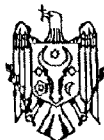




MD 4123 B1 2011.07.31

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4123** <sup>(13)</sup> **B1**

(51) Int. Cl.: *C12N 1/12* (2006.01)

*C12N 1/38* (2006.01)

*C12R 1/89* (2006.01)

*C01B 19/00* (2006.01)

*C01G 49/00* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

| Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi<br>revocată în termen de 6 luni de la data publicării                                                                                                |                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) Nr. depozit: a 2011 0028<br>(22) Data depozit: 2011.03.24                                                                                                                                               | (45) Data publicării hotărârii de<br>acordare a brevetului:<br>2011.07.31, BOPI nr. 7/2011 |
| (71) Solicitanți: ȘOVA Sergiu, MD; RUDIC Valeriu, MD<br>(72) Inventatori: ȘOVA Sergiu, MD; RUDIC Valeriu, MD; BULIMAGA Valentina, MD; DJUR Svetlana, MD<br>(73) Titulari: ȘOVA Sergiu, MD; RUDIC Valeriu, MD |                                                                                            |

(54) **Procedeu de obținere a selenitului de fier  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și procedeu de cultivare a cianobacteriei *Spirulina platensis* cu utilizarea acestuia**

(57) **Rezumat:**

1  
Invenția se referă la un procedeu de obținere a selenitului de fier și de utilizare a acestuia la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis*, cu un conținut sporit de seleniu și fier și poate fi aplicată în medicină și industria alimentară.

Se propune un procedeu simplu de obținere în condiții blânde a selenitului de fier(III) hexahidrat -  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , care prevede interacțiunea la 55...65°C a soluțiilor apoase de fier(II) și  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Produsul rezultat prezintă o formă microcristalină a mineralului natural mandarinoid.

De asemenea se revendică un procedeu de cultivare a cianobacteriei *Spirulina platensis*, care prevede prepararea unui mediu nutritiv ce conține, g/L:  $\text{NaHCO}_3$  - 2,0,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  - 0,5,  $\text{NaNO}_3$  - 2,5,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 0,5,  $\text{NaCl}$  - 1,0,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,2,  $\text{CaCl}_2$  - 0,04,  $\text{FeSO}_4$  - 0,01, EDTA - 0,08, precum și microelemente, introduse sub formă de o soluție separată - 1

2  
mL, conținând la rândul său (g/L):  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 2,86,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - 1,81,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,22,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 0,08 și  $\text{MoO}_3$  - 0,015. În continuare se inoculează cianobacteria menționată în concentrație de 0,40...0,45 mg/L, se efectuează cultivarea ei în decurs de 6 zile la temperatura de 30±2°C, iluminarea de 3000 lx și pH 9,5...10,5, după care se separă și se usucă biomasa obținută. Totodată la mediul nutritiv în primele trei zile de cultivare în calitate de sursă de seleniu și fier se adaugă porționat în suspensie selenitul de fier(III) menționat din calculul 0,015...0,030 g/L.

5  
10  
15  
Rezultatul tehnic obținut constă în majorarea în biomasa cianobacteriei a conținutului de seleniu de 2,0...2,9 ori și a conținutului de fier de 1,4...2,9 ori.

Revendicări: 2

Figuri: 4

MD 4123 B1 2011.07.31

**(54) Process for production of  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  iron selenite and process for cultivation of *Spirulina platensis* cyanobacterium with the use thereof**

**(57) Abstract:**

1

The present invention relates to a process for the production of iron selenite and for its use in the cultivation of *Spirulina platensis* cyanobacterium, with an increased content of selenium and iron, and can be used in medicine and food industry.

It is proposed a simple process for production in mild conditions of hexahydrate iron(III) selenite –  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , providing for the interaction at 55...65°C of aqueous solutions of iron(II) and  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . The resulting product is a microcrystalline form of natural mandarinoid mineral.

It is also claimed a process for cultivation of *Spirulina platensis* cyanobacterium, providing for the preparation of a nutrient medium, containing, g/L:  $\text{NaHCO}_3$  – 2.0,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0.5,  $\text{NaNO}_3$  – 2.5,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – 0.5,  $\text{NaCl}$  – 1.0,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0.2,  $\text{CaCl}_2$  – 0.04,  $\text{FeSO}_4$  – 0.01, EDTA – 0.08, as well as microelements, introduced as a separate

2

solution – 1 mL, containing in its turn (g/L):  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 2.86,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – 1.81,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0.22,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0.08 and  $\text{MoO}_3$  – 0.015. Further said cyanobacterium is inoculated in a concentration of 0.40...0.45 mg/L, it is carried out its cultivation during 6 days at the temperature of 30±2°C, light of 3000 lx and pH 9.5...10.5, and then is separated and dried the resulting biomass. At the same time, in the nutrient medium in the first three days of cultivation as a source of selenium and iron is added in portions in the form of suspension the said iron(III) selenite calculated for 0.015...0.030 g/L.

The obtained technical result is to increase the content of selenium and iron in the biomass of cyanobacterium 2.0...2.9 and 1.4...2.9 times.

Claims: 2

Fig.: 4

**(54) Способ получения селенита железа  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и способ культивирования цианобактерии *Spirulina platensis* с его использованием**

**(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к способу получения селенита железа и его использования при культивировании цианобактерии *Spirulina platensis*, с повышенным содержанием селена и железа и может быть применено в медицине и пищевой промышленности.

Предлагается простой способ получения в мягких условиях селенита железа(III) гексагидрата  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , предусматривающий взаимодействие при 55...65°C водных растворов железа(II) и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Полученный продукт представляет собой микрокристаллическую форму природного минерала мандариноита.

