

ROMÂNIA



DUPLICAT

ELIBERAT INVENTATORULUI
în baza Art.34 alin.(2),
din Legea nr.64/1991 republicată

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de invenție

Nr. 127145

Acordat în temeiul Legii nr.64/1991 privind brevetele de invenție, republicată în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr.613, din 19 august 2014.

Titular: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA, TIMIȘOARA, TM, RO

Titlul invenției: PROCEDEU DE SINTEZĂ A MICROPARTICULELOR DE CARBONAT DE FIER (FeCO_3) PRIN DESCOMPUNEREA HIDROTERMALĂ A COMPLEXULUI Fe-EDTA

Inventatori: CHIRITA MIHAILA ION MARIUS, TIMIȘOARA, TM, RO; BANICA RADU, DEVA, HD, RO; GROZESCU IOAN, GHIRODA, TM, RO

Descrierea invenției, revendicările și desenele la care se face referință în acestea, fac parte integrantă din prezentul brevet de invenție.

Durata brevetului de invenție este de 20 ani, cu începere de la data de 16/04/2010, cu condiția plății taxelor anuale de menținere în vigoare a brevetului.

Confirm cele de mai sus prin
semnarea și aplicarea sigiliului
Director General



(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMÂNIA



(11) **RO 127145 B1**

(51) Int.Cl.
C01G 49/00 (2006.01),
C01B 31/24 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2010 00334**

(22) Data de depozit: **16/04/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2016** BOPI nr. 5/2016

(41) Data publicării cererii:
28/02/2012 BOPI nr. 2/2012

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:

• **CHIRITA MIHAILA ION MARIUS,
STR.PIATRA CRAIULUI NR.3, SC.D2+3,
AP.26, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **BANICA RADU, STR.HOREA NR.180,
DEVA, HD, RO;**

• **GROZESCU IOAN, STR.DUNĂREA
NR.160, GIRODA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**CN 1374254 (A); C.GHEORGHIU,
C.PANAIT, "CHIMIA - MANUAL PENTRU
CLASA A VII-A", CAP.8.4.5., P.177,
MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÂNTULUI -
ED. DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, R.A.,
BUCUREȘTI, 1993**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A MICROPARTICULELOR DE
CARBONAT DE FIER (FeCO_3) PRIN DESCOMPUNEREA
HIDROTERMALĂ A COMPLEXULUI Fe-EDTA**



Invenția se referă la un procedeu de obținere a microcristalelor de carbonat de fier în mediu lichid, la valori ale temperaturii situate în jurul celei de 250°C și presiunea cuprinsă între 30 și 50 bari, prin descompunerea hidrotermală a complexului Fe-EDTA (acid etilendiamino-tetraacetic) cu un control riguros al dimensiunilor și proprietăților morfostructurale ale acestuia.

Din literatura de specialitate se cunosc procedee pentru sinteza hidrotermală, prin procedeul clasic, a microcristalelor oxidice în soluții acide sau bazice, la diferite temperaturi și grade de umplere a incintei de sinteză.

CN 1374254 se referă la un procedeu de obținere a oxidului feric de înaltă puritate, din ferite în care, într-o etapă a procedurii, pornind de la sulfatul feros, se obține carbonatul de fier prin acidoliză, hidroliză, epurare și dublă descompunere cu carbonat de amoniu.

De asemenea, este cunoscut faptul că respectivul carbonat de fier se poate obține prin reacția dintre sulfatul de fier și un carbonat alcalin [**C. Gheorghiu, C. Panait, Chimie, Manual pentru clasa a VII-a, Ed. Didactică și Pedagogică - R.A., București, 1997, cap. 8.4.5., pag. 177**].

Dezavantajele acestor procedee constau în aceea că procesul de sinteză necesită prezența unor aditivi, dimensiunea particulelor este situată în afara domeniului micrometric, dispersia dimensională a particulelor este mare, iar calitatea materialului obținut este scăzută. Unul dintre cele mai mari dezavantaje ale metodelor hidrotermale de obținere a carbonatului de fier este însă acela că, în cele mai multe cazuri, se obțin structuri cristaline polimorfe ale oxidului feric, cum ar fi hematita/maghemita cu carbonat de fier, sau magnetita cu carbonat de fier.

