



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00029

(22) Data de depozit: 27/01/2022

(41) Data publicării cererii:
28/07/2023 BOPI nr. 7/2023

(71) Solicitant:
• APEL LASER S.R.L.,
STR.VINTILĂ MIHĂILESCU NR.15, BL.60,
SC.A, AP.12, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• SURUPACEANU IONUȚ CRISTIAN,
STR.PISCUL CRASANI, NR.15A, AP.40,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• UDREA VIRGIL MIRCEA,
STR.VINTILĂ MIHĂILESCU, NR.15, BL.60,
SC.1, ET.1, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SENILA MARIN,
STR.GRIGORE ALEXANDRESCU, NR.38,
SC.2, AP.27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• NEAG EMILIA IULIANA, STR.BUCIUM,
NR.7-9, SC.1, AP.13, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL ZEOLITIC
MICRONIZAT PENTRU UTILIZARE ÎN INDUSTRIA
COSMETICĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material zeolitic micronizat pentru utilizare în industria cosmetică. Procedeu, conform invenției, constă în măcinarea unui material zeolitic achiziționat la o viteză de 1400...1600 rpm timp de cel puțin 30 sec, micronizarea acestuia la o presiune de 12 bari, separarea pe fracțiuni granulometrice a materialului zeolitic micronizat, imersia materialului măcinat timp de 5...8 h într-o soluție de EDTA 0,05...0,1M, având un raport solid:lichid de 1:10, la o viteză de agitare de 400...700 rpm pentru eliminarea impurităților, spălarea cu apă distilată până la îndepărtarea completă a soluției

de EDTA, separarea solidului de faza lichidă prin centrifugare timp de 10...20 min la 3500...4000 rpm, uscarea în etuvă cu circulație de aer la 95...105°C până la masă constantă timp de 6...8 h și răcirea în exicator, caracterizarea materialului, și anume determinarea compoziției chimice și a conținutului de metale la nivel de urme, și depozitarea materialului obținut la temperatura camerei, într-un spațiu uscat și răcoros.

Revendicări: 1
Figuri: 1



361

12.2. DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00029
Data depozit	27-01-2022

Procedeu de obținere a unui material zeolitic micronizat pentru utilizare în industria cosmetică

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui material zeolitic micronizat pentru utilizare în industria cosmetică. Produsul prezentei invenții se poate folosi ca ingredient în produse cosmetice pentru exfolierea stratului superficial de celule moarte.

Prezentare generală

Zeoliții sunt aluminosilicați hidratați ai metalelor alcaline sau alcalino-pământoase și posedă o serie de proprietăți fizice și chimice unice și remarcabile (Măicăneanu și colab., 2008). Aceste caracteristici oferă posibilitatea utilizării zeoliților într-o varietate de aplicații tehnice, industriale, agricole, comerciale și biomedicale (Kraljević Pavelić și colab., 2018; Serati-Nori și colab., 2020). Prețul mai mic al zeoliților naturali, în comparație cu cel al zeoliților sintetici, a determinat înlocuirea zeoliților sintetici cu cei naturali (Serati-Nori și colab., 2020). Compoziția chimică a zeoliților naturali are o importanță ridicată deoarece poate limita aplicațiile acestora. Purificarea zeoliților naturali este un proces costisitor, pornind de la identificarea unui depozit natural cu un conținut scăzut de elemente toxice (As, Cd, F, Hg, Pb) și conținut ridicat de zeolit (peste 60%), urmată de etape de rafinare complicate cuprinzând: zdrobire, deshidratare, măcinare, clasare granulometrică (Youssef și colab., 2015).

Prezentarea stadiului tehnicii în momentul actual la nivel internațional.

