

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 221**

21 Número de solicitud: 201300948

51 Int. Cl.:

C01D 3/22	(2006.01)
C01D 3/24	(2006.01)
C01D 3/06	(2006.01)
B01D 9/02	(2006.01)
C30B 29/12	(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

04.10.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.04.2015

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

07.07.2015

Fecha de la concesión:

27.11.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.12.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (50.0%)
C/ Ancha, 16
11001 Cádiz (Cádiz) ES y
ALBAREROS, S.L.U. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PALACIOS MACÍAS, Víctor Manuel;
ROLDÁN GÓMEZ, Ana María;
GILABERT BALABONZO, Jéssica y
DÍAZ HERNÁNDEZ, Juan Anselmo**

54 Título: **Procedimiento para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar**

57 Resumen:

Procedimiento para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar. El área científica al que corresponde la invención es el área de Tecnología de Alimentos, y el sector industrial en el que se puede aplicar es el salinero, y concretamente a las empresas productoras de sal y derivados. Se propone un procedimiento industrial semicontinuo para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar, consistente en un proceso de cristalización superficial de una disolución de sal (22-24 °Bé), contenida en cristalizadores con moldes extraíbles y sometida a una temperatura entre 60 y 70°C. Las escamas de sal obtenidas mediante desmolde manual presentan una superficie variable entre 3 y 7 cm², un grosor menor de 0,5 mm y una humedad inferior a 0,5% tras el secado discontinuo a 25°C.

ES 2 533 221 B2

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE ESCAMAS DE SAL MARINA DE MORFOLOGÍA LAMINAR.

SECTOR DE LA TÉCNICA.

- 5 El área científica al que corresponde la invención es el área de tecnología de alimentos, y el sector industrial en el que se puede aplicar es el de las salinas, y más concretamente a todas las empresas productoras de sal y derivados de sal.

ESTADO DE LA TÉCNICA.

- 10 Existen diferentes procedimientos industriales para la obtención de sal de mesa de calidad alimentaria. El principal método es la evaporación natural de agua procedente del mar (sal marina) o de aguas continentales ricas en cloruro sódico (sal de manantial). Para la producción de este tipo de sales se requiere de una extensa superficie de terreno y de unas instalaciones diseñadas en etapas
- 15 (depósitos de concentración, balsas de evaporación-precipitación y cristalizadores) para que, de una manera continua y bajo unas condiciones climatológicas adecuadas, se vaya concentrando la salmuera hasta obtener finalmente la sal cristalizada, coincidiendo generalmente con la época estival. Mediante este procedimiento se obtienen fundamentalmente sales de estructura
- 20 cristalina y morfología cúbica que emergen desde los fondos de los cristalizadores, y en una menor proporción y bajo condiciones especiales de evaporación, cristalizaciones en la superficie de la salmuera, también de estructura cúbica llamada flor de sal.

- El segundo gran método de producción de sal es la extracción minera de una roca
- 25 mineral llamada halita que se pulveriza hasta conseguir un tamaño y una morfología granular uniforme (más redondeada).

Por último están los procedimientos, mucho menos desarrollados que los anteriores, que se diseñan específicamente para la obtención de sal en escamas, basados en la evaporación forzada de salmueras mediante aporte de calor y a

veces condiciones de vacío, hasta obtener la cristalización de la sal en la superficie. Para su producción se requiere de cristalizadores que contengan una salmuera a una temperatura elevada y controlada, cercana a la de ebullición, para favorecer la evaporación y la concentración de sal en la superficie. Normalmente
5 deben eliminarse algunas impurezas como las sales de magnesio y de calcio, que pueden inhibir la cristalización superficial.

En general, el proceso de cristalización de la sal común está constituido por dos etapas fundamentales: la nucleación o formación de núcleos cristalinos constituidos por el agrupamiento de átomos que han experimentado un cambio de
10 fase, y la etapa de crecimiento cristalino en la que los núcleos formados aumentan de volumen y tamaño. La morfología de estos agregados cristalinos que se forman depende fundamentalmente de cinco factores: a) de las condiciones ambientales en la que está expuesta la salmuera (temperatura y humedad relativa), b) del grado de sobresaturación de la solución salina c) de las zonas de nucleación y
15 crecimiento preferentes en los agregados cristalinos, d) de la presencia de impurezas o aditivos en la salmuera y e) de las vibraciones o agitaciones externas forzadas.

