



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01444**

(22) Data de depozit: **22.12.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.03.2013** BOPI nr. **3/2013**

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

(73) Titular:  
• **MEDISAN 2010 S.R.L., 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;**

• **STĂNULEȚ 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**GB 199607; GB 1389870; GB 26777;**  
**US 3653829**

(54) **PROCEDEU DE PURIFICARE A CLORURII DE SODIU**  
**PENTRU UZ FARMACEUTIC**



# RO 127886 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de purificare a clorurii de sodiu pentru uz  
farmaceutic.

3 Procedeele deja cunoscute, pentru purificarea clorurii de sodiu, pornesc, de regulă,  
de la o materie primă ale cărei caracteristici chimice nu sunt specifice zăcămintelor de sare  
5 românești și ca urmare nu se pot aplica tehnologiilor de exploatare existente în România (RO  
116186 B, RO 1219986 B1, US 234613, US 2902418, US 3236609, US 3816592, US  
7 4115219 și US 5221528).

9 Purificarea clorurii de sodiu constă, în general, în îndepărtarea ionilor de calciu și a  
altor impurități prezente, cum ar fi compușii de fier și magneziu, și compuși ai siliciului.  
Această purificare se realizează prin dizolvarea clorurii de sodiu, filtrarea soluției pentru  
11 îndepărtarea substanțelor insolubile, urmată de tratarea cu o sare de bariu și/sau fosfat sau  
un carbonat al unui metal alcalin. Aceste procedee sunt laborioase și scumpe, și, în general,  
13 nu pot fi aplicate zăcămintelor autohtone.

15 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este asigurarea unui procedeu care să  
permită purificarea clorurii de sodiu de uz farmaceutic, pornind de la sarea din zăcămintele  
autohtone.

17 Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că acesta  
cuprinde următoarele etape:

19 a. tratarea soluției de clorură de sodiu cu un conținut în ioni sulfat de până la  
0,2245% în greutate, cu o cantitate stoichiometrică de soluție de clorură de bariu 0,5 M, sub  
21 amestecare, timp de 30 min;

b. separarea sulfatului de bariu rezultat, prin decantare în două trepte;

23 c. trecerea soluției rezultate din etapa b. printr-o coloană de filtrare, care este umplută  
cu nisip cuarțos, activat chimic, prin tratare, într-o primă etapă, cu acid clorhidric 25%,  
25 urmată de spălare cu apă distilată, până la îndepărtarea ionului de clor liber și, într-o a doua  
etapă, prin tratare cu soluție de hidroxid de sodiu 25%, urmată de spălare cu apă distilată,  
27 până la o valoare neutră a pH-ului, cu o dimensiune a particulei de 0,5... 1,5 mm;

29 d. trecerea soluției rezultate din etapa c. printr-o coloană de schimb ionic, umplută  
cu o rășină schimbătoare de cationi, când are loc reținerea ionilor de calciu și magneziu și,  
eventual, a ionilor de bariu;

31 e. cristalizare și uscare, pentru obținerea clorurii de sodiu de uz farmaceutic.

33 Procedeu conform prezentei invenții pornește de la o clorură de sodiu de uz  
alimentar, disponibilă în exces pe piață, și care are, în principal, o compoziție chimică care  
variază în limitele: NaCl minimum 97,5%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> între 0,05 și 0,48%, CaSO<sub>4</sub> între 0,01 și  
35 0,07%, MgSO<sub>4</sub> între 0,002 și 0,009%, Ca<sup>2+</sup> între 0,02 și 0,04%, Mg<sup>2+</sup> între 0,09 și 0,34% și  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> între 0,09 și 0,345%. Se menționează, în același timp, faptul că se alege o sare care  
37 nu este aditivată antiaglomerant, cu un agent care, de regulă, este hexacianoferratul de  
sodiu.

39 Pentru purificarea clorurii de sodiu cu compoziția chimică specificată, în vederea  
obținerii clorurii de sodiu chimic pură, sunt necesare etape de îndepărtare a sulfaților cu un  
41 agent de desulfatare și a celorlați ioni metalici, Ca, Mg și Ba.

