

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00832

(22) Data de depozit: 22/12/2022

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. 4/2023

(71) Solicitant:
• TERANIX S.R.L., STR.PLOIEȘTI,
NR.17-19A, AP.14, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• CAZANA NICOLAE, HOLTGESBROEK
1218, 6546 PE, NIJMEGEN, NL;
• POP MIHAELA MARIA, LE TOURMALET
14, 1060NX AMSTERDAM, NL;
• IORDACHE COCA ANGELA,
HOLTGESBROEK 1218, 6546PE,
NIJMEGEN, NL

(54) SISTEM DE VOLUM FLEXIBIL ȘI PROCEDEU
PENTRU DETERMINAREA CURBEI DE SOLUBILITATE
ȘI A LIMITEI ZONEI METASTABILE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sistem de volum flexibil și la un procedeu pentru determinarea curbei de solubilitate și a limitei zonei metastabile. Sistemul, conform invenției, este folosit pentru determinarea temperaturilor de clar și de turbiditate ale unei substanțe amestecate într-un solvent sau sistem de solvenți, sistemul cuprinzând un bloc termic, un dispozitiv pentru măsurarea parametrilor optici ai sistemului substanță-solvent, un mecanism mecanomagnetic de agitare controlată destinat omogenizării amestecului, o cameră de vizualizare a proceselor de dizolvare și cristalizare, un senzor de temperatură, un bloc de control electronic și un bloc de control digital și interfață cu utilizatorul, care este conectat funcțional cu blocul de control electronic, pentru a genera comenzile de control și prelucrare a informațiilor.

Revendicări: 28
Figuri: 7

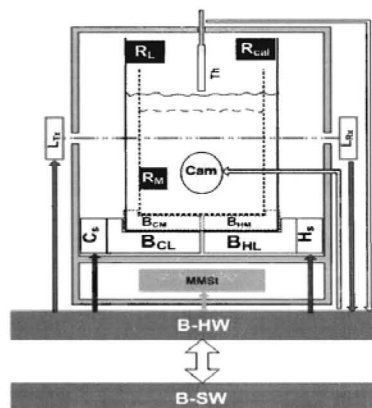


Fig. 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2022 0832
Data depozit 22-12-2022

SISTEM DE VOLUM FLEXIBIL ȘI PROCEDEU PENTRU DETERMINAREA CURBEI DE SOLUBILITATE ȘI A LIMITEI ZONEI METASTABILE

DESCRIEREA INVENȚIEI

Prezenta invenție descrie un sistem de volum flexibil destinat determinării curbei de solubilitate și a limitei zonei metastabile pentru o substanță introdusă într-un solvent sau într-un amestec de solvenți.

Stadiul tehnicii

Până în prezent, literatura de specialitate descrie o serie de metode de determinare a solubilității unei substanțe într-un solvent, bazate pe determinări gravimetrice, metode spectroscopice sau evaluarea unor parametrii optici.

De exemplu, brevetul EP 1 934 587 B1 descrie o metodă de determinare a curbei de solubilitate și a limitei zonei metastabile prin măsurarea turbidității unei soluții, utilizând un sistem de reactoare cu volum fix. Măsurarea turbidității se face prin compararea transparenței unei soluții și anume evaluarea parametrilor optici ai unei raze de lumină care este direcționată să străbată soluția.

Soluția tehnică cu reactoare de volum fix folosită în brevetul EP 1 934 587 B1 reprezintă unul din dezavantajele majore, deoarece limitează capacitatea de testare, în special pentru substanțele cu variație mare de solubilitate. Astfel, soluția tehnică cu volum fix este aplicabilă doar în cazul solvenților în care substanța prezintă solubilitate apropiată sau o variabilitate redusă a acesteia.

Prezentarea problemei tehnice

Solubilitatea reprezintă cantitatea maximă de substanță care se poate dizolva într-un solvent, la o anumită temperatură. Termenul "substanță dizolvată" se referă la substanța chimică care este dizolvată într-o soluție, în timp ce "solventul" este componenta în care se face dizolvarea. Mai mulți factori afectează solubilitatea și anume temperatura, presiunea, efectul de ion și interacțiunile substanță-solvent.

Curba de solubilitate este alcătuită dintr-o serie de așa numite "puncte de transparență", constituind o reprezentare grafică a concentrației de echilibru solid-lichid, în funcție de temperatură. "Punctul de transparență" este punctul la care soluția este complet clară și

transmisivitatea optică este 100%, deoarece solidul este în totalitate dizolvat în solvent. Curba 1 din **Fig. 1** constituie reprezentarea grafică ortogonală a punctelor de transparență în care axa x este atribuită temperaturii, iar axa y este atribuită concentrației. Temperaturile asociate punctelor de transparență vor fi denumite “temperaturi de **clar**”.

Curba de suprasaturație, numită și limita zonei metastabile (Curba 2 din **Fig. 1**), este alcătuită dintr-o serie de “puncte de turbiditate”. Această curbă reprezintă concentrația unei substanțe într-un anumit solvent, concentrație peste care, la o anumită temperatură, are loc formarea spontană a primelor centre de cristalizare (nuclee). “Punctul de turbiditate” este punctul în care transmisivitatea optică scade datorită apariției primelor cristale. Curba de suprasaturație se poate determina experimental prin răcirea unei soluții saturate până la apariția spontană a primelor nuclee iar soluția devine tulbure. În concluzie, zona metastabilă a procesului de cristalizare este definită ca zona cuprinsă între curba de solubilitate și cea de suprasaturație. Ea are o importanță practică deosebită deoarece definește fereastra de operare a oricărui proces de cristalizare. Curba 2 din **Fig. 1** constituie reprezentarea grafică ortogonală a punctelor de turbiditate în care axa x este atribuită temperaturii iar axa y este atribuită concentrației. Temperaturile asociate punctelor de turbiditate vor fi denumite “temperaturi de **turbiditate**”.

Solubilitatea stă la baza procesului de cristalizare care este metoda principală de separare și purificare a compușilor în stare solidă. Cristalizarea are o arie largă de aplicații industriale și anume agricultura, industria chimică, industria alimentară dar mai ales industria farmaceutică.

Obiectul principal al actualei invenții îl constituie elaborarea unei proceduri noi pentru generarea curbelor de solubilitate și a limitei zonei metastabile utilizând un sistem inovativ de volum flexibil, proiectat și realizat de **Teranix S.R.L.** . Sistemul are posibilitatea de analiză optică a transparenței amestecului substanță-solvent și de vizualizare a particulelor în timp real. Spre deosebire de stadiul actual al tehnicii, atât sistemul dezvoltat cât și noua procedură experimentală de determinare a curbei de solubilitate și a celei de suprasaturație reprezintă un instrument practic și eficient pentru identificarea, evaluarea și optimizarea parametrilor de operare ai procesului de cristalizare.