Generalmente la morfología de las principales sales de mesa (marinas, manantial y mina) tienen una estructura cúbica debido a las condiciones de baja
20 sobresaturación de la salmuera en origen y a que no presentan zonas de crecimiento preferentes. Sin embargo, las sales en escamas comerciales presentan una estructura tipo tolva, cuya forma se asemeja a una pirámide inversa, también llamada pirámide "Hopper", cuya forma se origina en condiciones de alta sobresaturación, con zonas de crecimiento preferentes en aristas y vértices.

25 Existen algunas patentes de equipos industriales diseñados para la producción de sal en escamas con otras morfologías no explotadas comercialmente. Los primeros registros (Patente n° 2.276, 172 Farr et al., 1942) (Patente n° 3.402,016 Josephson, 1968) (patente n° 2018,633) hacen referencia a la producción de escamas a partir del contacto parcial de la salmuera con uno o varios rodillos
30 superpuestos, que mediante un movimiento rotatorio (con velocidad controlada)

generan una película fina de salmuera que acaba cristalizando al final del giro completo. La película de sal acaba cayendo por gravedad sobre una cinta transportadora fragmentándose en escamas de tamaño aleatorio. Por otra parte las patentes JP19940183402 (Kaneko et al. 1994) y JP19940257011 (Inoue Shigeki,
 5 1994) describen equipos industriales constituidos por tanques (cerrados o abiertos respectivamente) en los que se establecen condiciones de altas temperaturas (cercanas a la ebullición) y vacío (Kaneko et al., 1994) para favorecer la evaporación de agua y la formación de los cristales en la superficie de la salmuera. La patente CN20111339536 (Keyang Dai et al. 2011) describe un procedimiento
 10 muy parecido a los anteriores en el que incluye una etapa posterior de lavado y secado con objeto de conseguir una mayor pureza en los cristales.

Bibliografía

1. Kaneko et al. Apparatus for producing flaky salt. Patente N° JP8048517 (A).
 15 1996
2. Felicià Grases Freixedas, A. Costa Bauzá, Otakar Söhnel. Cristalización en disolución. Editorial Reverte. 2000
3. Josephson, G. M. Fused sodium chloride flakes. Patente N° 3.402,016 (Estados Unidos). 1968
- 20 4. Keyang Dai, Birui Ren, Lei Chen, Chunhua Liu. Patente CN20111339536 20111101 Method for preparing snowflakes edible by using mineral salt or mineral brine. 2012
5. Inoue Shigueki, Yoshida Muneo. Production of flake salt and device therefor. Patente n° JP19940257011(Japón).
- 25 6. Farr, H.V. Preparation of scale salts. Patente N° 2276,172 (Estados Unidos). 1942.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION.

Actualmente las escamas de sal comerciales presentan una morfología cristalina única tipo tolva o pirámide inversa de tamaño más o menos homogéneo. Teniendo en cuenta al mercado al que va destinado este producto, principalmente tiendas gourmet, restaurantes de alta cocina, etc., que apuestan fundamentalmente por la diversidad y la exclusividad de los productos, se estima necesario ampliar la gama y tipologías de escamas de sal en el mercado que puedan aportar diferentes texturas y formas según los usos a que vaya destinado.

En este sentido, se propone un procedimiento industrial para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar, tipo dentritas, mediante un proceso de cristalización forzada. El procedimiento contempla la formación de cristales en la superficie de una disolución de sal sobresaturada con un intervalo de densidad entre 22-24 °Bé a una temperatura controlada entre 60 y 70°C. Para la formación de los cristales es necesario la eliminación previa de las espumas generadas por las impurezas de la salmuera (sales de calcio y magnesio principalmente)

Para la realización del procedimiento se requiere un baño calentador con agua, dotado de resistencias, sonda de temperatura y una bomba sumergida de recirculación para la homogeneización de la temperatura. Sobre el baño se encajan y sumergen unos cristalizadores donde se introduce y calienta la disolución de sal sobresaturada. Cada cristizador contiene un molde extraíble con celdas cúbicas que permanece sumergido. La función del molde es favorecer por un lado la nucleación y el crecimiento superficial de los cristales y, por otro permitir la sujeción de los agregados y facilitar su extracción.

