



(11) **RO 130914 B1**

(51) **Int.Cl.**

C01G 45/00 (2006.01);
C22B 47/00 (2006.01);
C07C 51/41 (2006.01);
C07F 13/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00176**

(22) Data de depozit: **10/03/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2018** BOPI nr. 1/2018

(41) Data publicării cererii:
26/02/2016 BOPI nr. 2/2016

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA DIN ORADEA,**
STR.UNIVERSITĂȚII NR.1, ORADEA, BH,
RO

(72) Inventatori:
• **GAVRIȘ GEORGETA,**
STR.STRUGURILOR NR.28, ORADEA, BH,
RO;
• **BUNGĂU SIMONA GABRIELA,**
STR.NICOLAE BELDICEANU NR. 11,
ORADEA, BH, RO;

• **FILIP SANDA MONICA,**
STR. EPISCOP IOAN SUCIU NR. 12,
BL. PC6, ET. 3, AP. 8, ORADEA, BH, RO;
• **CĂRĂBAN ALINA-MARIA,** *STR.*
ALEXANDRU ODOBESCU NR. 4,BL. PB 69,
AP. 18, ORADEA, BH, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4488999 (A); F. DAVAR, F.
MOHANDÉS, M. SALAVATI-NIASARI,
"SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
MANGANESE OXIDE NANOBUNDLES
FROM DECOMPOSITION OF
MANGANESE OXALATE" INORGANICA
CHIMICA ACTA, VOL. 362, PAG.
3663-3668, 2009; RO 116075 (B1)

(54) **METODĂ DE RECUPERARE A MANGANULUI
DIN SOLUȚII REZIDUALE**



RO 130914 B1

1 Invenția se referă la metoda de recuperare a manganului bivalent din soluțiile
reziduale provenite de la operația de fosfatizare a suprafețelor metalice în industria galvanică,
3 sau din alte procese industriale generatoare de soluții reziduale cu ioni manganoși, întrucât
industria galvanică și industria constructoare de mașini, cu subramurile lor, folosesc pe scară
5 largă operația de fosfatizare cu săruri solubile de mangan divalent, sub forma fosfaților primari
manganoși solubili, din care rezultă ape de spălare cu conținut scăzut de mangan, dar și
7 soluții reziduale cu concentrații mai mari de ioni manganoși, pentru care este necesară
recuperarea manganului și tratarea soluțiilor reziduale.

9 În literatura de specialitate din domeniu se cunosc și se practică diferite metode,
procedee și tehnologii de epurare și recuperare a ionului manganos din diverse tipuri de
11 soluții reziduale, preferându-se tratarea și recuperarea ionului manganos prin aerare la
 $pH > 9$, schimbul ionic pe rășini schimbătoare de ioni-cationiți, precipitare chimică cu agenți
13 clasici de precipitare: NaOH, $Ca(OH)_2$ 10%, carbonat sau fosfat de sodiu, împreună cu agenți
de coagulare și floclurare chimică, aplicate în cazul unor concentrații de 0,5...25 mg Mn/L
15 [Burtică G., Vlaicu I., Negrea A., Pode R., Pode V., Micu D.: *Tehnologii de tratare a
efluenților reziduali*, Ed. Politehnica, pp. 282-292, 2000; Mauchauffee S., Meux E.,
17 Schneider M.: *Separation and Purification Technology*, 2008, 62920, pp. 394-400;
Lourie Y.: *Aide memoire de chimie analytique*, Ed. Mir, Moscou, 1975 Macarovici C:
19 *Analiza chimică cantitativă anorganică*, 1979, București; Oniciu L., Grunwald E.:
Galvanotehnica, 1980, Ed. Științifică și Enciclopedică, București].

21 Este cunoscut, din brevetul **RO 116075 (B1)**, un procedeu de recuperare a man-
ganului conținut în șlamul provenit din industria de medicamente, în mod special șlamul de
23 la fabricarea zaharinei, și constă într-o etapă de spălare cu apă distilată și îndepărtarea
impurităților solubile, la temperaturi de 20...50°C, urmată de o filtrare. Turta astfel obținută
25 este tratată cu o soluție de acid sulfuric 20...30%, la raport solid:lichid de 1:3...1:4,5,
folosindu-se acid oxalic drept agent reducător, pentru reducerea manganului la valența 2,
27 etapă urmată de o nouă filtrare. Soluția filtrată cu conținut de sulfat de mangan este
prelucrată în mod cunoscut, pentru recuperarea manganului sub formă de carbonat de
29 mangan.