Expunerea invenției

Prezenta invenție se referă la un **sistem** inovativ **de volum flexibil** și la un **procedeu** nou de determinare a curbelor de solubilitate și a limitei zonei metastabile (**Fig. 1**). Soluția practică prezentată de invenție este: pentru o serie de “**n**” concentrații diferite, predefinite “**con_i**” ale aceleiași combinații substanță-solvent, **sistemul de volum flexibil** generează “**n**” perechi de temperaturi denumite temperaturi de **clar**, “**T_{c_i}**” și temperaturi de **turbiditate**, “**T_{t_i}**”, în care $i=1\dots n$. Reprezentările grafice ale dependentelor **T_{c_i}** = f(con_i) și **T_{t_i}** = f(con_i) (**Fig. 2**), sunt denumite în continuare “**curbe de temperatură**”. Folosind aceste curbe ca date sursă, prin procesarea matematică a acestora se generează curbele de solubilitate și de suprasaturație (**Fig. 1**).

În **Fig. 3** este prezentată schematic soluția tehnică a **sistemului de volum flexibil**, folosit pentru generarea curbelor de temperatură. Aceasta cuprinde:

- I. O probă, simbolizată de **R_L** sau **R_M**. Noțiunea de “probă” include un recipient transparent de un anumit volum în care se află un amestec substanță-solvent de o anumită concentrație, destinat testării. Soluția tehnică permite adaptarea sistemului la probe cu recipienti de volume diferite. Posibilitatea de testare a probelor de volume diferite este obiectivul major al acestei invenții.
- II. Un bloc termic divizat în două sub-blocuri distincte: de încălzire (indice **H**), reprezentat de **H_s B_{H_L}** respectiv **H_s B_{H_L} B_{H_M}** și de răcire (indice **C**), reprezentat de **C_s B_{C_L}** respectiv **C_s B_{C_L} B_{C_M}**. Din punct de vedere funcțional, blocul termic cuprinde: secțiunea **radiator-suport**, reprezentată de **B_{C_L} + B_{H_L}** respectiv **B_{C_L} B_{C_M} + B_{H_L} B_{H_M}**, care este destinată eficientizării transferului energetic și susținerii probei supuse testării, și secțiunea **sursă termică**, reprezentată de **H_s** respectiv **C_s**, folosită la încălzirea respectiv răcirea probei supuse testării. Secțiunea **radiator-suport** a blocului termic este proiectată ca o structură stivuită. Această soluție permite adaptarea sistemului la probe de volume diferite de amestecuri substanță-solvent. **Sistemul de volum flexibil** permite testarea a minimum trei tipuri de probe.

Fig 4 prezintă schematic soluția tehnică pentru testarea a trei probe de volum diferit, denumite:

- **R_L** - proba de volum maxim
- **R_M** - proba de volum mediu
- **R_S** - proba de volum minim

Astfel, suportul de bază, nedetașabil $B_{CL} + B_{HL}$ susține proba cu volum maxim R_L , iar prin adăugarea unui adaptor $B_{CM} + B_{HM}$ suportul rezultat $B_{CL} B_{CM} + B_{HL} B_{HM}$ poate acomoda proba de volum mediu R_M . În mod similar, prin adăugarea adaptorului $B_{CS} + B_{HS}$, combinația $B_{CL} B_{CS} + B_{HL} B_{HS}$ poate acomoda proba de volum minim R_s . **Fig. 4** prezintă soluția pentru trei probe de volume diferite dar sistemul poate fi proiectat pentru o plajă largă de volume, extinzând semnificativ capacitatea practică de testare de la minimum 10 mL și până la 500 mL.

Pentru maximizarea eficienței energetice, soluția de proiectare permite decuplarea termică a celor două sub-blocuri de încălzire și de răcire pentru toate dimensiunile de probe.

Sursa de încălzire H_s este de tipul circuit electronic cu control al puterii disipate. Sursa de răcire C_s este de tipul Peltier cu sau fără agent termic de răcire.

III. Un bloc de control electronic **B-HW** conectat bidirecțional cu un bloc de control digital **B-SW**. Ansamblul celor două blocuri realizează controlul electronic și digital (de programare) al tuturor blocurilor funcționale ale sistemului începând cu sursa de încălzire H_s și cea de răcire C_s . Blocul de control digital **B-SW** este și interfața de acces a utilizatorului.

IV. Un sistem optic constând dintr-un emițător de lumină L_{Tx} și un receptor de lumină L_{Rx} , ambele primind comenzi și furnizând informații ansamblului de comandă – control **B-HW - B-SW**.

Emițătorul L_{Tx} , denumit mai departe și sursă, este un dispozitiv capabil să genereze un fascicol luminos având intensitatea controlabilă de către ansamblul de comandă – control **B-HW - B-SW**. Această capabilitate este folosită în procedura de calibrare a sistemului de măsurare al temperaturilor de **clar**, T_c și de **turbiditate**, T_t . Soluția tehnică folosită pentru implementarea sursei L_{Tx} este dioda laser. În mod alternativ se pot adapta și alte variante cum ar fi dioda emițătoare de lumină (LED), lampa cu filament sau lampa cu descărcare în gaz. Receptorul de lumină L_{Rx} , denumit mai departe și detector, este un dispozitiv capabil să furnizeze un semnal electric al cărui nivel este proporțional cu intensitatea razei incidente de lumină. Detectorul L_{Rx} constă dintr-un traductor lumină – curent electric și un circuit electronic de procesare a semnalului electric. Soluția tehnică folosită pentru traductor este fotodioda. Pentru îmbunătățirea sensibilității se promovează și varianta bazată pe fototranzistor. Circuitul electronic de procesare este interfața dintre

traductor și ansamblul de comandă control **B-HW - B-SW** și este responsabil pentru generarea unui semnal electric de natură binară corelat cu intensitatea fascicolului de lumină incident. Astfel, dacă intensitatea razei sau a fascicolului luminos este mai mică decât un prag cu care este presetat circuitul electronic de procesare, acesta generează un semnal electric de nivel scăzut, notat cu **L_L**. În mod alternativ, când se depășește pragul, semnalul electric generat este de nivel ridicat, notat cu **L_H**.

