



(11) **RO 128480 B1**

(51) **Int.Cl.**

C01B 33/24 (2006.01),

A61K 6/02 (2006.01),

A61L 24/02 (2006.01),

B01J 19/18 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00528**

(22) Data de depozit: **13/07/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2016** BOPI nr. **2/2016**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2013 BOPI nr. **6/2013**

(73) Titular:

- **JUMANCA DANIELA, STR.CAREI NR.1E-1F, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **GĂLUȘCAN ATENA, STR. GHEORGHE DOJA NR. 3, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **BORCAN FLORIN, STR.INTRAREA CUCULUI NR.3, SC.A, AP.6, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **FLORIȚA ȘERBAN, STR.NICOLAE LEONARD NR.10 A, BL.B 15, ET.2, AP.11, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **DEHELEAN CRISTINA, STR.CONSTANTIN STERE NR.8, ET.3, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **FLORIȚA ZENO, STR.NICOLAE LEONARD NR.10 A, BL.B 15, ET.2, AP.11, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:

- **JUMANCA DANIELA, STR.CAREI NR.1E-1F, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **GĂLUȘCAN ATENA, STR. GHEORGHE DOJA NR. 3, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **BORCAN FLORIN, STR.INTRAREA CUCULUI NR.3, SC.A, AP.6, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **FLORIȚA ȘERBAN, STR.NICOLAE LEONARD NR.10 A, BL.B 15, ET.2, AP.11, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **DEHELEAN CRISTINA, STR.CONSTANTIN STERE NR.8, ET.3, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;**
- **FLORIȚA ZENO, STR.NICOLAE LEONARD NR.10 A, BL.B 15, ET.2, AP.11, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2004/041720 A1; US 3928539 A

(54) **PROCEDEU ȘI DISPOZITIV PENTRU PRODUCEREA NANOGELURILOR ȘI MICROGELURILOR PE BAZĂ DE SILICAȚI ALCALINO-PĂMÂNTOȘI**



RO 128480 B1

1 Inventția se referă la un dispozitiv și la un procedeu pentru producerea nanogelurilor
și microgelurilor pe bază de silicați alcalino-pământoși, cu aplicații ale acestora în domeniul
3 medicinei dentare și al ingineriei materialelor, caracterizat prin aceea că, în scopul obținerii
unor produse reproductibile cu granulometrie controlată, reacția dintre compuși ai unor
5 elemente alcalino-pământoase (formați, cloruri, carbonați sau hidroxizi) și un silicat alcalin
hidrosolubil are loc în fază lichidă emulsionată, în echicurent cu un gaz portant (inert, oxidant
7 sau reducător), într-un reactor monotubular cu funcționare continuă, echipat cu două
amestecătoare statice, având secțiunea axială convex/concavă, amplasate în serie, cu
9 recircularea parțială a emulsiei ce conține produșii de reacție, printr-un efect de depresiune
creat pe suprafața concavă a amestecătoarelor statice.

11 Se cunosc procedee și dispozitive pentru obținerea unor silicați alcalino-pământoși
sub formă de micro- și nanogeluri utilizate la prepararea unor cimenturi sau materiale
13 compozite cu aplicații în domeniul medicinei sau ingineriei materialelor, după cum urmează:

US 20110232533 și **EP 2236477** descriu câte un procedeu asemănător pentru
15 obținerea silicatului de calciu, amestec de nanoparticule și microparticule destinat producerii
unui ciment pentru restaurările osoase, cu aplicații în chirurgia osteo-articulară. Silicatul de
17 calciu este preparat prin metoda sol-gel și presupune o succesiune de operații complexe.
Într-o primă fază, are loc mixarea unei substanțe chimice denumită furnizor de siliciu: SiO_2 ,
19 tetraalchil-ortosilicat $\text{R}_4\text{O}_4\text{Si}$ sau tetraacetat de siliciu $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Si}$ cu o sursă de ioni de
calciu: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaCl_2 sau $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. Mixtura rezultată se
21 suspendă în mediu de etanol anhidru, în prezența acidului azotic cu funcție de catalizator,
procesul de formare a silicatului de calciu fiind perfectat la cald, într-un reactor cu funcționare
23 discontinuă, echipat cu un agitator mecanic. Soluția coloidală rezultată se supune unui
proces de "maturare" termică un timp determinat. După operațiunea de maturare, se
25 procedează succesiv la evaporarea solventului, uscarea masei solide la temperatura de
până la 150°C , urmată de o calcinare în intervalul de până la 1300°C . Masa solidă calcinată
27 se răcește și se macină până la o granulație cuprinsă între $0,01...50\ \mu\text{m}$ sau într-un interval
mai restrâns, cuprins în intervalul $0,1...5\ \mu\text{m}$. Silicatul de calciu amestec de nanoparticule și
29 microparticule este destinat producerii unor cimenturi de tip fosfat, utilizate în medicina
osteo-articulară reconstructivă.

31 Procedeu descris prezintă câteva dezavantaje:

- productivitatea scăzută, din cauza procedeuului discontinuu utilizat în faza de
33 sinteză, și a concentrației scăzute a reactantului furnizor de siliciu, cel mai frecvent
recomandat fiind tetraalchil-ortosilicatul, relevat prin raportul molar acid azotic diluat:
35 tetraalchil-ortosilicat:etanol de 10:1:10, și a duratei operației de maturare termică de până
la 7 zile;

37 - consumul ridicat de energie în faza tratamentelor termice;

39 - granulația variabilă a silicatului de calciu pulverulent cu 1...3 ordine de mărime;

- utilizarea unei faze lichide multicomponente, formată din apă, etanol și acid azotic.

US 20090068272 descrie un procedeu de obținere a silicatului de calciu mesoporos
41 sub forma unor nanoparticule cu diametrul cuprins între $20...75\ \text{nm}$, suprafața specifică de
 $300...400\ \text{g/m.p.}$ și diametrul mediu al porilor de $1...10\ \text{nm}$, destinat ca suport pentru
43 preparate medicamentoase, cu eliberarea lentă a substanțelor fiziologic active în fluidele
organice. Structura suprafeței silicatului de calciu este parțial modificată prin formarea unui
45 hidrogel-silicagel care dispune de grupări $-\text{OH}$ libere, capabile să "ancoreze" substanțele
fiziologic active prin legături de hidrogen, a căror scindare are loc lent în fluidele organice,
47 conferind preparatului proprietatea de medicament "retard", deziderat impus de anumite
proceduri terapeutice. Silicatul de calciu se obține prin reacția în fază apoasă dintre o soluție

RO 128480 B1

de azotat de calciu și o soluție de silicat de sodiu, utilizând un reactor chimic cu funcționare discontinuă, echipat cu agitator mecanic în care se află o soluție apoasă diluată de azotat de calciu, iar soluția apoasă diluată de silicat de sodiu este adăugată progresiv, până la atingerea unui raport echimolecular între reactanți, cu formarea în final a unei suspensii apoase de silicat de calciu. Precipitatul de silicat de calciu rezultat este spălat în mod repetat cu apă deionizată, și apoi cu etanol absolut pentru îmbunătățirea dispersiei particulelor. Ulterior, suspensia de silicat de calciu rezultată este separată de solvent și supusă uscării la temperatură superioară punctului de fierbere al etanolului. Prin tratarea silicatului de calciu, suspendat în faza apoasă sub agitare, cu o soluție diluată de acid clorhidric până la un pH adecvat, se obține silicatul de calciu mesoporos. Structura acestuia poate fi modificată în scopul obținerii unor proprietăți fizico-chimice, mecanice și fiziologice adecvate scopului propus, prin "doparea" silicatului de calciu cu silicați ai unor elemente monovalente (Ag, Na, K), divalente (Zn, Sr, Mg, Cu, Fe), trivalente (Fe), tetravalente (Ti), compuși de tipul oxizilor (MgO, ZnO, FeO, Fe₂O₃, SrO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Ag₂O) sau sărurilor (NaF, KF, CaCO₃, fosfați, sulfați). Silicatul de calciu mesoporos cu sau fără adaosuri de substanțe "dopante" este utilizat ca suport pentru absorbția unor substanțe fiziologic active, în scopul obținerii preparatelor medicamentoase.

