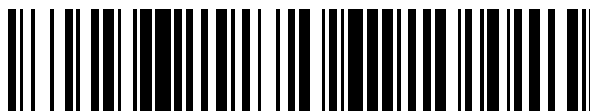


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 468 568**

51 Int. Cl.:

C30B 7/02 (2006.01)

C30B 29/12 (2006.01)

C30B 29/60 (2006.01)

C01D 3/22 (2006.01)

A23L 1/237 (2006.01)

B02C 23/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2008 E 08789942 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2242722**

54 Título: **Proceso para preparar cristales esféricos de sal común**

30 Prioridad:

07.01.2008 IN DE00602008

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

16.06.2014

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)**

**Anusandhan Bhawan, 2
Rafi MargNew Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es:

**MUKHOPADHYAY, INDRAJIT;
GHOSH, PUSHPITO, KUMAR y
MOHANDAS, VADAKKE, PUTHOOR**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 468 568 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

Proceso para preparar cristales esféricos de sal común

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso de preparación de cristales con forma esférica de sal que tienen un tamaño en el intervalo de 100-500 μm obtenidos a partir de salmuera saturada sin usar ningún modificador del hábito.

10

Antecedentes y técnica anterior de la invención

La sal común o cloruro de sodio o NaCl, además de ser un componente dietético esencial, es una materia prima básica para la fabricación de una amplia variedad de productos químicos industriales, a saber, carbonato de sodio (ceniza de sodio), hidróxido de sodio (sosa cáustica) y cloro. Además, se usa sal en las industrias textil, láctea, de teñido, alimenticia, de fertilizante, de cuero, de papel y farmacéutica. Las propiedades de flujo de la sal son importantes en muchas aplicaciones que implican el uso de sal granulada.

15

Se puede hacer referencia al artículo "¿Qué es un medio granulado?" ("What is a Granular Medium?") del Granular Volcano Group (www.granular-volcano-group.org; www.granular.org), en el que se establece que el flujo concentrado de sustancias granuladas se puede estudiar midiendo el ángulo de reposo (o ángulo de fricción interna). Se establece que el ángulo de respuesta está típicamente en el intervalo de 15o to 50o y que el ángulo es bajo cuando los granos son lisos, gruesos o redondeados, y, es alto para partículas pegajosas, afiladas, irregulares o muy finas.

20

Se puede hacer referencia al trabajo "El efecto del tamaño y la geometría de la carga sobre el flujo de caucho llenado con negro de carbón" ("The effect of filler size and geometry on the flow of carbon black filled rubber") por P. A. Smit (Rheologica Acta, volumen 8, número 3 /agosto de 1969).

25

Se puede hacer referencia a cualquier libro de texto estándar en el área de la física o química del estado sólido donde se menciona que la sal común cristaliza con morfología cúbica.

30

Se puede hacer referencia a la técnica anterior bien conocida en la que, en muchas salinas solares, se puede observar sal con forma casi redonda en los bordes de los cristalizadores. Sin embargo, estos gránulos de sal son muy grandes, midiendo 2-4 mm, lo que los hace inadecuados para muchas aplicaciones. Se puede hacer referencia al trabajo por R. J. Davey et al. (J. Cryst. Growth, 1991, vol. 114, p.7-12) en el que se describen las estructuras de diferentes tipos de cristales de sal. También se muestra una figura de NaCl granulada con 1 mm de tamaño. Ni se divulga el proceso de preparación ni se realiza ninguna mención de sal esférica del intervalo de tamaño de la presente invención.

35

Se puede hacer referencia a la patente japonesa n.º JP63162526A2 en la que se representa un proceso de producción de sal esférica. En el dicho proceso, los cristales de sal que tienen una dimensión de 0,5-0,8 mm se someten a una fuerza centrífuga. A continuación se añade un agente aglutinante seguido de pulverización de las partículas de sal finas que pasan a través de una malla 250 (es decir, aproximadamente 70-80 micrómetros) para proporcionar una sal esférica. El principal problema con el proceso es que las partículas resultantes de la sal granulada esférica serían mayores que el tamaño del núcleo tomado que en sí es bastante grande. Otro problema es que la sal redonda no se puede obtener directamente a partir de salmuera sino sólo a partir del procesamiento adicional de la sal preformada. Además, el proceso requiere el uso de un polvo de sal muy fino para cubrir el núcleo de sal inicial, lo que hace que dicha sal fina tenga sus propios problemas asociados.

40

Se puede hacer referencia a la patente europea n.º EP 1.545.733 B9 (WO 2004/018068) con fecha de 21 de abril de 1999 de Mayer et al. en la que se divulga un proceso de cristalización de sal por evaporación que produce sal pura de morfología octahédrica o esférica. El proceso utilizó sacárido o su derivado en un proceso por evaporación que se produce a temperatura ambiente. La principal desventaja de dicho proceso es que el sacárido se usa en una concentración de aproximadamente un 5 % (p/v). Estas concentraciones altas de sacáridos podrían (i) dar lugar a un incremento injustificado de la salmuera que, a su vez, podría ralentizar la evaporación, (ii) dar como resultado la contaminación de la sal con sacárido, y (iii) añadir coste. Además, puede que el proceso no sea adecuado para la producción de sal por evaporación forzada a temperaturas elevadas puesto que el ejemplo proporcionado sólo es para la evaporación a temperatura ambiente. No se hace mención alguna de los tamaños específicos de los cristales esféricos obtenidos ni existe ninguna medida cuantitativa informada de una mejora en el flujo.

45

Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. n.º 3.567. 371 con fecha de 2 de marzo de 1971 de Birchall et al. en la que se representa la preparación de una forma novedosa de cristal de NaCl. La cristalización se lleva a cabo a partir de una solución saturada de cloruro de sodio que contiene determinados aditivos. La forma novedosa de cristal se forma en presencia de alcohol polivinílico solo o en asociación con polielectrolitos. Aunque el proceso produjo una forma de NaCl interesante, no trata los cristales de sal con forma esférica.

50

55

60

65

Se puede hacer referencia a la patente japonesa n.º JP 1987000313145, con fecha de 12 de diciembre de 1987 en la que se produce cloruro de sodio que tiene una forma de cristal con forma de tetraedro tratando una solución acuosa de cloruro de sodio con un catalizador específico. La invención explica muy bien el efecto del aditivo sobre el crecimiento de varios planos y por tanto, el cambio en el hábito o morfología de los cristales. No se hace mención alguna de ningún intento para producir una morfología esférica de los cristales de sal.

Se puede hacer referencia a la preparación de cloruro de sodio esférico que tiene un tamaño de 6-50 nm (<http://www.seas.harvard.edu/environmental-chemistry/projects/aerosolsub3.php>). Aunque dicha sal es útil para los estudios fundamentales, no es de mucho uso en aplicaciones industrial y dietéticas convencionales. Además, su producción en una cantidad a granel es difícil y costosa.

Se puede hacer referencia a la patente japonesa n.º JP 09086923 A2 en la que se ponen en contacto partículas de cloruro de sodio y/o cloruro de potasio en estado suspendido con la llama de un quemador o un gas caliente (≥ 800 °C y preferentemente 1000-1300 °C), para efectuar la fusión parcial de la partícula de sal seguido de su enfriamiento. La partícula de la sal solidificada por enfriamiento es una partícula individual vítrea que tiene una forma esférica casi perfecta y un diámetro de partícula de 0,01-1,0 mm. La principal desventaja del proceso es que el proceso no se puede considerar como práctico o económico para una producción a granel de una sal esférica. Tampoco hay mención alguna del control ejercido sobre la distribución de tamaño.

Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. n.º 7.220.435 de Dastidar et al. en la que se describen la importancia de la morfología del cristal y el medios para lograr la misma para NaCl. La patente divulga además la preparación de NaCl de forma de dodecaedro. El proceso implica el uso de grandes concentraciones de glicina que actúa como modificador del hábito. Además, el proceso no es aplicable a temperaturas elevadas y, lo más importante, los cristales de sal no son esféricos en un sentido verdadero puesto que un dodecaedro rómbico tiene 12 superficies planas lo que podría hacer que la sal rodara libremente con dificultad. Tampoco existe mención alguna del tamaño de los cristales obtenidos.

También se puede hacer referencia al trabajo por Ballabh et al. (Cryst. Growth & Des., 2006, vol. 6 (n.º 7), p 1591) que proporciona una comprensión científica sobre la modificación del hábito de la sal común con glicina e informa además de cambios en el ángulo de reposo logrados convirtiendo la sal cúbica en una forma de dodecaedro rómbico. Sólo existe una pequeña mejora en las características de flujo. Se puede hacer referencia a la patente japonesa n.º JP 2001213970 A en la que se usa un cristallizador con un tipo especial de agitador para producir partículas finas esféricas. Se ha logrado la producción de un líquido de dispersión que contiene partículas finas esféricas impartiendo una fuerza de cizalladura a una mezcla de resina termoplástica condensada o ablandada y polisiloxano que no es reactivo con la resina termoplástica condensada o ablandada y no disuelve la resina termoplástica condensada o ablandada. Las partículas finas esféricas preparadas a partir de la dispersión se usan como material de moldeo en polvo, un material de formación de sinterización, una carga para resina termoplástica o termoendurecible, una carga para pintura, un medio de filtro, un absorbente para columnas de cromatografía, un tóner espaciador para cristales líquidos, pintura en polvo y cosméticos. El método proporciona fácilmente partículas finas esféricas de resina termoplástica con una alta calidad. También se incluye una reivindicación independiente para un aparato para producir continuamente líquido de dispersión que contiene partículas finas esféricas que comprende un recipiente con un agitador con una fuerza de cizalladura de alta velocidad, un puerto para cargar resina termoplástica, una salida para la resina termoplástica, y un puerto de suministro para polisiloxano. El puerto para cargar la resina termoplástica está situado en la proximidad del agitador con una fuerza de cizalladura de alta velocidad. No se hace mención alguna de la preparación de ningún sólido inorgánico a través de este proceso.

Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º 5.366.514 y otras referencias que tratan la preparación de sal común por medio de la evaporación forzada con o sin aplicación de vacío.

Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º 3.647.396 en la que los inventores han divulgado la recristalización de cloruro de sodio en forma de cristales cúbicos de alta pureza desde una fuente de cloruro de sodio que contiene impurezas de sulfato de calcio por evaporación de efectos múltiples precedida por el tratamiento de salmuera saturada con cloruro de sodio caliente por floculantes y sedimentando el cloruro lo que elimina el requisito convencional de filtración de la salmuera caliente.

Se puede hacer referencia a una sal de mesa comercial evaporada a vacío disponible comercialmente en el mercado indio (figura 1). Se observa que los cristales de sal son de forma cúbica bajo el microscopio y que el tamaño de los cristales está en el intervalo de tamaño de 200-500 μm .

Se puede hacer referencia a cualquier libro de texto estándar en el que se produzca sal con evaporación forzada con o sin la aplicación de vacío a temperaturas elevadas y normalmente bajo agitación.

Se puede hacer referencia a la patente japonesa n.º JP 01212213 A2 de Takehiko en la que se representa el control de la cristalización de la sal. El proceso usó un ciclo en el que se lleva a cabo la cristalización calentando un envase en el que se extrae del fondo líquido madre y se devuelve el líquido al envase mientras se suministra cristal de siembra y salmuera. Para controlar de forma estable la tasa de crecimiento de un y mejorar la eficacia del

funcionamiento suministrando salmuera en una cantidad mayor que la cantidad de salmuera que se va a calentar y evaporar en el nivel del límite inferior de un cristizador, y detener el suministro de salmuera en el nivel del límite superior.

5 Se puede hacer referencia a Hasegawa y Masaoka en www.saltscience.o.jp/kenkyu/jyoseilist/ENGsum/04A6-E.pdf. Los autores han analizado el efecto de la composición del licor madre sobre la calidad del cristal de cloruro de sodio y el efecto de la tasa de crecimiento del cristal sobre la calidad de los cristales. Los autores han indicado además una correlación entre el tamaño del cristal y la forma del cristal bajo condiciones de agitación, en la que los cristales de sal que tienen un tamaño menor de 300 micrómetros son cúbicos, los que tienen un tamaño de más de 500 micrómetros son esféricos mientras que, en el intervalo de 300-500 micrómetros se observó "condensación y erosión". El principal inconveniente con la técnica anterior es que no hay mención alguna de los parámetros del proceso y, lo más importante, excluye la posibilidad de producir sal con una buena esfericidad cuando el tamaño es de <500 micrómetros, mientras que muchas aplicaciones de interés demandan sal en este intervalo de tamaño.

15 Se puede hacer referencia a la patente europea n.º EP 0.909.574 A1 con fecha de 21 de abril de 1999 de R. Moschini et al. en la que se ha divulgado un método para producir granos de sal que tienen una distribución de tamaño preferentemente en el intervalo de 100-300 μm . El dicho proceso se basa en la atomización de una solución supersaturada de sal en una cámara en la que circula una corriente de aire caliente. El proceso reivindicó además que el tamaño de los cristales de sal con forma casi esférica depende del proceso de atomización y se podía controlar en el intervalo de tamaño deseado. Aunque el proceso puede producir sal esférica con una distribución de tamaño en el intervalo de 100-300 μm y se reivindica que el producto tiene características homogéneas, el método sufre de una gran desventaja de complicaciones de funcionamiento. El proceso tampoco es rentable.

25 Sería evidente de la técnica anterior mencionada anteriormente que no se informa de ningún proceso práctico hasta la fecha para la preparación de cloruro de sodio esférico en el intervalo de tamaño de 200-500 μm aun cuando dicho intervalo de tamaño es evidentemente importante en los productos cotidianos tales como sal evaporada a vacío. Se puede hacer referencia al artículo de investigación por Zijlema et al. (Separation and purification by crystallization ACS symposium series 667: 230-241 1997) en el que se ha demostrado la idoneidad de las aminas, diisopropilamina (DiPA) y dimetilisopropilamina, (DMiPA) como antidisolventes para la cristalización de cloruro de sodio a partir de su solución acuosa. Se llevaron a cabo experimentos de cristalización continua a temperaturas por debajo de la línea de equilibrio líquido-líquido en el área de fase líquida individual. El producto consistió en cristales de NaCl aglomerados cúbicos con tamaños de partícula primaria máximos de 10-70 μm .

35 Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. n.º 3.770.390 con fecha de 6 de noviembre de 1973 de Toet et al. en la que se divulga un método mejorado para la cristalización de sales inorgánicas solubles en agua. El método utilizó sal monovalente de aditivo de sulfato o sulfonato polimérico. Los cristales resultantes son más grandes y con una forma más regular. El principal problema del método es que no trata la forma esférica del producto resultante. Además, los cristales tienen un tamaño mayor que el milímetro.

40 Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º 2005/0206022 A1 de Pelikann et al. en la que los autores representaron un proceso para la preparación de pequeñas partículas a través de precipitación. La patente divulgó además el uso de antidisolvente no gaseoso para la preparación de partículas pequeñas a partir de una solución saturada del soluto que se va a precipitar. Se informa de partículas que tienen una distribución de tamaño en el intervalo de 0,1 - 80 μm , y, en general, con morfología cúbica.

45 Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º US 6.621.355 B2 con fecha de 16 de septiembre de 2003 de Gupta et al. en la que se ha divulgado un modo novedoso de producir partículas muy pequeñas en el intervalo de nanómetros, que tienen una distribución de tamaño estrecha. El proceso de generación de nano-partículas se puede extender a una amplia variedad de materiales. El dicho proceso usó un fluido supercrítico como antidisolvente. 50 Adicionalmente, el chorro de dispersión generado a partir de la solución que contiene antidisolvente supercrítico se desvía por una superficie vibradora que atomiza el chorro en microgotitas. La principal ventaja de la técnica anterior es la capacidad para producir partículas en una dimensión de nanómetros con una distribución de tamaño muy estrecha como resultado de la atomización uniforme de gotitas. Además, la técnica anterior tiene una ventaja sobre otros procesos similares ya que puede controlar el tamaño de la partícula cambiando la intensidad de la vibración de la superficie deflectora. Sin embargo, la principal desventaja de la técnica anterior es el requisito de una vibración de frecuencia muy alta para la atomización. Además, la distribución del tamaño de partícula varía en el intervalo de 55 nanómetros a unos pocos micrómetros, lo que puede tener una aplicación especial, pero no del tipo previsto en la presente invención.

60 Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º 4.263.011 con fecha de 21 de abril de 1981 de Huguenard et al., en la que se divulga un proceso de producción de cristales finos que tienen una mejora en la homogeneidad y distribución del tamaño de partícula estrecha. La cristalización en el dicho proceso se ha llevado a cabo introduciendo una solución de un soluto cristalizante en un disolvente en un lecho de partículas sólidas pequeñas inertes en continuo movimiento e iniciando la cristalización en la solución mientras está en contacto con el lecho 65 sólido en movimiento. El proceso de la técnica anterior es útil para la preparación de materiales inorgánicos

5 morfológicamente homogéneos con una distribución de tamaño estrecha. El proceso no trata la preparación de
cristales de forma esférica y además implica varias etapas complicadas. Se puede hacer referencia al cristizador
Oslo que es un aparato bien conocido para la cristalización de sustancias inorgánicas, incluyendo NaCl, como se
describe en British Chemical Engineering, vol. 16, p. 681-685, 1971 y en la patente británica GB-A-418349. Este
aparato conocido comprende un recipiente cilíndrico vertical y un tubo vertical que está dispuesto axialmente en el
10 recipiente y que se abre en la proximidad inmediata del fondo de éste; por tanto, se define una cámara anular
vertical entre el tubo axial y la pared cilíndrica del recipiente. Al hacer uso de este aparato conocido, se emplea un
lecho de cristales en una cámara anular, a través del que pasa una solución supersaturada con la sustancia que se
desea cristalizar, sustancia que incluye NaCl. Esta solución se introduce en el aparato por medio del tubo axial, de
modo que entra en la cámara anular radialmente, cerca del fondo de ésta, y somete a los cristales en el lecho a una
15 rotación general que comprende una translación hacia arriba a lo largo de la pared del recipiente y una translación
hacia abajo a lo largo del tubo axial. Una gran ventaja de dicho proceso anterior en los cristalizadores, en los que se
busca la producción intensiva de una gran cantidad de sólidos granulados a partir de líquido supersaturado, es la de
permitir el crecimiento de sólido granulado individualmente a partir de líquido supersaturado sin provocar la
formación de una torta. No hay mención alguna de una preparación de sal esférica que tenga el intervalo de tamaño
de 200-500 μm .

20 Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º US 6.478.828 B1 con fecha de 12 de noviembre de 2002
de Léon Ninane et al., en la que se representa un proceso para la cristalización de una sal inorgánica a partir de una
solución supersaturada. El proceso usó un lecho de cristales que se fluidiza pasando la solución supersaturada del
soluto inorgánico a través de un distribuidor que está dispuesto por debajo del lecho de cristales y se mantiene a una
temperatura adecuada. El lecho de cristales en la técnica anterior actúa como semillas para la cristalización del
material inorgánico. El dicho proceso en la invención permite que la sustancia inorgánica cristalice en forma de
25 partículas uniformes de forma casi esférica que son perlas esféricas generalmente monolíticas y que tienen un
tamaño en el intervalo de 3-30 mm. La principal desventaja en el contexto de la presente invención es que a través
de este proceso no se obtienen los cristales de menor tamaño.