Также, заявляется способ культивирования цианобактерии *Spirulina platensis*, предусматривающий приготовление питательной среды, которая содержит, г/л:  $\text{NaHCO}_3$  – 2,0,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0,5,  $\text{NaNO}_3$  – 2,5,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – 0,5,  $\text{NaCl}$  – 1,0,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,2,  $\text{CaCl}_2$  – 0,04,  $\text{FeSO}_4$  – 0,01, EDTA – 0,08, а также микроэлементы, вводимые в виде

2

отдельного раствора - 1 мл, содержащий в свою очередь (г/л):  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 2,86,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - 1,81,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,22,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 0,08 и  $\text{MoO}_3$  - 0,015. Далее проводят инокуляцию указанной цианобактерии в концентрации 0,40...0,45 мг/л и ее культивирование в течение 6 дней при температуре 30±2°C, освещенности 3000 лк и pH 9,5...10,5, потом отделение и сушку полученной биомассы. При этом к питательной среде, в первые три дня культивирования, в качестве источника селена и железа добавляется порционно в виде суспензии упомянутый селенит железа(III) из расчета 0,015...0,030 г/л.

Полученный технический результат состоит в увеличении содержания селена и железа в биомассе цианобактерии в 2,0...2,9 и 1,4...2,9 раза.

П. формулы: 2

Фиг.: 4

**Descriere:**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a selenitului de fier și utilizare a acestuia la cultivarea cianobacteriei *Spirulina platensis*, cu un conținut sporit de fier și seleniu și poate fi aplicată în medicină și industria alimentară.

Deși seleniul și fierul anorganic în concentrații sporite sunt toxice, în concentrații mici acestea sunt elemente esențiale pentru organismul uman [1]. Seleniul activează procesul de respirație tisulară, este parte componentă a glutatationperoxidazei și selenoproteinelor care sunt implicate în anihilarea radicalilor de oxigen, produși în urma stresului oxidativ al celulelor, are un efect imunostimulator, influențează metabolismul proteinelor, în special a celor în componența cărora intră aminoacizi ce conțin sulf. Fierul intră în componența hemoglobinei și are funcția de îmbogățire a eritrocitelor cu oxigen. Deficitul de fier provoacă anemia. Formele de seleniu și fier organic sunt mai bine asimilate de organism. Prin urmare, obținerea unor aditivi nutritivi, care ar conține concomitent fier și seleniu în formă organică, prezintă un interes aparte.

Ca sursă de seleniu organic poate servi biomasa de cianobacterie spirulina cu un conținut sporit de seleniu, care pe lângă seleniu mai conține și cobalt. Este cunoscut procedeul de cultivare a spirulinei cu un conținut înalt de seleniu. Procedeul include etapele: inocularea spirulinei în mediul nutritiv Gromov Nr.16, în care concentrația de  $\text{NaHCO}_3$  este de 2 g/L. La mediu se adaugă suplimentar hidrogenselenit de cobalt(II)  $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ , în cantitate de 15 mg/L. Cultivarea se efectuează la iluminare permanentă de 12...15 mii  $\text{erg/cm}^2\cdot\text{s}$  în primele zile și 18...21 mii  $\text{erg/cm}^2\cdot\text{s}$  în următoarele zile, la o temperatură de  $35\pm 2^\circ\text{C}$ . pH-ul mediului se menține în limitele 8,4...8,6 prin barbotarea suspensiei cu  $\text{CO}_2$ . La a 5-a zi de cultivare biomasa este separată prin filtrare, spălată cu soluție de acetat de amoniu de 1,5% și apoi uscată. Conținutul de seleniu în biomasă este de 93,0...98,6 mg%/100 g BAU [2].

Dezavantajele acestui procedeu constau în acumularea insuficientă a seleniului și cobaltului în biomasă, precum și productivitatea joasă a spirulinei care scade cu creșterea concentrației de  $\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2$ , deoarece cobaltul este un element toxic pentru spirulină. Conținutul de fier în biomasă provenit din reactivul Gromov Nr. 16 constituie 120 mg%/100 g BAU.

Ca surse de aceste două elemente ar putea servi biomasa de spirulină cultivată în prezența unor compuși anorganici, care conțin împreună seleniu și fier, datorită capacității cianobacteriei *Spirulina platensis* de bioasimilare a acestor elemente în formă organică.

În calitate de compus care conține concomitent fier și seleniu ar putea servi selenitul de fier  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$  ( $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9$ ), cu sau fără molecule de apă.

Selenitul de fier este cunoscut sub formă de mineralul natural numit mandarinoit, care reprezintă un hexahidrat. Este răspândit în minele Pacajake în apropiere de Hiaco, Colquechaca, Bolivia, împreună cu alte minerale, ca seleniul nativ, siderita, penroseita, precum și produsele de transformare (alterare) a acestora, așa ca *ahlfeldita* ( $(\text{Ni},\text{Co})\text{SeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), *cobaltomenitul* ( $\text{CoSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), *chalconenitul* ( $\text{CuSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) și *molibdomenitul* ( $\text{MoS}_2$ ). Primele date privind studiul compoziției chimice și structurii cristaline a acestui mineral au fost prezentate în lucrarea [3]. Autorii au numit acest mineral în cinstea Dr. Joseph A. Mandarino de la Rozal Ontario Museum pentru contribuția sa remarcabilă în dezvoltarea atât a mineralogiei în general, cât și în studierea mineralelor selenoase, în special.

Ulterior s-a stabilit că structura cristalină a mandarinoitului reprezintă un polimer coordonativ tridimensional (compusul 1). Astfel, formula compusului 1 este reprezentată mai corect ca  $\{[\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  [4].

Este cunoscut, de asemenea, un alt compus cu aceeași compoziție  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2), care a fost obținut pe cale sintetică și dezvoltat în lucrarea [5]. Metoda de obținere a compusului constă în următoarele. Două soluții apoase cu volumul 20 mL, ce conțin respectiv 0,3 mol  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ , și 0,2 mol  $\text{FeCl}_3$ , au fost amestecate într-un vas sigilat de teflon, după care s-au menținut la temperatura de  $90^\circ\text{C}$  timp de 40 zile. La etapa inițială a experimentului s-a format un produs amorf de culoare maro, care ulterior trece într-un produs cristalin de culoare verde. Peste 40 de zile acesta a fost separat prin filtrare, spălat cu apă și uscat la temperatura camerei.