Dezavantajele procedurii descrise pentru obținerea silicatului de calciu sunt următoarele:

- productivitatea scăzută, din cauza procedurii discontinue de precipitare și a concentrației reduse a reactanților în faza apoasă de 0,4 m/l, incluzând și apa de cristalizare, adică Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, respectiv, Na₂SiO₃ · 9H₂O, având echivalentul în concentrație gravimetrică de 6,56% Ca(NO₃)₂ și, respectiv, 4,88% Na₂SiO₃;

- regimul hidrodinamic modest al reactoarelor discontinue cu agitare mecanică determină apariția fenomenului nedorit de agregare a particulelor de silicați, cu creșterea necontrolată a dimensiunii acestora, fapt ce obligă la operații suplimentare, de tipul dispersiei materialului solid în solvenți organici, în cazul de față, etanolul absolut;

- numărul mare al operațiilor fizice de spălare cu apă deionizată și suspendarea succesivă în etanol absolut, care se ridică la un total de 7 operațiuni, din care 5 spălări și două suspendări cu dispersare în etanol.

Brevetul american **US 4277457** descrie un procedeu pentru obținerea silicatului de calciu sub formă de particule micrometrice, având structura fibroasă sau lamelară, cu lungimi ale acestora de ordinul a 30...40 μm și diametrul cuprins între 0,1...2 μm. Procedeu constă în contactarea în fază apoasă, prin amestecare mecanică, la temperatura ambiantă, a unei substanțe furnizoare de ioni de calciu: oxid, hidroxid sau clorură, având o concentrație scăzută în faza apoasă, cu silicat de sodiu în exces. În continuare reacția de precipitare a silicatului de calciu este perfectată la temperaturi de până la 200°C, într-o autoclavă cu funcționare discontinuă, echipată cu un dispozitiv magnetic de agitare a masei de reacție. După terminarea reacției se procedează la filtrarea suspensiei de silicat de calciu rezultate și spălarea repetată, pentru îndepărtarea silicatului de sodiu aflat în exces, respectiv, a unor produși de reacție cum ar fi clorura de sodiu, în cazul utilizării clorurii de calciu ca materie primă. După uscarea masei solide, aceasta este utilizată la fabricarea unor agenți de uscare sau schimbători de ioni.

Dezavantajele procedurii descrise, pentru obținerea silicatului de calciu, sunt următoarele:

- reacția chimică este perfectată în două etape, fiecare utilizând un reactor discontinuu, cu agitare mecanică, respectiv, magnetică;

- productivitatea scăzută, determinată de concentrația relativ redusă a substanțelor furnizoare de ioni de calciu, și de procedeu discontinuu de sinteză;

RO 128480 B1

1 - utilizarea unui exces de silicat de sodiu, substanță puternic alcalină, a cărei îndepărtare din masa de silicat de calciu precipitat presupune spălări repetate cu apa deionizată.

3 Brevetul american **US 6403050** descrie un procedeu discontinuu în două trepte, pentru sinteza silicatulului de calciu cu dimensiuni micrometrice ale particulelor, având o
5 capacitate ridicată de absorbție a unor metale grele (Ag, Cu) în formă ionizată sau combinații
7 complexe ale acestora, în scopul obținerii de preparate antibacteriene. În prima treaptă se
9 obține acidul silicic prin reacția dintre un anumit tip de argilă sub formă pulverulentă,
suspendarea în apă și acid sulfuric, la cald, într-un reactor cu funcționare discontinuă,
11 echipat cu un agitator mecanic, timpul de contact între reactanți fiind de până la 36 h. În
13 urma reacției rezultă un hidrogel de acid silicic care se diluează cu apă într-o proporție
definită, iar apoi se omogenizează într-o moară cu bile, pentru a forma un sol. Solul de acid
15 silicic este contactat cu o suspensie apoasă de hidroxid de calciu, la cald, într-un reactor
discontinuu, dotat cu agitator mecanic. După terminarea reacției de neutralizare, suspensia
17 este filtrată, precipitatul spălat cu apă deionizată, iar apoi acesta este supus uscării la o
temperatură de peste 100°C. Masa solidă de silicat de calciu rezultată se macină într-o
19 moară cu bile, până la obținerea unei granulații cuprinse în intervalul 1,2...4 μm, granulele
având o suprafață specifică absorbantă de 120...280 m.p./g. Silicatul de calciu pulverulent
astfel obținut se utilizează la obținerea unor preparate antibacteriene, prin suspendarea
21 acestora în soluții ale unor săruri sau combinații complexe hidrosolubile ale metalelor grele,
urmată de absorbția acestora în porii silicatulului de calciu.

21 Procedeu descris, pentru obținerea silicatulului de calciu, prezintă dezavantajele:

23 - procesul chimic discontinuu de sinteză în două trepte, care cuprinde și o serie de
operații unitare: filtrare, spălare, omogenizare într-o moară cu bile, uscare și apoi măcinarea
într-o moară cu bile până la granulația optimă, fapt ce micșorează productivitatea și
25 randamentul global ale acestuia;

27 - utilizarea ca materie primă a unei argile care, pe lângă compusul majoritar SiO₂,
precursor al acidului silicic, conține și compuși de tipul oxizilor de aluminiu sau fier, care pot
determina impurificarea silicatulului de calciu cu combinații ale acestor elemente chimice.

29 Brevetul american **US 3959212** descrie un procedeu de obținere a unui material
compozit radioopac, utilizat în domeniul medicinei dentare, format dintr-un polimer acrilic și
31 un material de umplură anorganic, ce conține silicat de calciu și silicat de bariu, într-un raport
de 2:1. Radioopacitatea materialului compozit este datorată cationului de bariu. Amestecul
33 de silicați alcalino-pământoși se prepară prin coprecipitarea în soluție apoasă a unui amestec
de CaCl₂ și BaCl₂ cu o soluție apoasă ce conține metasilicat de sodiu. Concentrațiile reac-
35 tanților în soluțiile apoase sunt mai mici de 10%. Reacția de coprecipitare se realizează într-un
reactor cu funcționare discontinuă, prevăzut cu agitator mecanic, prin adăugarea progresivă
37 a soluției de cloruri la soluția apoasă de metasilicat de sodiu. Precipitatul de silicați ce conține
ca impuritate clorura de sodiu, produs secundar de reacție, este uscat și calcinat la 600°C.
39 Masa solidă rezultată este ulterior suspendată în apă și supusă unor spălări repetate, pentru
îndepărtarea cât mai avansată a clorurii de sodiu. Precipitatul final, spălat, este supus în mod
41 succesiv unor tratamente termice, respectiv, uscarea la 110°C și apoi calcinarea la o
temperatură de până la 1300°C. După răcire, amestecul este măcinat într-o moară cu bile
43 până la o granulație medie mai mică de 50 μm. Brevetul de invenție descrie și variante ale
procedului de obținere a amestecului de silicați, având ca obiect obținerea individuală a
45 silicatulului de calciu, respectiv, a silicatulului de bariu.

47 Dezavantajele procedului de sinteză a silicaților alcalino-pământoși, conform invenției,
sunt:

49 - productivitatea scăzută a procesului discontinuu de sinteză, pornind de la soluții
apoase relativ diluate ale reactanților;

