



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01444

(22) Data de depozit: 22.12.2011

(41) Data publicării cererii:
30.10.2012 BOPI nr. 10/2012

(71) Solicitant:
• MEDISAN 2010 SRL, STR. CARPAȚI
NR. 8, MEDIAȘ, SB, RO

(72) Inventatori:
• BLĂJAN OLIMPIU, ȘOS. SIBIULUI NR. 46,
BL. 8, ET.1, SC.A, AP. 2, MEDIAȘ, SB, RO;

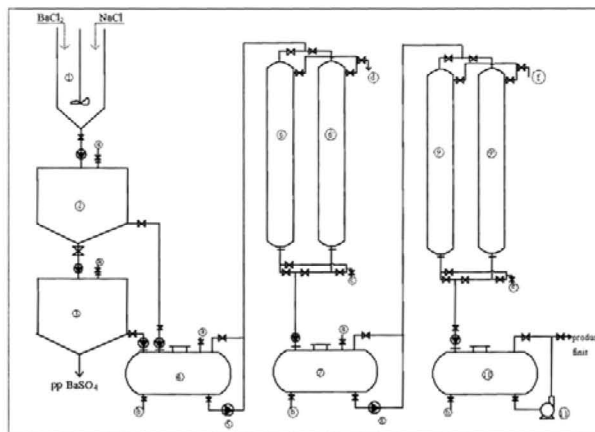
• CRUCEAN AUGUSTIN, STR. CUZA VODĂ
NR.4, MEDIAȘ, SB, RO;
• STANULET LUCICA, STR. CIBIN NR.1,
BL.34, AP.23, MEDIAȘ, SB, RO;
• GAJDOS EMERIC, STR. CLUJ NR.6, SC.B,
AP.34, MEDIAȘ, SB, RO;
• TRIFOI ANCUȚA ROXANA,
BD. INDEPENDENȚEI NR. 71, SC. A, AP. 5,
BISTRIȚA, BN, RO

(54) PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU OBȚINEREA CLORURII
DE SODIU DE UZ FARMACEUTIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea clorurii de sodiu de uz farmaceutic, și la o instalație pentru realizarea procedeuului. Procedeuul conform invenției constă din dizolvarea cu agitare a clorurii de sodiu de uz alimentar, având un conținut de ioni sulfat între 0,09... 0,34%, desulfatarea cu clorură de bariu, deversarea și sedimentarea repetată a suspensiei conținând sulfatul de bariu precipitat, colectarea supernatantului și trecerea soluției prin coloane filtrante umplute cu nisip cuarțos purificat și activat, având o granulație de 0,5... 1,5 mm, ce reține microparticulele de sulfat de bariu și silicat de sodiu, după care soluția se trece prin coloane filtrante umplute cu rășină schimbătoare de cationi, ce reține ionii de calciu, magneziu și eventual bariu, și apoi este supusă unei etape de cristalizare-uscarea, rezultând o clorură de sodiu cu un conținut de până la 0,002% calciu, respectiv, 0,0002% cupru, 0,0001% fier, 0,005% potasiu și 0,001% magneziu. Instalația conform invenției este formată dintr-un vas (1) de reacție prevăzut cu mijloace de agitare, niște vase (2 și 3) de decantare, niște vase (4, 7, 10) intermediare de colectare, niște coloane (6 și 6') filtrante cu nisip cuarțos, respectiv, niște coloane (9 și 9') filtrante cu rășină schimbătoare de cationi.

Revendicări: 4
Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Procedeu si instalatie pentru obtinerea clorurii de sodiu de uz farmaceutic

Procedeele deja cunoscute pentru purificarea clorurii de sodiu, se refera la instalatii mari si care pornesc de regula de la o materie prima care au caracteristicile de compozitie chimica pe care zacamintele de sare romanesti nu le au si ca urmare nu se pot aplica tehnologiilor de exploatare de la noi. [1 – 8]

In descrierea prezentei inventii , se porneste de la o clorura de sodiu de uz alimentar, disponibila in exces pe piata si care are in principal o compozitie chimica care variza in limitele : NaCl min. 97,5%, Na₂ SO₄ intre 0,05 – 0,48%, Ca SO₄ intre 0,01 – 0,07%, Mg SO₄ intre 0,002 – 0,009 % , Ca²⁺ intre 0,02 – 0,04% , Mg²⁺ intre 0,09 – 0,34% si SO₄²⁻ intre 0,09- 0,345%. Mentionam tot odata ca se alege o sare care nu este aditivata antiaglomerant, care de regula este hexacianoferratul de sodiu.