- V. Un senzor de temperatură, **Th**, care citește temperatura probei **R_L** ; **R_M** ; **R_S** și transmite informația blocurilor **B-HW - B-SW**, astfel generând controlul în bucla al ratelor de creștere și scădere ale temperaturii.
- VI. Un mecanism de agitare controlată, **MMSt**, aflat de asemenea în controlul direct al ansamblului **B-HW - B-SW**. Mecanismul se bazează pe un câmp magnetic rotitor care acționează în proximitatea probei supuse testării. Soluțiile standard folosite pentru generarea câmpului magnetic rotitor sunt: soluția electromagnetică, care folosește un set cu număr par de electromagneți excitați cu pulsuri de curenți cu defazaj corespunzător, și soluția mecanomagnetică, bazată pe rotirea cu viteză unghiulară controlată a unui disc magnetic de structură diametrală. Din considerente de eficiență energetică, sistemul folosit de prezenta invenție utilizează soluția mecanomagnetică.
- Componenta cheie pentru soluția mecanomagnetică standard este discul magnetic cu dispunere diametrală a celor doi poli care are următoarele dezavantaje: masa relativ ridicată necesitând electromotor de acționare adaptat, disponibilitate limitată ca și componentă de serie și costuri de achiziție ridicate. Pentru eliminarea acestor dezavantaje s-a adoptat o soluție tehnică inovativă care se bazează pe un pseudo-disc magnetic, care din punct vedere funcțional echivalează cu discul magnetic cu dispunere diametrală (**Fig. 7**).
- Soluția inovativă constă în: două seturi de micromagneți circulari axiali, dispuși în mod complementar pe două extremități diametral opuse ale unui disc de susținere nonmagnetic, creând o structură, care din punct de vedere funcțional, este perfect compatibilă discului magnetic cu structură diametrală. Avantajele sunt: masa redusă, electromotor de angrenare de putere relativ mică, disponibilitatea micromagneților axiali sensibil mai mare și costuri de achiziție mai mici.

VII. O cameră de vizualizare, **Cam**, care este sub comanda și controlul ansamblului **B-HW - B-SW**. Camera de vizualizare este de format MJPG/YUY2 și beneficiază de un câmp vizual cu lungime focală minim garantată de $-50^\circ/3.6\text{mm}$, fiind astfel perfect adaptabilă aplicațiilor de spații închise de dimensiuni reduse. Ieșirea de tipul USB 2.0 permite procesarea video ulterioară. Amplasarea este la nivelul eșantionului supus testării și pe o direcție perpendiculară fascicolului de lumină. Camera de vizualizare se constituie ca o entitate adițională de evaluare a stadiului procesului de dizolvare sau cristalizare și eficienței agitării controlate, contribuind totodată la identificarea posibilelor artefacte. Avantajul major al camerei de vizualizare este capacitatea determinării morfologiei și mărimii particulelor sau cristalelor obținute în procesul de cristalizare.

Ansamblul format din blocul termic (II) plus sistemul optic (IV) plus mecanismul de agitare controlată (VI) și camera de vizualizare (VII) constituie nucleul funcțional al mecanismului de testare. Acest ansamblu este proiectat ca o entitate individuală, fiind denumită mai departe **celula de testare**.

Echipamentul este conceput să poată fi realizat în două variante:

- a. Varianta standard în care blocul de comandă electronic - digital asistă o singură **celulă de testare** cu capacitatea de a calibra și testa o singură probă per experiment.
- b. Varianta premium în care blocul de comandă electronic - digital poate asista multiple **celule de testare**. Conceputul permite calibrarea și testarea independentă a unui număr de minimum patru probe simultan, astfel garantând generarea curbelor de solubilitate și de suprasaturație dintr-o singură măsurătoare.

Descrierea procedurii de determinare a curbelor de solubilitate și a limitei zonei metastabile

Obiectivul prezentei invenții este să furnizeze atât o soluție tehnică îmbunătățită printr-un **sistem de volum flexibil** folosit la generarea curbelor de solubilitate și a lărgimii zonei metastabile cât și a unui **procedeu** nou, perfecționat, adaptat acestuia.

Descrierea procedurii pleacă de la **curbele de temperatură** din **Fig. 2**. În principiu, pentru generarea **curbelor de temperatură**, sistemul trebuie să fie capabil să furnizeze un set de două temperaturi, de **clar** (**T_{ci}**) și de **turbiditate** (**T_{ti}**), pentru fiecare eșantion din totalul de "**n**" eșantioane supuse testării. Proprietatea intrinsecă a fiecărui eșantion este concentrația, **con_i**, care reprezintă raportul dintre cantitatea de substanță și cantitatea de solvent. Determinarea

celor două temperaturi, de **clar** și de **turbiditate**, se bazează pe analiza proprietăților optice ale amestecului substanță-solvent. Simplificând, la o anumită viteză de încălzire suficient de mică, temperatura de **clar** este cea mai joasă temperatură la care substanța se dizolvă în totalitate, iar amestecul substanță-solvent are transparența solventului pur. În mod similar, la o anumită viteză de răcire suficient de mică, temperatura de **turbiditate** este cea mai ridicată temperatură la care se obține primul solid, iar opacitatea amestecului substanță-solvent crește. În mod evident, temperatura de **clar** este obținută prin creșterea temperaturii de la valori în care amestecul substanță-solvent conține solid nedizolvat, iar temperatura de **turbiditate** prin scăderea temperaturii de la valori în care amestecul are tot solidul dizolvat. Considerentele de mai sus conduc la prima cerință de funcționalitate a sistemului: capacitatea de a modifica temperatura probei supusă testării în sensul creșterii și descreșterii ei controlate. Un parametru important este rata de modificare a temperaturii, definită ca diferența de temperatură realizată în unitatea de timp, cu aplicație atât la creștere atunci când rata are valoare pozitivă cât și la scădere când rata are valoare negativă. Studii anterioare ale căror concluzii se regăsesc în literatura de specialitate au demonstrat că acuratețea generării curbelor de temperatură și implicit a celor de solubilitate depinde de viteza de modificare a temperaturii. Astfel, pentru determinarea curbelor de temperatură (**Fig. 2**), rata de modificare a temperaturii, în special cea de răcire, trebuie să fie foarte lentă, ideal infinitezimal de lentă.

Acuratețea generării curbelor de temperatură este influențată și de procesul agitării controlate a amestecului substanță-solvent, fiind urmărită maximizarea eficienței agitării în condițiile unui impact minimal asupra determinării temperaturilor de **clar** și de **turbiditate**. Legat de această cerință, procesul de agitare constă într-o succesiune de perioade active și perioade de pauză, definind un profil temporal riguros controlat.