Las escamas de sal que se obtienen tienen una estructura cristalina formada por agregados ramificados que conforman películas de sal de morfología laminar con una superficie variable entre 3 y 7 cm² y un grosor inferior a 0,5 mm. Este mínimo grosor permite que las películas de sal sean casi transparentes en conjunto, lo cual puede resultar muy atractivo para el consumidor sobre todo si se comparan con las dimensiones de las escamas de sal tipo piramidal, que presentan una superficie inferior o igual a 1 cm² y un grosor medio de 1 mm (son más pequeñas y más

gruesas). Finalmente se requiere de un secador discontinuo que opere a temperatura ambiente para eliminar la humedad de las escamas de sal hasta un 0,5 %, para así obtener un nivel adecuado de consistencia y estabilidad frente a rotura.

La producción de escamas de sal bajo este procedimiento se realiza de forma semicontinua. Una vez que se recolecta los primeros cristales, las extracciones sucesivas se realizan aproximadamente cada 2 horas sin necesidad de reponer la salmuera hasta que desciende el nivel de líquido a la mitad de la altura del cristalizador, sin afectar al rendimiento y a la cinética de cristalización.

10 **MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION.**

A continuación se describe una instrumentación que permite la realización del procedimiento objeto de la presente invención:

- 15 - Un baño calentador con agua (50 x 150 cm), dotado de 4 resistencias, una sonda de temperatura y una bomba sumergida de recirculación para la homogeneización de la temperatura.
- 5 cristalizadores rectangulares de acero inoxidable (50 x 30 x 10 cm) que se encajan y sumergen hasta un 98% de su altura, donde se introduce y calienta la disolución de sal sobresaturada.
- 20 - Un molde extraíble por cada cristalizador con celdas cúbicas de dimensiones 10 x 10 x 10 cm que permanece sumergido aproximadamente a un 95% de su altura.

Para la producción de sal en escamas de morfología laminar se deben de realizar los siguientes hitos o etapas:

- 25 1. Llenar el baño calentador con agua situando su temperatura entre 65-70°C con la ayuda de una bomba de homogeneización.
2. Se introducen los cristalizadores con los moldes extraíbles

3. Se prepara la disolución de sal marina a una densidad entre 22-24°Bé retirándose la espuma originada en la superficie con todas las impurezas cristalinas.
- 5 4. Se llenan los cristalizadores con la salmuera y se calientan hasta la temperatura fijada en torno a los 65°C.
- 10 5. Aproximadamente a los 15 minutos de alcanzar la temperatura de operación, comienza la nucleación en toda la superficie de la salmuera, formándose agregados cristalinos que caen al fondo del cristalizador. De forma simultánea se inicia la nucleación y la formación de los agregados en la pared del molde en contacto la superficie de la salmuera. Estos agregados cristalinos no caen al fondo del cristalizador por la sujeción que ofrece los moldes, aumentando su tamaño a modo de film o película hasta completar toda la superficie de la celda, con un crecimiento que se desarrolla desde los bordes del molde hasta el centro de la celda.
- 15 6. Una vez cubierta todas las superficies de las celdas y de cada molde con la película de sal cristalizada se procede a la extracción del molde recolectando posteriormente las escamas con la ayuda de una espátula que mediante la aplicación manual de fuerzas de impacto y de cizalla sobre los bordes de cada celda, reducen el tamaño de las escamas de sal de forma aleatoria entre 3 y 7 cm². Durante el desmolde es muy importante dejar gérmenes cristalinos adheridos a la superficie del molde, para facilitar la formación de los agregados en las siguientes cristalizaciones.
- 20 7. Se vuelven a sumergir los moldes, comenzando el proceso desde el punto 5.
- 25 8. Mediante este procedimiento se pueden producir hasta 12 cristalizaciones cada 24 horas con un rendimiento total de aproximadamente 7 kg/día de escamas o sea unos 94 g por celda (4 g/cm²).
9. Cuando el nivel de la salmuera desciende hasta la mitad de la altura del cristalizador, se procede a su relleno con salmuera a 24°Bé previamente

calentada a 65°C. Este proceso se realiza aproximadamente cada 24 horas, no afectando a la cinética ni al rendimiento del proceso.

- 5 10. Las escamas recolectadas sobre una rejilla de acero inoxidable se dejan secar a una temperatura de 25°C en un secador discontinuo hasta alcanzar una humedad inferior al 0,5 %, a partir de la cual se pueden envasar.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar que comprende un proceso semicontinuo de evaporación y cristalización superficial forzada, a una temperatura de entre 60 y 70°C, de una disolución de sal (22-24 °Bé), contenida en cristalizadores con moldes extraíbles que tienen la función, por un lado, de iniciar la nucleación y el desarrollo de la cristalización desde las paredes del molde hasta completar toda la superficie de la celda, y por otro, de permitir la sujeción de los agregados cristalinos impidiendo que caigan al fondo, facilitando con ello su posterior desmolde manual y secado discontinuo a 25°C de las escamas.