În acest scop, se utilizează o instalație prezentată schematic în figură. În vasul 1,  
43 echipat cu un agitator, se introduce o cantitate de apă și o cantitate de clorură de sodiu,  
pentru a se obține o compoziție în intervalul prezentat mai sus. Se agită amestecul până la  
45 dizolvarea completă a clorurii de sodiu, după care, tot sub agitare, se introduce o cantitate  
corespunzătoare de agent de desulfatare, soluție de clorură de bariu. Se continuă agitarea  
47 timp de 15...30 min, după care conținutul se deversează în vasul florentin 2, unde  
staționează circa 30 min și se deversează apoi într-un al doilea vas florentin 3, unde poate

# RO 127886 B1

staționa mai mult timp. Stratul limpede (superior), saramura, se deversează în rezervorul 4, de unde, prin intermediul unei pompe dozatoare 5, este transportat la partea superioară a coloanei filtrante 6 sau 6'. La baza acestei coloane, se adună filtratul, care se depozitează, intermediar, în rezervorul 7. În funcție de rezultatul analizei chimice, se mai trece sau nu, peste o a doua serie de coloane filtrante, pentru reținerea cationilor metalici, care, eventual, mai sunt prezenți în filtrat. În prima serie de coloane filtrante, se utilizează, ca material de umplutură, un nisip curățos cu o granulație cuprinsă între 0,5 și 1,5 mm. Pentru activarea acestei umpluturi, ca să rețină particulele de BaSO<sub>4</sub>, existente, eventual, în suspensie, aceasta se tratează, la temperatura mediului ambiant, cu o soluție de 5...20% acid clorhidric, timp de 24...30 h, după care se spală cu apă distilată până la lipsa ionului Cl<sup>-</sup> în eluent, care se determină cu o soluție de AgNO<sub>3</sub>. Masa astfel obținută se imersează într-o soluție de NaOH 25% la temperatura mediului ambiant, timp de 71...80 h. După expirarea acestui timp, se îndepărtează soluția de NaOH și masa de nisip cuarțos se spală cu apă purificată până ce proba de eluent nu se mai colorează în roșu, ceea ce indică o alcalinitate a acestuia. Cu nisipul cuarțos astfel activat, se umplu coloanele filtrante.

Pentru cea de-a doua baterie de coloane filtrante, se folosește o rășină schimbătoare de cationi, disponibilă în comerț. Soluția de clorură de sodiu astfel obținută este chimic pură, iar pentru a obține sarea solidă, se poate utiliza oricare dintre procedeele cunoscute de evaporare a apei.

Se prezintă, în continuare, cinci exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Se dozează 7600 ml apă purificată, care se introduce în vasul 1, și se pornește agitarea. Se cântăresc apoi 240 g clorură de sodiu, care se introduc în acest vas. În compoziția inițială a clorurii de sodiu, conținutul total în sulfați este SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0,2245%, din care CaSO<sub>4</sub> = 0,0102% și MgSO<sub>4</sub> = 0,0094%. Restul reprezintă un conținut în Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,3095%. Pentru desulfatarea acestei soluții de clorură de sodiu, se cântăresc 1,1676 g BaCl<sub>2</sub>, care se diluează cu apă, pentru a se obține o soluție cu o concentrație de 0,5 M. Prin amestecarea timp de maximum 30 min, a soluției de clorură de sodiu cu desulfatantul, se precipită BaSO<sub>4</sub> conform reacției stoichiometrice. Sulfatul de bariu, care se formează, se sedimentează rapid, în momentul opririi agitării, după care se deversează în vasul florentin 2, unde se lasă să staționeze maximum 30 min. Stratul limpede se colectează prin sifonare în vasul 4, cantitatea de lichid care se sifonează în vasul florentin reprezintă circa 95% din volumul total. Sedimentul se tansvazează în al doilea vas florentin, unde se continuă separarea apei din sedimentul mai multor șarje deversate în acesta.

Stratul limpede, colectat în vasul 4, este preluat prin intermediul unei pompe și trecut peste coloana filtrantă 6 și 6'. Umplutura coloanei filtrante este constituită din nisip cuarțos cu o granulație cuprinsă între 0,5 și 1,5 mm. Pentru a putea reține, în condiții normale, microparticulele de sulfat de bariu pe acest pat filtrant, acesta trebuie spălat și activat.