30 Se puede hacer referencia al trabajo por R. Reverchon (Ind. Engg. Chem. Res. Vol. 41, p. 2405-2411, 2002) en el
que se ha divulgado la técnica de atomización asistida por CO₂ supercrítico para producir micro y nanopartículas de
sólido con un tamaño controlado. El proceso se basa en la solubilización de una cantidad controlada de CO₂
supercrítico en soluciones líquidas que contienen un soluto sólido y la posterior atomización de la solución ternaria a
través de una boquilla. Se informa de que el proceso es versátil y se puede usar para cualquier tipo de sólido usando
35 varios tipos de disolventes. El dicho proceso puede producir partículas sólidas en el intervalo de tamaño de 0,1-
3 μm .

40 Se puede hacer referencia al trabajo por S. Kaneko et al. (J. Chem. Engg. Japan, vol. 35, p. 1219-1223, 2002) en el
que se ha informado del efecto de etanol como antidisolvente sobre la cristalización de NaCl. Se sabe que la adición
de etanol potencia la supersaturación local en gran medida. Los autores han propuesto un nuevo método para
disminuir la supersaturación local alta usando una concentración muy alta de etanol. Se informa de que el dicho
proceso proporciona cristales monodispersos y no aglomerados en una concentración antidisolvente óptima. Se ha
demostrado además que se produjo nucleación inducida por la adición de antidisolvente por el cambio en la
supersaturación local en el límite de la solución de partida y de alimentación. Se describe una correlación entre el
45 número de cristales y la supersaturación local creada por el antidisolvente. Sólo se informa de partículas de sal
cúbicas.

50 Se puede hacer referencia al trabajo por A. Mersmann et al. (Chem. Engg. Tech., CET Vol 12, p. 137-146, 2004) en
el que se muestra que la nucleación en los cristalizadores industriales depende tanto de la supersaturación como de
la tensión mecánica por agitación. La mayoría de los modelos que consideran la tensión mecánica asumen que la
nucleación es proporcional a la energía transferida a los cristales durante las colisiones. Esto no se basa en ninguna
relación física y, además, los modelos no reproducen de forma satisfactoria los resultados experimentales. El
modelo propio, basado en la teoría de Hertz/Huber, que representa la tensión de los cristales provocada por
55 impacto, dio mejores resultados. Esta teoría probada y bien conocida permite el cálculo del volumen erosionado
durante las colisiones entre los cristales y el agitador o las paredes. Se pueden determinar la eficacia de la
introducción de un nucleado, el efecto de la tensión mecánica sobre la tasa de nucleación secundaria, debido a la
intensidad de agitación y tamaño del cristizador.

60 Se puede hacer referencia a la patente europea n.º WO 2006/045795 con fecha de 4 de mayo de 2006 de Bargeman
et al. en la que se divulga un proceso para la cristalización de sal usando antidisolvente. Se reivindica el proceso
propuesto para trabajar en un bucle cerrado para producir cristales de sal así como agua potable pura a través de
nanofiltración. También se divulga el efecto de la presencia de un inhibidor del crecimiento de cristal y un
antidisolvente.

65 Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º US 625.031 con fecha del 16 de mayo de 1899 de L. Hirt
en la que se divulga un nuevo cristizador y más en particular un aparato para cristalizar azúcar a partir de su licor
madre. Se reivindica que el aparato tiene la capacidad de cristalizar todas las sustancias que están presentes en el
licor madre a partir del que se cristaliza el azúcar. Además, el aparato es específicamente bueno para la

crystalización de sacarina. Sin embargo, el aparato no dice nada sobre la modificación de la morfología de los cristales resultantes.

5 Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º US 1.932.364 B1 con fecha de 24 de octubre de 1933 por Otto. V. Martin en la que se divulga un aparato para la preparación de cloruros metálicos anhidros tales como CaCl_2 o MgCl_2 y similares. No existe mención de la morfología de las partículas obtenidas. Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º US 2.458.450 con fecha del 4 de enero de 1949 de J. W. Stafford en la que se divulga un nuevo cristizador y más específicamente un aparato para completar el crecimiento de cristales de azúcar en su licor madre y una provisión para recalentar el licor madre. E cristizador ayuda al crecimiento uniforme de los
10 cristales de azúcar garantizando el intercambio de calor uniforme con un movimiento continuo del licor madre en un sentido para minimizar su efecto de agotamiento sobre el crecimiento del cristal. Sin embargo, el proceso no revela ninguna información sobre la morfología de los cristales de azúcar resultantes.

15 Se puede hacer referencia a la patente de los EE.UU. N.º US 1.593.564 con fecha del 20 de julio de 1975 de R. Lafay et al. en la que se divulga un proceso para cristalizar selectivamente uno de los constituyentes de una mezcla líquida de al menos dos componentes. El proceso se lleva a cabo enfriando la mezcla por intercambio térmico directo con un refrigerante líquido inmiscible. La formación de los cristales del componente cristizable tiene lugar en la zona de agitación mientras que la separación parcial de los cristales tiene lugar en la zona de calma. La principal desventaja del proceso es que no dice nada sobre la morfología de los cristales resultantes.

20 Será evidente de la técnica anterior que aunque se han utilizado efectos antisolvente para producir partículas de tamaño muy pequeño, no existe mención del uso de este enfoque para producir sal esférica a partir de salmuera teniendo la mayor proporción de sal cristalizada un intervalo de tamaño de 200-500 micrómetros.

25 **Objetos de la invención**

El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso de preparación de cristales de sal común de morfología esférica a partir de salmuera en el intervalo de tamaño de 100-500 micrómetros lo que es importante para muchas aplicaciones.

30 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso de preparación de dichos cristales de sal común de morfología esférica sin el uso de ningún modificador del hábito.

35 Otro objetivo es producir dicha sal bajo condiciones de evaporación forzada, más en particular a 58 ± 2 °C, en un recipiente abierto equipado con un agitador adecuado.

Otro objetivo más es maximizar el rendimiento de sal de la distribución de tamaño deseado incrementando el número de núcleos mediante el uso de un antisolvente.

40 Otro objetivo más es centrifugar la suspensión de sal acompañada de pulverización simultánea lavando con salmuera saturada pura para eliminar iones de impurezas que pueden estar presentes en la salmuera.

Otro objetivo adicional es secar la sal húmeda de manera que se minimice el apelmazamiento y el daño durante la desaglomeración.

45 Otro objetivo más es someter el producto de sal esférica a tamizado para obtener una fracción de sal esférica de tamaño deseado sin dañar la superficie de la sal.

Otro objetivo adicional es mostrar que la sal esférica tiene un flujo superior cuando se compara con el homólogo cúbico.

50 Otro objetivo más es potenciar adicionalmente la naturaleza de flujo libre de la sal esférica y retener dicha característica de flujo libre a través del tratamiento de superficie con un aditivo compatible con alimento que presenta una fuerte unión a la sal e imparte algún grado de hidrofobicidad.

55

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a la modificación de morfología cúbica de la sal común a una forma casi esférica. Los cristales desarrollan sus formas únicas debido a la manera en la que se produce el crecimiento a lo largo de diferentes planos cristalográficos. Cuando se usan modificadores del hábito del cristal, bloquean el crecimiento a lo largo de determinados planos y de este modo alteran la forma. Por otra parte, para preparar un cristal con forma esférica se debe garantizar que no haya crecimiento preferente a lo largo de ningún plano. En el transcurso de la presente invención se descubre que, controlando adecuadamente la manera de agitación y la tasa de evaporación de salmuera bajo condiciones de temperatura controladas, se obtienen cristales de sal que son predominantemente esféricos, y en la que al menos un 50 % de los cristales tienen una distribución de tamaño en el intervalo de 100-500