În urma analizelor s-a depistat că compoziția chimică a compusului 2 este identică cu cea a mineralului mandarinoit și corespunde formulei  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Pe de altă parte, rezultatele studiului cu raze X a compusului 2 au demonstrat că acest compus 2 [5] și compusul 1 [3,4] reprezintă forme polimorfe având aceeași compoziție chimică ( $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), dar structură cristalină diferită.

Dezavantajul procedurii sintetice propus constă în desfășurarea sintezei la temperaturi mari (90°C) și într-o perioadă îndelungată de 40 zile.

Deși este cunoscut rolul important al fierului și al seleniului ca bioelemente, seleniții de fier nu au fost utilizați ca suplimente de fier și seleniu în procedeele de cultivare a diferitelor biomase, cu excepția procedurii de cultivare a biomasei de *Spirulina platensis*, extractul căreia a fost utilizat în procedeul de obținere a materialului seminal de tauri criorezistent [6]. La cultivarea biomasei a fost utilizată forma naturală a selenitului de fier (compusul 1), care prezintă dezavantaje cauzate de cristalinitatea sporită și, ca urmare, de o solubilitate foarte redusă. Astfel, bioasimilarea elementelor este redusă și instabilă (conținut variabil), în pofida faptului că în mediul de cultivare este introdus suplimentar fier sub formă de complex cu acidul etilendiamintetraacetic.

Problema pe care o rezolvă invenția prezentă constă în elaborarea unui procedeu simplu de obținere pe cale chimică a selenitului de Fe(III) hexahidrat -  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și elaborarea unui procedeu efectiv de cultivare a cianobacteriei *Spirulina platensis* cu un conținut sporit de seleniu și fier în formă organică cu utilizarea acestui compus ca sursă de seleniu și fier cu bioasimilabilitate sporită și stabilă.

Esența invenției constă și în elaborarea unui procedeu simplu de obținere a selenitului de fier în condiții blânde. Solicitanții au stabilit că în anumite condiții selenitul de fier(III) sintetizat  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  poate fi utilizat în calitate de sursă de fier și seleniu pentru obținerea biomasei cianobacteriei *Spirulina platensis* îmbogățite cu aceste două bioelemente.

Procedeul de obținere a selenitului de fier prevede interacțiunea soluțiilor apoase de  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , încălzite la 55...65°C, luate în raportul molar respectiv de 2:1. Amestecul obținut se menține la temperatura de 50...60°C timp de 1 oră, după care se filtrează, se spală și se usucă. Compoziția chimică și structura compusului  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a fost cercetată utilizând mai multe metode fizice, așa ca metoda de analiză cu raze X, metoda termogravimetrică și spectroscopia Mossbauer. Datele analizelor au dovedit că selenitul obținut reprezintă o formă microcristalină a mandarinoitului, care posedă structura  $\{[\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

Procedeul de cultivare a cianobacteriei *Spirulina platensis* include prepararea mediului nutritiv, ce conține, g/L:  $\text{NaHCO}_3$  - 2,0,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  - 0,5,  $\text{NaNO}_3$  - 2,5,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 0,5,  $\text{NaCl}$  - 1,0,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,2,  $\text{CaCl}_2$  - 0,04,  $\text{FeSO}_4$  - 0,01, EDTA - 0,08, precum și microelemente, introduse sub formă de o soluție separată - 1 mL, care la rândul său conține (g/L):  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 2,86,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - 1,81,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,22,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 0,08,  $\text{MoO}_3$  - 0,015, inocularea spirulinei în concentrație de 0,40...0,45 mg/L și cultivarea în decurs de 6 zile la temperatura de 30±2°C, cu o iluminare de 3000 lx și pH-ul mediului 9,5...10,5, după care se separă și se usucă biomasa obținută, totodată la mediul nutritiv în primele trei zile de cultivare în calitate de sursă de seleniu și fier se adaugă porționat în suspensie selenitul de Fe(III) hexahidrat -  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , obținut conform procedurii revendicată, din calculul total de 0,015...0,030 g/L.

Rezultatul tehnic obținut constă în majorarea stabilă în biomasă a conținutului de seleniu de 2,0...2,9 ori și a conținutului de fier de 1,4...2,9 ori, față de procedeul cunoscut.

Rezultatul obținut se datorează disocierii treptate a  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și includerii intracelulare a seleniului în locul sulfului în componența tioaminoacizilor cisteinei și metioninei, în polizaharide, lipide etc., precum și legarea intracelulară a fierului cu compuși organici (proteine, aminoacizi, peptide, carbohidrați etc.) din componența biomasei de spirulină, ceea ce asigură efectul sinergetic al acestui compus, față de amestecul constituit din 2 săruri ale acestor elemente ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ), ce conțin concentrații similare de fier și seleniu.

Invenția se explică prin fig. 1-4, care reprezintă:

- fig. 1, difractograma probei policristaline a compusului  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3);
- fig. 2, termograma  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3);
- fig. 3, spectrul Mossbauer al compusului  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3) la  $T = 80\text{K}$ ;
- fig. 4, spectrul Mossbauer al compusului  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3) la  $T = 300\text{K}$ .