31 De asemenea, este cunoscut, din cererea de brevet **US 4488999 (A)**, un procedeu
de recuperare a oxalatului de cobalt sau de mangan, sau a extractelor care conțin cobalt sau
33 mangan, și care sunt tratate cu oxalat de sodiu, potasiu sau amoniu, obținându-se un
precipitat de cobalt sau oxalat de mangan; precipitarea se efectuează la temperaturi cuprinse
în intervalul 50...160°C, cu 1...2 moli de oxalat alcalin solid sau oxalat de sodiu.

35 Din brevetul **US 779058** este cunoscut faptul că solubilizarea șlamului feromanganos
din tehnologia minieră, cu conținut ridicat de mangan și fier, permite obținerea unui lichid
37 tehnologic cu conținut de sulfați sau cloruri de metale, la un raport bine definit șlam:acid
sulfuric sau clorhidric.

39 Sărurile solubile de mangan și fier, în mediu acid, se extrag în formă solidă insolubilă
prin tratare și precipitare cu fero- sau fericianură de sodiu sau potasiu, la un raport soluție
41 de săruri, soluție de precipitare optim față de necesarul stoichiometric. Faza solidă,
insolubilă, cu conținut ridicat de mangan și fier, este tratată la fierbere cu o soluție caustică
43 concentrată 20...40°B de sodiu sau potasiu. Astfel, are loc solubilizarea precipitatelor de fero-
sau fericianură de mangan și fier, și trecerea metalelor în mediu puternic alcalin, la cald, în
45 forme insolubile de oxihidroxizi de mangan și fier, care sunt separați prin decantare, filtrare,
spălare. Soluția alcalină se poate recircula pentru o nouă solubilizare în condițiile corectării
47 minimale a concentrației de alcalii, iar concentratul solid obținut, de mangan și fier, se poate
folosi în industria pigmentilor, la elaborarea oțelurilor manganoase.

RO 130914 B1

Recuperarea manganului pe cale electrolitică, sub formă de dioxid de mangan electrolitic, este un proces energointensiv, consumator de curent electric, deoarece se lucrează la o densitate de curent de 100 A/m^2 , la un timp de electroliză de 72 h și temperatură de 90°C , pentru un volum de lucru de 1,1 l, și până la această fază sunt necesare purificări repetate ale soluției inițiale cu conținut de mangan: precipitare la pH controlat cu Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, separări și spălări pentru eliminarea impurităților.

Dezavantajele reținerii și recuperării manganului prin metodele de precipitare sunt în legătură cu starea amorfă a hidroxidului obținut, volumul mare al precipitatului, viteza de decantare, filtrare și spălare redusă, precum și de instabilitatea chimică la agenți de oxidare și agenți atmosferici, urmată de trecerea precipitatului inițial extras, în forme mai solubile, de compoziție neunitară și neuniformă, poluante pentru ape și sol.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în stabilirea condițiilor optime de recuperare a manganului sub formă de oxalat de mangan dihidratat.

Metoda de recuperare a manganului din soluții reziduale cu ioni de mangan divalent, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că:

a) ionul manganos este extras și recuperat sub formă de oxalat de mangan dihidratat, cristalizat, insolubil, cu un randament de recuperare de 92,5%, în condiții optime de pH, cu un exces minim de reactiv de tratare-acid oxalic 1N, în regim termic de $70\text{...}80^\circ\text{C}$, la un timp de reacție de 20 min, sub agitare mecanică 300 rot/min;

b) oxalatul de mangan recuperat se poate descompune termic la temperatură joasă, iar în scopul obținerii trioxidului de mangan de înaltă puritate, se face o descompunere termică a produsului recuperat, la temperatura de $250\text{...}500^\circ\text{C}$.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției, în legătură cu figurile:

- fig. 1, dependența randamentului de recuperare a manganului de pH-ul masei de reacție;

- fig. 2, dependența randamentului de recuperare a manganului de excesul de acid oxalic 1N;

- fig. 3, dependența randamentului de recuperare a manganului de temperatura procesului;

- fig. 4, spectrul FT-IR-RXD al oxalatului de mangan - $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

- fig. 5, curbele TG, DTA la descompunerea termică a $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la 500°C ;

- fig. 6, Spectrul FT-IR al trioxidului de mangan - Mn_2O_3 .