- micrómetros. Se puede potenciar el rendimiento de sal que tiene el intervalo de tamaño anterior introduciendo un antisolvente en la salmuera saturada a la temperatura de evaporación para inducir la formación de un gran número de núcleos. Se demuestra además que aún cuando se producen cristales de sal esféricos en evaporación, la torta húmeda permanece vulnerable a la aglomeración durante las operaciones de secado en el horno a temperaturas
- 5 ≥ 60 °C mientras que se mantiene un estado de flujo libre cuando se lleva a cabo el secado al aire libre o a temperaturas de 40 °C en un horno convencional o solar. Puesto que los cristales de sal abarcan un intervalo de tamaño amplio, se logra la distribución de tamaño de sal esférica requerida a través del tamizado usando tamices de malla de alambre. Se demuestra que la sal esférica secada y tamizada tiene un flujo intrínsecamente superior con un ángulo de reposo de 20,2° en comparación con el ángulo de reposo de 28,4° de sal cúbica de distribución de tamaño
- 10 similar preparada de manera similar sin aplicación de agitación. Se demuestra además que el ángulo de reposo de la sal esférica se puede reducir hasta 17,6° tratando la torta centrifugada húmeda con glicina al 4 % (p/v) en salmuera saturada. A pesar de que la última sal es vulnerable al apelmazamiento, la torta se puede disgregar fácilmente mientras se retiene la morfología esférica.
- 15 En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de cristales con forma esférica de sal que tienen un tamaño en el intervalo de 100-500 μm obtenidos a partir de salmuera saturada sin el uso de ningún modificador del hábito.
- 20 La sal presenta características de flujo mejoradas con un ángulo de reposo en el intervalo de 19,5°-20,5° sin el uso de aditivos, con un contenido en humedad que varía entre un 0,3-0,5 % (p/p).
- 25 La sal presenta características de flujo mejoradas que tienen un ángulo de reposo en el intervalo de 17°-18° dando un tratamiento de superficie con glicina que se une a cristales de sal como se informó en la técnica anterior con un contenido en humedad que varía entre un 0,3-0,5 % (p/p).
- 30 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso de preparación de cristales con forma esférica de flujo libre de sal común sin el uso de ningún modificador del hábito, que comprende las etapas de la reivindicación 1.
- 35 Un proceso de preparación de cristales con forma esférica de flujo libre de sal común sin el uso de ningún modificador del hábito, en el que el dicho proceso comprende las etapas de:
- (a) cargar salmuera saturada en un recipiente de acero inoxidable aislado térmicamente equipado con una cinta de calentamiento sobre la pared externa del recipiente y con un agitador mecánico con una pala de tipo hélice, un ángulo de inclinación de 10°-20° y estando el diámetro de la pala en el intervalo de 0,1-0,5 m con una tasa de agitación que varía entre 200-275 r.p.m.;
- (b) elevar la temperatura de la salmuera como se obtiene de la etapa (a) gradualmente mientras se agita hasta el punto de preestablecido en el intervalo de 40 °C - 80 °C,
- 40 (c) mantener la temperatura de la salmuera de la etapa (b) a una temperatura de 58 ± 2 °C y permitir que la salmuera se evapore con agitación mecánica a una velocidad de 220 ± 10 r.p.m.;
- (d) descargar la suspensión de sal como se obtiene de la etapa (c) desde la parte inferior cuando se alcanza el punto de evaporación preestablecido y se reduce el volumen de salmuera hasta un 25-35 % (v/v) del volumen inicial tomado;
- 45 (e) cargar la suspensión como se obtiene de la etapa (d) en una centrífuga seguido de lavar la suspensión cargada con una pulverización de solución saturada de cloruro de sodio;
- 50 (f) cargar la sal húmeda como se obtiene de la etapa (e) en una bandeja de acero inoxidable llana, seguido de secar bajo el sol directo para reducir el contenido en humedad hasta un 0,5 % (p/p) mientras se minimiza la aglomeración, o en un secador de lecho fluidizado o en un horno con aire forzado a 35 ± 5 °C sin apelmazamiento significativo;
- 55 (g) tamizar la sal seca como se obtiene de la etapa (f) a través de tamices progresivamente más finos con un tamaño de malla que varía entre 35-60 (500 μm - 250 μm) para fraccionar los cristales de sal para lograr la distribución de tamaño deseada.
- 60 En otro modo de realización más de la presente invención, el anti-disolvente usado se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol o propanol, más preferentemente etanol y estando en la concentración que varía entre un 0,2-0,5 % (v/v).
- 65 En otro modo de realización más de la presente invención, el anti-disolvente usado es para incrementar la proporción de los cristales de sal que tienen un intervalo de tamaño deseado.
- Además en otro modo de realización de la presente invención, el recipiente de acero inoxidable usado tiene una

geometría cilíndrica con un diámetro interno de 0,1-1,0 m, altura de 0,5-1,0 m para una capacidad en volumen de 100 l.

5 En otro modo de realización más de la presente invención, el fondo del agitador está colocado a una profundidad de 0,10 m - 0,2 m dentro de dicho recipiente.

En otro modo de realización más de la presente invención, la tasa de agitación se mantiene más preferentemente en el intervalo de 245-255 r.p.m. y es un parámetro crítico para obtener la morfología deseada de los dichos cristales.

10 En otro modo de realización más de la presente invención, la agitación eficaz requiere que se mantenga un volumen libre inicial mínimo en el intervalo de un 20-40 % para garantizar una agitación apropiada del todo el volumen de salmuera.

15 En otro modo de realización más de la presente invención, el tamizado se ha realizado usando un tamices con un tamaño de malla de 35 (500 μm) para separar los cristales mayores de 500 μm y tamices con un tamaño de malla de 45-60 m (355 μm - 250 μm) para separar los cristales de sal fina.

20 En otro modo de realización más de la presente invención, el producto obtenido a partir de dicho proceso se envasa en bolsas de plástico herméticas para almacenar durante al menos hasta 3 meses.

Además en otro modo de realización de la presente invención, la dicha sal cristalizada es útil como sal comestible, más preferentemente como sal de mesa con o sin incorporar micronutrientes, aditivos incluyendo agentes de flujo libre y también es útil en aplicaciones en las que se usa normalmente sal cúbica convencional de tamaño similar.

25 **Breve descripción de las figuras**

La figura 1 representa la morfología y el tamaño de dos sales de mesa comunes evaporadas al vacío de primera marca [(a) y (b)] disponibles en la India.

30 La figura 2 representa el tipo de palas usadas para la preparación de sal común esférica.

La figura 3 representa el agitador usado para la preparación de cristales de sal esférica en el laboratorio como se cita en el ejemplo 5.

35 La figura 4 representa el agitador usado para la preparación de cristales de sal esférica a pequeña escala como se cita en el ejemplo 9.

La figura 5 muestra la micrografía de la sal esférica preparada por el proceso del ejemplo 9.

40 La figura 6 muestra la micrografía de la sal esférica preparada por el proceso del ejemplo 11.

La figura 7 muestra la micrografía de fracciones de sal esférica tamizada derivadas de la sal del ejemplo 11 después del proceso de tamizado del ejemplo 12.

45 La figura 8 muestra la micrografía de la sal esférica preparada por el proceso del ejemplo 13.

Descripción detallada de la invención

50 La forma y el tamaño de los cristales NaCl pueden tener una influencia importante sobre la naturaleza de flujo libre, las características de disolución y el comportamiento como carga. La técnica anterior revela que la forma de los cristales se puede controlar tanto por medio del uso de modificadores del hábito como también por medio de medios físicos. En el caso de la modificación del hábito, se bloquea el crecimiento a lo largo de determinados planos cristalográficos y esto da como resultado un cambio de morfología. Se ha informado de muchas morfologías diferentes a través de la modificación del hábito pero la más cercana a una esfera es la de los cristales de sal con

55 forma de dodecaedro rómbico informada en la técnica anterior reciente. Además del hecho de que la sal no es realmente esférica y en consecuencia las propiedades de flujo sólo se mejoran ligeramente, el tamaño de los cristales tiende a ser más bien grande, excediendo 1 mm en la práctica normal de la invención. Se han producido cristales perfectamente esféricos, por otra parte, a través de una variedad de medios físicos y mecánicos, por ejemplo, formación de aerosol, atomización, sobre-recubrimiento de cristales de sal con polvos finos de sal bajo

60 acción centrífuga, erosión mecánica, agitación, etc. Los tamaños informados de los cristales de sal tienden a ser demasiado pequeños (<100 micrómetros) o bien demasiado grandes (>1000 micrómetros). Una técnica anterior reciente llega a sugerir que los cristales de sal se pueden hacer esféricos si el tamaño es >500 micrómetros mientras que son inevitablemente cúbicos para dimensiones de <300 micrómetros. En el intervalo intermedio se observa "condensación y desgaste" pero no hay una mención clara de la morfología específica obtenida. Se reconoció por

65 los inventores que el mismo intervalo en el que es difícil obtener cristales de sal redonda es precisamente el intervalo que es de interés en muchas aplicaciones de naturaleza comestible y no comestible.

Se ha descubierto en el transcurso de la presente invención que la agitación mecánica de salmuera saturada sometida a evaporación forzada puede proporcionar diferentes morfologías de sal dependiendo de la interacción de la temperatura de evaporación y de la manera de agitación. Por ejemplo, manteniendo todas las demás condiciones iguales, se puede producir sal cúbica o bien sal esférica variando la velocidad de agitación. Se ha identificado que la temperatura de evaporación ideal, la geometría óptima del agitador, la colocación óptima del agitador en el recipiente, y la velocidad de agitación óptima producen cristales de sal redonda teniendo un ca. 50 % (p/p) de los cristales una distribución de tamaño en el intervalo de 100-500 micrómetros. Secando cuidadosamente la masa húmeda centrifugada y además tamizando la sal seca, es posible aislar los cristales de sal que tienen la distribución de tamaño anterior sin afectar de forma adversa en modo alguno la morfología y la suavidad de la superficie. A continuación se demostró que no sólo se puede producir dicha sal a partir de salmuera pura sino también a partir de fuentes de salmuera natural tales como salmueras de mar o de subsuelo, es decir, las impurezas en la salmuera no tienen consecuencias en la medida en que respecta al proceso de conformación. Sin embargo, no está establecido si la conformación de la sal se produce durante el proceso de formación del cristal o si se produce posterior a la formación del cristal a través del proceso de abrasión controlada.

Se logró además en el transcurso de la invención que incrementando el número de núcleos durante el proceso de evaporación, sería posible obtener una fracción mayor de la sal que tiene la distribución de tamaño mencionada anteriormente. Se utilizó el conocimiento disponible en la técnica anterior de uso de etanol como un antidisolvente miscible en agua y compatible con alimento para potenciar el número de núcleos añadiendo una cantidad apropiada de etanol en salmuera antes del comienzo de la evaporación, dando como resultado cristales de sal redondo que prácticamente no tienen cristales mayores de 500 micrómetros. A través del tamizado se pudo rechazar la fracción pequeña de cristales cúbicos subdimensionados.

La invención se aprovecha de la afinidad de la glicina hacia el plano 111 de NaCl. Sin embargo, a diferencia de la técnica anterior, la glicina no se usa para alterar el hábito del cristal sino simplemente para alterar las propiedades humectantes de la superficie. Dicho tratamiento de superficie se logra sumergiendo la sal esférica en una solución de salmuera saturada que contiene glicina como aditivo seguido de centrifugado y secado controlado. Es significativo que el contenido en glicina de sal es insignificante.

Como parte de la invención global se ha establecido de forma inequívoca que la propiedad de flujo libre de sal se mejora notablemente cuando se altera la morfología de cúbica a esférica. También se ha establecido que el tratamiento con glicina mejora además la naturaleza de flujo libre de la sal e imparte a la sal una mayor capacidad para soportar el apelmazamiento irreversible; se produce apelmazamiento pero la torta se disgrega fácilmente incluso con el menor impacto y no se observa daño en la morfología ni en la suavidad de la superficie.