Carbonatul de fier (FeCO_3), denumit și siderită, este un compus chimic ce poate fi folosit ca precursor pentru prepararea diferiților oxizi ferici, cum ar fi hematita și maghemita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sau a oxidului feroferic (magnetita - Fe_3O_4). Acesta cristalizează în sistemul hexagonal, iar cristalele au forma romboedrică. Termodinamica proceselor în care este implicat carbonatul de fier a fost studiată în legătură cu mai multe domenii de cercetare, cum ar fi geologia, oceanografia, sedimentologia, tratamentul apei și coroziunea oțelului. Compusul are, de asemenea, un rol de maximă importanță în stocarea la mare adâncime a bioxidului de carbon (CO_2).

Studii anterioare asupra descompunerii termale a complexului Fe-EDTA indică faptul că temperatura optimă, caracteristică desfășurării acestui proces, este situată în jurul valorii de 140°C, iar autoclavarea complexului $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -EDTA a condus la descompunerea chelatului într-un interval de temperatură cuprins între 180 și 275°C.

Bazându-ne pe aceste date, am dezvoltat o procedură experimentală de sinteză a microparticulelor de carbonat de fier în forma cristalină pură, prin descompunerea hidrotermală a complexului Fe-EDTA în prezența ureei, plecând de la sulfatul dublu de fier și amoniu ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) și Na_4 -etilendiaminotetracetat (Na_4EDTA), ca principali precursori. Literatura de specialitate nu prezintă informații referitoare la un astfel de procedeu de obținere a carbonatului de fier.

În literatura de specialitate există extrem de puține date privind metodele de sinteză a carbonatului de fier, în urma cărora s-au obținut cristale care prezintă spectre de difracție caracteristice stării cristaline pure, cu pik-uri aferente acesteia, distincte.

Procedeul de obținere a microcristalelor de carbonat de fier, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că o soluție apoasă de sulfat dublu de fier și amoniu ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), cu o concentrație de 0,525 molar, se amestecă apoi cu o soluție echimolară de Na_4EDTA , într-un raport volumetric de 1:1, obținându-se un compus lichid de culoare roșiatică, ce se amestecă, într-un raport volumetric de 1:3, cu o soluție de concentrație 1,62 molar, obținută prin dizolvarea ureei în apă dublu distilată, iar amestecul rezultat se

omogenizează și se introduce într-o autoclavă de teflon cu manta de oțel, până la un procent de umplere de 80%, care se încălzește, programat, până la atingerea unei temperaturi de proces de $250^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ și o presiune de 30...50 bari, amestecul de reacție menținându-se la această temperatură și presiune un timp cuprins între 20 h și 28 h, în funcție de dimensiunea dorită pentru microparticulele de carbonat de fier care ulterior sunt filtrate, spălate cu apă distilată, uscate și ambalate.

Prin procedeul conform invenției se pot obține materiale de calitate superioară cu un consum redus de energie și timp, în lipsa aditivilor de sinteză care, ulterior, trebuie îndepărtați prin diverse procedee post autoclavare, pe baza descompunerii în mediul de sinteză din incintă a complexului Fe-EDTA, în prezența unui mediu bazic, stimulând astfel procesul de cristalizare și dispersia dimensională a nanoparticulelor.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că se obțin materiale cristaline de calitate superioară, cu dimensiune, fază cristalină, dispersie dimensională mică și proprietăți, noi sau îmbunătățite, controlate.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, referitor la sinteza microcristalelor de carbonat de fier pe baza descompunerii în mediul de sinteză din incinta de reacție a complexului Fe-EDTA, în prezența unui mediu bazic, stimulând astfel procesul de cristalizare și dispersia dimensională a microparticulelor.

Prin procedeul conform invenției s-au obținut microcristale de carbonat de fier al căror spectru de difracție prezintă pik-uri aferente tuturor planelor de difracție ale acestuia, și care pot facilita o identificare rapidă și neechivocă a acestei forme cristaline, în stare pură. Procedeul de sinteză a microcristalelor de carbonat de fier, conform invenției, are loc în patru secvențe distincte, după cum urmează:

Secvența 1 - se desfășoară în două etape. În prima etapă, soluția apoasă de sulfat dublu de fier și amoniu - $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - cu o concentrație de 0,525 molar se amestecă într-un pahar Berzelius cu o soluție echimolară de Na_4EDTA , într-un raport volumetric de 1:1, până se obține un lichid de culoare roșiatică, iar în cea de-a doua etapă se amestecă într-un pahar Berzelius ureea cu apa dublu distilată, până la dizolvarea ureei, pentru a se obține o soluție cu o concentrație de 1,62 molar. În cadrul acestei secvențe, în prima etapă, fierul este complexat de către complexonul Na_4EDTA .