**Exemplu de realizare a procedurii de sinteză a selenitului de fier hexahidrat**

La soluția fierbinte ( $t = 60^{\circ}\text{C}$ ) ce conține 7,84 g  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,02 moli) dizolvat în aproximativ 75 mL apă se adaugă prin agitare soluția, ce conține 1,29 g  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (0,01 moli) dizolvate în aproximativ 25 mL apă fierbinte. Se obține un sediment cristalin de culoare roșie-cărămizie. Amestecul obținut se menține la temperatura de  $50 \dots 60^{\circ}\text{C}$  timp de o oră, apoi se filtrează. Precipitatul obținut se spală de câteva ori cu apă, apoi cu puțin alcool etilic. Se usucă la temperatura camerei. Produsul astfel obținut reprezintă o substanță microcristalină de culoare roșie-cărămizie, este puțin solubil în apă și solvenți organici. Compoziția chimică și structura compusului  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3) a fost cercetată utilizând mai multe metode de analiză, așa ca metoda de analiză cu raze X, metoda termogravimetrică și spectroscopia Mossbauer.

Analiza cu raze X a compusului 3 obținut mai sus s-a efectuat cu ajutorul unui difractometru de tip liniar DPOH-3.0 (Radiație  $\text{FeK}_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1,93604 \text{ \AA}$ , metoda de scanare  $\theta/2\theta$ ), probele fiind preparate conform procedurii standard. Experimentul cu raze X (fig. 1) a demonstrat că probele analizate reprezintă sisteme monofazice în limitele de rezoluție a metodei. Liniile de difracție au fost indexate pe baza datelor ICDD [ICDD 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All right reserved PCPDFWIN v.1.30, 29-0719] și a lucrărilor [3, 4] în cadrul grupului spațial  $\text{P}2_1/c$  a singoniei monoclinice având parametrii celulei elementare:  $a=16,810(4)$ ,  $b=7,880(2)$ ,  $c=10,019(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta=98,26(2)^{\circ}$ . Indecșii Miller, mărimile unghiurilor  $2\theta$ , precum și mărimile distanțelor interplanare ale liniilor de difracție sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

| Nr. | hkl         | $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3) |                  | $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1)<br>[3,4] | $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2) [5] |                  |
|-----|-------------|------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------|
|     |             | $2\theta, ^{\circ}$                                              | $d, \text{ \AA}$ | $d, \text{ \AA}$                                                          | hkl                                                                  | $d, \text{ \AA}$ |
| 1   | <b>200</b>  | 13,40                                                            | 8,30             | 8,25                                                                      | <b>-101</b>                                                          | 7,101            |
| 2   | <b>110</b>  | 15,70                                                            | 7,09             | 7,10                                                                      | <b>101</b>                                                           | 6,426            |
| 3   | <b>011</b>  | 18,14                                                            | 6,14             | 6,14                                                                      | <b>011</b>                                                           | 6,314            |
| 4   | <b>002</b>  | 22,60                                                            | 4,94             | 4,94                                                                      | <b>210</b>                                                           | 4,681            |
| 5   | <b>-202</b> | 24,50                                                            | 4,56             | 4,53                                                                      | <b>002</b>                                                           | 4,298            |
| 6   | <b>400</b>  | 27,08                                                            | 4,14             | 4,16                                                                      | <b>102</b>                                                           | 3,851            |
| 7   | <b>311</b>  | 28,60                                                            | 3,92             | 3,95                                                                      | <b>121</b>                                                           | 3,762            |
| 8   | <b>-312</b> | 31,78                                                            | 3,54             | 3,55                                                                      | <b>310</b>                                                           | 3,380            |
| 9   | <b>-402</b> | 32,90                                                            | 3,42             | 3,43                                                                      | <b>022</b>                                                           | 3,166            |
| 10  | <b>411</b>  | 34,26                                                            | 3,29             | 3,31                                                                      | <b>311</b>                                                           | 3,033            |
| 11  | <b>-511</b> | 37,26                                                            | 3,03             | 3,04                                                                      | <b>-302</b>                                                          | 2,934            |
| 12  | <b>-213</b> | 38,10                                                            | 2,97             | 2,97                                                                      | <b>013</b>                                                           | 2,739            |
| 13  | <b>222</b>  | 40,60                                                            | 2,79             | 2,80                                                                      | <b>103</b>                                                           | 2,701            |
| 14  | <b>322</b>  | 43,82                                                            | 2,59             | 2,59                                                                      | <b>302</b>                                                           | 2,623            |
| 15  | <b>123</b>  | 46,60                                                            | 2,45             | 2,45                                                                      | <b>023</b>                                                           | 2,443            |
| 16  | <b>204</b>  | 50,60                                                            | 2,27             | 2,27                                                                      | <b>132</b>                                                           | 2,418            |
| 17  | <b>-613</b> | 52,70                                                            | 2,19             | 2,19                                                                      | <b>-412</b>                                                          | 2,341            |
| 18  | <b>304</b>  | 53,80                                                            | 2,14             | 2,14                                                                      | <b>331</b>                                                           | 2,236            |
| 19  | <b>124</b>  | 56,68                                                            | 2,04             | 2,04                                                                      | <b>141</b>                                                           | 2,195            |
| 20  | <b>-424</b> | 59,18                                                            | 1,96             | 1,96                                                                      | <b>004</b>                                                           | 2,149            |

Analiza comparativă a datelor prezentate în tab. 1 conduce în mod sigur la concluzia că compusul 3 obținut pe cale sintetică (conform procedeului revendicat) și compusul 1 studiat anterior [3,4] reprezintă una și aceeași substanță, compoziția și structura căreia corespunde mineralului mandarinoit  $\{[\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ . Totodată, aceste date demonstrează că compusul 2 reprezintă o formă polimorfă având aceeași compoziție  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Analiza termică a compusului  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3) a fost efectuată cu ajutorul derivatografului Sistemului Paulik-Paulik Erdy în intervalul de temperaturi  $20 \dots 1000^{\circ}\text{C}$  cu viteza  $5^{\circ}/\text{min}$  în atmosferă de aer (creuzet din corindon, etalon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). După cum se observă din derivatograma prezentată în fig. 2, termoliza compusului decurge în trei etape endotermice.