Las etapas inventivas implicadas en la presente invención incluyen:

- reconocer que la forma de los cristales de sal común formados durante la evaporación de salmuera se pueden alterar controlando el modo de agitación durante la evaporación de la salmuera;
- demostrar que dicha alteración en la forma se puede lograr no sólo con salmuera saturada pura constituida a partir de sal pura sino también a través de la evaporación de salmueras naturales, en particular salmuera de mar y salmuera de subsuelo;
- identificar la geometría óptima del recipiente de cristalización y del agitador y también la velocidad de agitación;
- identificar el intervalo de temperatura óptima para producir sal a una tasa de evaporación máxima sin sacrificar en modo alguno la morfología esférica, la suavidad de la superficie ni el intervalo de distribución de tamaño deseado de 100-500 μm ;
- incrementar la proporción de sal esférica del intervalo de distribución de tamaño deseado con el uso de antidisolvente etanol para elevar el número de núcleos antes del inicio de la evaporación;
- reconocer que se puede hacer uso de la utilidad informada de glicina como aditivo compatible con alimento que tiene afinidad hacia la unión con NaCl para potenciar la propiedad de flujo libre de sal esférica reduciendo la vulnerabilidad al apelmazamiento irreversible;
- reconocer que la aglomeración de la sal esférica depende fuertemente de la temperatura de secado y, en consecuencia, optimizar la temperatura de secado para minimizar la aglomeración y, en consecuencia, la necesidad de desaglomeración, proceso durante el que se puede producir el daño de la superficie;
- reconocer que la manera de tamizar también es crítica y optimizar el proceso de tamizado;
- demostrar exitosamente el escalado del proceso de 100 g de escala por lote a 12 kg de escala por lote y de este

modo infundir confianza de que el proceso se puede escalar adicionalmente aplicando principios científicos conocidos;

5 • demostrar claramente la propiedad de flujo superior de la sal esférica en comparación con la sal cúbica de tamaño y composición similar;

• demostrar el flujo potenciado de sal esférica que resulta del tratamiento con glicina de sal esférica preformada.

10 *Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración de varios aspectos de la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la presente invención.*

Ejemplo 1

15 Se añaden 150 g de NaCl de calidad AR (pureza del 99,9 % (p/p)) a 400 ml de agua destilada y se agitó el contenido a temperatura ambiente durante 6 horas. A continuación, se filtró la solución para retirar el exceso de NaCl y se mantuvieron para cristalización 300 ml de la salmuera saturada filtrada con densidad de $1,208 \text{ gcm}^{-3}$ en un vaso de precipitados abierto con capacidad de 1000 ml bajo condiciones ambientales en el laboratorio.

20 Después de una evaporación del 80 % de la salmuera alimentada, lo que tardó varios días, se cultivaron los cristales resultantes por centrifugación y se secaron en un horno a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. La observación microscópica reveló que los cristales eran de forma cúbica como se informó en la técnica anterior. Se tamizó la sal usando tamices de tamaño de malla 35 y 45 ($500 \text{ }\mu\text{m}$ y $355 \text{ }\mu\text{m}$).

25 Ejemplo 2

Se repitió el experimento del ejemplo 1 excepto porque se llevó a cabo la cristalización a una temperatura elevada de $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Se mantuvo la salmuera saturada a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ usando un baño termostático. Se examinaron los cristales resultantes bajo microscopio óptico. De nuevo se descubrió que los cristales de sal común tenían forma cúbica.

30 Ejemplo 3

Se repitió el experimento del ejemplo 2 con agitación simultánea de la salmuera en evaporación usando tres tipos diferentes de agitadores mecánicos (figura 2). Se observó que la velocidad del agitador se mantuvo constante a 250 rpm, el agitador con pala de tipo hélice, figura 2(b), bajo funcionamiento continuo, dio lugar a la modificación de la morfología a una forma casi esférica. El agitador con una pala de tipo hélice plana, figura 2(a), dió lugar a una conformación sólo parcial de los bordes del cubo. Otro tipo de agitador, mostrado en la figura 2(c), sólo ayuda a que crezca cloruro de sodio cúbico. Este ejemplo enseña que el diseño de la pala del agitador de la de la figura 2(b) es el más adecuado.

40 Ejemplo 4

Se tomaron 300 ml de salmuera saturada filtrada, preparada como en el ejemplo 1, en un vaso de precipitados de vidrio de borosilicato con capacidad de 1000 ml. Se llevó a cabo la cristalización bajo agitación continua usando un agitador mecánico que tiene palas de tipo hélice a temperatura ambiente. Se limitó la tasa de agitación a 50 rpm como se estima con un tacómetro. Cuando se evaporó el 80 % de la salmuera alimentada total en 2-3 días, se centrifugó la suspensión que contenía los cristales de sal y se secó en un horno a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Los estudios microscópicos ópticos revelaron que los cristales tenían una morfología cúbica con forma de esquina.

50 Los ejemplos 3 y 4 enseñan que el diseño de la pala del agitador y la tasa de agitación son ambos parámetros críticamente importantes que controlan la conformación de los cristales formados en el transcurso de la evaporación.

Ejemplo 5

55 El experimento del ejemplo 3, se llevó a cabo con 300 ml de salmuera saturada, se repitió con el montaje agitador de la figura 3 y la salmuera evaporada a un 20 % del volumen original. Esto llevó ca. 12 horas. Los cristales de NaCl eran principalmente de forma casi esférica con una distribución de tamaño amplia en el intervalo de 100 a 1000 micrómetros. Las propiedades de flujo de los cristales de sal se compararon cualitativamente con las de la sal del ejemplo 2 anterior y el primero y se descubrió que eran de flujo claramente más libre. La sal también tenía una tendencia mucho menor a pegarse a la superficie del recipiente de plástico en el que estaba almacenada.

60 Ejemplo 6

65 Se repitió el experimento del ejemplo 5 variando la temperatura de evaporación en el intervalo de $30\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$. Los mejores resultados en términos de forma, distribución de tamaño de los cristales y tasa de evaporación se obtuvieron a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ con la condición de agitación óptima del ejemplo 3. Las temperaturas más altas dieron lugar a desviaciones de la esfericidad y también a cristales de mayor tamaño mientras que las temperaturas más bajas dieron lugar a una ralentización del proceso de evaporación.

Ejemplo 7

se repitió el experimento del ejemplo 5 excepto porque la salmuera alimentada era salmuera saturada de mar que tenía la composición 250 gl^{-1} de NaCl, 0,55 gl^{-1} de Ca^{2+} , 11,5 gl^{-1} de Mg^{2+} y 17 gl^{-1} de SO_4^{2-} . Se descubrió que los cristales de sal resultantes tenían una morfología casi esférica.

Ejemplo 8

Se repitió el experimento del ejemplo 5 excepto porque la salmuera alimentada era salmuera saturada de subsuelo que tenía la composición 240 gl^{-1} de NaCl, 1,0 gl^{-1} de Ca^{2+} , 10,5 gl^{-1} de Mg^{2+} y 8 gl^{-1} de SO_4^{2-} . Los cristales resultantes tenían una morfología casi esférica.

Ejemplo 9

Se llevó a cabo la cristalización en un cristizador cilíndrico con capacidad de 100 l a 55 °C. Se alimentaron 70 l de salmuera saturada, preparada disolviendo NaCl de pureza del 99,5 % (base seca) al cristizador. Durante la cristalización, se llevó a cabo la agitación mecánica continua de a 210 rpm usando un agitador mecánico con palas de tipo hélice cuyos detalles se muestran en la figura 4. Cuando el volumen de salmuera en el cristizador se redujo hasta 20 litros, se transfirió la suspensión que contenía los cristales de sal común a una centrífuga continua. Después de la retirada de la salmuera adherente, se secó el producto centrifugado en un horno eléctrico precalentado a 60 °C. Se descubrió que el producto seco formaba una torta de los cristales de sal esférica. Se disgregaron las tortas y se tamizaron a través de mallas diferentes para separar los cristales de diferente tamaño. Se descubrió que el producto final de cada distribución de tamaño tenía una conformación deformada y la estructura de superficie de dichos cristales también estaba dañada (figura 5).

Ejemplo 10

Se repitió el experimento del ejemplo 9 excepto porque el secado de la sal se llevó a cabo en el horno eléctrico preestablecido hasta 40 °C. La sal obtenida estaba relativamente libre de apelmazamiento y retuvo la forma esférica. La sal esférica tenía una pureza del > 99,9 % (en base seca), sólo con trazas de Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} . El contenido en metales pesados estaba por debajo del límite de detección de ICP-AES.

Ejemplo 11

Se repitió el experimento del ejemplo 9 excepto que se llevó a cabo el secado de la sal durante 4 horas bajo el sol directo (38 °C; H.R. 60 %). De nuevo se descubrió que los cristales de sal obtenidos eran casi esféricos en morfología con una distribución de tamaño de 100-1000 μm (figura 6).

Ejemplo 12

Se tamizó la sal del ejemplo 11 para obtener cristales de sal que tenían distribuciones de tamaño más estrechas. Se obtuvieron cristales de sal esférica que tenían tamaño en el intervalo de <300 μm , 300-500 μm y 500-1000 μm con rendimientos respectivos de 0,7 kg, 6,1 kg y 5,5 kg después del tamizado sucesivo a través de tamices con tamaño de malla de 30, 35 y 45 (600 μm , 500 μm y 355 μm). Los cristales tamizados retuvieron su forma esférica sin daño en la superficie (figura 7).