Pentru purificarea clorurii de sodiu de la aceste limite de impuritati pana la obtinerea clorurii de sodiu chimic pure, trebuiesc facute operatii de indepartare a sulfatilor cu un agent de desulfatare, cat si a celorlalti ioni metalici , de Ca, Mg si Ba

Pentru aceasta se utilizeaza o instalatie prezentata schematic in fig.1. In vasul din poz.1 echipat cu un agitator se introduce o anunita cantitate de apa si o cantitate de sare de sodiu cu o compozitie in intervalul prezentat mai sus. Se agita amestecul lor pana la dizolvarea completa a sarii , dupa care tot sub agitare se introduce o cantitate corespunzatoare de agent desulfatant , -solutie de clorura de Bariu. Se continua agitarea timp de 15- 30 minute dupa care continutul se deverseaza in vasul florentin din poz. 2 unde stationeaza cca.30 minute si se deverseaza apoi intr-un al doilea revas florentin respectiv, in poz.3 unde poate stationa mai mult timp. Stratul limpede (superior) , saramura , se deverseaza in rezervorul din poz.4 , de unde pompa dozatoare din poz.5 il transporta la capatul superior al coloanei filtrante din poz.6 sau 6'. La baza acestei coloane se aduna filtratul care se depoziteaza intermediar in rezervorul din poz.7. In functie de rezultatul analizei chimice se mai

trece sau nu peste o a doua serie de coloane filtrante pentru retinerea cationilor metalici care mai pot fi prezenti eventual in filtrat. In prima serie de coloane filtrante se utilizeaza ca material de umplutura un nisip curatos cu o granulatie cuprinsa intre 0,5-1,5mm. Pentru activarea acestei umplaturi ca sa retina particulele de $BaSO_4$ existente eventual in suspensie , acest material filtrant se activeaza prin tratarea acestuia la temperatura ambianta cu o solutie de 5-20 % acid clorhidric timp de 24 - 30h, si care apoi se spala cu apa distilata pana la lipsa ionului Cl^- in eluent , controlata cu o solutie de $AgNO_3$. Dupa aceasta se imerseaza masa obtinuta intr-o solutie de 25% $NaOH$ la temperatura ambianta timp de 71-80 h. Dupa expirarea acestui timp, se indeparteaza solutia de $NaOH$ si masa de nisip se spala cu apa purificata pana ce proba de eluent nu se mai coloreaza in rosu ca sa indice o alcalinitate a acestuia. Cu nisipul astfel activat se umplu coloanele filtrante.

Pentru ce-a de-a doua baterie de coloane filtrante se foloseste o rasina schimbatoare de cationi, accesibila pe piata

Solutia de clorura de sodiu astfel obtinuta este chimic pura , iar pentru a obtine sarea solida se foloseste oricare din procedeele cunoscute de evaporare a apei.

In continuare se prezinta cateva exemple de realizare a inventiei:

Exemplul nr.1

Astfel, se dozeaza 7600 ml apa purificata care se introduce in vasul din pozitia 1, si se porneste agitarea acestui vas. Se cataresc apoi, 240 g sare de bucatarie care se introduc in acest vas. Compozitia initiala a sarii este, continutul total in sulfati $SO_4^{2-} = 0,2245\%$, din care $CaSO_4 = 0,0102\%$ si $Mg SO_4 = 0,0094\%$. Iar restul conduce la un continut in Na_2SO_4 de $0,3095\%$. Pentru desulfatarea acestei sari se cantaresc $1,1676$ g $Ba Cl_2$ diluandu-se cu apa pentru a o transforma in $0,5M$. Prin amestecarea timp de maxim 30 minute, a solutiei de sare cu desulfatantul se precipita $BaSO_4$ conform reactiei stoichiometrice. Sulatul de bariu care se formeaza se sedimenteaza rapid, in momentul opririi agitarii, dupa care se deverseaza in vasul florentin din poz.2 unde se lasa sa stationeze max.30 minute. Stratul lipede se colecteaza prin sifonare in vasul din poz.4. cantitatea de lichid care se sifoneaza in florentin reprezinta cca.95% din volumul total. Sedimentul se tansvazeaza in al doilea vas florentin unde se continua separarea apei din sedimentul mai multor sarje deversate in el.