După cum a fost deja menționat, cele două temperaturi de **clar** și de **turbiditate** se determină prin măsurarea unui parametru optic al probei. Astfel, fasciculul luminos care traversează proba, suferind o atenuare dependentă de nivelul de transparență al amestecului substanță-solvent, determină generarea de către detectorul optic L_{Rx} a unui semnal electric, $L(V)$, al cărui nivel este corelat cu intensitatea razei incidente. Pentru a garanta acuratețea măsurătorilor, sistemul optic necesită o calibrare prealabilă. Aceasta se realizează la sursa L_{Tx} prin ajustarea puterii luminoase.

În secțiunile următoare se detaliază procedeele de calibrare, agitare și de determinare a temperaturilor de **clar** și de **turbiditate** cu sistemul de volum flexibil al prezentei invenții.

Descrierea procedurii de calibrare

Fig. 5 este reprezentarea grafică a procedurii de calibrare a sistemului optic în care rampa de linie continuă ascendent - descendentă reprezintă puterea luminoasă $P_L(V)$ la sursa L_{Tx} , iar treapta de linie întreruptă reprezintă semnalul electric $L(V)$ generat de detectorul de lumină, L_{Rx} . Semnalul $L(V)$ este de natură binară, având două valori: scăzută, notată cu L_L care corespunde momentului de creștere a opacității și ridicată, notată cu L_H și care corespunde atingerii transparenței totale. Pentru calibrare se folosește o probă de calibrare, R_{cal} , conținând un eșantion cu transparență totală garantată, de exemplu solventul sau sistemul de solvenți folosiți fără adăugare de substanță. Dimensiunea probei de calibrare R_{cal} este corelată cu dimensiunea probei supuse testării, iar recipientul folosit la calibrare este identic cu cel folosit la măsurare. Calibrarea se realizează astfel: se crește în mod continuu și cu o rată relativ mică puterea luminoasă $P_L(V)$ la sursa L_{Tx} , reținând valoarea P_{Lcal+} , care determină la limită comutarea $L_L - L_H$ a semnalului electric generat de detectorul L_{Rx} . După atingerea unui palier care garantează nivelul L_H , urmează o rampă descendentă cu pantă similar de mică pentru care se reține nivelul P_{Lcal-} , care determină la limită comutarea $L_H - L_L$ a semnalului electric generat de detectorul L_{Rx} . Cum cele două valori P_{Lcal+} și P_{Lcal-} , deși apropiate, sunt totuși puțin diferite, valoarea reținută pentru calibrarea sistemului este media lor aritmetică: $P_{Lcal} = (P_{Lcal+} + P_{Lcal-}) / 2$.

Descrierea procedurii de agitare controlată

Sistemul beneficiază și de un mecanism de agitare controlată care asigură omogenizarea amestecului substanță-solvent. Agitarea se face mecanomagnetic și dispune de controlul vitezei unghiulare. Agitarea are un profil temporal controlat, în sensul în care este activată numai pentru perioadele de rampă de temperatură, pozitivă sau negativă: ΔT_{He} și ΔT_{Hf} sau ΔT_{Cc} și ΔT_{Cf} . În perioadele de repaus termic, agitarea se dezactivează, astfel asigurând acuratețea măsurării temperaturilor de **clar** și de **turbiditate**.

Descrierea procedurii de determinare a temperaturilor de clar și de turbiditate

Fig. 6 prezintă variația în funcție de timp, $t(\text{min})$, a două mărimi: $T(^{\circ}\text{C})$ - temperatura probei supuse testării și $L(V)$ - nivelul semnalului electric generat de detectorul de lumină, L_{Rx} , care este proporțional cu intensitatea luminii după traversarea probei. O reprezentare grafică a

procedeului de măsurare a temperaturilor de **clar** (T_{ci}) și de **turbiditate** (T_{ti}) este ilustrat în **Fig. 6**. Aceasta se face după cum urmează:

Sistemul este capabil să genereze, în mod controlat, un ciclu sau cicluri successive de creștere și scădere ale temperaturii probei supuse testării. Atât creșterea cât și descreșterea temperaturii se realizează în mod uniform și cvasi continuu, în pași **grosieri** – indice “**c**” - sau **fini** – indice “**f**”. Cele două modalități de modificare ale temperaturii sunt definite atât de valoarea treptei de temperatură cât și de mărimea palierului temporal – marcat cu “ Δt_p ” – în care proba este în repaus termic, adică atât sursa de încălzire H_s cât și cea de răcire C_s sunt dezactivate. În mod evident, pentru secțiunea fină, atât rampele de temperatură pozitivă - ΔT_{Hf} - sau negativă - ΔT_{Cf} - cât și palierul de repaus termic, Δt_{pf} , au valori sensibil mai mici. Acuratețea măsurării curbelor de solubilitate și a limitei zonei metastabile este puternic dependentă de ratele integrate de creștere și scădere ale temperaturii – acestea fiind definite ca raportul dintre diferențele extremelor ciclurilor de temperatură raportate la intervalele de timp necesare pentru a le atinge. **Fig. 6** evidențiază cele două rate integrate de încălzire ΔT_{Hi} respectiv de răcire ΔT_{Ci} . Controlul ratelor integrate ΔT_{Hi} și ΔT_{Ci} se realizează prin controlul ratelor de încălzire și răcire grosiere - ΔT_{Hc} și ΔT_{Cc} - cât și al duratei pauzelor temporale Δt_{pc} .

Ciclurile de variație ale temperaturii sunt marcate și prin extremitățile lor, notate **Tmax** și **Tmin**. Acestea reprezintă valorile la care amestecul substanță-solvent, având concentrația **con_i**, are garantată starea de solubilitate la **Tmax** respectiv de nucleare primară la **Tmin**.