RO 128480 B1

- procedeul de sinteză prin care soluția de cloruri alcalino-pămâtoase este adăugată progresiv soluției puternic alcaline de metasilicat de sodiu în reactorul chimic, sub agitare mecanică, poate duce la formarea unor silicați cu structuri diferite, pe măsura scăderii pH-ului mediului de reacție, din cauza unui proces chimic de dublu schimb ionic între o halogenură și un silicat hidrosolubil, cu formarea unui precipitat neutru de silicat alcalino-pământos și a unei soluții apoase neutre de clorură de sodiu, și, eventual, a unor alte impurități hidrosolubile;
- numărul ridicat de operațiuni de spălare cu apă, minimum 8 succesive, pentru îndepărtarea produsului secundar de reacție, clorura de sodiu, și, eventual, a unor alte impurități hidrosolubile;
- timpul de contact relativ îndelungat între reactanți și precipitatul de silicați în curs de formare determină agregarea particulelor de silicați alcalino-pământoși, fiind necesară o măcinare suplimentară a masei calcinate, până la o granulație convenabilă.
- Brevetul indian **1118/DEL/2008 A** descrie un procedeu de obținere a silicatului de calciu hidratat prin reacția dintre un silicat de sodiu, potasiu sau aluminiu, în faza apoasă, cu o sare de calciu de tipul sulfat, clorură, bromură sau azotat. Procesul este perfectat într-un reactor cu funcționare discontinuă, echipat cu un agitator mecanic. Procedeul presupune, în prima fază, dizolvarea la cald a silicatului în apă, sub agitare, urmată de filtrare, pentru îndepărtarea particulelor insolubile. Soluția apoasă rezultată este contactată într-un reactor discontinuu, sub agitare cu soluția apoasă a sării de calciu. Precipitatul rezultat este filtrat, spălat și apoi uscat, iar materialul solid este prelucrat ulterior, potrivit scopului propus pentru utilizarea silicatului de calciu. Procedeul prezintă dezavantajele proceselor chimice de sinteză în flux discontinuu, cu referire la productivitatea scăzută.
- Problema care stă la baza invenției este să furnizeze un procedeu, pentru producerea silicaților alcalino-pământoși, care să asigure rezolvarea problemelor din stadiul tehnic anterior.
- Problema rezolvată conform invenției de față este sinteza silicaților alcalino-pământoși sub formă de nanogeluri și microgeluri, prin reacția silicaților alcalini cu săruri, soluții/suspensii de săruri solubile/insolubile în apă a metalelor alcalino-pămâtoase sau hidroxizi ai acestora, utilizând un procedeu și un dispozitiv cu funcționare continuă, caracterizat prin aceea că:
- reacția este perfectată într-un reactor monotubular, confecționat din polietilentereftalat rezistent la presiune sau oțel inoxidabil, echipat cu două amestecătoare statice confecționate din oțel inoxidabil cu rugozitate redusă, legate în serie, având un profil lenticular convex/concav în secțiunea axială, cu raportul între lungimea și lățimea profilului cuprins în intervalul $3/1 \dots 8/1$, preferabil $5,5 \dots 6,5/1$, raza de curbură în secțiune longitudinală cuprinsă în intervalul $40 \dots 50$ mm, iar în secțiune radială cuprinsă în intervalul $30 \dots 40$ mm, curburile fiind identice atât pentru suprafața superioară convexă, cât și pentru suprafața inferioară concavă. Reactorul funcționează în poziție orizontală sau cu o înclinație de $30 \dots 45^\circ$ față de orizontală, pe direcția de deplasare a fluxului de reactanți, fiind echipat cu 3 racorduri pentru injecția fluidelor: un gaz portant, cum ar fi un gaz inert, oxidant sau reducător pe direcția axială a corpului cilindric, tangențial la suprafața convexă a profilurilor, și două racorduri pentru injecția soluțiilor/suspensiilor apoase pe direcție perpendiculară în raport cu profilul convex al amestecătoarelor statice, poziția de injectare fiind spre baza sau cota maximă a profilului convex, reglabilă prin deplasarea în plan orizontal a pachetului de amestecătoare statice, operațiune prealabilă punerii în funcțiune;
- temperatura de reacție este cuprinsă în intervalul $20 \dots 50^\circ\text{C}$;
- presiunea fluidelor la intrarea în reactor poate avea limitele de variație cuprinse în intervalul $1,2 \dots 1,3$ bar-abs;

RO 128480 B1

- 1 - concentrația soluțiilor/suspensiilor de silicat de sodiu și, respectiv, substanța furni-
zoare a ionilor de metal alcalino-pământos este cuprinsă în intervalul 1...20% greutate;
- 3 - raportul volumetric între debitele de fluide: gaz portant/suspensie de compuși ai
metalelor alcalino-pământoase/soluție apoasă de silicat alcalin este de 1000...10000/
5 0,1...0,5/0,5...5;
- 7 - viteza de deplasare a amestecului gaz/lichid în secțiunea liberă a reactorului cilindric
de 20...200 m/s;
- 9 - reacția de precipitare a silicaților alcalino-pământoși are loc pe suprafața
amestecătoarelor statice la interfața gaz/lichid a emulsiei;
- 11 - recircularea turbionară internă, definită ca recirculare parțială internă, de la ieșirea
din reactor spre intrarea fluxului de gaz portant în reactor, a produsului de reacție hidrogel
de silicat alcalino-pământos emulsionat, are loc prin efectul de depresiune pe suprafața
13 inferioară concavă a amestecătoarelor statice;
- 15 - funcționarea în regim continuu asigură menținerea constantă a parametrilor de
reacție (temperatură, presiune, pH) astfel încât se obțin silicați alcalino-pământoși de tip
nanogel sau microgel cu o granulometrie și compoziție uniforme;
- 17 - oferă posibilitatea de utilizare a unui gaz portant neutru, cu caracter reducător sau
oxidant în raport cu produsul de reacție hidrogel, astfel încât este posibilă perfectarea în
19 același reactor a două reacții chimice consecutive: precipitarea la nivelul suprafeței convexe
și oxidarea sau reducerea în zona de recirculare turbionară, la nivelul suprafeței concave a
21 amestecătoarelor statice;
- 23 - dispozitivul cu funcționare continuă, echipat cu acest tip de reactor, prezintă o mare
versatilitate în sensul posibilității de a realiza procese de precipitare cu formare de micro- și
nanogeluri, pentru o mare diversitate de sisteme reactante.
- 25 Hidrogelurile silicaților alcalino-pământoși, cu structură nanometrică sau microme-
trică, obținute în conformitate cu procedeul descris, pot fi utilizate ca atare sau în preparate
27 mai complexe, pentru operațiuni de nanosigare a fisurilor din smalțul dentar, șlefuire/
lustruire și obținerea de materiale compozite cum ar fi profilurile termoprotectoare refractare,
29 cimenturi inclusive de uz stomatologic, vopsele ignifuge. Într-o altă formulare se procedează
la separarea și condiționarea silicaților alcalino-pământoși printr-un procedeu cunoscut de
31 ultracentrifugare, spălare repetată cu apă distilată, urmată de uscarea finală, în vederea
obținerii acestora sub formă de pulberi uscate, cu dimensiuni nano- sau micrometrice.
- 33 Determinarea caracteristicilor cu referire la granulometria nano- și micro- a
particulelor de silicați alcalino-pământoși s-a făcut prin metodele:
- 35 a) filtrarea selectivă pe suprafața unor membrane cu porozitate definită;
- 37 b) analiza prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM) pentru silicații condiționați
în starea de agregare solidă;
- 39 c) analiza prin metoda de determinare a "potențialului zeta" ca măsură a stabilității
nanogelurilor/microgelurilor în faza apoasă, în baza căreia se stabilesc limitele de variație
a granulometriei particulelor aflate în suspensie.
- 41 Caracteristicile și avantajele conform invenției vor deveni mai vizibile din descrierea
care urmează, a realizărilor procedului, făcute cu referire la aparatura arătată în singurul
43 desen anexat, dat numai ca exemplu.
- 45 Prin referire la desenul menționat, dispozitivul conform invenției cuprinde un reactor
cilindric monotubular **1**, confecționat din polietilentereftalat rezistent la presiune sau din oțel
inoxidabil. Reactorul dispune de două secțiuni distincte pe direcție axială, definite ca zona
47 superioară de presiune ridicată **2** și, respectiv, zona inferioară de presiune scăzută **3**,
separate prin două amestecătoare statice, cu profil lenticular convex/concav, confecționate

RO 128480 B1

din oțel inoxidabil cu rugozitate scăzută **4** și **5**, o conductă de alimentare cu gaz portant comprimat **6**, un racord de alimentare cu soluția de silicat alcalin **25**, un racord de alimentare cu soluția/suspensia substanței furnizoare de ioni alcalino-pământoși **20**, o conductă de evacuare a produșilor de reacție emulsionați cu gazul portant **7** și un manometru cu membrana **27**, pentru măsurarea presiunii în "zona superioară de presiune ridicată", amplasat la intrarea gazului portant în reactor. 1

Reactorul cilindric monotubular **1** este alimentat cu gaz portant furnizat de un compresor fără ungere a segmentilor **8**, presiunea acestuia fiind reglată automat, prin comanda transmisă elementului de execuție al sistemului de reglare, robinetul **9** fiind acționat de un servomotor electric, pe traseul de refulare al compresorului. În continuare gazul portant trece prin vasul tampon amortizor de pulsații **10**, cu reglarea automată a debitului acestuia prin comanda transmisă elementului de execuție al sistemului de reglare a debitului de gaz, robinetul **13** fiind acționat de un servomotor electric, debitul acestuia fiind măsurat și afișat de aparatul pentru măsurarea și înregistrarea parametrului **14**. Vasul tampon este echipat cu un manometru **11** și un robinet pentru depresurizare **12**. 7