Secvența 2 - se amestecă soluția obținută în prima etapă a secvenței 1 cu soluția obținută în etapa a doua a aceleiași secvențe, într-un raport volumetric soluție din etapa 1: soluție din etapa 2 de 1:3, iar amestecul rezultat se introduce într-o autoclavă de teflon, rigidizată cu o manta de oțel, într-un procent de umplere de 80%.

Secvența 3 - se încălzește programat autoclava până la atingerea unei temperaturi de proces în jurul valorii de $250^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ și o presiune de 30...50 bari, în funcție de gradul de umplere al autoclavei, și se menține la această temperatură și presiune constante o perioadă de timp cuprinsă între 20 h și 28 h, în funcție de dimensiunea microparticulelor pe care ne propunem să le obținem.

Secvența 4 - se filtrează și se spală microparticulele obținute cu apă deionizată, după care se usucă și se ambalează.

Urmând aceste secvențe, s-au obținut microcristale de carbonat de fier de înaltă puritate. Spectrul de difracție prezentat în fig. 1 scoate în evidență pik-urile aferente tuturor planelor de difracție ale carbonatului de fier, și permit o identificare rapidă și neechivocă a formei cristaline a produsului final.

Fig. 2, reprezentând spectrul EDAX al compusului cristalin sintetizat prin procedeul descris, pune în evidență faptul că produsul final nu conține alte elemente chimice în afara carbonului, oxigenului și fierului, reconfirmând faptul că microcristalele sunt de înaltă puritate.

1 În fig. 3, imaginea realizată cu Microscopul electronic de baleiaj (SEM), la magnificația
de 800X, ne indică geometria romboedrică, dar și dimensiunea micrometrică a cristalelor de
3 carbonat de fier sintetizate prin procedura ce face obiectul invenției.

Pentru a confirma natura feromagnetică a microcristalelor de carbonat de fier, în fig. 4
5 este prezentată dependența magnetizării masice de intensitatea câmpului magnetic cu o
magnetizare de saturație în jur de 1 emu/g. Faptul că susceptibilitatea magnetică prezintă un
7 maxim ne confirmă neechivoc natura feromagnetică a acestui produs.

Procedeu de obținere a microparticulelor de carbonat de fier în stare cristalină pură, cu proprietăți controlate, **caracterizat prin aceea că** o soluție apoasă, de sulfat dublu de fier și amoniu ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), cu o concentrație de 0,525 molar, se amestecă apoi cu o soluție echimolară de Na_4EDTA , într-un raport volumetric de 1:1, obținându-se un compus lichid de culoare roșiatică, ce se amestecă într-un raport volumetric de 1:3 cu o soluție de concentrație 1,62 molar, obținută prin dizolvarea ureei în apă dublu distilată, iar amestecul rezultat se omogenizează și se introduce într-o autoclavă de teflon cu manta de oțel, până la un procent de umplere de 80%, care se încălzește, programat, până la atingerea unei temperaturi de proces de $250^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ și o presiune de 30...50 bari, amestecul de reacție menținându-se la această temperatură și presiune un timp cuprins între 20 h și 28 h, în funcție de dimensiunea dorită pentru microparticulele de carbonat de fier care, ulterior, sunt filtrate, spălate cu apă distilată, uscate și ambalate.

(51) Int.Cl.