Utilizarea zeolitului natural (clinoptilolit) și a argilelor (montmorilonit, kaolinit) în scopuri medicale și în formulări farmaceutice necesită luarea în considerare a aspectelor legate de controlul calității. Informațiile privind siguranța folosirii lor în formulări farmaceutice sunt greu de obținut deoarece nu sunt disponibile date toxicologice (Tomašević-Ćanović, 2005). În ciuda progreselor realizate în ceea ce privește metodele de fabricație, funcționalitatea și aplicațiile biomedicale ale zeoliților naturali cu granulație la nivel de microni (nanoparticule), mecanismul toxicității lor



este încă vag. Există un număr redus de studii care raportează toxicitate acestora. S-a observat că biosecuritatea nanoparticulelor este influențată de unele dintre caracteristicile structurale, inclusiv, dar fără a se limita, la suprafața zeolitului, mărimea porilor, sarcina electrică, grupările funcționale și cristalinitatea acestora. Unii cercetători și-au exprimat îngrijorarea cu privire la efectele citotoxice ale nanoparticulelor (Derakhshankhah și colab., 2020). În acest scop, a fost evaluată citotoxicitatea a 150 de nanoparticule cu diferite forme, dimensiuni, doze și compoziții față de liniile de celule HeLa. S-a constatat că nanoparticulele cu structură cubică au fost mai toxice pentru celulele HeLa față de nanoparticulele cu structură sferică (Derakhshankhah și colab., 2020).

Clinoptilolitul este cel mai studiat dintre zeoliții naturali și este principalul component al unui număr mare de suplimente alimentare, produse antiacide și antiacide comercializate în prezent. Clinoptilolitul este capabil să reducă substanțele toxice din organismul uman sau poate reduce simptomele iritațiilor gastro-intestinale induse de orice substanță. Datorită rezistenței în medii acide și selectivității ridicate față de unii cationi, a fost utilizat ca ingredient în produse alimentare cum ar fi ciocolata și biscuiții pentru a elimina cesiul din organismul copiilor după dezastrul de la Cernobîl. De asemenea, a fost demonstrată posibilitatea acestuia de a dezintoxica organismul contaminat cu plumb al mamiferelor mici. În numeroasele publicații care se ocupă cu aplicațiile medicale ale zeoliților, este menționat că un dezavantaj frecvent este reprezentat de o caracterizare inadecvată sau incompletă a zeolitului. Mai mult, unele lucrări care prezintă rezultatele experimentelor efectuate pe oameni, nu raportează o caracterizare a materialului utilizat în aceste studii. Originea naturală a clinoptilolitului presupune o compoziție chimică determinată de condițiile specifice de formare ale depozitului. În consecință, caracterizarea chimică și mineralogică a materialului, efectuată cu tehnici adecvate, este imperativă înainte de utilizarea acestuia pentru obținerea unor produse/suplimente alimentare deoarece mineralele asociate zeolitului natural ar putea interfera, dezvoltă reacții adverse sau pur și simplu reduce activitatea zeolitului (Cerri și colab., 2016).

Trebuie avută mare grijă în alegerea/selectarea zeoliților care urmează a fi utilizați pentru consum uman. Sunt studii care au arătat că unii zeoliți prezintă efecte citotoxice și cancerigene. Erionitul prezintă proprietăți similare azbestului, cauzând cancer pulmonar și mezoteliom malign. Mecanismul citotoxicității erionitului a fost investigat *in vitro*. Într-o perioadă de 24 ore, mai întâi fibrele erionitice bogate în sodiu

și potasiu, apoi fibre erionitice bogate în calciu au provocat moartea celulară (Bacakova și colab., 2018). Alte efecte adverse ale zeoliților au fost identificate după introducerea în hrana vițelilor a zeolitului Na-A. Acest zeolit a perturbat metabolismul mineral și compoziția tisulară a animalelor. Retenția Al a fost observată în toate țesuturile, și concentrațiile de Si au crescut în aortă, splină, plămân, mușchi și rinichi. Concentrațiile elementelor chimice prezente în organismul animalelor au fost, de asemenea, modificate de zeolitul Na-A. Astfel, s-au determinat concentrații ridicate de calciu în aortă, ficat, mușchi și tendon; concentrații ridicate de fosfor în aortă, dar scăzute în plasmă; concentrații ridicate de magneziu în aortă, inimă, rinichi, ficat, și pancreas, dar concentrații scăzute în plasmă; și concentrații scăzute de fier în rinichi și ficat (Bacakova și colab., 2018).