Spălarea se face cu o soluție de acid clorhidric de 5...18%, pentru îndepărtarea tuturor constituenților solubili, urmată de spălarea cu apă până la reacție neutră, controlată cu o soluție de azotat de argint. Activarea se face prin tratarea cu o soluție de hidroxid de sodiu de 25%, la temperatura mediului ambiant, urmată de o spălare cu apă până la îndepărtarea completă a bazicității, controlată cu o soluție indicatoare de fenolftaleină.

Soluția de clorură de sodiu, trecută peste patul filtrant, este colectată în vasul de stocare intermediar 7, iar pompa dozatoare 8 transportă clorura de sodiu la partea superioară a coloanelor de reținere a ionilor de calciu și magneziu pe schimbătorii de ioni 9 și 9'. Soluția de clorură de sodiu, din care s-au îndepărtat ionii metalici, se colectează în vasul intermediar 10, de unde este preluată de o pompă 11, care o transportă la o instalație clasică de cristalizare-uscare.

# RO 127886 B1

1           **Exemplele 2...5.** Similar exemplului anterior, se procedează și în cazul exemplelor  
următoare, cu mențiunea că se pornește de la o soluție de clorură de sodiu cu alte compoziții  
3 chimice, în limitele normativului pentru sare de uz alimentar. Diferența de compoziție chimică  
este prezentată în tabel.

5           În tabel sunt prezentate și rezultatele măsurătorilor spectrometrice în infraroșu cu  
FTIR și de spectrometrie de absorbție atomică cu flacără, pentru determinarea urmelor de  
7 Mg, Ca și Ba, în soluția de clorură de sodiu.

9 *Tabel*

Nr. ex.	Concentrația în % în soluția de NaCl inițială				Prima trecere SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> %	Trecerea II schimbători de ioni SAAF- mg/kg = ppm/kg		
	ΣSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>		Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	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

19           Condițiile impuse de Farmacopeea europeană, respectiv, cataloagele de produse  
chimice, pentru clorura de sodiu pentru analiză, prevăd: lipsa Ba, Ca < 0,002%, Cu <  
21 0,0002%, Fe < 0,0001%, K < 0,005% și Mg < 0,001%.

23           Întrucât toate analizele sării indigene nu au indicat, niciuna, prezența K, Cu și Fe,  
aceste analize nu au fost trecute în tabel.