C01G 49/00 (2006.01),

C01B 31/24 (2006.01)

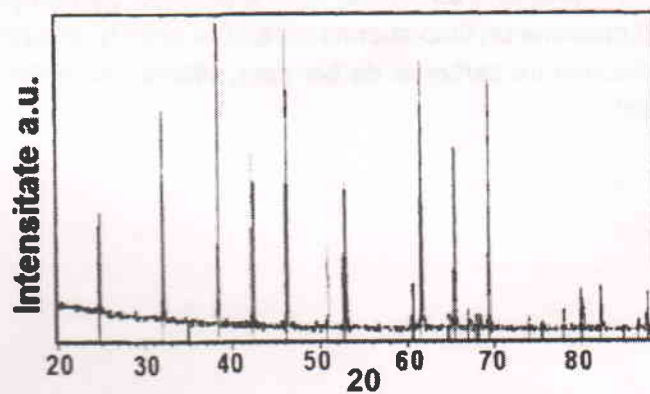


Fig. 1

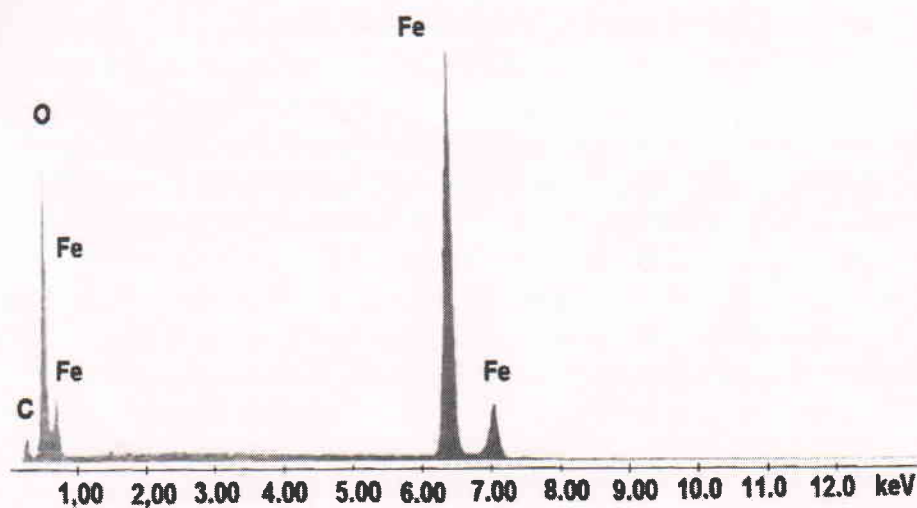


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C01G 49/00 (2006.01);

C01B 31/24 (2006.01)