2. Procedimiento para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar según reivindicación 1, que comprenden las siguientes etapas:
 - Llenado de un baño calentador con agua, situando su temperatura entre 65 y 70°C.
 - Introducción de los cristalizadores con sus respectivos moldes extraíbles.
 - Preparación de la disolución de sal sobresaturada (salmuera) y eliminación de la espuma superficial generada por las impurezas de la salmuera.
 - Llenado de los cristalizadores con la salmuera.
 - Mantenimiento de la salmuera en los cristalizadores hasta que se produzca la nucleación, formación y crecimiento de los agregados cristalinos en la superficie de la salmuera que se desarrolla a modo film o película y avanza desde las paredes del molde hasta el centro de la celda, cubriendo toda la superficie de la misma.

- Extracción de los moldes y recolección manual o desmolde de las escamas con la ayuda de una espátula, sin afectar a los gérmenes cristalinos adheridos a la superficie del molde, para facilitar la formación de los agregados en las sucesivas cristalizaciones.
- 5
- Secado de las escamas en rejilla de acero inoxidable a 25°C en un secador discontinuo hasta alcanzar una humedad inferior al 0,5 %.
3. Procedimiento para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la producción de escamas de sal bajo este procedimiento se realiza de forma semicontinua,
- 10
4. Procedimiento para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar según reivindicación 3, caracterizado porque las extracciones sucesivas se realizan sin necesidad de reponer la salmuera hasta que desciende el nivel de líquido a la mitad de la altura del cristalizador.
- 15
5. Sistema para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar, según procedimiento descrito en reivindicaciones 1 a 4, que comprende los siguientes elementos:
- 20
- Un baño calentador de agua, dotado de resistencias, sonda de temperatura y bomba sumergida de recirculación de agua para la homogeneización de la temperatura.
 - Cristalizadores que se encajan y sumergen hasta un 98% de su altura en el baño.
- 25
- Un molde extraíble por cada cristalizador con celdas que permanece sumergido aproximadamente a un 95% de su altura.

6. Escamas de sal, obtenidas según el procedimiento descrito en reivindicaciones 1 a 4 caracterizadas por presentar una morfología laminar tipo dendrita, con una superficie variable entre 3 y 7 cm² y un grosor inferior a 0,5 mm.

5



- ②① N.º solicitud: 201300948
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 04.10.2013
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 0857690 A1 (SALINE D'EINVILLE) 12.08.1998, columna 2, línea 21 – columna 4, línea 49.	1-6
A	GB 911130 A (DOMINION TAR & CHEMICAL CO) 21.11.1962, página 1, líneas 26-50.	1-6
A	GB 1050485 A (MARTIN JOSEPHSON, G.) 28.08.1963, página 1, líneas 30-50.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
25.02.2015

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01D3/22 (2006.01)

C01D3/24 (2006.01)

C01D3/06 (2006.01)

B01D9/02 (2006.01)

C30B29/12 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01D, A23L, B01D, C30B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD texto completo (WO, EP, GB, US, CA, AU)

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.02.2015

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-6

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1-6

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 0857690 A1 (SALINE D'EINVILLE)	12.08.1998

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de escamas de sal marina de morfología laminar, el sistema de producción de escamas y las escamas de sal así obtenidas.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de láminas (escamas) de sal mediante un proceso semicontinuo de evaporación y cristalización forzada a una temperatura preferente entre 60 y 70°C de una salmuera saturada de cloruro sódico, contenida en un cristalizador que contiene unas placas de acero inoxidable donde se depositan los cristales de cloruro sódico para que, de esta forma puedan ser desmoldeados y llevados a un recinto ventilado para su secado. El sistema para llevar a cabo este procedimiento consta de un recipiente o cristalizador calefactado con un serpentín para provocar la evaporación de la salmuera y las placas de acero inoxidable sobre las que se depositan los cristales en forma laminar. Además el cristalizador se va rellenando con la salmuera. Ver columna 2, línea 21-columna 4, línea 49.

En consecuencia, a la luz de lo divulgado en el documento D01 la invención, definida en las reivindicaciones 1 a 6, no cumple con el requisito de novedad según el artículo 6.1. de la Ley 11/1986 de Patentes.