Ejemplo 13

Se repitió el experimento del ejemplo 9 y se sumergieron los cristales de sal centrifugados en una solución de glicina al 4 % (p/v) en salmuera saturada. Se limitó el tiempo de inmersión hasta 2 horas. Después de esto, se centrifugaron los cristales de sal. Se secó el producto obtenido después de la centrifugación como para el proceso del ejemplo 11. La forma de los cristales resultantes era esférica. Se descubrió que el contenido en glicina de la sal era de un <0,05 % (p/p) por espectroscopía FT-IR cuantitativa.

Ejemplo 14

Se repitió el experimento de cristalización del ejemplo 9 excepto porque se añadieron 275 ml de etanol al inicio de la cristalización, es decir, cuando la solución se volvió translúcida. La solución se volvió de un color blanco lechoso presumiblemente debido a una nucleación instantánea pesada. Se descubrió que la mayoría de los cristales de sal obtenidos de este modo después de centrifugar y secar como para el proceso del ejemplo 11 tenían una forma casi esférica con una distribución de tamaño en el intervalo de 100-400 μm (figura 8). El incremento en el volumen de etanol de 275 a 400 ml proporcionó cristales aún más pequeños pero estos eran principalmente de forma cúbica deformada.

Ejemplo 15

5 Se estudió la naturaleza de flujo libre de las muestras de sal de los ejemplos 12 y 13, en particular la sal que tiene una distribución de tamaño en el intervalo de 300-500 μm , y se comparó con la de la sal cúbica de distribución de tamaño similar. Se recogieron 100 g de muestras de sal de cada uno de los experimentos del ejemplo 1, ejemplo 12 y ejemplo 13. Se estudió la capacidad de flujo libre natural de las muestras de sal de acuerdo con el método estándar de conformidad con el procedimiento estándar (www.e1.greatlakes.com/content/antec2001.pdf). Se realizaron tres pilas separadas de las muestras de sal dejándola caer desde una elevación constante de 10 cm desde la base a través de un embudo de vidrio que tiene una abertura de 10 mm. Se registró el tiempo de caída y se midió el ángulo de reposo por un método estándar como se da en la técnica anterior. Mientras que la sal cúbica del ejemplo 1 mostró un ángulo de reposo de $24,8^\circ \pm 0,3^\circ$ los ángulos de reposo de las muestras de los ejemplos 12 y 13 fueron $20,2^\circ \pm 0,3^\circ$ y $17,6^\circ \pm 0,3^\circ$, respectivamente. Este ejemplo enseña que en ausencia de aditivos tales como coadyuvantes de flujo libre, y manteniendo todos los demás factores tales como la distribución de tamaño y el nivel de humedad constantes, la sal esférica presenta un ángulo de reposo menor que la sal cúbica lo que es indicativo de su flujo superior. El ejemplo enseña además que el tratamiento de dicha sal esférica con salmuera saturada que contiene glicina potencia aún más la propiedad de flujo libre como es evidente de la reducción adicional en el ángulo de reposo hasta valores que se aproximan al ángulo de reposo limitante de 15° .

Ventajas de la invención

- 20 Las ventajas de la presente invención son las siguientes:
- i. Preparación de cristales de flujo libre de sal común útiles con fines comestibles y otros fines industriales.
 - 25 ii. Depende sólo exclusivamente de medios mecánicos en lugar del uso de cualquier modificador del hábito para lograr la forma deseada.
 - iii. Menos vulnerable al apelmazamiento irreversible.
 - 30 iv. El proceso como se desarrolla es rentable y susceptible a una ampliación de escala.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de cristales con forma esférica de flujo libre de sal común sin el uso de ningún modificador del hábito, en el que el dicho proceso comprende las etapas de:
- 5 (a) cargar salmuera saturada en un recipiente de acero inoxidable aislado térmicamente equipado con una cinta de calentamiento sobre la pared externa del recipiente y con un agitador mecánico con una pala de tipo hélice, un ángulo de inclinación de 10°-20° y estando el diámetro de la pala en el intervalo de 0,1-0,5 m con una tasa de agitación que varía entre 200-275 r.p.m.;
- 10 (b) elevar la temperatura de la salmuera como se obtiene de la etapa (a) gradualmente mientras se agita hasta el punto de preestablecido en el intervalo de 40 °C - 80 °C,
- 15 (c) mantener la temperatura de la salmuera de la etapa (b) a una temperatura de 58 ± 2 °C y permitir que la salmuera se evapore con agitación mecánica a una velocidad de 220 ± 10 r.p.m.;
- 20 (d) descargar la suspensión de sal como se obtiene de la etapa (c) desde la parte inferior cuando se alcanza el punto de evaporación preestablecido y se reduce el volumen de salmuera hasta un 25-35 % (v/v) del volumen inicial tomado;
- 25 (e) cargar la suspensión como se obtiene de la etapa (d) en una centrífuga seguido de lavar la suspensión cargada con una pulverización de solución saturada de cloruro de sodio;
- 30 (f) cargar la sal húmeda como se obtiene de la etapa (e) en una bandeja de acero inoxidable llana, seguido de secar bajo el sol directo para reducir el contenido en humedad hasta un 0,5 % (p/p) mientras se minimiza la aglomeración, o en un secador de lecho fluidizado o en un horno con aire forzado a 35 ± 5 °C sin apelmazamiento significativo;
- 30 (g) tamizar la sal seca como se obtiene de la etapa (f) a través de tamices progresivamente más finos con un tamaño de malla que varía entre 35-60 (500 μm - 250 μm) para fraccionar los cristales de sal para lograr la distribución de tamaño deseada.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los cristales de sal centrifugados están opcionalmente modificados en superficie por inmersión en una solución de glicina al 4 % (p/v) en salmuera saturada seguido de centrifugación adicional y secado controlado de los cristales de sal y reciclado de la solución residual de glicina en lotes posteriores.
- 35 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la salmuera usada se selecciona del grupo que comprende salmuera sintética o salmueras naturales de fuentes de mar, subsuelo, lagos y vegetales.
- 40 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la salmuera usada se suplementa con un antidisolvente suplementado del grupo que consiste en metanol, etanol y propanolona variando la concentración entre un 0,3-0,5 % (v/v).
- 45 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el antidisolvente etanol.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el recipiente de acero inoxidable usado tiene una geometría cilíndrica con un diámetro interno de 0,1-1,0 m, altura de 0,5-1,0 m para una capacidad en volumen de 100 l.
- 50 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el fondo del agitador está colocado a una profundidad de 0,10 m - 0,2 m dentro del recipiente que tiene dimensiones de acuerdo con la reivindicación 6.
- 55 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la tasa de agitación se mantiene en el intervalo de 245-255 r.p.m. y es un parámetro crítico para obtener la morfología deseada de los dichos cristales.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la agitación eficaz requiere que se mantenga un volumen libre inicial mínimo en el intervalo de un 20-40 % para garantizar una agitación apropiada de todo el volumen de salmuera.
- 60 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tamizado se ha realizado usando un tamices con un tamaño de malla de 35 (500 μm) para separar los cristales mayores de 500 μm y tamices con un tamaño de malla de 45-60 m (355 μm - 250 μm) para separar los cristales de sal fina.
- 65 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el producto obtenido a partir de dicho proceso se envasa en bolsas de plástico herméticas para almacenar durante al menos hasta 3 meses.