Fig. 6 prezintă de asemenea semnalul electric $L(V)$ generat de detectorul de lumină L_{Rx} , marcat prin modelul grafic de linie întreruptă. Acesta are două valori: valoare scăzută, notată cu L_L , care corespunde momentului de creștere a opacității și valoare ridicată, notată cu L_H , și care corespunde atingerii transparenței totale. Determinarea temperaturilor de **clar** (T_{ci}) și de **turbiditate** (T_{ti}) este precedată de calibrarea intensității luminoase, conform descrierii de mai sus. Expunerea probei de concentrație **con_i**, la ciclul de variație a temperaturii se realizează după cum urmează: temperatura crește în pași grosieri până la primul palier Δt_{pc} , la care se detectează comutarea L_L în L_H . În continuare, temperatura descrește minimum un pas grosier pentru a produce comutarea L_H în L_L , urmată de creșterea temperaturii în pași fini. Nivelul de temperatură al scării cu pași fini crescători, la care se produce comutarea L_L în L_H reprezintă temperatura de **clar** (T_{ci}). Creșterea temperaturii se oprește la valoarea **Tmax**. După un palier temporal Δt_H care asigură stabilizarea temperaturii, urmează descreșterea acesteia, la început cu pași grosieri, până când are loc prima comutare L_H în L_L . În continuare, urmează o creștere

de cel puțin un pas grosier pentru a asigura comutarea L_L în L_H , urmată de scăderea temperaturii în pași fini. Nivelul de temperatură al scării cu pași fini descrescători, la care se produce comutarea L_H în L_L reprezintă temperatura de **turbiditate** (T_t). Ciclul se incheie prin atingerea temperaturii **T_{min}** , la care sistemul rămâne un timp Δt_c , care asigură stabilizarea temperaturii.

REVENDICĂRI

1. Un **sistem de volum flexibil** cu performanțe tehnice îmbunătățite, folosit pentru determinarea temperaturilor de **clar** și de **turbiditate** ale unei substanțe amestecată într-un solvent sau sistem de solvenți. Sistemul cuprinde:
 - a. Un **bloc termic** care
 - I. conține o secțiune **radiator-suport**, proiectată ca structură stivuită în sensul eficientizării transferului energetic și al adaptării pentru susținerea de probe cu volume flexibile.
 - II. conține o secțiune **sursă termică**, folosită la încălzirea respectiv răcirea controlată a probei supuse testării.
 - III. este proiectat în sensul individualizării și decuplării termice a sub-blocurilor de încălzire și de răcire, asigurând astfel o eficiență energetică mult îmbunătățită.
 - b. Un **dispozitiv pentru măsurarea parametrilor optici** ai amestecului substanță–solvent conținut de proba supusă testării, conținând:
 - I. un emițător de lumină înzestrat cu capacitatea reglării puterii fascicolului de lumină generat, capacitate folosită la calibrarea sistemului.
 - II. un receptor de lumină, capabil să furnizeze un semnal electric de natură binară, corelat cu intensitatea luminii incidente recepționată.
 - c. Un **mecanism mecanomagnetic** de agitare controlată destinat omogenizării amestecului substanță–solvent din proba supusă analizei.
 - d. O **cameră de vizualizare** destinată controlului vizual al procesului de testare.
 - e. Un **senzor de temperatură** care citește temperatura probei din recipientul supus testării și transmite informația blocurilor de comandă și control.
 - f. Un **bloc de control electronic**, reprezentând secțiunea de comandă analogică a sistemului.
 - g. Un **bloc de control digital și interfața echipamentului** cu utilizatorul. Blocul de control digital, având o conexiune funcțională bidirecțională cu blocul de control electronic, generează comenzile de control și prelucrează informația pentru:
 - I. Controlul puterii sursei luminoase folosit la calibrarea sistemului.

- II. Modificarea temperaturii probei supuse testării în sensul în care aceasta parcurge cel puțin un ciclu de încălzire – răcire, astfel încât substanța din solvent să se dizolve și să cristalizeze în mod alternativ.
 - III. Controlul ratelor integrate de creștere și descreștere ale temperaturii, pentru a asigura acuratețea măsurării curbelor de solubilitate și a limitei zonei metastabile.
 - IV. Procesarea semnalului electric produs de receptorul optic, cu scopul generării temperaturilor de **clar** și de **turbiditate**.
 - V. Controlul mecanismului de agitare controlată, destinat omogenizării amestecului substanță–solvent, sincronizat cu fazele ciclului de temperatură.
 - VI. Controlul camerei de vizualizare sincronizat cu fazele ciclului de temperatură.
2. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicării **1.**, în care blocul termic plus dispozitivul optic plus mecanismul de agitare controlată și camera de vizualizare se constituie într-un bloc individualizat, denumit **celula de testare**, și care funcțional reprezintă nucleul funcțional al sistemului de testare.
 3. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicărilor **1.** și **2.** este conceput să poată fi realizat în două variante:
 - a. Varianta standard în care blocul de comandă electronic - digital asistă o singură **celulă de testare** cu capabilitatea de a calibra și testa o singură probă per experiment.
 - b. Varianta premium în care blocul de comandă electronic - digital poate asista minimum patru **celule de testare**, cu capabilitatea de a calibra și testa independent minimum patru probe simultan. Sistemul astfel conceput asigură generarea dintr-o singură măsurătoare a curbelor de solubilitate și de suprasaturație.
 4. **Sistem de volum flexibil** conform revendicărilor **1.** și **3.**, în care **proba**, definită ca un recipient transparent conținând un amestec substanță-solvent de o anumită concentrație, poate utiliza tipuri diferite de recipiente, acoperind o plajă de minimum trei dimensiuni de volume astfel extinzând capacitatea de testare și analiză de la minimum 10 mL până la 500 mL., preferabil de la 20 mL până la 150 mL.
 5. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicărilor **1.** și **4.**, în care blocul termic în secțiunea **radiator-suport** este proiectat ca structură stivuită, putând astfel adapta

testarea a cel puțin trei dimensiuni de volume de probe. Structura **radiator-suport** de bază, parte componentă nedetașabilă a **celulei de testare**, acomodează proba cu recipientul de volum maxim. Pentru probele cu recipienti de volume mai mici se intercalează **adaptoare** asimilabile blocului **radiator-suport** și care pot extinde capacitatea de testare la cel puțin trei tipuri diferite de recipienti.

6. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicărilor **1.**, **2.** și **3.**, în care blocul termic prin secțiunea **radiator-suport**, și anume atât structura de bază nedetașabilă cât și adaptoarele pentru volume mai mici au sub-blocul de încălzire **decuplat termic** de sub-blocul de răcire, asigurând astfel îmbunătățirea eficienței energetice a **celulei de testare**.
7. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicărilor **1.** și **3.**, în care mecanismul de agitare mecanomagnetică controlată se bazează pe un dispozitiv care folosește două seturi complementare de minimum cinci micromagneți disc, cu dispunere axială, inserați diametral opus într-un disc nonmagnetic, soluție care îmbunătățește eficiența energetică a sistemului și reduce costurile de execuție.
8. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicărilor **1.** și **3.**, în care blocul de control digital și interfața cu utilizatorul se realizează în trei variante, sistemul putând dispune de una din cele trei variante sau de diverse combinații ale acestora:
 - a. Varianta **comanda bord** care folosește un sistem propriu, independent de preluare comenzi și afișare de date.
 - b. Varianta **comanda externă locală** care folosește legatura digitală – bidirecțională locală cu un computer personal, acesta din urmă generând comenzile și afișând rezultatele.
 - c. Varianta **comanda externă la distanță** care folosește legatura digitală – bidirecțională la distanță - intranet sau internet - cu un computer personal, acesta din urmă generând comenzile și afișând rezultatele.
9. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicărilor **1.**, **3.** și **8.**, care conține un mecanism digital bazat pe instrucțiuni de programare, deserving în mod unic și neechivoc sistemul de volum flexibil și care este folosit pentru:
 - a. lansarea comenzii de calibrare
 - b. lansarea comenzilor de testare
 - c. generarea, analiza și afișarea rezultatelor testării.
10. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicărilor **1.** și **3.**, care dispune de un mecanism de **calibrare** bazat pe reglarea intensității emițătorului de lumină și

procesarea semnalului electric generat de receptorul de lumină și care se execută înaintea operațiunii de testare.

11. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicărilor **1.**, **3.** și **10.**, în care pentru **calibrarea** sistemului se utilizează **probe de calibrare** având recipiente identici cu cei ai probelor de testare și conținând numai solventul sau sistemul de solvenți fără adaos de substanță.
12. **Sistemul de volum flexibil** conform revendicărilor **1.**, **3.**, **9.** și **10.**, în care comanda și execuția **calibrării** sunt controlate de instrucțiunile mecanismului digital de programare.
13. **Procedeu de calibrare** care constă în:
 - a. parcurgerea unui ciclu de creștere și descreștere a puterii emițătorului de lumină.
 - b. trecerea razei de lumină, având intensitatea proporțională cu puterea sursei printr-o **probă de calibrare**, conținând un eșantion de calibrare cu transparență totală, care folosește solventul sau sistemul de solvenți fără adăugare de substanță.
 - c. analiza semnalului electric **binar** generat de receptorul de lumină evidențiază două nivele de calibrare ale puterii emițătorului de lumină: **puterea pozitivă de calibrare** generată la creșterea puterii sursei și corelată cu tranziția pozitivă a semnalului electric de la nivelul jos la nivelul înalt și **puterea negativă de calibrare** generată la descreșterea puterii sursei și corelată cu tranziția negativă a semnalului electric de la nivelul înalt la nivelul jos.
 - d. **Puterea de calibrare** a sursei de lumină se calculează ca fiind media aritmetică a **puterii pozitive de calibrare** și a **puterii negative de calibrare**.
14. Un **procedeu** pentru determinarea temperaturilor de **clar** și de **turbiditate** ale unei substanțe într-un solvent sau sistem de solvenți. Procedeu cuprinde:
 - a. Definirea unei probe care constă dintr-un recipient transparent, de formă și volum predefinite, conținând un amestec de proporție cunoscută dintre o substanță și un solvent sau sistem de solvenți asociat cu **concentrația** probei.
 - b. Stabilirea tipului de **radiator** – **suport** potrivit dimensiunii probei supuse testării.
 - c. Algoritmul de modificare a temperaturii probei.
 - d. Agitarea amestecului substanță–solvent în vederea omogenizării.

- e. Evaluarea unui parametru optic al probei, prin măsurarea unei mărimi electrice proporționale cu acesta.
 - f. Vizualizarea în timp real a procesului de dizolvare și cristalizare și eficienței agitării controlate.
15. **Procedeu** conform revendicării 13., în care puterea sursei de lumină se fixează la nivelul **puterii de calibrare** iar temperatura la nivelul temperaturii la care s-a executat calibrarea.
 16. **Procedeu** conform revendicării 14., în care secțiunea **radiator - suport a blocului termic** este adaptată dimensiunii probei ce urmează a fi testată.
 17. **Procedeu** conform revendicării 14., în care temperatura suferă o modificare ciclică de minimum un ciclu. Ciclul de temperatură începe de la temperatura la care s-a efectuat calibrarea, de cele mai multe ori temperatura camerei. Modificarea temperaturii se face în **trepte grosiere și fine**, diferențiate prin intervalul temporal asociat în sensul în care treapta fină este de 10 ori mai scurtă ca durată decât cea grosieră. Treapta de temperatură constă într-o rampă și un palier. Rampele pozitive, grosiere și fine, sunt cele în care este energizată secțiunea de încălzire a **blocului termic**. Similar, rampele negative, grosiere și fine, sunt cele în care este energizată secțiunea de răcire a **blocului termic**. Palierele grosiere și fine sunt segmentele temporale în care blocul termic este în repaus termic, adică atât încălzirea cât și răcirea sunt dezactivate.
 18. **Procedeu** conform revendicărilor 14. și 17., în care schimbarea ciclică a temperaturii se extinde cel puțin până la temperaturile care, pentru eșantionul de concentrație predefinită supus testării se obține dizolvarea completă în cazul creșterii temperaturii și nuclearea primară în cazul scăderii temperaturii. Se evidențiază astfel cele două extreme ale ciclului de temperatură: temperatura maximă respectiv temperatura minimă.
 19. **Procedeu** conform revendicărilor 14., și 17. în care ratele integrate de încălzire respectiv răcire, definite ca diferențele extremelor de temperatură ale ciclurilor de încălzire respectiv răcire, raportate la intervalele de timp necesare parcurgerii lor sunt controlate prin ajustarea treptelor grosiere de încălzire respectiv răcire, incluzând atât rampele cât și palierele grosiere. Valorile optime ale ratelor integrate de încălzire și răcire sunt cele care asigură nivelul de acuratețe acceptat pentru generarea curbilor de solubilitate și a limitei zonei metastabile.
 20. **Procedeu** conform revendicării 14., în care analiza parametrilor optici ai probei supuse testării se bazează pe evidențierea tranzițiilor binare ale semnalului electric generat de

receptorul de lumină. Temperatura de clar este asociată unei tranziții pozitive de la valoarea joasă la valoarea înaltă iar temperatura de **turbiditate** este asociată unei tranziții negative de la valoarea înaltă la valoarea joasă.