Soluțiile pentru analiza chimică și reactivii utilizați au fost de calitate Merck, Amex și Fluka, în concentrații volumetrice determinate: complexon III 0,05 M, soluție tampon amoniacală pH 10, indicator metalocromic Erio T (eriocrom negru T), acid ascorbic, soluție etalon 1 g Mn/l. Analiza volumetrică a conținutului de mangan s-a făcut prin titrare complexometrică, punctul de echivalență fiind observat prin virajul culorii soluției de la roșu la albastru net, stabil și prin spectrofotometrie de absorbție atomică cu flacără cu spectrofotometrul Thermolectron M Serie M5 Dual [Lajunen L. H. J.: *Spectrochemica Analysis by Atomic Absorption Spectrometry and Emission Spectrometry*, Royal Society of Chemistry, 1993, Finland]. Analiza spectrală FT-IR a oxalatului de mangan s-a făcut pe spectrofotometrul Jable-Jasco XR, iar pentru analiza termică s-a folosit o termobalanță cu patru zecimale, de precizie +/- 0,2 mg FT-IR [Fateme Davar a,b, Fateme Mohandes b, Masoud Salavati-Niasari, *Synthesis and characterization manganese oxide nanobundles from decomposition of manganese oxalate* *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 3663-3668]; Todor D. N.: *Analiza termică a mineralelor*, Ed. Tehnică, București, 1972 9.***SR ISO 8288-2002; Subhash Thota, Bhagwati Prasada, Jitendra

1 Kumara, *Formation and magnetic behaviour of manganese oxide nanoparticles*,
2 *Materials Science and Engineering B* 167 (2010) 153-160; *Journal of Thermal Analysis*
3 *and Calorimetry*, Vol. 74 (2003) 485-490, *KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF*
4 *MANGANESE (II) OXALATE*, Barbara Malecka , Ewa Dro_d_-Cie_la 1 and P. K.
5 Olszewski; MICHAEL B. BROWN, DAVID DoLLIMORB, *Thermal Decomposition of*
6 *Manganese (II) Oxalate in Vacuum and in Oxygen*; Tokeer Ahmad, Aparna Ganguly,
7 Jahangeer Ahmed, Ashok K. Ganguli, Omar Abdullah A. Alhartomy, *Nanorods of*
8 *transition metal oxalates: A versatile route to the oxide nanoparticles*, *Arabian Journal*
9 *of Chemistry* (2010) xxx, xxx-xxx; Mi Liu a, Gui-Jun Zhang a, Zhu-Rui Shen a, Ping-
10 Chuan Sun a, Da-Tong Ding b, Tie-Hong Chen, *Synthesis and characterization of*
11 *hierarchically structured mesoporous MnO₂ and Mn₂O₃*, *Solid State Sciences* 11 (2009)
12 **118-128**].

13 Soluția cu conținut de ioni manganosi se tratează la un pH bine determinat, sub
14 continuă agitare, la un raport bine definit ion manganos:acid oxalic 1 N, la temperatură și
15 timp de reacție controlate.

16 Precipitatul cristalin de oxalat de mangan dihidratat obținut este decantat, filtrat,
17 spălat și uscat. Apele de spălare se prind într-un balon cotat de 200 ml, din care se
18 determină manganul remanent.

19 Condițiile optime de tratare a soluțiilor reziduale cu ioni de mangan sub formă de
20 MnC₂O₄ · 2H₂O s-au stabilit experimental, urmărindu-se influența parametrilor de proces:
21 pH-ul masei de reacție, doza optimă de acid oxalic 1N, temperatura.

22 Ecuația reacției de recuperare a manganului sub formă de oxalat de mangan
23 dihidratat este:

24 $Mn^{+2} + C_2O_4^{-2} + 2H_2O = MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (precipitat alb cristalin).

25 Eficiența recuperării cationului s-a calculat folosind formula:

26

$$27 \eta\% = \frac{Mn_{initial} [mg] - Mn_{final} [mg]}{Mn_{initial}} \cdot 100$$

28

29

în care:

30 Mn_{inițial} = cantitatea inițială de mangan, exprimată în mg;

31 Mn_{final} = cantitatea finală de mangan, exprimată în mg, după precipitarea ca oxalat de
32 mangan.

33 Randamentul de recuperare a manganului se exprimă procentual. Datele
34 experimentale referitoare la dependența randamentului de recuperare de valoarea pH-ului
35 sunt prezentate în tabelul 1.