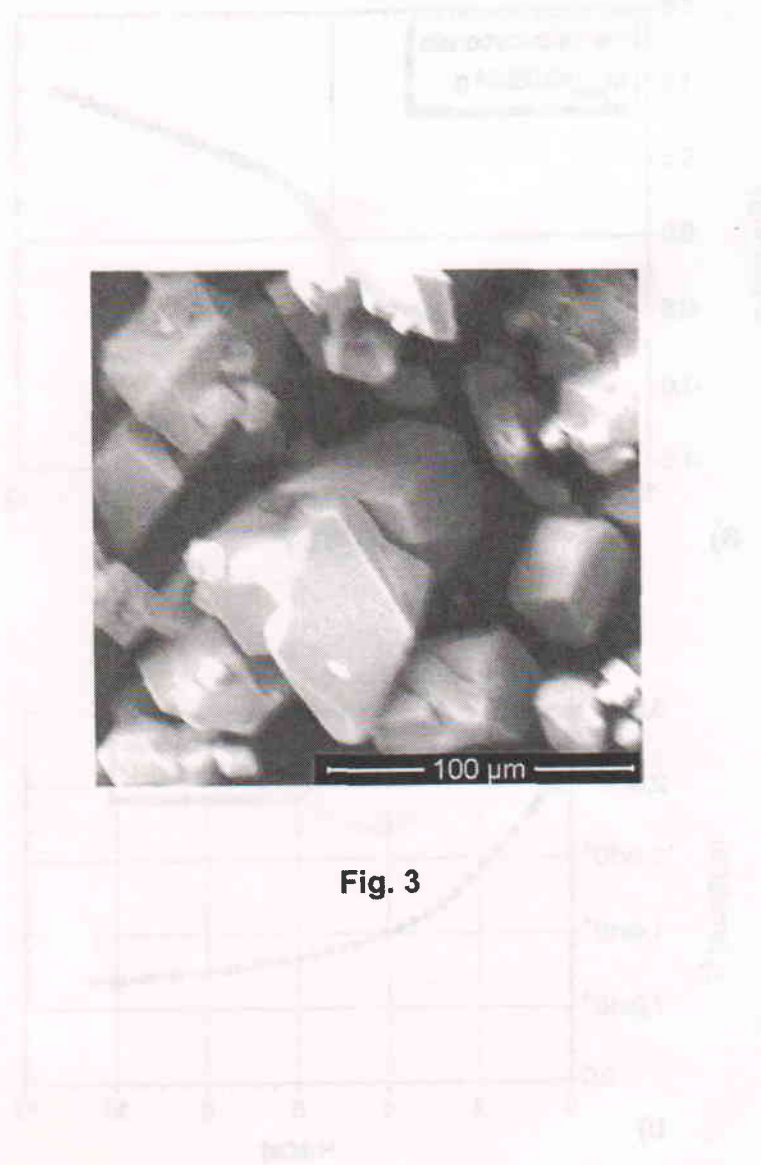


Fig. 3

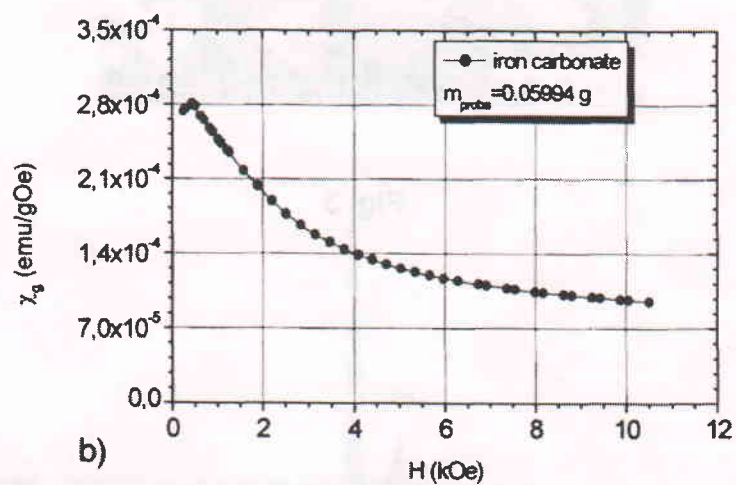
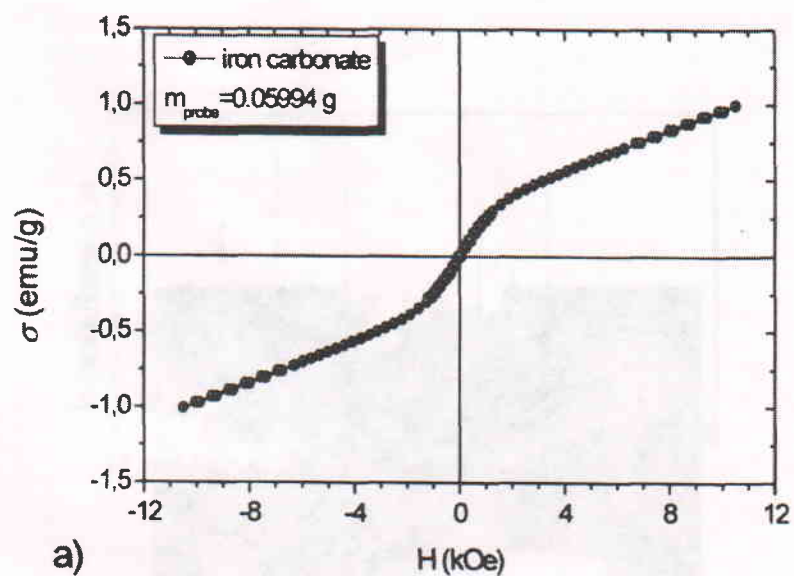


Fig. 4



**Extras din Legea nr. 64/1991 privind brevetele de invenție,
republicată în Monitorul Oficial al României,
Partea I, nr. 541 din 8 august 2007**

ART. 30 (1) Brevetul de invenție este eliberat de directorul general al OSIM, în temeiul hotărârii de acordare a acestuia. Pentru brevetul european, OSIM certifică validitatea brevetului în România, conform legii.

(2) Data eliberării brevetului de invenție este data la care mențiunea hotărârii de acordare este publicată în Buletinul Oficial de Proprietate Industrială.

(3) Brevetele se înscriu în Registrul național al brevetelor de invenție.

ART. 32 (1) Brevetul de invenție conferă titularului său un drept exclusiv de exploatare a invenției pe întreaga sa durată.