Alimentarea reactorului monotubular **1** cu cele două soluții apoase ale reactanților, respectiv, sursa de silicat alcalin și sursa de ioni alcalino-pământoși, se face după cum urmează: 9

Soluția apoasă de silicat alcalin, stocată în vasul de dozare **21**, este aspirată prin robinetul de izolare **16** de pompa dozatoare cu membrană **17**, care alimentează reactorul monotubular **1** perpendicular pe suprafața convexă a primului amestecător static **4**, prin racordul de intrare **25**, după preîncălzirea în schimbătorul de căldură **24**, la temperatura prescrisă de dispozitivul de reglare automată **26**. 11

Soluția/suspensia apoasă de sare sau hidroxid alcalino-pământos, stocată în vasul de dozare **15**, este aspirată prin robinetul de izolare **16** de pompa dozatoare cu membrană **17** care alimentează reactorul monotubular **1** perpendicular pe suprafața convexă a celui de-al doilea amestecător static **5**, după preîncălzirea în schimbătorul de căldură **18** la temperatura prescrisă prin dispozitivul de reglare automată **19**. 13

Fluxul de gaz portant, alimentat prin conducta **6** în reactorul monotubular **1**, tangențial la suprafața convexă a primului amestecător static, se amestecă în prima fază și emulsionează cu fracțiunea de fluid-produs de reacție hidrogel, recirculată de la ieșirea din reactor la intrarea acestuia, prin zona de depresiune **3** și, ulterior, este contactat, în regim aerodinamic și hidrodinamic turbulent, cu soluția apoasă silicat alcalin, pe suprafața amestecătorului static **4**, cu formarea unei emulsii gaz/lichid ce conține primul dintre reactanți - silicatul alcalin. Această emulsie se deplasează pe direcție axială și contactează soluția/suspensia de compus chimic furnizor de ioni alcalino-pământoși, pe suprafața amestecătorului static **5**. Prin însumarea debitelor de fluide are loc amplificarea turbulenței, iar reacția chimică rapidă de formare a nanogelului sau microgelului de silicat alcalino-pământos are loc în pelicula emulsiei, pe suprafața amestecătorului static **5**, produșii de reacție, sub forma unui hidrogel emulsionat cu gaz portant, fiind evacuați din reactor prin conducta **7**. O fracțiune din efluentul de pe suprafața convexă a amestecătorului static **5**, definit ca "recirculare parțială internă", este recirculat în direcție opusă, de la ieșirea din reactor la intrarea gazului portant, datorită "depresiunii aerodinamice" formată pe suprafața inferioară-concavă a amestecătoarelor statice **4** și **5**, în secțiunea axială a reactorului, definită ca fiind "zona inferioară de presiune scăzută". Aceasta permite creșterea concentrației reactanților dozați prin racordurile **20** și **25**, cu creșterea productivității reactorului continuu, fiind eliminat sau diminuat accentuat riscul agregării particulelor de nanogeluri și microgeluri, cu rezultatul obținerii unor particule în limite restrânse ale dimensiunii acestora. 15

RO 128480 B1

1 Efluentul, emulsia gaz portant-hidrogel, evacuat din reactorul monotubular **1** prin
conducta **7**, alimentează continuu un separator gaz/lichid format dintr-un vas cilindric vertical
3 **28** și o coloană de tip Vigreux **30**, prevăzută cu proeminențe conice interioare, dispuse radial,
în mai multe etaje, pe înălțimea acesteia. Hidrogelul ce conține particule de silicat alcalino-
5 pământos se separă la partea inferioară a separatorului gaz/lichid, și este evacuat ca produs
de reacție, prin robinetul de golire **29**. Fluxul de gaz portant separat de hidrogel, având un
7 conținut de vapori de apă la limita de saturație, este evacuat la partea superioară a sepa-
ratorului gaz/lichid prin conducta **31**, cu o secțiune apropiată de cea a reactorului mono-
9 tubular **1**, pentru a se elimina rezistența hidraulică și aerodinamică în aval de ieșirea din
reactor.

11 Se dau în continuare trei exemple de realizare a dispozitivului și procedului de
obținere a nanogelurilor, respectiv, microgelurilor pe bază de silicați alcalino-pământoși,
13 conform grupului de invenții, în legătură cu fig. 8, ce reprezintă schema dispozitivului și
principiul original de funcționare a reactorului monotubular continuu cu "recirculare parțială
15 internă", echipat cu amestecătoare statice lenticulare convex/concave.

Exemplul 1

17 Se prepară un hidrogel de silicat de calciu prin reacția în flux continuu între o soluție
apoașă de silicat de sodiu cu pH-ul de 12,98 unități, și o soluție apoasă de formiat de calciu
19 cu pH-ul de 6,81 unități, în dispozitivul cu funcționare continuă, echipat cu un reactor chimic
monotubular continuu **1**, dotat cu două amestecătoare statice cu profil lenticular
21 convex/concav, conform invenției. Gazul portant a fost aerul comprimat vehiculat de un
compresor **8**, având reglate automat atât presiunea **11**, cât și debitul **14** al acestuia prin vasul
23 tampon **10** și conducta de intrare **6** în reactorul monotubular continuu. Viteza gazului în
secțiunea liberă a reactorului din "zona de presiune ridicată" **2** a fost de 72 m/s, iar presiunea
25 de 1,4 bar-abs **27**. Soluția apoasă de silicat de sodiu cu concentrația de 2%, stocată în vasul
de dozare **21**, este vehiculată cu ajutorul pompei dozatoare cu membrană **23**, prin
27 preîncălzitorul **24**, cu temperatura de 25°C, reglată de dispozitivul **26** la intrarea în reactorul
1 prin racordul **20**, în direcție perpendiculară pe suprafața convexă a primului amestecător
29 static **4**. Soluția de formiat de calciu cu concentrația de 2,1%, stocată în vasul de dozare **15**,
este vehiculată, cu ajutorul pompei dozatoare cu membrana **17**, prin preîncălzitorul **18**, cu
31 temperatura reglată la 25°C de dispozitivul **19** la intrarea în reactorul **1**, prin racordul **20** în
direcție perpendiculară pe suprafața celui de-al doilea amestecător static **5**. Raportul
33 volumetric între fluxurile de fluide:aer/soluție silicat de sodiu/soluție formiat de calciu a fost
de 3600/1/1. Produsul de reacție, hidrogelul pe bază de silicat de calciu cu conținut de
35 formiat de calciu, se evacuează prin conducta de ieșire **7** din reactorul **1**, la separatorul
gaz/lichid format din vasul cilindric vertical **28** și coloana Vigreux **30**. Produsul de reacție,
37 hidrogelul pe bază de silicat de calciu, cu conținut de formiat de sodiu, se colectează la baza
vasului **28** și se evacuează prin robinetul de golire **29**. Aerul rezidual este evacuat pe la
39 partea superioară a coloanei, prin conducta **31**. Produsul hidrogel, cu un pH de 9,42 unități,
a fost prelucrat prin ultracentrifugare (5000 rpm), separarea de soluția apoasă cu conținut
41 de formiat de sodiu-produs secundar și spălarea de 2 ori cu apă distilată prin dispersia cu
ultrasunete, alternat cu ultracentrifugarea fiecărei soluții intermediar rezultate. O altă porțiune
43 din hidrogel a fost supusă filtrării sub vid (0,05 bar-abs presiune reziduală), pe un filtru
echipat cu o membrană filtrantă cu o porozitate de 0,4 μm și spălarea precipitatului de 4 ori
45 cu apă distilată, fiecare spălare alternând cu o filtrare sub vid, până la atingerea unui pH
constant de 8,28 unități în două filtrate succesive. În cursul filtrării s-a constatat o slabă
47 "străpungere" a materialului filtrant. S-a încercat repetarea operațiunii pe un material filtrant