36 *Influența pH-ului masei de reacție și a excesului de reactiv*

37 În tabelul 1 este prezentată dependența randamentului de recuperare a manganului
38 în funcție de pH-ul masei de reacție la 20°C, timp de reacție de 20 min și la un exces de
39 reactiv de 10% față de necesarul stoichiometric al ecuației reacției chimice. Valorile de pH
40 ale masei de reacție au fost măsurate în domeniul 1...5,5 unități pH.

41 Conținutul de mangan remanent s-a determinat pe cale volumetrică, complexo-
42 nometrică. Rezultatele sunt confirmate și de analiza prin absorbție atomică cu flacără.

43

RO 130914 B1

Tabelul 1

Dependența randamentului de recuperare în funcție de pH-ul masei de reacție

pH	Vc [ml]	Mnf [mg]	R, %
1	43	473	54
25	260	2865	427
35	185	2035	593
45	185	2035	593
5	16	176	648
525	16	176	648
55	16	176	648

Datele experimentale sunt favorizante pentru conducerea procesului de recuperare a manganului în medii moderate de pH. Pentru valori mici ale pH-ului masei de reacție, randamentele de recuperare au valori mici, între 5...43% pentru intervalul de 1...2,5 unități pH.

Creșterea pH-ului masei de reacție spre valori de 5...5,5 este urmată de eficientizarea procesului cu creșterea randamentului de la 42,7% la 64,8%. Valorile obținute sunt convenabile pentru o aciditate moderată și un randament crescut.

Se poate considera că procesul decurge bine în intervalul optim de 5,0...5,5 unități pH.

Tabelul 2

Influența excesului de reactiv asupra randamentului de recuperare mangan

Exces de reactiv, %	Vc [ml]	Mnf [mg]	R, %
10	16	176	648
15	1036	114	772
20	135	1485	700
50	15	165	670
100	18	198	604

Valorile obținute experimental arată că optimizarea procesului de tratare și recuperare a manganului decurge bine odată cu creșterea moderată a excesului de reactiv, de la 10% la 15% față de necesarul stoichiometric.

Un exces mai mare de 15% reactiv de tratare nu este benefic, randamentul de tratare și recuperare scade, ca urmare a tendinței de dizolvare a precipitatului de oxalat de mangan în masa de reacție de tărie ionică mai mare. Din aceste considerente, s-a ales valoarea optimă de 15% exces de reactiv.

Influența temperaturii asupra randamentului de recuperare a manganului

Temperatura, °C	Vc [ml]	Mnf [mg]	R,%
20	1036	114	772
40	1036	114	772
60	66	729	843
80	34	375	925

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra randamentului de tratare a soluțiilor reziduale cu ioni de mangan arată creșterea randamentului de recuperare la valori superioare, 92,5%, pentru un regim termic de 80°C față de temperatura mediului. Randamentul crește cu 15,3 procente, de la 77,2% la 92,5%, ceea ce determină eficientizarea metodei și aplicabilitatea acesteia în condițiile optime determinate de creșterea temperaturii procesului.

Pentru concentrațiile ionului de mangan de 25, 250 și 500 mg Mn/l, cuprinse în domeniul analizat de valori: 25...500 mg Mn/l, condițiile de precipitare, decantare, filtrare și spălare sunt identice, iar valorile parametrilor optimi de proces sunt aceleași: pH 5,0...5,5, excesul de acid oxalic 15% față de necesarul stoichiometric, la temperatura de lucru de 80°C.

Gradul de recuperare maxim realizat atinge valoarea de 92,5% pentru fiecare caz în parte.

Analiza spectrală și termică a oxalatului de mangan cristalizat dihidratat

Stabilirea formulei moleculare și compoziției chimice a produsului recuperat rezultă din analiza spectrală FT-IR și RXD pe un domeniu adecvat al lungimii de undă.

O bandă de absorbție largă, în jurul lungimii de undă 3380 cm⁻¹, corespunde la o vibrație de alungire vO-H. Această observație furnizează dovezi legate de prezența legăturilor chimice cu H₂O în oxalatul de mangan. Picul de absorbție s-a scindat la 1653 cm⁻¹ și 1624 cm⁻¹, cauzat de vibrația de deformare simetrică și asimetrică a grupării carbonil, legată de existența compusului [Mn(O₄C₂) · 2H₂O].

În concordanță cu literatura, COO necoordinat, caracterizat de o bandă de absorbție datorată vibrațiilor de alungire la 1750...1700 cm⁻¹, se modifică la lungime de undă mai mică, și se scindează în două benzi, când se combină ionii metalici cu ioni de tip oxalat (C₂O₄)²⁻.