Clinoptilolitul micronizat tribomecanic s-a dovedit a fi eficient în vindecarea ulcerului decubit și prezintă unele beneficii în tratarea psoriazisului (Pavelić și Hadzija, 2003). În Cuba, se practică tratarea rănilor prezente la cabaline și vaci cu clinoptilolit pentru a accelera procesul de vindecare (Pavelić și Hadzija, 2003). Un studiu clinic randomizat, dublu-orb, controlat, a indicat că administrarea la pacienți a unui zeolit natural, micronizat mecanic și activat tribochimic și termic (Klinobind®), a favorizat creșterea concentrației enzimelor antioxidante (catalaza) și scăderea conținutului ROS (H_2O_2) în plasma pacienților fumători. Clinoptilolitul activat tribomecanic s-a dovedit, de asemenea, benefic pentru tratamentul dislipidemiei. Acest mineral a îmbunătățit semnificativ profilurile lipidice din sângele pacienților evaluați (Bacakova și colab., 2018).

Multe produse cosmetice conțin metale precum plumb, cadmiu, crom, arsen, mercur, cobalt și nichel ca ingrediente sau impurități (Alam și colab., 2019). De asemenea, s-a raportat că ingredientele naturale, cum ar fi materialele pe bază de plante, reprezintă sursa majoră de contaminare cu metale grele a produselor cosmetice. Organizațiile internaționale au recomandat determinarea cantității de metale toxice din plantele utilizate ca materie primă, precum și din produsele finale. Prin urmare, sunt necesare proceduri analitice pentru a reduce concentrația de metale grele din materia primă utilizată într-o formulare cosmetică, pentru a asigura calitatea produselor finale (Arshad și colab., 2020).

Zeoliții au fost incluși ca ingrediente în produsele de îngrijire personală, cum ar fi paste de dinți, creme de curățare și medicamente, balsamuri analgezice și altele în



aceste produse zeoliții acționează ca abrazivi, astringenți, deodoranți și ca surse de căldură pentru produsele care se autoîncălzesc (brevet 4626550/2.12.1986).

În anul 2003 au fost brevetate compozițiile unor preparate cosmetice folosind ca ingredient de bază zeolit activat tribomecanic și rădăcina de ghimbir și kuzu (EP 1 162 935 B1, 03.09.2003).

Studiile efectuate au arătat că zeoliții din depozite cu o vechime sub 1 milion de ani prezintă caracteristici precum: structura acestora permite adsorbția toxinelor și a mirosurilor neplăcute, prezintă porozitate ridicată (duritate mică), efect de abraziune pentru exfolierea stratului superficial de celule moarte, ceea ce explică utilizarea/aplicabilitatea lor în multe domenii. Literatura de specialitate menționează brevetarea compozițiilor unor preparate cosmetice ce conțin zeolit natural din astfel de depozite (US2012/0058164 A1, 08.03.2012).

Brevetul WO 2015/076652 descrie obținerea unui zeolit natural micronizat și activat care poate fi utilizat în modularea stresului oxidativ și ca detoxifiant. Invenția se referă la un zeolit natural micronizat și activat, cu o dimensiune a particulelor de la 1 la 11 microni, activat termic la o temperatură între 200°C și 300°C timp de 2 până la 4 ore, și tratat tribochimic într-un turbomixer, la o turație cuprinsă între 850 și 7500 rpm, la o temperatură între 25°C și 100°C, timp de 10 până la 30 de minute (WO 2015/076652).

Prezentarea stadiului tehnicii în momentul actual la nivel național. În cererea de brevet A 2009 00587/28.07.2009 este prezentat un procedeu de micronizare a substanțelor minerale nemetalifere, cu duritate mică și medie. În cadrul brevetului de invenție 114011B/23.10.1996 este descris un procedeu de obținere a pulberilor micronizate de celuloză. În cererea de brevet de invenție A 2018 01020/03.12.2018 este prezentat un protocol de utilizare a zeolitului natural micronizat și activat, ca supliment nutritiv în hrana vacilor pentru prevenirea parezei hipocalcemice de parturiție. Cerbu și colab., 2020 au investigat utilizarea zeolitului micronizat de tip clinoptilolit, ca posibilă alternativă la antibiotice pentru controlul diareei la viței (Cerbu și colab., 2020).