RO 128480 B1

(membrană) cu porozitatea de 0,8 μm și s-a constatat "străpungerea" filtrului cu suspensie solidă, până la colmatarea acestuia cu material solid. Operațiunile de filtrare permit o apreciere semicantitativă a intervalului de granulometrie a particulelor de hidrogel în intervalul 400...800 nm. Pasta rezultată prin separarea ultracentrifugală a fost condiționată prin uscare, constatându-se o tendință de aglomerare a particulelor, specifică silicaților. În cursul operațiunilor de prelucrare intermediară a gelurilor, s-a constatat că acestea reacționează la rece, în timp de 72 h, chiar și cu suprafețele vitroase ale unor sticle de laborator cu rezistența chimică ridicată, de tipul borosilicaților, provocând mătuirea acestora, cu aspect de "gravaj chimic". Pulberea solidă rezultată a fost supusă unor analize fizico-structurale. Analizele efectuate prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM) indică structuri microcristaline (1...5 μm), alternate cu agregate cu ordinul a peste 10 μm , rezultate prin interacțiunea particulelor submicrometrice, în cursul operațiunilor de prelucrare a hidrogelului. Un eșantion din pulberea de silicat de calciu a fost supus suspendării în apă distilată cu ajutorul ultrasunetelor, la o diluție de 1:5000, suspensia fiind analizată cu un aparat Zetasizer Nano. Rezultatele analizelor confirmă că dimensiunea medie a particulelor solide este de 1962 ± 170 nm, adică în intervalul 1,79...2,13 μm , un indice de dispersie de 0,8 unități la un potențial "Zeta" de $-12 \pm 0,2$ mV, care indică o instabilitate incipientă a hidrogelului. Câte o probă din pulberea microcristalină și hidrogelul de silicat de calciu cu conținut de formiat de sodiu (produs cu toxicitate raportată de 4 ori mai scăzută decât cea a clorurii de sodiu) au fost stabilizate într-un gel de carboximetilceluloză-Walocell (soluție apoasă c = 3%), rezultând un preparat cu o bună capacitate de șlefuire și lustruire prin periaj a dinților. O probă din hidrogelul brut cu conținut de formiat de sodiu a fost utilizată la prepararea unei paste de dinți ca agent de lustruire și nanosigare a microfisurilor din smalțul dentar, prin teste *in vitro*.

Exemplul 2

Se prepară un hidrogel pe bază de amestec silicat de calciu și bariu în raport atomic Ca:Ba = 6:1, prin reacția în flux continuu, între o soluție apoasă de silicat de sodiu de concentrație 16,5%, și o soluție apoasă a unui amestec format din clorura de calciu și clorura de bariu cu concentrația de 16,4% greutate cloruri, astfel încât raportul gravimetric dintre cele două cloruri să asigure raportul atomic anterior prezentat. Dispozitivul a fost operat în condiții similare celor din exemplul 1 de realizare a invenției, cu deosebirea că în circuitul soluției furnizoare de ioni de calciu (formiatul de calciu) s-a introdus o soluție apoasă de cloruri de calciu și bariu. Parametrii de operare ai dispozitivului au fost: temperatura de 25°C, presiunea aerului de 1,60 bar-abs la intrarea în reactorul monotubular cu amestecătoare statice 1 și debite de același ordin de mărime, conform exemplului 1 de realizare a invenției, cu deosebirea că rapoartele volumetrice între debitele de fluide:aer/soluție de silicat de sodiu/soluție de cloruri de calciu și bariu a fost de 4800/1,05/1. Viteza aerului în secțiunea liberă a reactorului a fost de 96 m/s. Hidrogelul cu conținut de amestec de silicați de calciu și bariu a fost prelucrat în mod similar cu descrierea din exemplul 1 de realizare a invenției, atât prin procedeul ultracentrifugării, cât și prin cel al filtrării sub vid. O probă de pulbere solidă prelucrată după procedeul ultracentrifugării a fost supusă analizelor cu aparatul Zetasizer Nano. Dimensiunea medie a particulelor de silicate alcalino-pământoși a fost mai redusă, respectiv, 1272 ± 129 nm, adică în intervalul 1,14...1,40 μm , indicele de polidispersie cu valoarea de 1,0, iar potențialul "Zeta" la nivelul de $-9 \pm 0,4$ mV indică o tendință mai accentuată de segregare a suspensiei față de cazul exemplului 1, posibil datorită masei moleculare mult mai ridicate a silicatului de bariu (223 u.a.m.) față de cea a silicatului de calciu (116 u.a.m.). O probă formată din amestecul de silicați de calciu și bariu a fost suspendată în hidrogelul acelorași tipuri de silicați, conținând și clorură de sodiu - produs

RO 128480 B1

1 secundar al reacției de precipitare. Proporția între fracțiunea solidă microcristalină și hidrogel
a fost de 1:3 gravimetric. Amestecul a fost stabilizat prin adaosul a 1,5% carboximetil-
3 celuloză-Akucell, fiind destinat lustruirii și îndepărtării petelor de pe suprafețele solide prin
procedeul ejecției cu flux de aer.

5 **Exemplul 3**

Se prepară, în condițiile exemplului 2, un hidrogel ce conține numai silicatul de calciu.
7 Pulberea solidă preparată via procesul de ultracentrifugare a fost analizată, rezultatele fiind:
dimensiunea medie a particulelor 1564 ± 45 nm, indicele de polidispersie 0,7, iar potențialul
9 "Zeta" de $-20 \pm 1,0$ mV, care indică o stabilitate superioară a suspensiei și, implicit, a
hidrogelului față de cele din exemplele 1 și 2 de realizare a invenției. O probă de hidrogel a
11 fost filtrată sub vid în condițiile exemplului 1, și spălată alternativ pe un material filtrant cu
dimensiunea medie a porilor de $0,4 \mu\text{m}$. După spălarea și filtrarea alternativă sub vid, în
13 vederea îndepărtării avansate a clorurii de sodiu, s-a obținut o pastă cu un conținut de 16,3%
greutate silicat de calciu, având o umiditate corespunzătoare de 83,7% greutate. Pasta a fost
15 supusă malaxării într-un aparat de laborator prevăzut cu manta de încălzire cu circulație de
ulei termic, la temperatura de 200°C , în vederea reducerii umidității pastei la o valoare medie
17 de 17%. Produsul rezultat este unul dintre precursorii pentru fabricarea profilurilor spon-
gioase destinate termoprotecției unor structuri expuse la temperaturi ridicate.

RO 128480 B1

Revendicări

1. Procedeu continuu de sinteză a microgelurilor și nanogelurilor pe bază de silicați alcalino-pământoși, care cuprinde: 3
- a) formarea unei prime emulsii, prin contactarea gazului portant, având o presiune de 1,4...1,6 bari, cu soluția de silicat de sodiu preîncălzită la temperaturi cuprinse în intervalul 20...25°C; 5
- b) formarea unei a doua emulsii, prin contactarea gazului portant având o presiune de 1,4...1,6 bari, cu soluția de sare solubilă de calciu sau bariu, preîncălzită la temperaturi cuprinse în intervalul 20...25°C; 7
- c) contactarea și reacția rapidă dintre cele două emulsii, respectiv, formiat de calciu, clorură de calciu sau clorură de bariu, ca furnizori de ioni alcalino-pământoși, în soluție apoasă emulsionată, în echicurent cu un jet de gaz portant neutru, oxidant sau reducător, respectiv, aer comprimat, în raport volumetric gaz portant:soluție de silicat de sodiu:soluție de sare de calciu sau bariu de 3600...4800:1:1, la temperaturi cuprinse în intervalul 20...25°C, la presiune de 1,4...1,6 bari, la o viteză de circulație a gazului portant de 72...96 m/s, cu formarea unui hidrogel; 11
- d) prelucrarea hidrogelului obținut prin d1) ultracentrifugare sau d2) filtrare sub vid. 13
2. Dispozitiv de aplicare a procedurii de sinteză a silicaților alcalino-pământoși, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** etapele a), b) și c) se realizează într-un reactor chimic monotubular, din polietilentereftalat sau oțel inoxidabil, echipat cu două amestecătoare statice, cu profil lenticular convex/concav din oțel inoxidabil, dispuse în serie și translatabile pe direcția axială de propagare a fluxului de gaz portant sau a hidrogelului, având raportul între lungime și lățime de 3/1 până la 8/1, raza de curbură egală atât pentru suprafața convexă, cât și pentru cea concavă, de 40 până la 50 mm în secțiune longitudinală, și 30 până la 40 mm în secțiune radială, un racord de injectare continuă a gazului portant pe direcția axială a reactorului și tangențial la suprafața convexă a primului amestecător static, un racord pentru alimentarea continuă a soluției de silicat alcalin în direcție perpendiculară pe suprafața convexă a primului amestecător static, și un racord pentru alimentarea continuă a soluției/suspensiei unei sări sau hidroxid alcalino-pământos pe direcție perpendiculară în raport cu suprafața celui de-al doilea amestecător static unde se perfectează reacția, fluxul de hidrogel/gaz portant efluent de pe suprafața celui de-al doilea amestecător static fiind divizat în două fluxuri, un flux de hidrogel-silicați alcalino-pământoși/gaz portant, care este evacuat în mod continuu din reactor, și fluxul de recirculare parțială internă, care este returnat prin secțiunea cuprinsă între suprafața concavă a celor două amestecătoare statice și peretele cilindric al reactorului, la intrarea în reactor, pentru amestecarea prealabilă cu gazul portant. 15
- 17
- 19
- 21
- 23
- 25
- 27
- 29
- 31
- 33
- 35
- 37

(51) Int.Cl.