Vibrațiile de deformare a apei apar ca benzi de absorbție în jurul lungimii de undă 1600 cm⁻¹, uneori mascate ca dublet. Picul ascuțit de absorbție la 1363 și 1300 cm⁻¹ se datorează unor vibrații de alungire v_s(C-O) și vibrației de deformare δ(OCO). Picul de la 815 cm⁻¹ poate fi atribuit vibrației de deformare a grupei O-CO, iar picul ascuțit de la 494 cm⁻¹ este caracteristic vibrației de alungire a legăturii Mn-O. Astfel, spectrul de absorbție FT-IR confirmă formarea compusului [Mn(O₄C₂) · 2H₂O].

Analiza spectrală de raze RXD confirmă aceeași formulă și aceeași compoziție pentru produsul recuperat: [Mn(O₄C₂) · 2H₂O].

Analiza spectrală FT-IR, pentru produsul obținut prin descompunere termică la 500°C, a oxalatului de mangan dihidratat, confirmă obținerea trioxidului de mangan Mn₂O₃, pentru care, în conformitate cu datele din literatură, picurile de 612 și 529 cm⁻¹ sunt atribuite vibrațiilor legăturii Mn-O-Mn, asimetrice și, respectiv, simetrice. Poziția picului la 4000 cm⁻¹ este atribuită benzii de vibrație Mn-O-Mn.

RO 130914 B1

Difractograma produsului obținut prin descompunere termică la 500°C a oxalatului de mangan dihidratat confirmă și ea prezența fazei cristaline majoritare - Mn ₂ O ₃ .	1
<i>Analiza termică</i>	3
Condițiile tehnice folosite la studiul descompunerii termice se referă la regimul de aer static și la viteza de încălzire 5°C/min.	5
Pentru confirmarea compoziției și formulei chimice a oxalatului de mangan dihidratat, datele experimentale oferite de analiza termică arată că descompunerea termică a oxalatului de mangan dihidratat are loc în două etape, prezentate în continuare.	7
În prima etapă are loc o pierdere substanțială a greutății, de circa 20%, în domeniul de temperatură de 171...230°C (aparitia picului la 184°C), este atribuită pierderii apei de cristalizare din MnC ₂ O ₄ · 2H ₂ O, conținutul teoretic fiind 20,1%. Oxalatul anhidru rezultat prezintă o bună stabilitate termică în domeniul de temperatură 201...295°C, în acord cu datele prezentate în literatură.	9
Etapa a doua este descompunerea oxalatului anhidru, care începe la circa 523°K (250°C), în atmosferă de aer.	13
Ecuatiile reacțiilor care descriu comportarea oxalatului de mangan dihidratat la descompunere termică sunt:	15
$\Rightarrow \text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	17
$\Rightarrow 2\text{MnC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$	19
$\Delta m_{\text{calc}} = 18,3\% \quad \Delta m_{\text{exp}} = 20\%$	19
$\Delta m_{\text{calc}} = 36,6\% \quad \Delta m_{\text{exp}} = 37\%$	21
Descompunerea oxalatului de mangan s-a făcut în intervalul 250...350°C, când se formează trioxid de mangan Mn ₂ O ₃ , împreună cu CO ₂ și CO, gaze care părăsesc sistemul. În acest fel este posibilă obținerea Mn ₂ O ₃ în stare curată, fără impurități.	23
Metoda conform invenției prezintă următoarele avantaje:	25
- se folosește ca reactiv de precipitare acidul oxalic, accesibil, stabil din punct de vedere chimic, ușor de transportat;	27
- timpul necesar obținerii oxalatului de mangan cristalizat, dihidratat, este considerabil redus, comparativ cu precipitarea formelor amorfe ale sărurilor de mangan cunoscute;	29
- vitezele de decantare, filtrare și spălare ale precipitatului sunt net superioare față de aceleași operații în cazul formelor amorfe ale hidroxizilor, obținute prin alte metode;	31
- volum considerabil redus al precipitatului cristalizat;	33
- stabilitate chimică la agenți atmosferici (umiditate, căldură, lumină, bioxid de carbon);	35
- apele de filtrare, spălare sunt neutralizate cu lapte de var până la pH 8,5...9, iar concentrația remanentă a ionilor de plumb este sub 1 mg/l, conform SR ISO 9822;	37
- aplicabilitate practică imediată, fără dificultate;	39
- posibilitatea obținerii Mn ₂ O ₃ prin descompunere termică a oxalatului de mangan la 250...350°C, oxid cu multiple utilizări în chimia organică de sinteză, sau în alte tehnologii.	39