Scopul invenției. Scopul prezentei invenții este elaborarea unui procedeu de obținere a unui material zeolitic micronizat pentru utilizare în industria cosmetică.

Efect tehnic –probleme tehnice pe care prezenta invenție dorește să le rezolve. Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material zeolitic micronizat cu granulație foarte fină și medie, tratat pentru eliminarea



metalelor prezente ca impurități, cu un consum de reactivi scăzut și care permite utilizarea acestuia ca ingredient într-o gamă largă de produse cosmetice.

Descrierea invenției.

Procedeul propus constă în măcinarea materialului zeolitic achiziționat la o viteză de 1400...1600 rpm timp de cel puțin 30 sec, micronizarea materialului zeolitic la o presiune de 12 bari, separarea pe fracțiuni granulometrice a materialului zeolitic micronizat, imersia materialului zeolitic măcinat timp de 5...8 h într-o soluție de EDTA 0,05...0,1M, raport solid:lichid de 1:10, la o viteză de agitare de 400...700 rpm pentru eliminarea impurităților, spălarea cu apă distilată până la îndepărtarea completă a soluției de EDTA, separarea solidului de faza lichidă prin centrifugare timp de 10...20 min la 3500...4000 rpm, uscare în etuvă cu circulație de aer la 95...105 °C până la masă constantă timp de 6...8 h și răcit în exicator, caracterizarea materialului (determinarea compoziției chimice și a conținutului de metale la nivel de urme) și depozitarea materialului obținut la temperatura camerei, într-un spațiu uscat și răcoros. În fig. 1 sunt prezentate etapele procedurii de obținere a unui material zeolitic micronizat pentru utilizare în industria cosmetică.

Avantaje aduse de prezenta invenție.

- Procedeul propus permite un randament ridicat de obținere a particulelor de material zeolitic micronizat cu dimensiuni de sub 250 μm în proporție de 94...97%.
- Cost redus de obținere a unui material zeolitic natural micronizat care poate fi utilizat ca ingredient în produse cosmetice pentru exfolierea stratului superficial de celule moarte.
- Materialul zeolitic este tratat pentru eliminarea metalelor prezente în structura acestuia ca impurități (din depozitul din care a fost extras).

Exemplu de aplicare- Mod de functionare

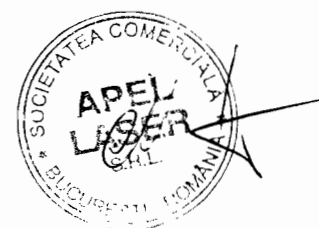
Procedeul s-a aplicat unui material zeolitic achiziționat, însoțit de fișa tehnică în care sunt date informații legate de descrierea materialului, proprietățile fizice și chimice și reactivitatea materialului. Proba de material zeolitic achiziționat este supusă măcinării la o viteză de 1400...1600 rpm timp de cel puțin 30 sec cu ajutorul unei mori vibratoare cu disc, obținându-se pulberi cu granulație mai mică de 500 μm (etapa 1, tabelul 1). Materialul zeolitic măcinat obținut în etapa 1 este micronizat cu

ajutorul unui sistem de micronizare la o presiune de 12 bari (etapa 2). Materialul zeolitic micronizat, obținut în etapa 2, este supus unei etape de cernere printr-un set de site diferite, suprapuse pentru separarea pe fracțiuni granulometrice cu ajutorul unei unități de separare obținând-se pulberi cu granulație de 20...43 μm , 43...63 μm , 63...100 μm , 100...125 μm , 125...250 μm , 250...500 μm (etapa 3, tabelul 1).