C01B 33/24 (2006.01),

A61K 6/02 (2006.01),

A61L 24/02 (2006.01),

B01J 19/18 (2006.01)

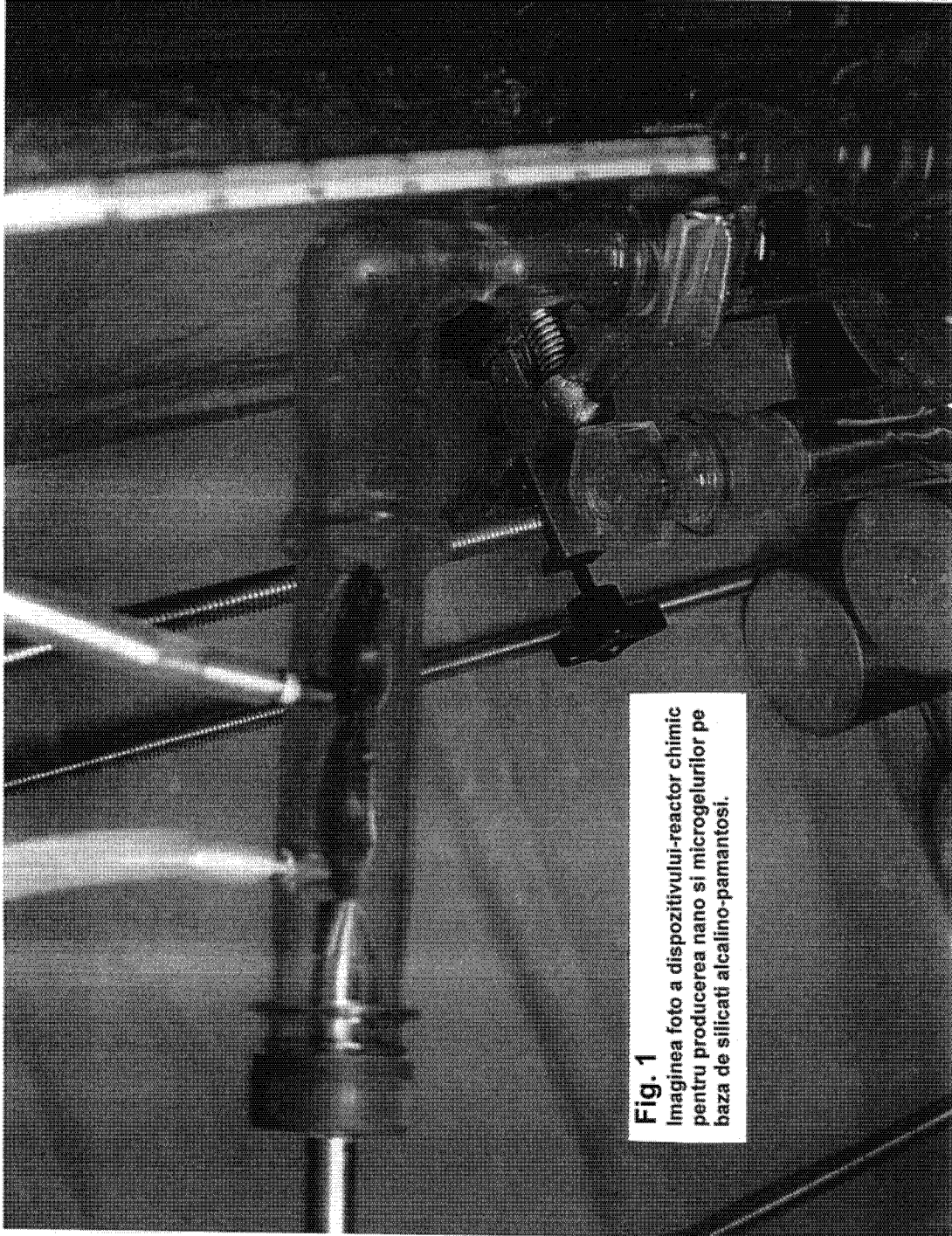


Fig. 1
Imaginea foto a dispozitivului-reactor chimic
pentru producerea nano si microgelurilor pe
baza de silicati alcalino-pamantosi.

(51) Int.Cl.
C01B 33/24 (2006.01),
A61K 6/02 (2006.01),
A61L 24/02 (2006.01),
B01J 19/18 (2006.01)

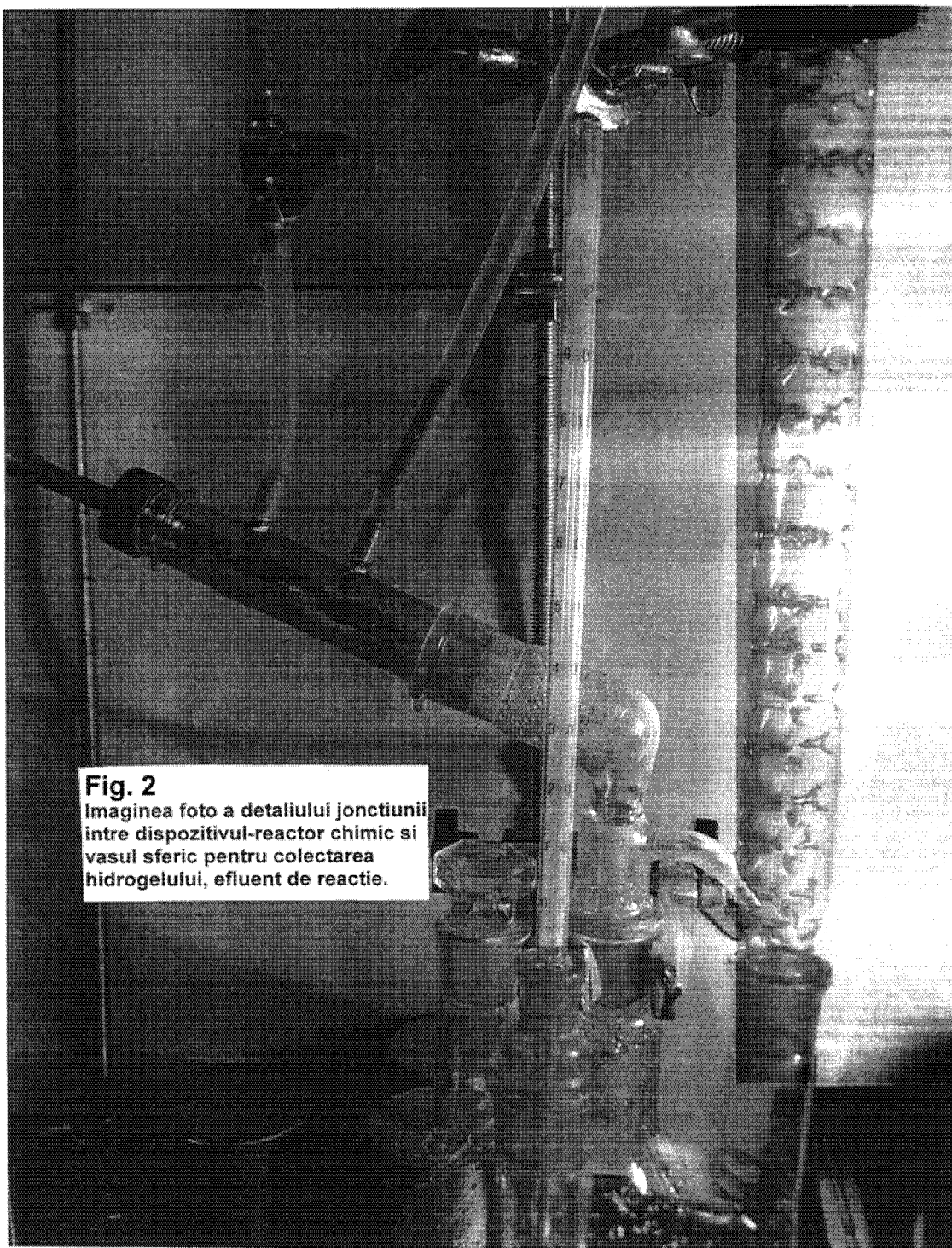


Fig. 2
Imaginea foto a detaliului jonctiunii
intre dispozitivul-reactor chimic si
vasul sferic pentru colectarea
hidrogelului, efluent de reactie.

