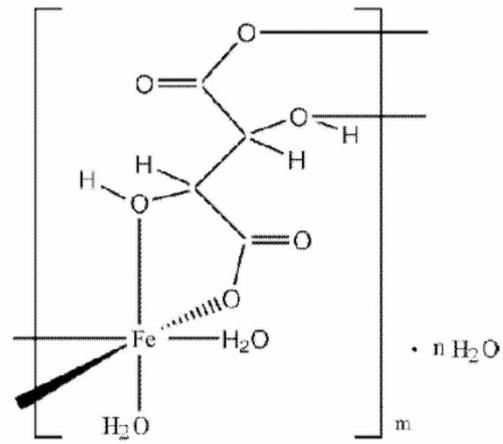


Figura 3

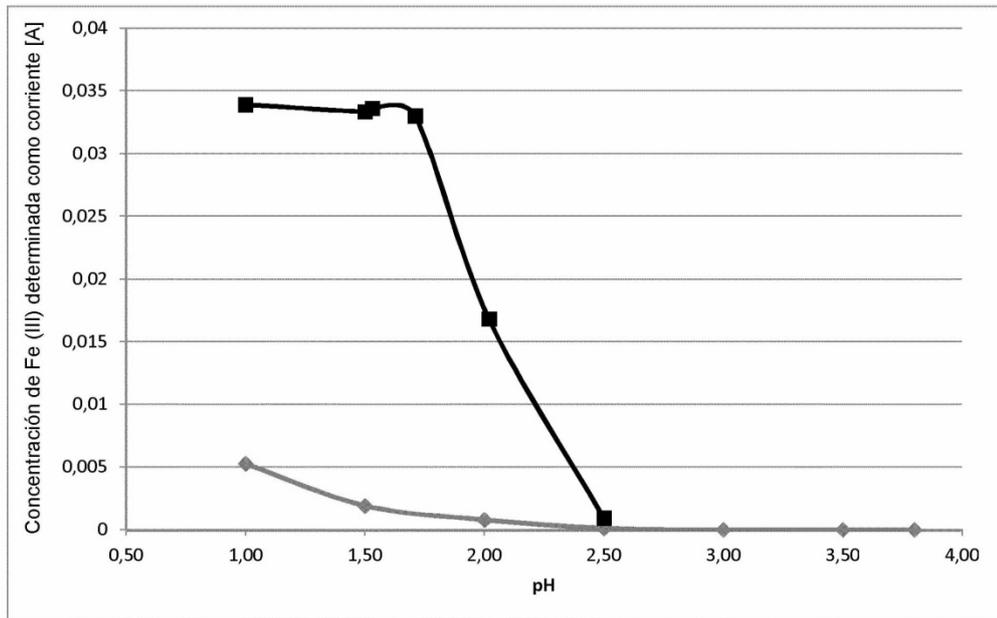


Figura 4