Primul pic pe curba DTG se observă în intervalul de temperaturi 40...120°C (cu maxim la 90°C) însoțit de o scădere de masă egală cu 9,2%, ceea ce corespunde eliminării a trei molecule de apă de cristalizare (calculat pentru trei molecule H<sub>2</sub>O – 9,0%, reieșind din compoziția 3). În intervalul de temperaturi 220...330°C pe derivatogramă se observă un alt efect endotermic cu maxim la 310°C. Scăderea de masă în acest interval de temperaturi corespunde eliminării a altor trei molecule H<sub>2</sub>O din sfera de coordonare a fierului (determinat 9,5%; calculat pentru 3H<sub>2</sub>O 9,0%). Efectul dat nefinalizat se suprapune cu un set de efecte endotermice suprapuse în intervalul 330...620°C, cel mai intensiv maxim fiind la 450°C. Reziduul rezultat constituie 25% de la masa inițială a compusului (calculat 26,6%), ceea ce corespunde formării oxidului Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Spectrele Mossbauer ale compusului 3 (fig. 3, 4) au fost înregistrate la Centrul “Chimie Fizică și Nanocompozite” din cadrul Institutului de Chimie al AȘM, utilizând un spectrometru Mossbauer de tip MS4 WRC (WEB Research, Edina, MN) echipat cu un sistem ciclic de răcire (4,5...300K) și un sistem de control al temperaturii W106. S-a utilizat o sursă de <sup>57</sup>Co (3,7 GBq) în matrice de Rh. În calitate de standard s-a utilizat α-Fe metalic la temperatura 298K. Simularea datelor experimentale s-a efectuat folosind pachetul software WMOSS (WEB Research, Edina, MN).

Spectrele Mossbauer ale compusului Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O (3) la temperatura de 80 și 300K (fig. 3,4) au fost approximate prin două dublete, parametrii cărora (tab. 2) corespund ionului de Fe<sup>+3</sup> în stare de spin înalt S=5/2.

Tabelul 2

Parametrii spectrelor Mossbauer ale compusului Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O (3)

| T, K | mm/s                      |             |                                         | S <sub>rel</sub> | mm/s                      |             |                                         | S <sub>rel</sub> |
|------|---------------------------|-------------|-----------------------------------------|------------------|---------------------------|-------------|-----------------------------------------|------------------|
|      | DI <sub>Fe</sub><br>±0,02 | SC<br>±0,02 | Γ <sub>L</sub> =Γ <sub>R</sub><br>±0,02 |                  | DI <sub>Fe</sub><br>±0,02 | SC<br>±0,02 | Γ <sub>L</sub> =Γ <sub>R</sub><br>±0,02 |                  |
|      | Dublet I                  |             |                                         |                  | Dublet II                 |             |                                         |                  |
| 300  | 0,43                      | 0,71        | 0,43                                    | 0,63             | 0,43                      | 0,37        | 0,33                                    | 0,63             |
| 80   | 0,52                      | 0,72        | 0,38                                    | 0,54             | 0,52                      | 0,34        | 0,37                                    | 0,54             |

Datele spectrelor Mossbauer pentru compusul Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O (3) prezintă o conformitate perfectă cu compoziția chimică și structura cristalină a mandarinoitului (1) [3]. În primul rând, spectrele Mossbauer au demonstrat că ionii de fier în compusul 3 manifestă gradul de oxidare +3, deși în sinteză în calitate de compus inițial s-a utilizat un sulfat de fier bivalent. Nu s-au depistat specii, care conțin ioni de fier cu gradul de oxidare +2. Totodată, prezența a două dublete în spectrele Mossbauer se explică prin faptul că ionii de fier în structura cristalină a mandarinoitului ocupă două poziții cristalografice independente, având înconjurare octaedrică diferită.

În concluzie, datele prezentate mai sus demonstrează că compusul Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O (3), pentru care se propune un procedeu nou de obținere, este identic ca compoziție chimică și structură cu mineralul mandarinoit {[Fe<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (1).

Capacitatea compusului 3 de a reține conținutul simultan de fier și seleniu în biomasa de *Spirulina platensis* a fost demonstrată în exemplele de mai jos.

#### Exemplul 1

În experiențe s-a cercetat acțiunea compusului selenit de Fe(III) hexahidrat - Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O (3) asupra procesului de acumulare a seleniului și fierului în biomasa de *Spirulina platensis*.

Se prepară mediul nutritiv cu următoarea componență (g/L): NaHCO<sub>3</sub> - 2,0, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 0,5, NaNO<sub>3</sub> - 2,5, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0,5, NaCl - 1,0, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O - 0,2, CaCl<sub>2</sub> - 0,04, FeSO<sub>4</sub> - 0,01, EDTA - 0,08, se adaugă o soluție de microelemente 1 mL/L, care la rândul său, conține (g/L): H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - 2,86, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O - 1,81, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O - 0,22, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O - 0,08, MoO<sub>3</sub> - 0,015. La mediul preparat se adaugă suspensia de spirulină în concentrație de 0,45 mg/L și se cultivă în decurs de 6 zile la temperatura de 30°C, cu o iluminare de 3000 lx și pH-ul mediului 9,5. Suplimentar la mediul nutritiv în primele trei zile de cultivare se adaugă porționat 0,005 g/L selenit de Fe(III) hexahidrat - Fe<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O (concentrația finală 0,015 g/L). În ziua a 6-ea biomasa a

fost separată de lichidul cultural prin filtrare și spălată cu soluție de 1,5% acetat de amoniu. Biomasa a fost uscată și s-a determinat conținutul de seleniu și fier.