(2) Este interzisă efectuarea fără consimțământul titularului a următoarelor acte:

a) fabricarea, folosirea, oferirea spre vânzare, vânzarea sau importul în vederea folosirii, oferirii spre vânzare ori vânzării, în cazul în care obiectul brevetului este un produs;

b) utilizarea procedului, precum și folosirea, oferirea spre vânzare, vânzarea sau importul în aceste scopuri al produsului obținut direct prin procedeul brevetat, în cazul în care obiectul brevetului este un procedeu.

ART. 34 (1) Nu constituie încălcarea drepturilor prevăzute la art. 32 și 33.

a) folosirea invențiilor în construcția și în funcționarea vehiculelor terestre, aeriene, precum și la bordul navelor sau la dispozitivele pentru funcționarea acestora, aparținând statelor membre ale tratatelor și convențiilor internaționale privind invențiile, la care România este parte, când aceste vehicule sau nave pătrund pe teritoriul României, temporar sau accidental, cu condiția ca această folosire să se facă exclusiv pentru nevoile vehiculelor sau navelor;

b) efectuarea oricăruia dintre actele prevăzute la art. 32 alin. (2) de către o persoană care a aplicat obiectul brevetului de invenție sau cel al cererii de brevet, așa cum a fost publicată, ori a luat măsuri efective și serioase în vederea producerii sau folosirii lui cu bună-credință pe teritoriul României, independent de titularul acestuia, cât și înainte de constituirea unui depozit național reglementar privind invenția sau înainte de data la care curge termenul de prioritate recunoscută; în acest caz, invenția poate fi folosită în continuare de acea persoană în volumul existent la data de depozit sau a priorității recunoscute și dreptul de folosire nu poate fi transmis decât cu patrimoniul persoanei ori cu o fracțiune din patrimoniul afectat exploatarei invenției;

necomercial; producerea sau, după caz, folosirea invenției exclusiv în cadru privat și în scop necomercial;

d) comercializarea sau oferirea spre vânzare pe teritoriul Uniunii Europene a acelor exemplare de produs, obiect al invenției, care au fost vândute anterior de titularul de brevet ori cu acordul său expres;

e) folosirea în scopuri experimentale, exclusiv cu caracter necomercial, a obiectului invenției brevetate;

f) folosirea cu bună-credință sau luarea măsurilor efective și serioase de folosire a invenției de către terți în intervalul de timp dintre decăderea din drepturi a titularului de brevet și revalidarea brevetului. În acest caz, invenția poate fi folosită în continuare de acea persoană în volumul existent la data publicării mențiunii revalidării și dreptul la folosire nu poate fi transmis decât cu patrimoniul persoanei care utilizează invenția ori cu o fracțiune din patrimoniul care este afectat exploatarei invenției;

g) exploatarea de către terți a invenției sau a unei părți a acesteia la a cărei protecție s-a renunțat.

(2) Orice persoană care, cu bună-credință, folosește invenția sau a făcut pregătiri efective și serioase de folosire a invenției, fără ca această folosire să constituie o încălcare a cererii de brevet sau a brevetului european în traducerea inițială, poate, după ce traducerea corectată are efect, să continue folosirea invenției în întreprinderea sa ori pentru necesitățile acesteia, fără plată și fără să depășească volumul existent la data la care traducerea inițială a avut efect.

ART. 43 (1) Procedurile efectuate de OSIM privind cererile de brevet de invenție și brevetele de invenție prevăzute de prezenta lege și de regulamentul de aplicare a acesteia sunt supuse taxelor, în cuantumurile și la termenele stabilite de lege.

(2) Pe întreaga durată de valabilitate a brevetului de invenție, titularul datorează anual taxe de menținere în vigoare a brevetului.

(3) Neplata acestor taxe atrage decăderea titularului din drepturile decurgând din brevet. Decăderea titularului din drepturi se înregistrează în Registrul național al brevetelor de invenție și se publică în Buletinul Oficial de Proprietate Industrială. Taxele de menținere în vigoare pot fi plătite și anticipat, în condițiile prevăzute de regulamentul de aplicare a prezentei legi, pentru o perioadă care nu poate depăși 4 ani.

(4) Taxele datorate de persoane fizice sau juridice