Statul lipede colectat in vasul din poz.4 este luat de o pompa si trecut peste coloana filtranta din poz. 6 si 6'. Umplutura coloanei filtrante este constituita din nisip cuartos cu granulatie cuprinsa intre $0,5 - 1,5mm$. Pentru ca sa poata fi retinute in conditii normale, microparticulele de sulfat de bariu pe acest pat filtrant acesta trebuie spalat si activat.

Spalarea se face cu solutie de acid clorhidric de $5-18\%$ pentru indepartarea tuturor constituentilor solubili si spalarea pana la reactie neutra controlata cu o solutie de azotat de argint. Activarea se face prin tratarea cu o solutie de hidroxid de sodium de 25% la temperatura ambianta urmata de o spalare cu apa pana la indepartarea completa a bazicitatii controlata cu o solutie indicatoare de fenolftaleia.

Solutia de saramura trecuta peste patul filtrant este colectata in vasul de stocare intermediar din poz. 7, iar pompa dozatoare din poz.8 transporta saramura la capatul superior al coloanelor de retinere a ionilor de calciu si magneziu pe schimbatori de ioni din poz.9 si 9'. Solutia de saramura din care s-au indepartat metale continute se colecteaza in vasul intermediar din poz.10 de unde o pompa 11, o transporta la o instalatie clasica de cristalizare-uscarea

Exemplel nr. : 2-5

Similar exemplului anterior se procedeaza si in cazul exemplelor urmatoare cu mentiunea ca se porneste de la o sare cu alte compozitii chimice , in limitele normativului pentru sare de uz alimentar. Diferenta de compozitie chimica este data in tabelul nr.1

In tabelul nr.1 sunt trecute rezultatele masuratorilor spectrometrice in infrarosu cu FTIR si de spectrometrie de absorbtie atomica cu flacara pentru determinarea urmelor de Mg, Ca si Ba in solutia de saramura

Tabelul nr.1

Nr. Ex.	Conc. in % in sarea initiala				Prima trecere SO ₄ ²⁻ %	Trecerea II schimbatori ioni SAAF- mg/kg = ppm/kg		
	Σ SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄		Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg
1	0,2240	0,3095	0,0102	0,0094	0,00	0,00	1,99	0,44
2	0,0944	0,1143	0,0220	0,0019	0,00	0,00	3,93	0,67
3	0,1347	0,1150	0,0700	0,0094	0,00	0,00	2,96	0,44
4	0,1130	0,1432	0,0132	0,0085	0,00	0,00	2,18	0,55
5	0,1790	0,2500	0,0180	0,0053	0,00	0,00	1,85	0,44

Conditiiile impuse de farmacopeea europeana , respectiv cataloagele de produse chimice pentru clorura de sodiu pentru analiza prevad : lipsa Ba, Ca ≤ 0,002% , Cu ≤ 0,0002% , Fe ≤ 0,0001% , K ≤ 0,005% si Mg ≤ 0,001% .

Intrucat toate analizele sarii indigene nu au indicat nici una prezenta K, Cu si Fe aceste analize nu au fost trecute in tabelul nr.1

Dupa cum se observa din tabelul prezentat in toate cazurile sarea obtinuta contine ionii metalici in concentratii de cca.10 ori mai mici decat cele admise pentru calitatea de reactiv pentru analiza.