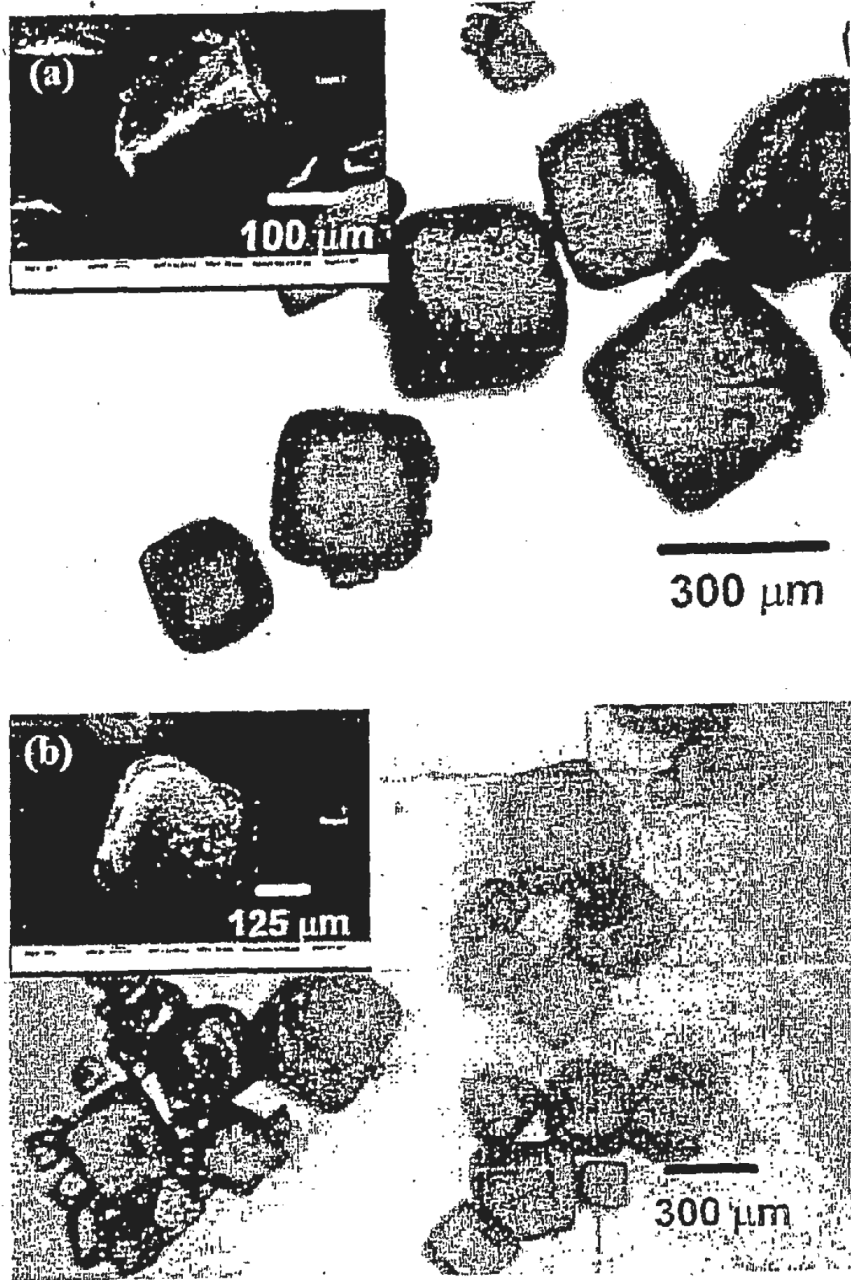


Figura 1

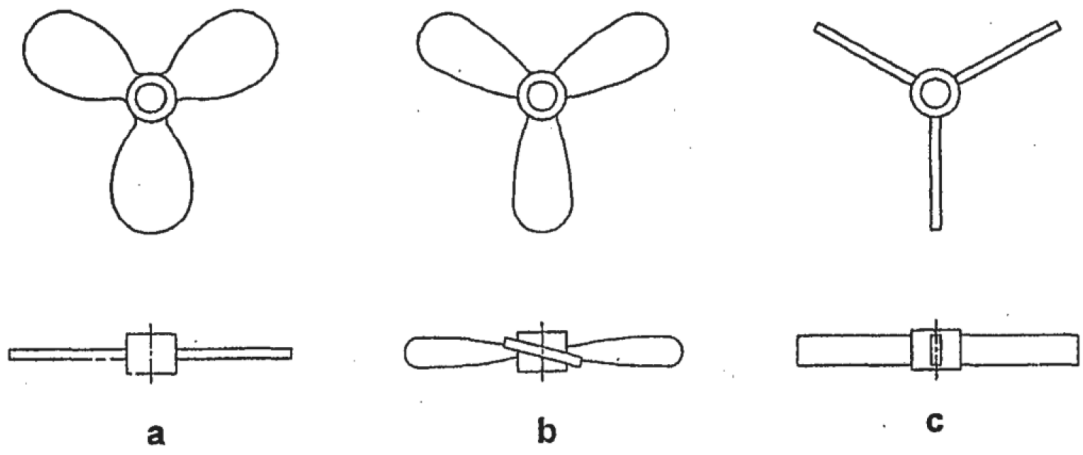
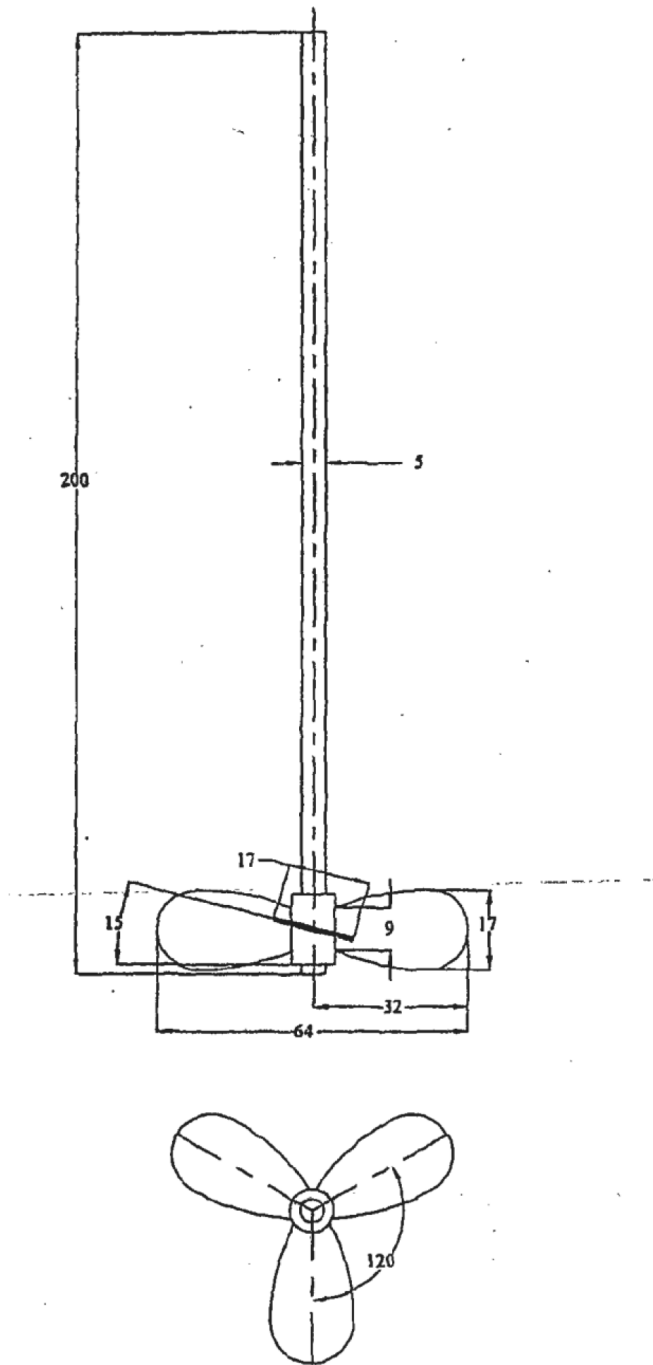