#### Exemplul 2

- 5 Se prepară mediul nutritiv conform exemplului 1. La mediul preparat se adaugă suspensia de spirulină în concentrație de 0,45 mg/L și se cultivă în decurs de 6 zile la temperatura de 28°C, cu o iluminare de 3000 lx și pH-ul mediului 9,5. Suplimentar la mediul nutritiv în primele trei zile de cultivare se adaugă porționat câte 0,00667 g/L selenit de Fe(III) hexahidrat -  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (concentrația finală 0,020 g/L). În ziua a 6-ea biomasa a fost separată de lichidul cultural prin filtrare și spălată cu soluție de 1,5% acetat de amoniu. Biomasa a fost
- 10 uscată și s-a determinat conținutul de seleniu și fier.

#### Exemplul 3

- 15 Se prepară mediul nutritiv conform exemplului 1. La mediul preparat se adaugă suspensia de spirulină în concentrație de 0,45 mg/L și se cultivă în decurs de 6 zile la temperatura de 28°C, cu o iluminare de 3000 lx și pH-ul mediului 10,0. Suplimentar la mediul nutritiv în primele trei zile de cultivare se adaugă porționat câte 0,010 g/L  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (concentrația finală 0,030 g/L). În ziua a 6-ea biomasa a fost separată de lichidul cultural prin filtrare și spălată cu soluție de 1,5% acetat de amoniu. Biomasa a fost uscată și s-a determinat conținutul de seleniu și fier.

- 20 Rezultatele privind acumularea seleniului și fierului în biomasa de *Spirulina platensis* obținută conform invenției propuse și conform celei mai apropiate soluții sunt prezentate în tab. 3.

Tabelul 3

- 25 Acumularea seleniului și fierului în biomasa de spirulină la cultivare în prezența unor reglatori chimici (hidrogen-selenit de Co(II) dihidrat, selenit de Fe(III) hexahidrat)

| Procedeeul utilizat                                       | Compusul                                                                                                                | Concentrația   |       |       | Conținutul de seleniu in biomasă, mg% | Conținutul de fier in biomasă, mg% | Productivitatea in ziua a 6-a, g/L |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------|-------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
|                                                           |                                                                                                                         | g/L            | mM    |       |                                       |                                    |                                    |
|                                                           |                                                                                                                         |                | Fe    | Se    |                                       |                                    |                                    |
| Conform [2]                                               | Co(HSeO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O                                                                  | 0,015          | -     | 0,085 | 94,0                                  | 120                                | 0,90                               |
|                                                           |                                                                                                                         | 0,020          | -     | 0,114 | 102,0                                 | 120                                | 0,68                               |
|                                                           |                                                                                                                         | 0,030          | -     | 0,171 | -                                     | -                                  | 0 (doză letală)                    |
| Conform invenției                                         | Fe <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> O <sub>9</sub> •6H <sub>2</sub> O                                                       | 0,015          | 0,050 | 0,075 | 187,0                                 | 165                                | 0,96                               |
|                                                           |                                                                                                                         | 0,020          | 0,067 | 0,100 | 216,0                                 | 220                                | 0,94                               |
|                                                           |                                                                                                                         | 0,030          | 0,100 | 0,150 | 296,0                                 | 330                                | 0,92                               |
| Mediul nutritiv standard suplimentat cu Fe(III) și Se(IV) | Martor:<br>FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O și Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> (adăugate împreună <i>in situ</i> ) | 0,027<br>0,026 | 0,100 | 0,150 | 51,0                                  | 205                                | 0,90                               |

- 30 Datele din tab. 3 demonstrează că la utilizarea selenitului de Fe(III) hexahidrat în concentrații de 0,015...0,030 g/L, conținutul seleniului în biomasă este stabil și majorat față de soluția [2] de 2,0...2,9 ori, iar conținutul fierului de 1,4...2,9 ori. Conținutul de Fe(III) și Se(IV) în biomasa de spirulină este considerabil mai diminuat (205 și 51 mg%, respectiv) la suplimentarea amestecului constituit din 0,027 g/L (0,100 mM)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și 0,026 g/L (0,150 mM)  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  luate împreună, față de cel acumulat în cazul administrării în mediu a 0,030 g/L  $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cu un conținut similar de fier și seleniu. Aceasta demonstrează
- 35 avantajul utilizării compusului propus în invenția prezentă.

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. Wolfgang Kaim, Brigitte Schwederski "Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life." John Wiley and Sons, 1994
2. Rudic V. Aspecte noi ale biotehnologiei moderne. Chișinău, Știința, 1993, p. 72-74
3. Pete J. Dunn, Donald R. Peacor, B. Darko Sturman // Canadian Mineralogist. Vol.16, pp. 605-609 (1978)
4. Frank C. Hawthorne // Canadian Mineralogist. Vol. 22, pp. 475-480 (1984)
5. Dhanpat Rai, Shas V. Mattigod and Dean A. Moore // Mat. Res. Bull., Vol. 23, pp. 1621-1628, 1988
6. MD 221 Y (2010.06.30)

**(57) Revendicări:**

1. Procedeu de obținere a selenitului de Fe(III)  $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  care prevede adăugarea cu agitare la o soluție cu temperatura 55...65°C, ce conține 7,84 g  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,02 moli) dizolvat în 75 mL apă a unei soluții ce conține 1,29 g  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (0,01 moli) dizolvat în 25 mL apă fierbinte în raportul molar respectiv de 2:1, amestecul rezultat se menține în continuare la temperatura de 50...60°C timp de o oră, precipitatul obținut se filtrează, se spală cu apă, apoi cu alcool etilic și se usucă.