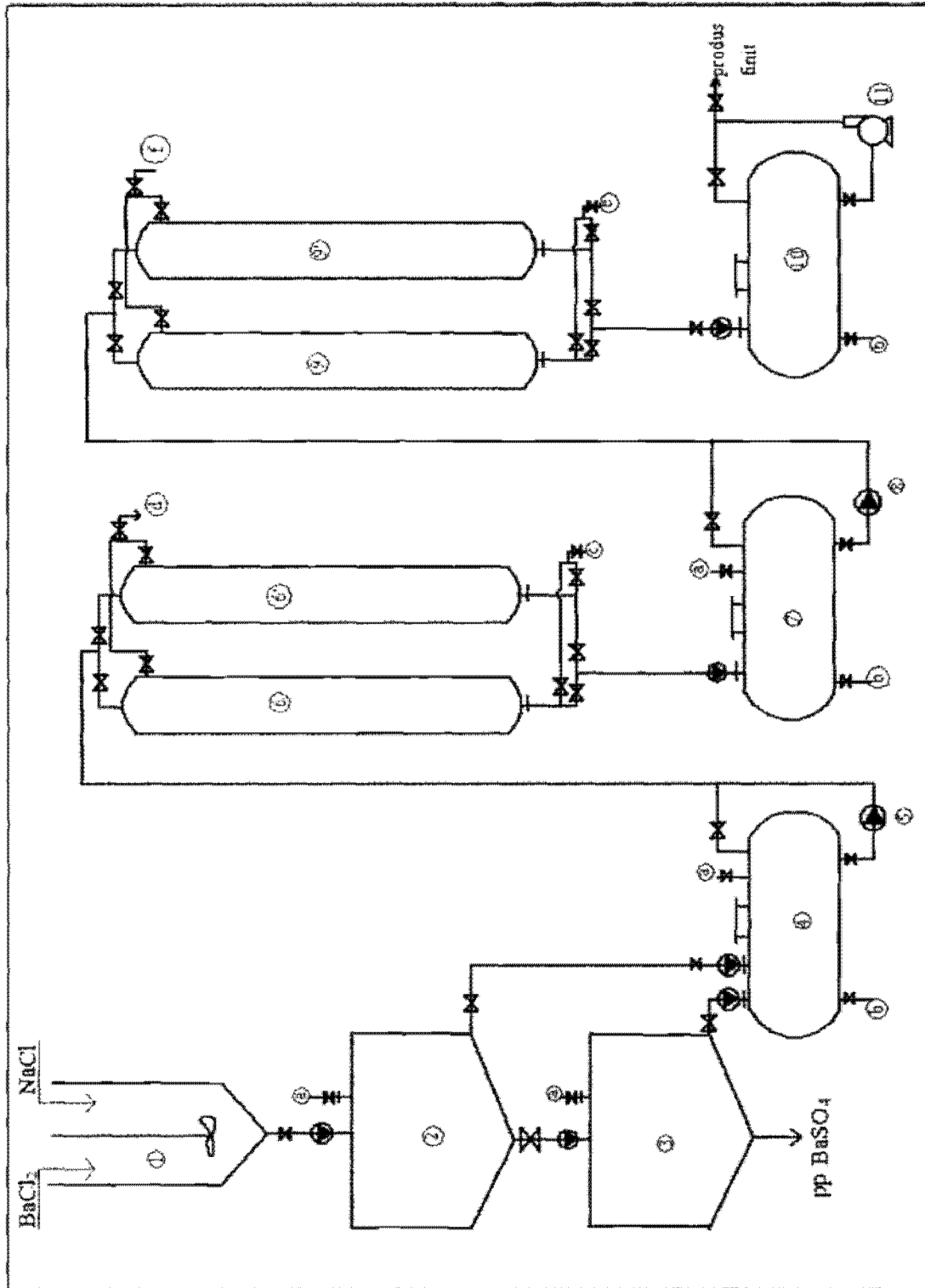
25           După cum se observă din tabelul prezentat, în toate cazurile, sarea obținută conține  
ionii metalici în concentrații de circa 10 ori mai mici decât cele admise pentru calitatea de  
reactiv pentru analiză.

# RO 127886 B1

## Revendicare

	1
Procedeu de purificare a clorurii de sodiu pentru uz farmaceutic, prin tratarea unei soluții brute de saramură cu clorură de bariu, urmată de filtrarea precipitatului format și trecerea soluției pe o coloană de schimb ionic, <b>caracterizat prin aceea că</b> acesta cuprinde următoarele etape:	3
a. tratarea soluției de saramură cu un conținut în ioni sulfat de până la 0,2245% în greutate, cu o cantitate stoichiometrică de soluție de clorură de bariu 0,5 M, sub amestecare, timp de 30 min;	5
b. separarea sulfatului de bariu rezultat prin decantare în două trepte;	7
c. trecerea soluției rezultate din etapa b. printr-o coloană de filtrare, care este umplută cu nisip cuarțos, activat chimic, prin tratare, într-o primă etapă, cu acid clorhidric 25%, urmată de spălare cu apă distilată până la îndepărtarea ionului de clor liber, și într-o a doua etapă, prin tratare cu soluție de hidroxid de sodiu 25%, urmată de spălare cu apă distilată până la o valoare neutră a pH-ului, cu o dimensiune a particulei de 0,5... 1,5 mm;	11
d. trecerea soluției rezultate din etapa c. printr-o coloană de schimb ionic, umplută cu o rășină schimbătoare de cationi, când are loc reținerea ionilor de calciu și magneziu și, eventual, a ionilor de bariu;	13
e. cristalizare și uscare pentru obținerea clorurii de sodiu de uz farmaceutic.	15
	17
	19

(51) Int.Cl.  
C01D 3/16 (2006.01),  
C01D 3/06 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 247/2013