Tabelul 1. Analiza granulozității materialului zeolitic după măcinare și micronizare

	Material zeolitic măcinat	Material zeolitic micronizat
> 2 mm	-	-
1 - 2 mm	-	-
500 - 1000 μm	-	-
250 - 500 μm	10,3	3,4
125 - 250 μm	21,3	15,1
100 - 125 μm	4,1	3,7
63 - 100 μm	11,8	10,4
43 - 63 μm	15,1	9,4
20 - 43 μm	37,4	56,8
0 - 20 μm	-	1,2

Materialul zeolitic obținut în etapa 3 este supus unei etape de tratare pentru eliminarea impurităților prin imersia materialului timp de 5...8 h într-o soluție de EDTA 0,05...0,1M, raport solid:lichid de 1:10, la o viteză de agitare de 400...700 rpm (etapa 4). Materialul zeolitic tratat obținut în etapa 4 este spălat cu apă distilată de cel puțin 3 ori, raport solid:lichid de 1:10 și separat de faza lichidă prin centrifugare timp de 10...20 min la 3500...4000 rpm (etapa 5). După centrifugare, materialul zeolitic obținut în etapa 5 este uscat în etuvă cu circulație de aer la 95...105 °C până la masă constantă timp de 6...8 h și răcit în exicator (etapa 6). Materialul obținut în etapa 6 este caracterizat prin determinarea compoziției chimice (K_2O , MnO , CaO , MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 și Na_2O) și a conținutului de metale în urme (Fe , Ni , Cr , Co , Cu , Zn , Cd , Pb și Hg) (tabelul 2). După caracterizare, materialul zeolitic micronizat este depozitat într-un recipient bine închis și menținut într-un loc răcoros și uscat.



Tabelul 2. Materialul zeolitic caracterizat după tratament, etapa 6

Materialul zeolitic micronizat	
Fe (mg/kg)	4505
Ni (mg/kg)	2,5
Cr (mg/kg)	3
Co (mg/kg)	<1
Cu (mg/kg)	9,5
Zn (mg/kg)	19,9
Cd (mg/kg)	<1
Pb (mg/kg)	3
Hg (μ g/kg)	<5
K ₂ O (%)	2,11
MnO (%)	0,03
CaO (%)	3,59
MgO (%)	0,77
Fe ₂ O ₃ (%)	1,19
SiO ₂ (%)	68,30
Al ₂ O ₃ (%)	10,68
Na ₂ O (%)	0,62

12.3. REVENDICARE

Procedeu de obținere a unui material zeolitic micronizat pentru utilizare în industria cosmetică **caracterizat prin aceea că** proba de material zeolitic achiziționat este supusă măcinării la o viteză de 1400...1600 rpm timp de cel puțin 30 sec cu ajutorul unei mori vibratoare cu disc, obținându-se pulberi cu granulație mai mică de 500 μm după care urmează micronizarea acestora cu ajutorul unui sistem de micronizare la o presiune de 12 bari, materialul rezultat fiind apoi supus unei etape de cernere printr-un set de site diferite, suprapuse pentru separarea pe fracțiuni granulometrice cu ajutorul unei unități de separare obținându-se pulberi cu granulație de 20...43 μm , 43...63 μm , 63...100 μm , 100...125 μm , 125...250 μm , 250...500 μm urmată apoi de o etapă de tratare pentru eliminarea impurităților prin imersia materialului timp de 5...8 h într-o soluție de EDTA 0,05...0,1M, raport solid:lichid de 1:10, la o viteză de agitare de 400...700 rpm, după care este spălat cu apă distilată de cel puțin 3 ori, raport solid:lichid de 1:10 și separat de faza lichidă prin centrifugare timp de 10...20 min la 3500...4000 rpm iar după centrifugare, materialul zeolitic rezultat este uscat în etuvă cu circulație de aer la 95...105 °C până la masă constantă timp de 6...8 h și răcit în exicator în final fiind caracterizat prin determinarea compoziției chimice (K_2O , MnO , CaO , MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 și Na_2O) și a conținutului de metale în urme (Fe , Ni , Cr , Co , Cu , Zn , Cd , Pb și Hg) și după caracterizare, materialul zeolitic micronizat rezultat destinat pentru utilizare în industria cosmetică este depozitat în recipiente bine închise și menținute într-un loc răcoros și uscat.



12.4 DESENE

Figura 1. Etapele procedului de obținere a unui material zeolitic micronizat pentru utilizare în industria cosmetică