Revendicari :

- 1- Procedeu si instalatie de purificare a clorurii de sodium de uz farmaceutic , caracterizat prin aceea , ca indepartarea sulfatilor existenti se face prin transformarea in sulfat de bariu, si care se indeparteaza din sistem numai prin decantare si filtrare pe coloane cu bioxid de siliciu
- 2- Procedeu conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca se foloseste un nisip curators cu granulatia de la 0,5 – pana la 1,5mm activat prin tratament chimic
- 3- Procedeu conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea , ca retinerea particulelor de sulfat de bariu adera la stratul cuaros transformat la interfata in silicat de sodiu cu proprietati aderente
- 4- Procedeu conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca ,ionii de calciu , magneziu si eventual cei de bariu sunt retinuti pe o rasina cationica schimba-toare de ioni

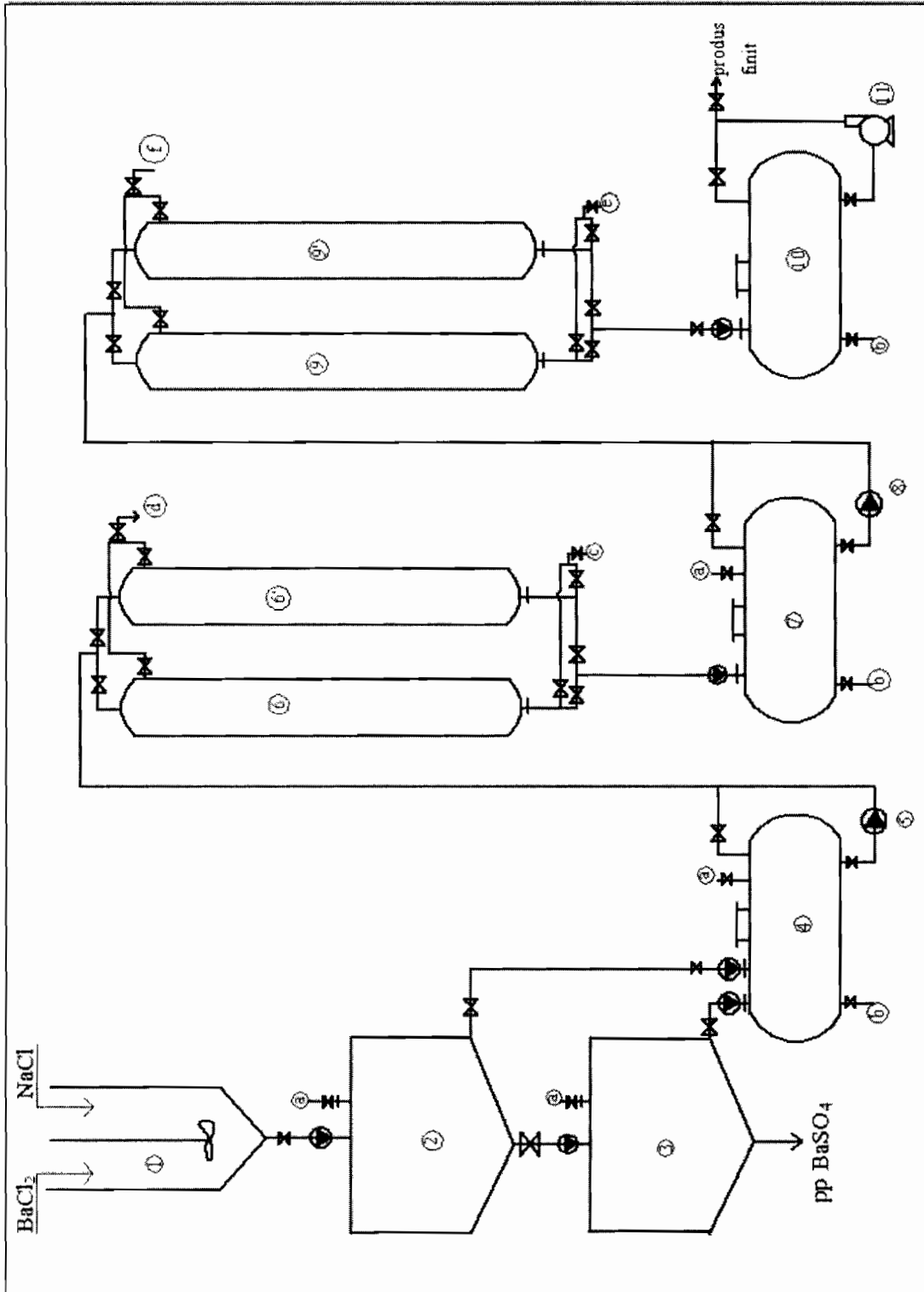


Fig. 1