RO 130914 B1

1

Revendicare

3

Metodă de recuperare a manganului din soluții reziduale, apoase, care conțin mangan divalent într-o concentrație de 25...500 mg Mn/l, cu recuperarea manganului sub formă de oxalat, **caracterizată prin aceea că** se tratează soluția reziduală apoasă la 80°C, sub agitare mecanică, timp de 20 min, cu o soluție de acid oxalic de concentrație 0,5 M, în

5

7

exces de 15% față de necesarul stoichiometric, la un pH cuprins în intervalul 5...5,5, precipitatul de oxalat de mangan dihidratat rezultat este decantat, filtrat, spălat cu apă

9

distilată, uscat la temperatura camerei, rezultând oxalat de mangan dihidratat, cu un randament de 92,5%, care este descompus ulterior la o temperatură de 250...350°C,

11

obținându-se trioxidul de mangan Mn_2O_3 , de înaltă puritate.

(51) Int.Cl.

C01G 45/00 (2006.01);

C22B 47/00 (2006.01);

C07C 51/41 (2006.01);

C07F 13/00 (2006.01)

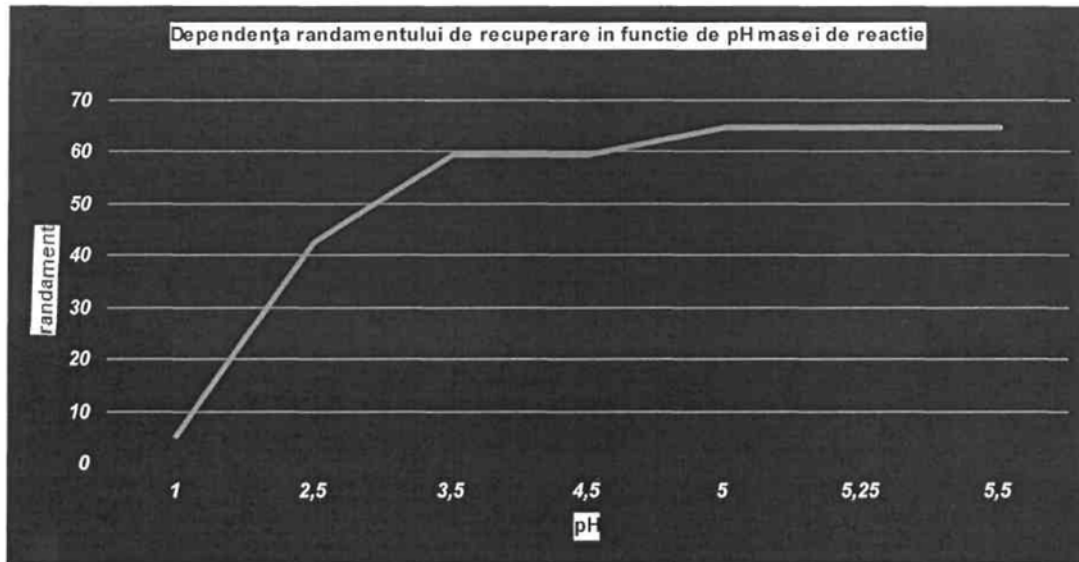


Fig. 1

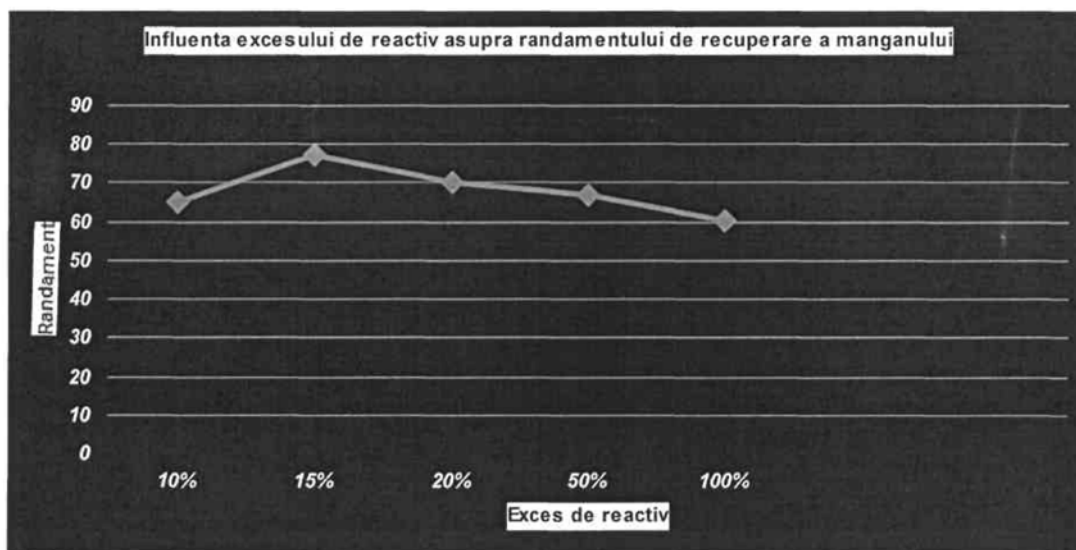


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C01G 45/00 (2006.01);

C22B 47/00 (2006.01);

C07C 51/41 (2006.01);

C07F 13/00 (2006.01)

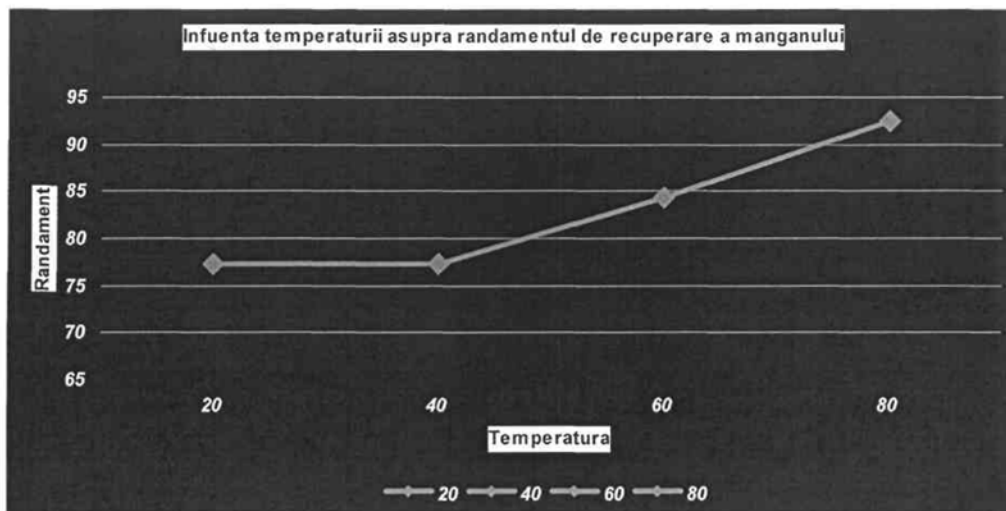
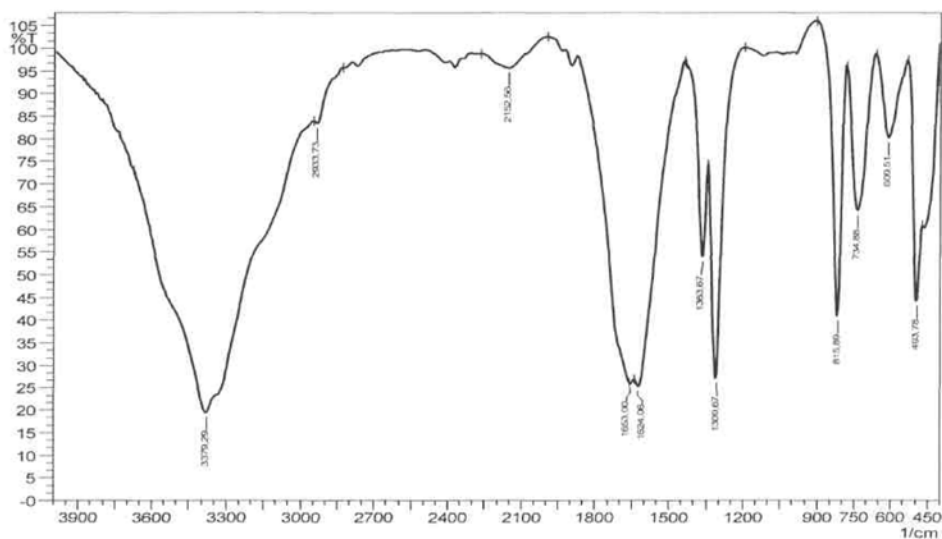


Fig. 3



(51) Int.Cl.
C01G 45/00 (2006.01);
C22B 47/00 (2006.01);
C07C 51/41 (2006.01);
C07F 13/00 (2006.01)