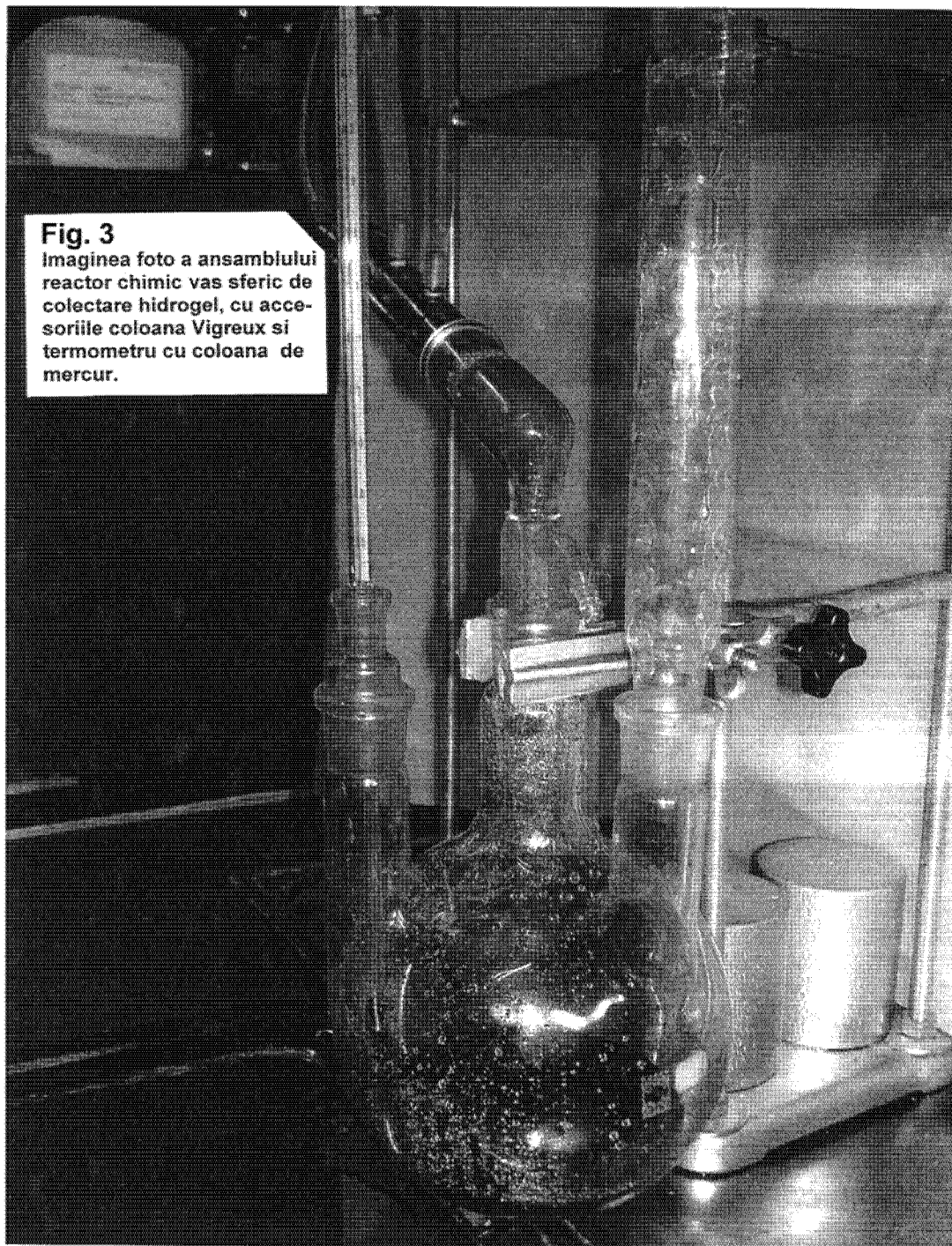
(51) Int.Cl.

C01B 33/24 (2006.01),

A61K 6/02 (2006.01),

A61L 24/02 (2006.01),

B01J 19/18 (2006.01)



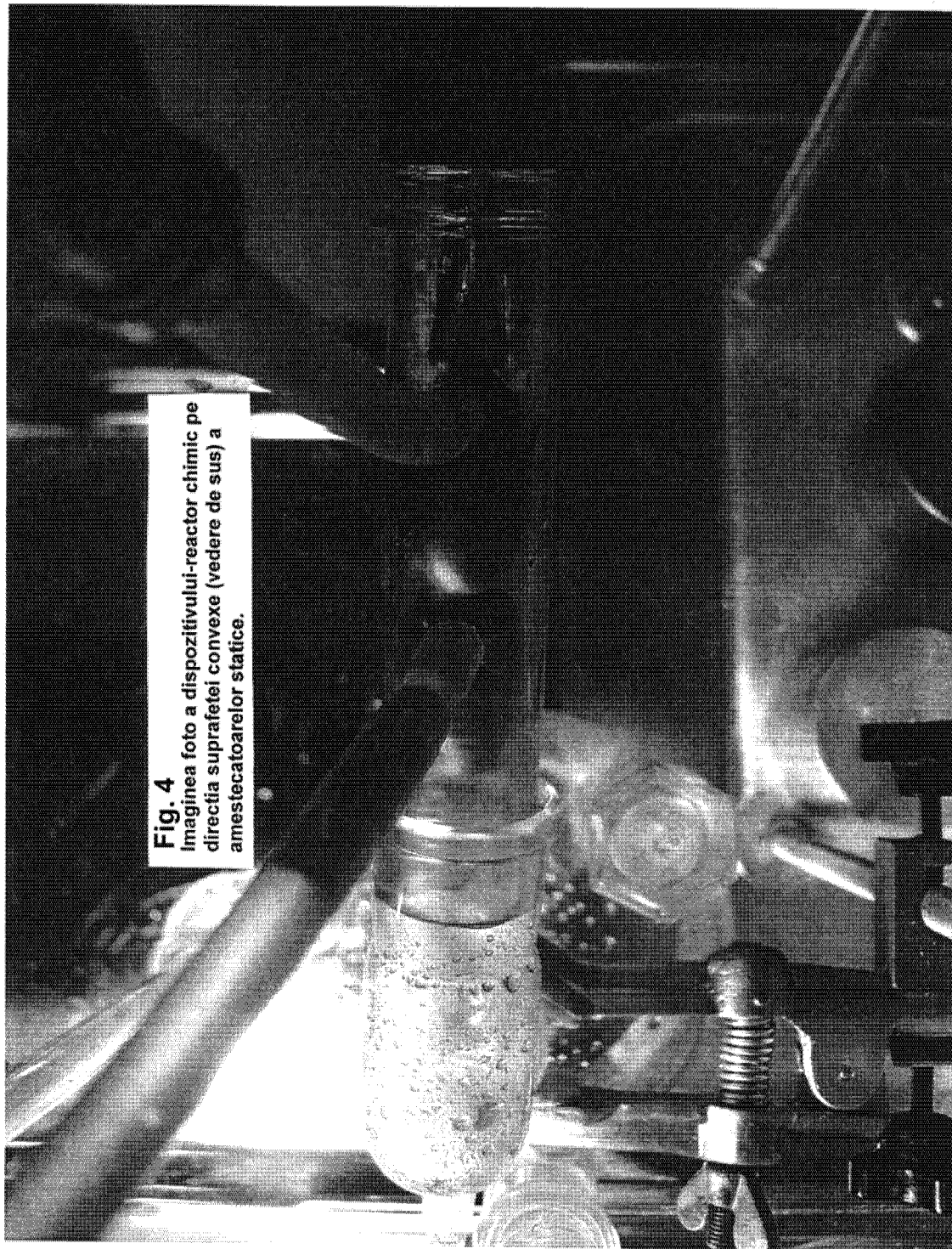
(51) Int.Cl.

C01B 33/24 (2006.01),

A61K 6/02 (2006.01),

A61L 24/02 (2006.01),

B01J 19/18 (2006.01)



(51) Int.Cl.