21. **Procedeu** conform revendicărilor 14. și 20., în care temperatura de **clar** se determină astfel: în procesul de creștere a temperaturii în trepte grosiere se evidențiază primul palier grosier temporal la care are loc o tranziție pozitivă, urmată de o descreștere de cel puțin o treaptă grosieră până la primul palier temporal cu o tranziție negativă. În continuare se inițializează modificarea de creștere a temperaturii în trepte fine. Temperatura corespunzătoare palierului temporal fin la care are loc tranziția pozitivă definește temperatura de **clar**.
22. **Procedeu** conform revendicărilor 14. și 20., în care temperatura de **turbiditate** se determină astfel: în procesul de scădere a temperaturii în trepte grosiere se evidențiază primul palier grosier temporal la care are loc o tranziție negativă, urmată de o creștere de cel puțin o treaptă grosieră până la primul palier temporal cu o tranziție pozitivă. În continuare se inițializează modificarea de descreștere a temperaturii în trepte fine. Temperatura corespunzătoare palierului temporal fin la care are loc tranziția negativă definește temperatura de **turbiditate**.
23. **Procedeu** conform revendicărilor 14., 21. și 22., în care mecanismul de agitare controlată este activat numai în timpul rampelor de temperatură, crescătoare sau descrescătoare, grosiere sau fine. Pe perioada palierelor temporale, grosiere sau fine, mecanismul de agitare controlată este dezactivat. Se consideră tranziții valide, pozitive sau negative, numai cele înregistrate pe perioada palierelor temporale.
24. **Procedeu** conform revendicărilor 14., 21., 22. și 23., în care mecanismul de control vizual realizat cu ajutorul camerei este activat numai în timpul palierelor temporale.
25. **Procedeu** conform revendicărilor 14., 18. și 21., în care după detectarea temperaturii de **clar** se reia procesul de creștere în trepte grosiere a temperaturii până la atingerea nivelului **maxim** programat anterior. Palierul temporal corespunzător **temperaturii maxime** are o durată minimă care asigură stabilizarea temperaturii. În timpul palierului asociat temperaturii maxime, mecanismul de agitare controlată și camera de vizualizare sunt activate.
26. **Procedeu** conform revendicărilor 14., 18. și 22., în care după detectarea temperaturii de **turbiditate** se reia procesul de descreștere în trepte grosiere a temperaturii până la atingerea nivelului **minim** programat anterior. Palierul temporal corespunzător **temperaturii minime** are o durată minimă care asigură stabilizarea temperaturii. În

timpul palierului asociat temperaturii minime mecanismul de agitare controlată și camera de vizualizare sunt activate.

27. **Procedeu** conform revendicărilor **1. - 3.** și **14. - 26.**, în care generarea curbelor de solubilitate și de suprasaturație, utilizând **sistemul cu volum flexibil** varianta **standard**, necesită minimum patru experimente secvențiale, procesate pentru minimum patru probe de concentrații diferite prestabilite.
28. **Procedeu** conform revendicărilor **1. - 3.** și **14. - 26.**, în care generarea curbelor de solubilitate și de suprasaturație, utilizând **sistemul cu volum flexibil** varianta **premium**, se poate executa într-un singur experiment prin testarea simultană și independentă a unui set de minimum patru probe cu concentrații diferite prestabilite.

DESENE EXPLICATIVE

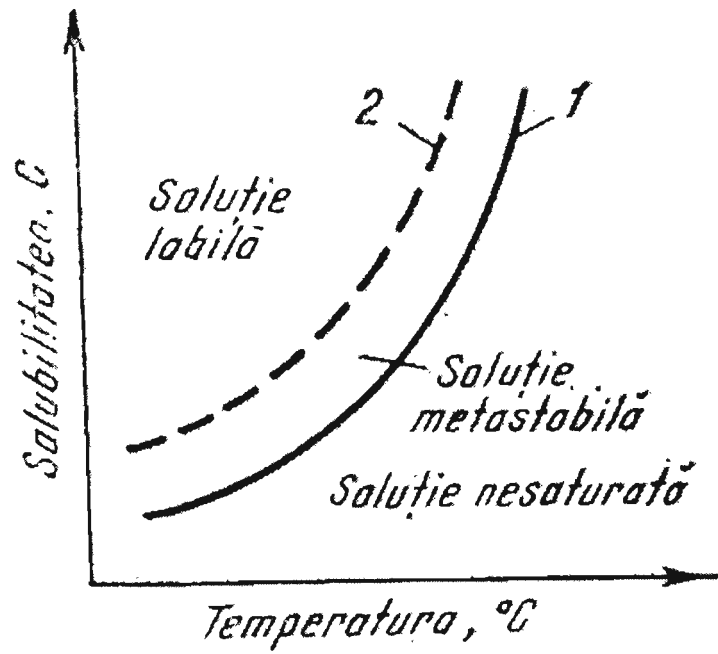


Fig. 1. Curbele de solubilitate (1) și de suprasaturație (2).

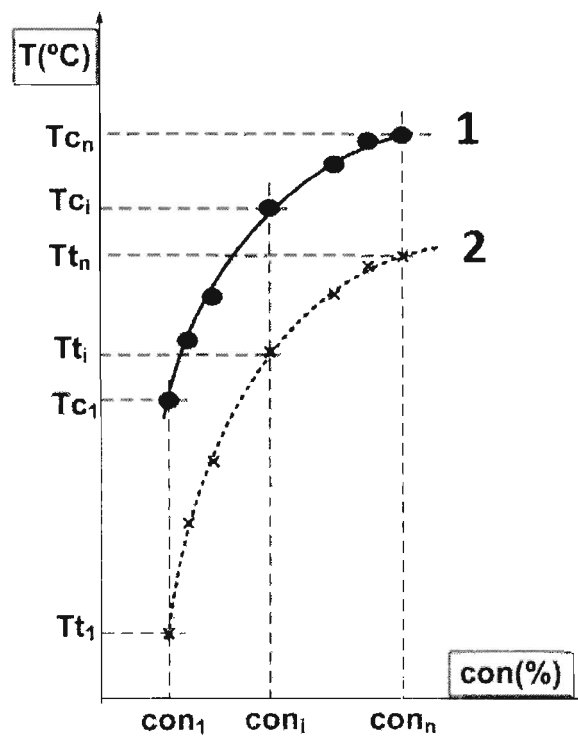


Fig. 2. Curbele de temperatură de clar (1) și de turbiditate (2).