2. Procedeu de cultivare a cianobacteriei *Spirulina platensis*, care include prepararea unui mediu nutritiv, ce conține, g/L:  $\text{NaHCO}_3$  - 2,0,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  - 0,5,  $\text{NaNO}_3$  - 2,5,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  - 0,5,  $\text{NaCl}$  - 1,0,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,2,  $\text{CaCl}_2$  - 0,04,  $\text{FeSO}_4$  - 0,01, EDTA - 0,08 și microelemente introduse sub formă de o soluție separată - 1 mL, care la rândul său, conține (g/L):  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - 2,86,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - 1,81,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,22,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 0,08,  $\text{MoO}_3$  - 0,015; inocularea *Spirulina platensis* în concentrație de 0,40...0,45 mg/L și cultivarea ei în decurs de 6 zile la temperatura de 30±2°C, iluminarea de 3000 lx și pH al mediului 9,5...10,5; separarea și uscarea biomasei rezultate, totodată la mediul nutritiv în primele trei zile de cultivare se adaugă porționat în suspensie selenitul de Fe(III) hexahidrat ( $\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), obținut conform revendicării 1, din calculul total de 0,015...0,030 g/L.

**Director Departament:**

GROSU Petru

**Examinator:**

JOVMIR Tudor

**Redactor:**

CANȚER Svetlana



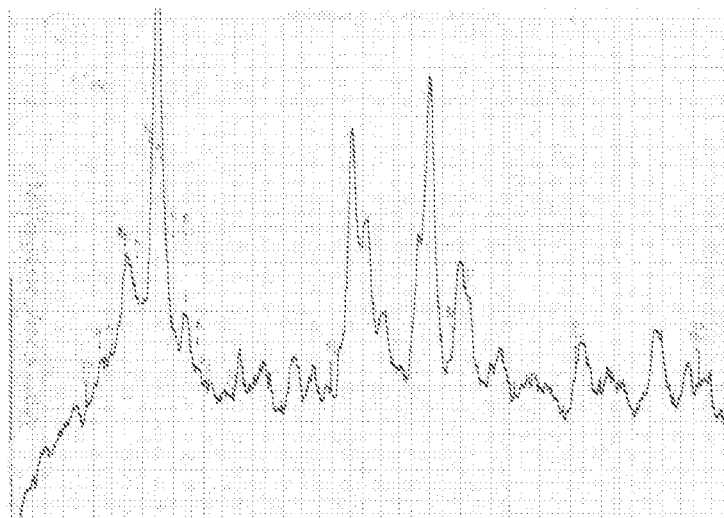


Fig. 1

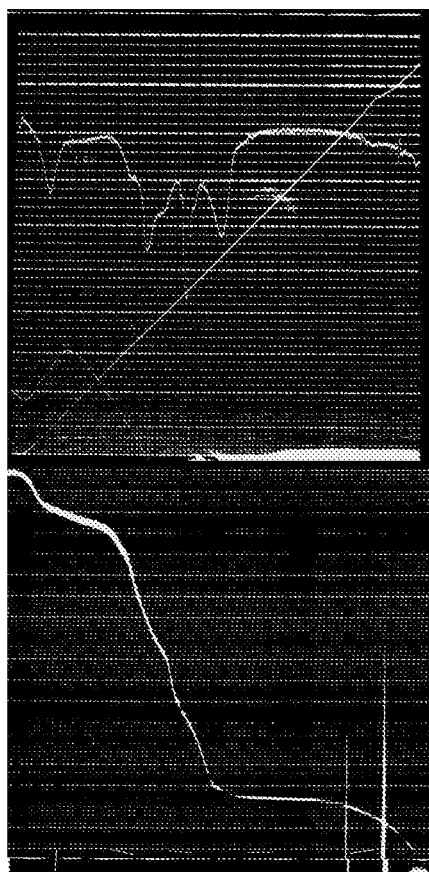


Fig. 2

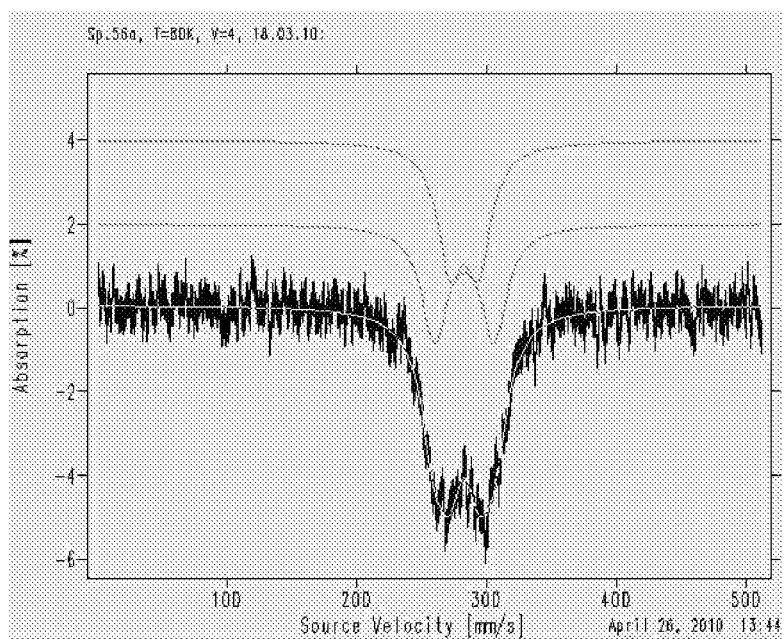


Fig. 3

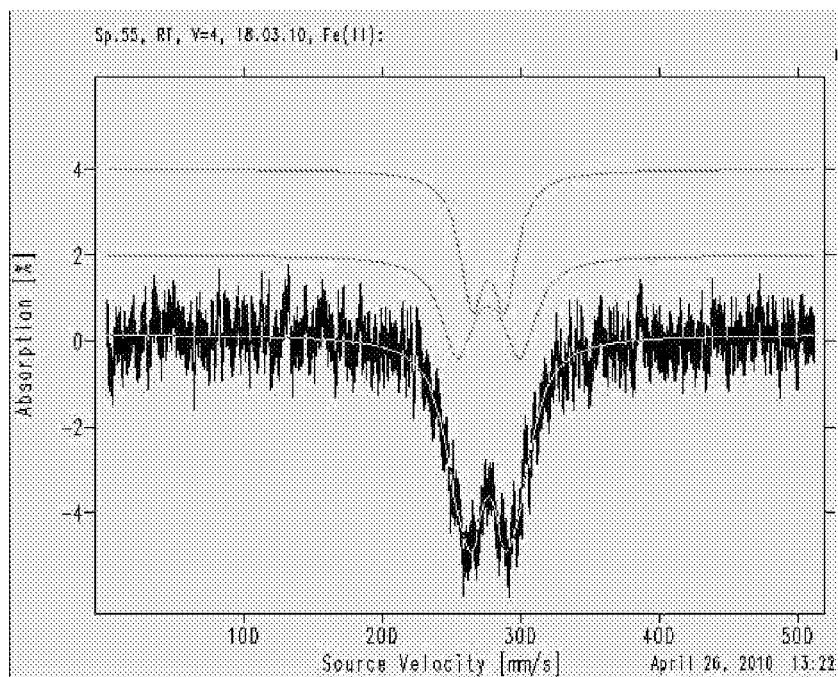


Fig. 4

**RAPORT DE DOCUMENTARE**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| I. Datele de identificare a cererii                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                     |
| (21) Nr. depozit: a 2011 0028                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | (32) Data de prioritate recunoscută:                                                |
| (22) Data depozit: 2011.03.24                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Raport de documentare internațională: <input type="checkbox"/> da                   |
| (54) <b>Titlul: Procedeu de obținere a selenitului de fier <math>\text{Fe}_2\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> și procedeu de cultivare a cianobacteriei <i>Spirulina platensis</i> cu utilizarea acestuia</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                     |
| (71) Solicitant: <b>ȘOVA Sergiu, MD; RUDIC Valeriu, MD</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                     |
| (51) (Int.Cl.): <b>Int. Cl.: C12N 1/12</b> (2006.01)<br><b>C12N 1/38</b> (2006.01)<br><b>C12R 1/89</b> (2006.01)<br><b>C01B 19/00</b> (2006.01)<br><b>C01G 49/00</b> (2006.01)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                     |
| II. Condiții de unitate a invenției:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface |
| Note:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                     |
| III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                     |
| Note: <input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                     |
| IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                     |
| <b>MD « Documentare Invenții » (inclusiv cereri nepublicate ; trunchiere automata din stanga/dreapta) :</b><br>Cuvinte-cheie full-text - selenit AND fier<br><br><b>"Worldwide" (Espacenet) :</b><br>– cuvinte-cheie din rezumat (ABS) și indicii IPC:<br>/ iron AND selen* AND spirul* / iron AND selen* AND alga* / iron AND selen* AND cyanobacter* / iron AND selen* AND C12 /<br>/ «iron selenite» / « iron(III) selenite » / « iron(3+) selenite » /<br>/ IPC : C01B19 AND C01G49 /<br><br><b>EA, CIS (Eapatis) – селенит* AND желез*</b><br><br>Alte BD – OMPI: <b>PATENTSCOPE</b> |                                                                                     |
| V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                     |
| <b>SCIRUS;</b><br><b>Google</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                     |

|  |
|--|
|  |
|--|

| VI. Documente considerate a fi relevante                                                                                                                                                              |                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Categoria*                                                                                                                                                                                            | Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente                           | Numărul revendicării vizate                                                                                                                                                                                               |
| A                                                                                                                                                                                                     | JP8266856 A (1996.10.15)                                                                                                   | 1                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | US6773680 B2 (2004.08.10)                                                                                                  | 1                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | CN1463914 A (2003.12.31)                                                                                                   | 1                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | Pritam Singh Thind and Jatinder Singh Gandhi.<br>Bull.Chem.Soc.Japan, 1987, vol. 60, Nr. 3, pp.1129-1130.                  | 1                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | Gerald Giester,Franz Pertik and Franz Braudstatter,<br>Material Research Bulletin, 1996, vol. 31, issue 10, pp. 1189-1193. | 1                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | P.S. Thund and J.S. Gandhi. Polyhedron, 1986, vol.5, issue 10. pp.1629-1634.                                               | 1                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | MD2386 G2 (2003.02.28)                                                                                                     | 2                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | MD3101 G2 (2007.01.31)                                                                                                     | 2                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | MD3417 G2 (2007.10.31)                                                                                                     | 2                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | MD3625 G2 (2009.02.28)                                                                                                     | 2                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | US6932980 B1 (2005.08.23)                                                                                                  | 2                                                                                                                                                                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                     | RU21999582 C2 (2003.01.27)                                                                                                 | 2                                                                                                                                                                                                                         |
| A,D,C                                                                                                                                                                                                 | Frank C. Hawthorne // Canadian Mineralogist. Vol. 22, pp. 475-480 (1984)                                                   | 1                                                                                                                                                                                                                         |
| A,D,C                                                                                                                                                                                                 | MD221 Y (2010.06.30)                                                                                                       | 2                                                                                                                                                                                                                         |
| * categoriile speciale ale documentelor citate:                                                                                                                                                       |                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                           |
| A – document care definește stadiul anterior general                                                                                                                                                  |                                                                                                                            | T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția |
| X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur                    |                                                                                                                            | E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată                                                                                                                             |
| Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie |                                                                                                                            | D – document menționat în descrierea cererii de brevet                                                                                                                                                                    |
| O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare                                                                               |                                                                                                                            | C – document considerat ca cea mai apropiată soluție                                                                                                                                                                      |
|                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                            | & – document, care face parte din aceeași familie de brevete                                                                                                                                                              |
| P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate                                                                                                                  |                                                                                                                            | L – document citat cu alte scopuri                                                                                                                                                                                        |
| Data finalizării documentării 2011.05.20                                                                                                                                                              |                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                           |
| Examinator JOVMIR Tudor                                                                                                                                                                               |                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                           |