C01B 33/24 (2006.01),

A61K 6/02 (2006.01),

A61L 24/02 (2006.01),

B01J 19/18 (2006.01)

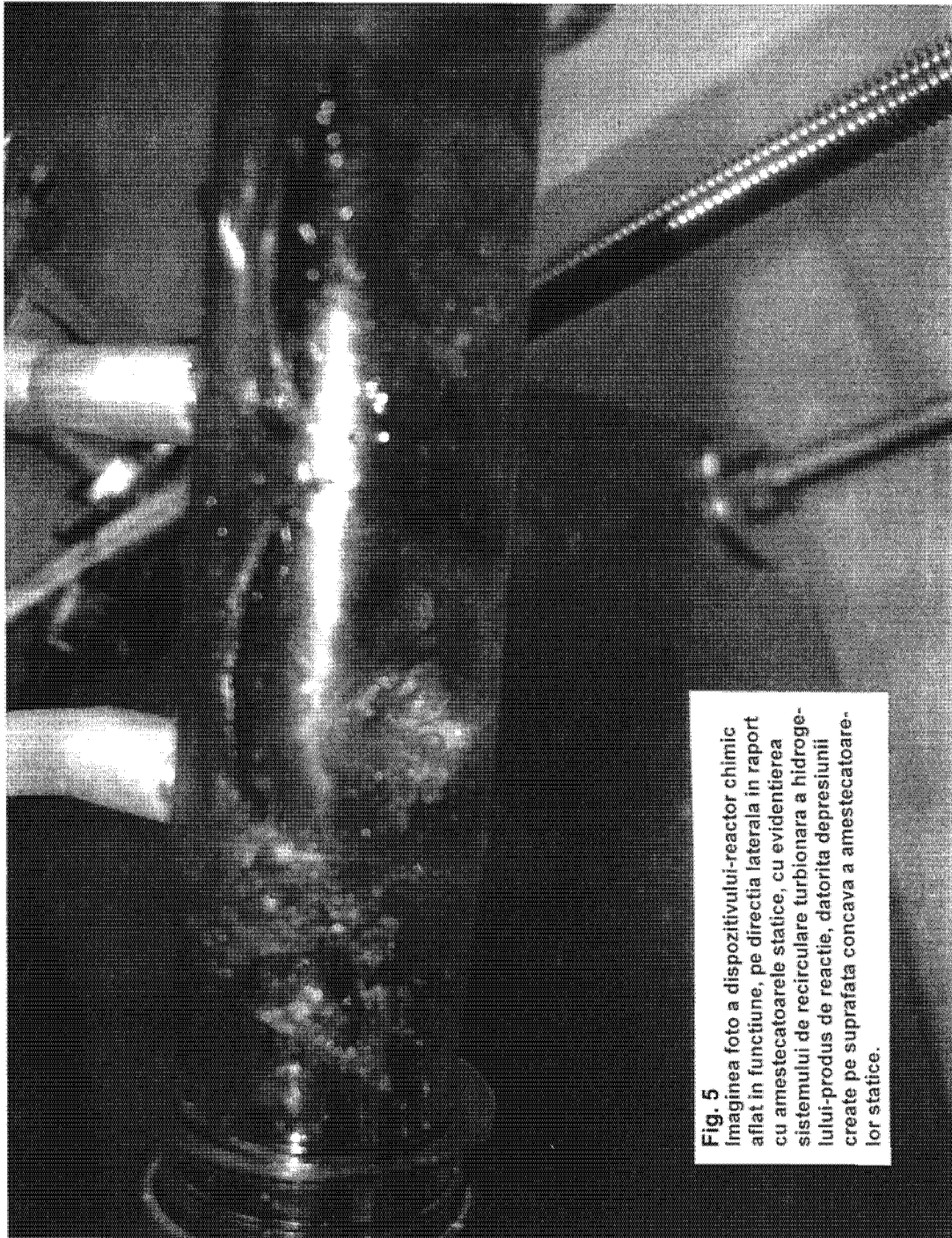


Fig. 5

Imaginea foto a dispozitivului-reactor chimic aflat in functiune, pe directia laterala in raport cu amestecatoarele statice, cu evidentierea sistemului de recirculare turbionara a hidrogenului-produs de reactie, datorita presiunii create pe suprafata concava a amestecatoarelor statice.

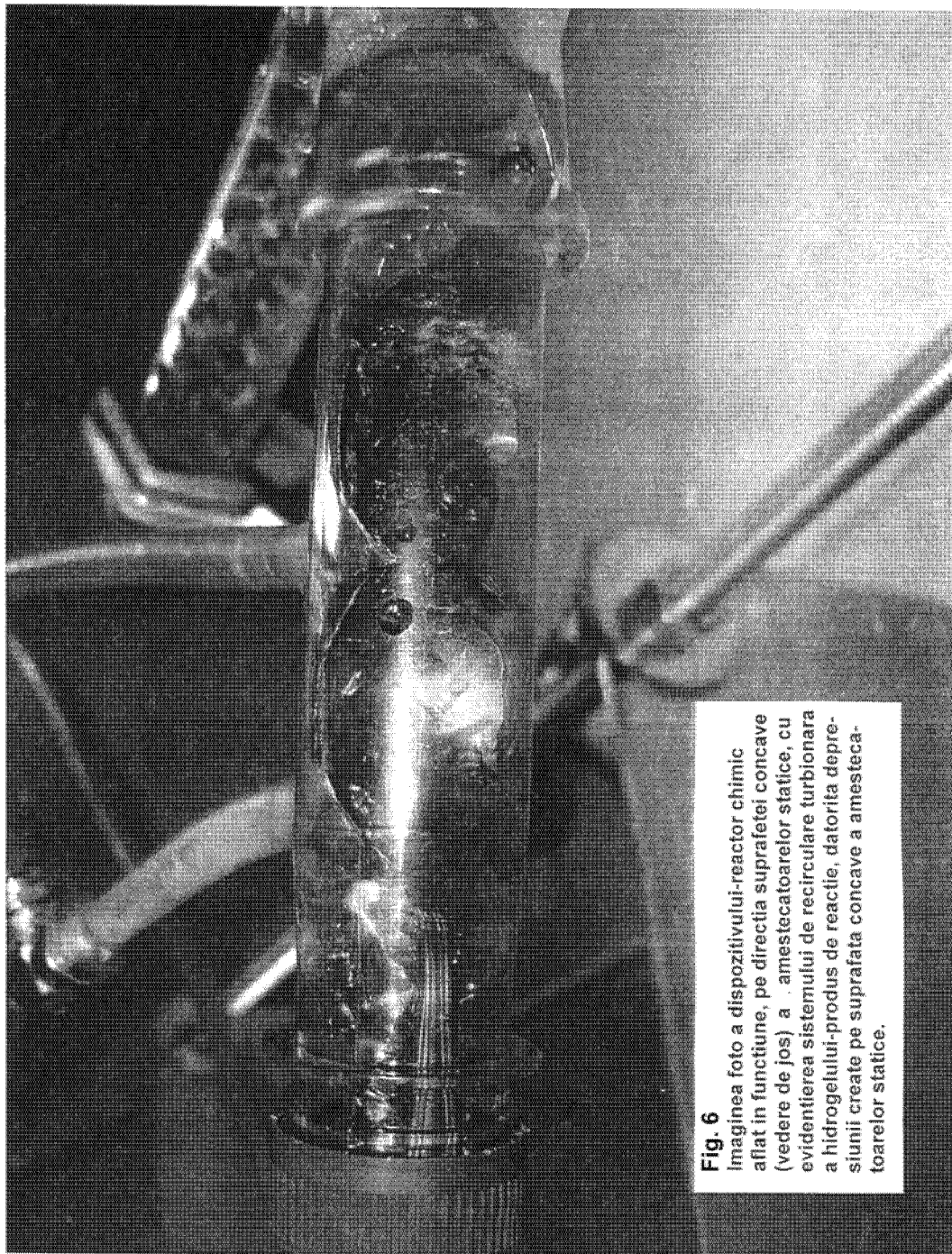
(51) Int.Cl.

C01B 33/24 (2006.01),

A61K 6/02 (2006.01),

A61L 24/02 (2006.01),

B01J 19/18 (2006.01)



(51) Int.Cl.

C01B 33/24 (2006.01),

A61K 6/02 (2006.01),

A61L 24/02 (2006.01),

B01J 19/18 (2006.01)