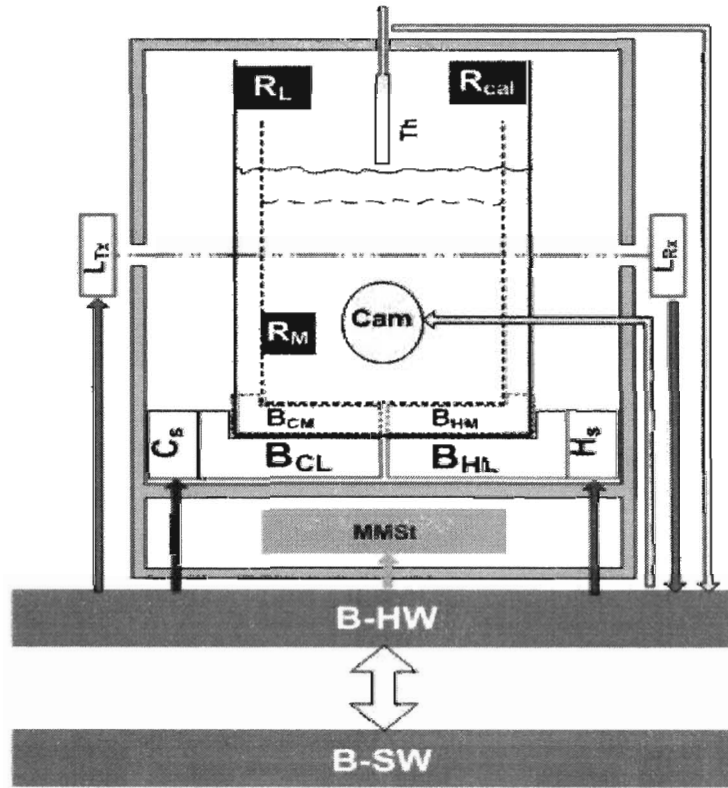


Fig. 3. Reprezentare schematică sistem de volum flexibil.

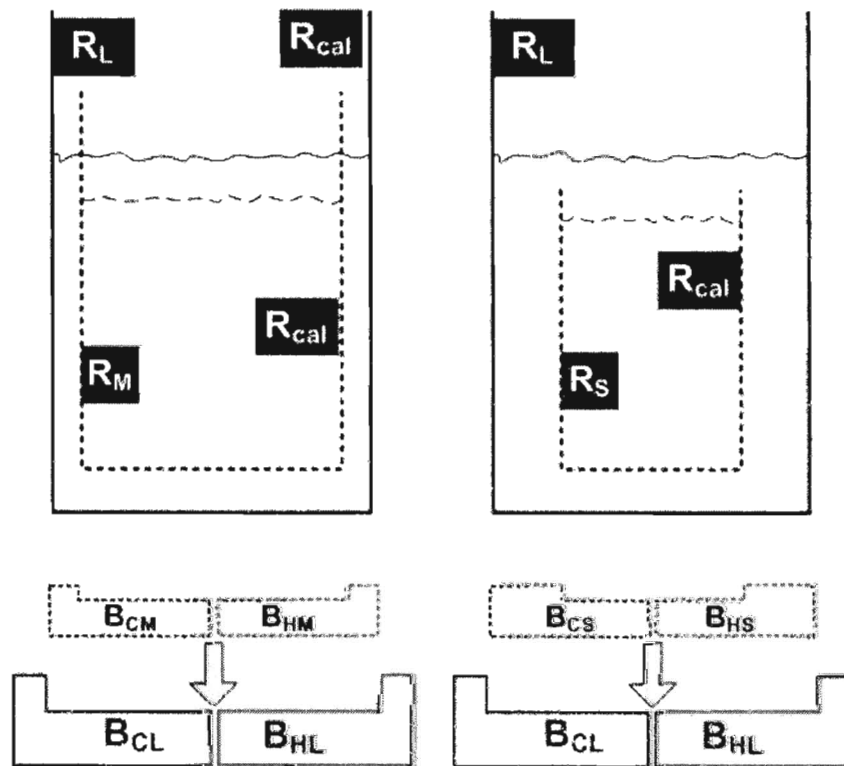


Fig. 4. Reprezentare schematică a secțiunii radiator-suport multi-volum.

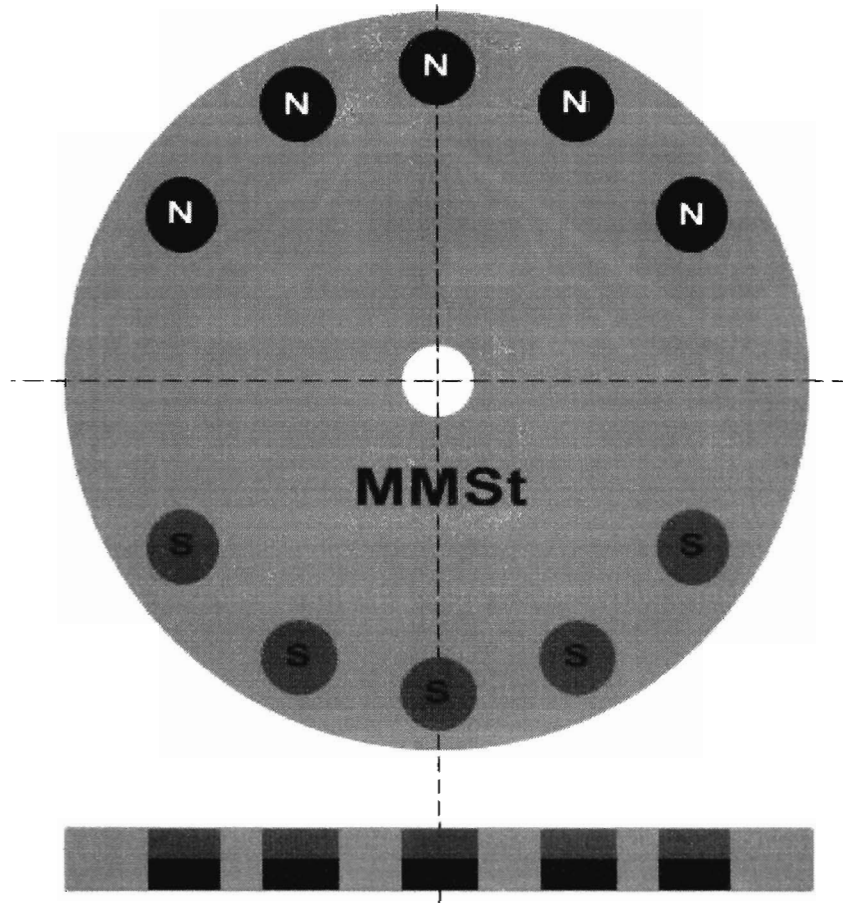


Fig. 7. Soluția tehnică disc magnetic cu dispunere diametrală.