Figura 2



Escala de longitud en mm y los ángulos son en grados

Figura 3

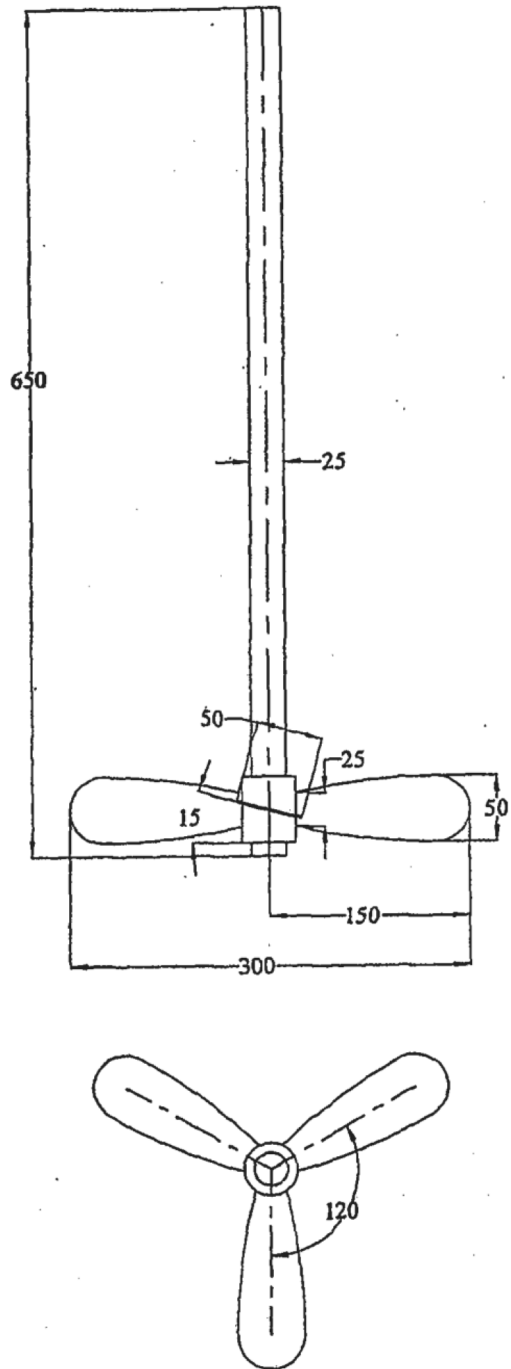


Figura 4

Escala de longitud en mm y los ángulos son en grados

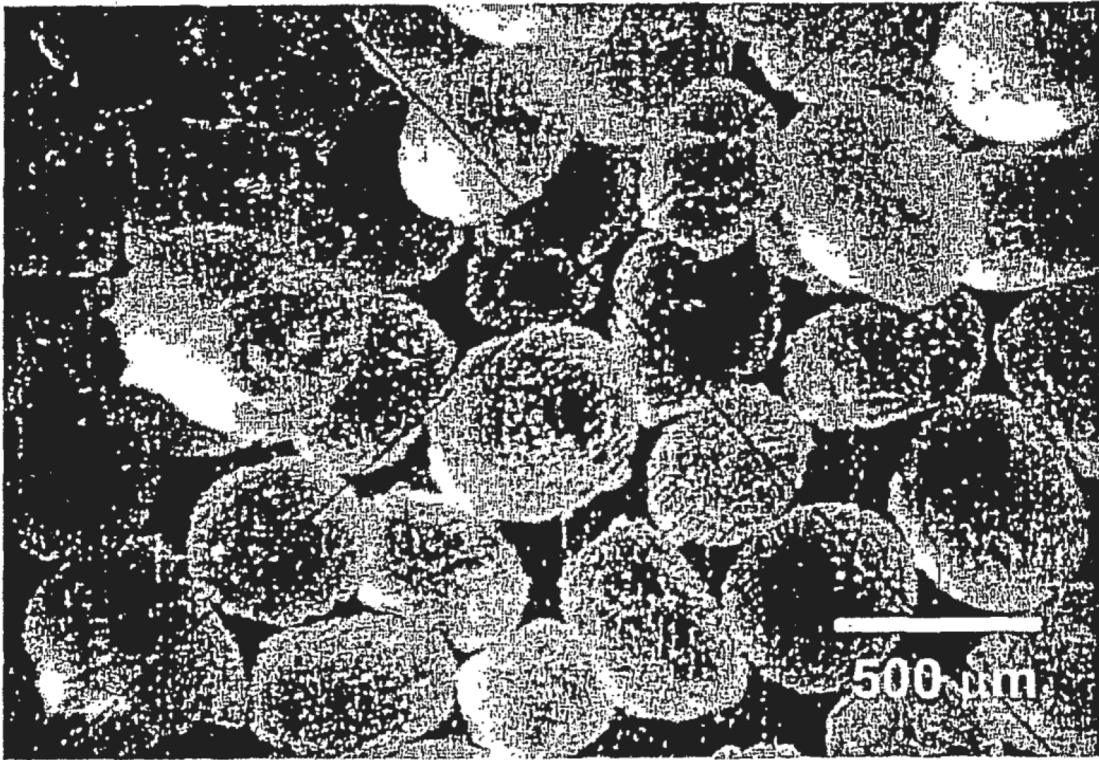


Figura 5

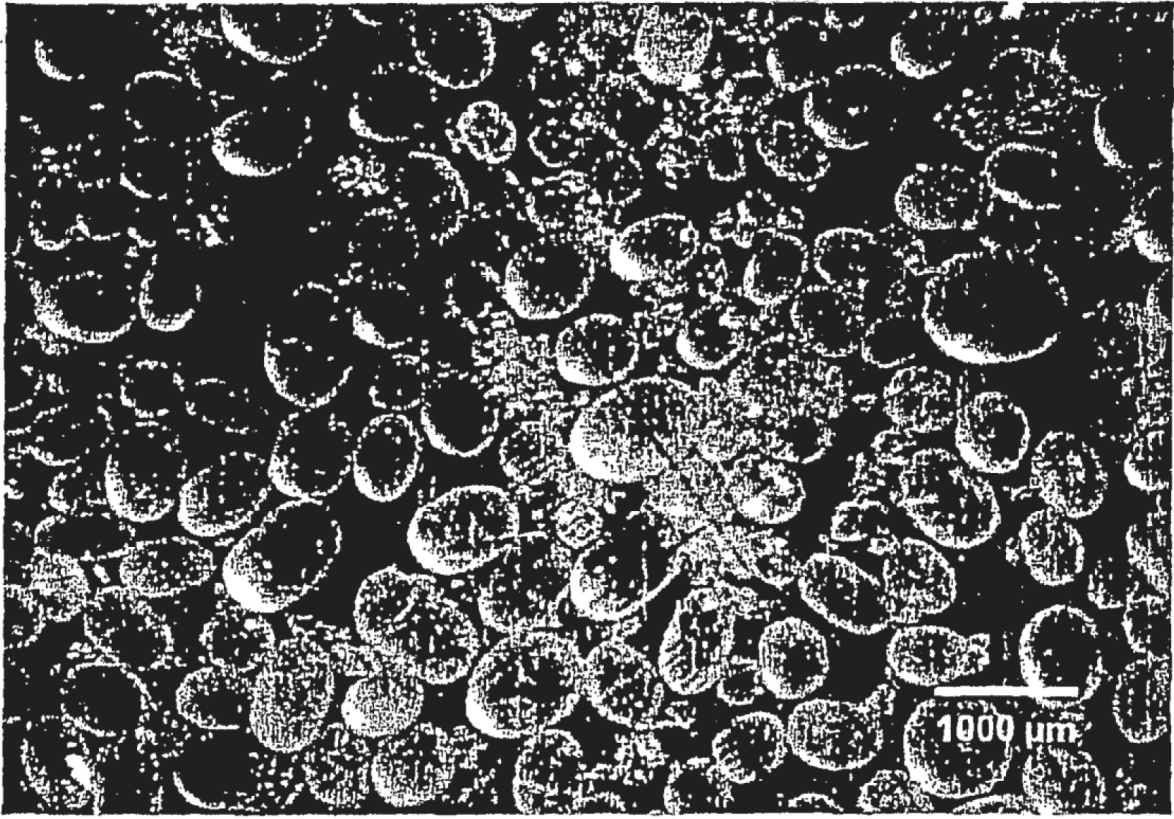


Figura 6

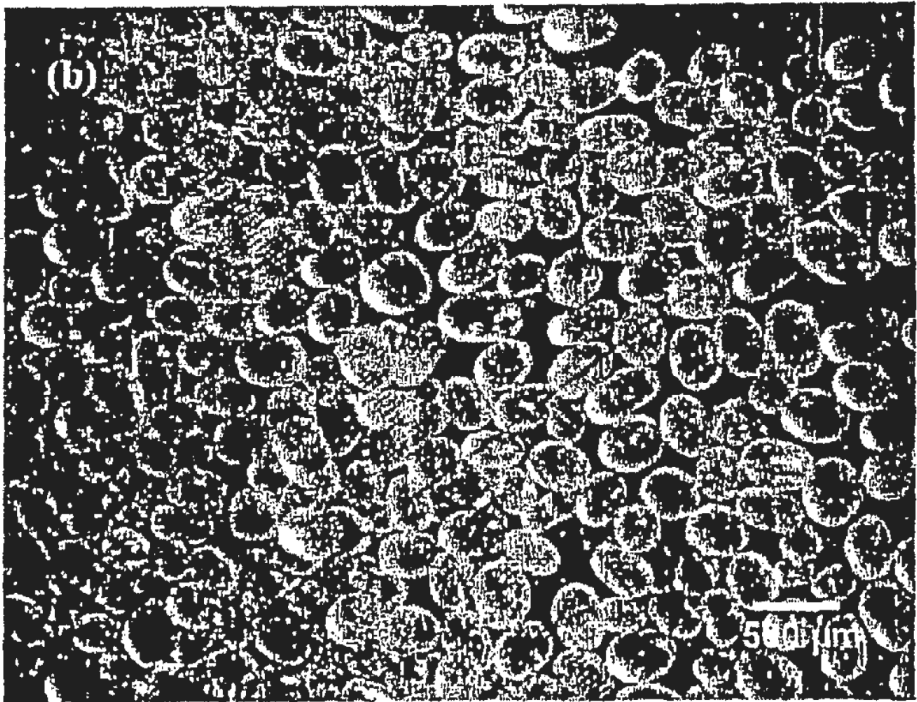
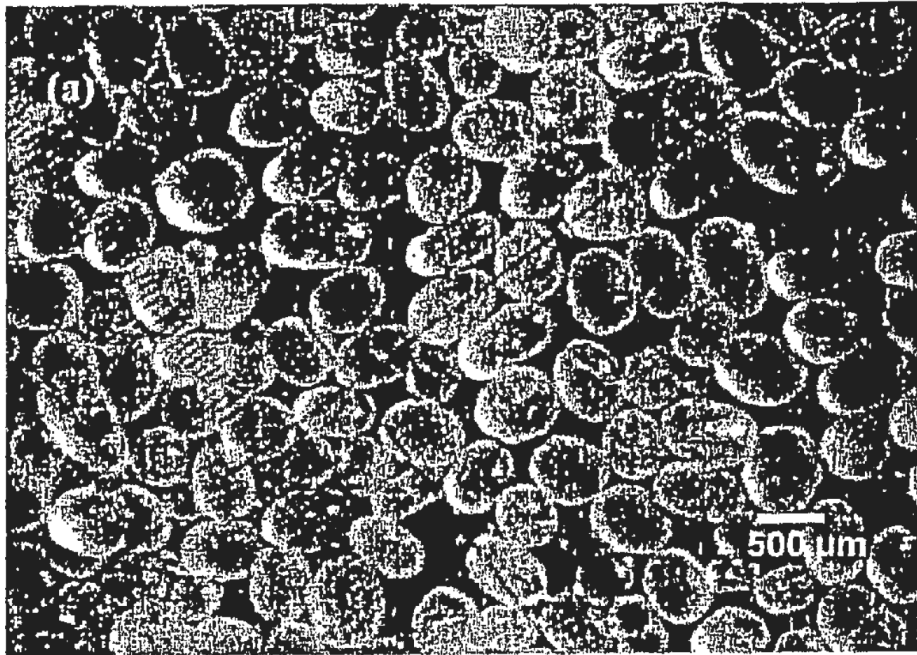


Figura 7

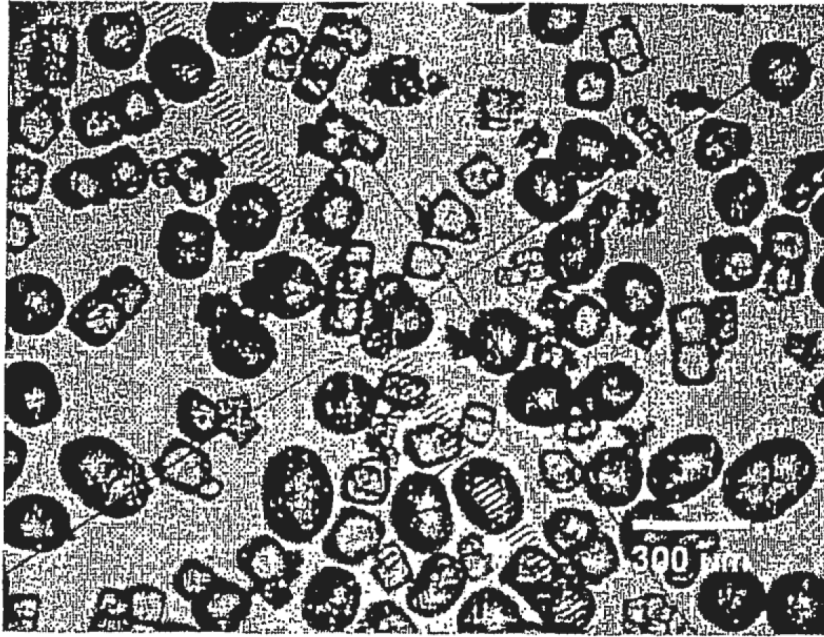


Figura 8