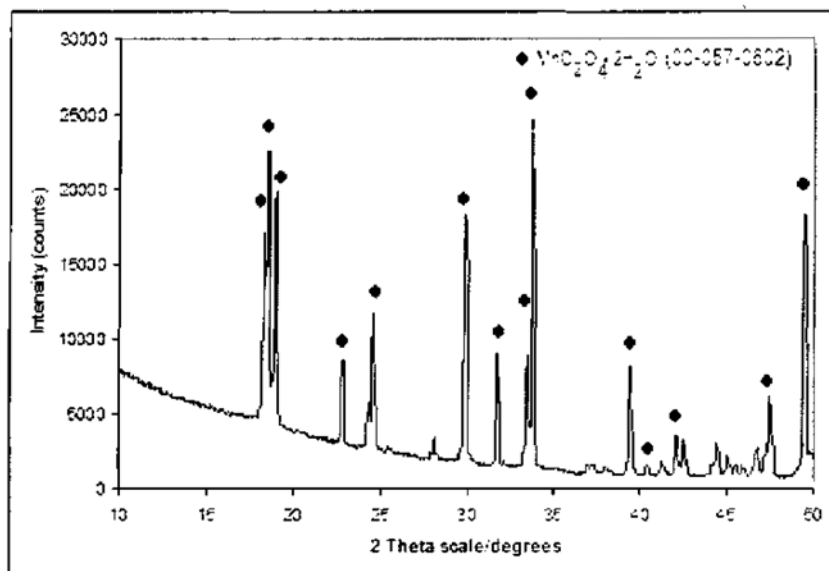


Fig. 4

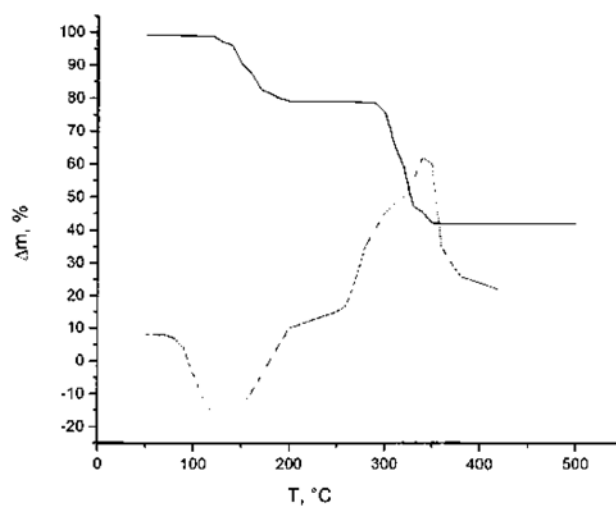


Fig. 5

(51) Int.Cl.

C01G 45/00 (2006.01);

C22B 47/00 (2006.01);

C07C 51/41 (2006.01);

C07F 13/00 (2006.01)

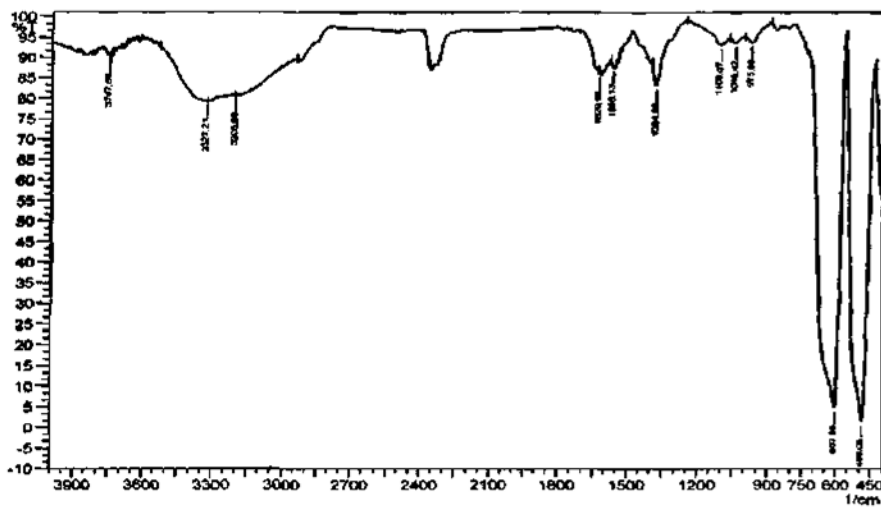


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 18/2018