

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 766**

51 Int. Cl.:

**C01F 5/20** (2006.01)

**C01F 5/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2007 E 07747191 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2088125**

54 Título: **Método para producir hidróxido de magnesio nanométrico, mono disperso y estable y el producto resultante**

30 Prioridad:

**03.10.2006 MX NL06000070**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**15.04.2015**

73 Titular/es:

**SERVICIOS ADMINISTRATIVOS PEÑOLES SA DE CV (100.0%)  
Calzada Manuel Gómez Morín No. 444 Colonia  
Torreón Residencial  
C.P. 27268 Torreón Coahuila, MX**

72 Inventor/es:

**MARTÍNEZ MARTÍNEZ, JESÚS MANUEL;  
BENAVIDES PÉREZ, RICARDO y  
BOCANEGRA ROJAS, JOSÉ GERTRUDIS**

74 Agente/Representante:

**LÓPEZ CAMBA, María Emilia**

**ES 2 533 766 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método para producir hidróxido de magnesio nanométrico, mono disperso y estable y el producto resultante

5    Ámbito de la invención.

La presente invención está relacionada con el proceso de la preparación de nanopartículas y específicamente, para el proceso de preparación de las nanopartículas de hidróxido de magnesio estable y monodisperso que es dispersable en diferentes medios.

10    Antecedentes de la invención

El hidróxido de magnesio se utiliza para muchos propósitos diferentes, tales como: neutralizador de ácidos en las aguas residuales de los procesos industriales; controlador de pH; estabilizador de ácidos estomacales; resistencia a la llama y supresores de humo para la industria de plásticos en diferentes aplicaciones.

15    Con el fin de evitar la confusión en la utilización de ciertos términos, en el presente texto, el término "nanopartícula" es utilizado de manera general para referirse a las partículas que tienen un diámetro igual o menos de 100 nm y, el término "mono dispersión" es utilizado para identificar las partículas con un tamaño uniforme en una fase de dispersión.

20    Es conocido que las propiedades y las funciones de los materiales nanométricos, en este caso hidróxido de magnesio, deben ser estudiados para el beneficio de la sociedad.

25    Los procesos de la fabricación de hidróxido de magnesio son bien conocidos y explotados industrialmente, como un producto intermedio, principalmente en la producción de los materiales resistentes a las llamas. Los óxidos son hidratados que producen suspensiones de hidróxido de magnesio cuyos tamaños de partículas pueden fluctuar desde 0,05 a 10,0 micras. Es obvio que este material no puede ser considerado nanométrico o estable. En esta aplicación, en particular, es deseable fabricar partículas en rangos cerrados de distribución y tamaños grandes, de tal manera que eso facilite la eliminación de las impurezas (cloro, boro, calcio, hierro) en el producto final.

30    Se han encontrado diferencias en la forma de caracterizar un producto nanométrico. Se puede medir el tamaño de las partículas o de los cristales. La medición de los cristales puede realizarse tomando como base el ancho y el perfil de los puntos del difractograma y evaluando estos parámetros con el método de Rietveld; o con la ayuda de un microscopio electrónico (transmisión o exploración) y midiendo los cristales que están dentro del campo de observación. La medición del tamaño de la partícula puede ser realizada con la dispersión de la luz, la dispersión de los fotones, la atenuación de las ondas acústicas y midiendo la velocidad de sedimentación. Otra técnica para la caracterización de las partículas es la medida del área de la superficie y teniendo en cuenta la morfología de los cristales, hacer una estimación del tamaño que podría tener para obtener dicha área de la superficie.

40    La medición del tamaño de una partícula, diferente a la medición del tamaño del cristal, es que la primera refleja la distribución del tamaño real que un material tiene en un estado determinado.

En nuestro caso, utilizamos la dispersión de un rayo laser (dispersión de la luz) en el producto obtenido por el método de la presente invención.

45    En la patente número CN1332116, para la preparación de las nanopartículas de hidróxido de magnesio, el proceso debe realizarse a una temperatura de entre 100 y 200 ° C, con un tiempo de reacción entre 2 y 12 horas.

50    En la patente número CN341694, la reacción se sitúa en la cama giratoria. La temperatura de maduración necesita estar entre 80 y 100 ° C.

55    En la patente número CN1359853, no se dan detalles en cuanto a la forma que tendrá lugar la reacción, los aditivos surfactantes utilizados son la sal de potasio y OP-10; el producto obtenido requiere una trituración para conseguir la dispersión, además, el tamaño divulgado es el de un cristal medido por la difracción de rayos x (DRX en su acrónimo en Español).

En la patente número CN1361062, el reactor utilizado es el de una membrana líquida previamente mezclada.

60    En la patente número CN1389521, la reacción tiene lugar en solamente una fase en un reactor con velocidad de agitación elevada, luego sigue el proceso de 5 horas de ultrasonidos, luego la gelatina formada se seca y se procede a una etapa de molienda.

65    El documento publicado en Journal of Crystal Growth 267 (2004) 676-684 por Lv Jianping divulga un procedimiento para la obtención de nanopartículas de hidróxido de magnesio como un polvo. El procedimiento comprende la reacción de cloruro hexahidrato de magnesio con amonio acuoso y/ o hidróxido de sodio en donde uno de los reactantes fue inyectado en la solución a diferentes velocidades.

Objetivo de la invención

A la luz de los problemas encontrados en la Técnica anterior, el propósito de la presente invención es proporcionar un nuevo proceso para la preparación de nanopartículas de hidróxido de magnesio según lo definido por las reivindicaciones 1-16.

Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un proceso para la producción en altas concentraciones de las nanopartículas de hidróxido de magnesio.

Otro de los objetivos de la presente invención es que el proceso permita la producción de partículas mono dispersas de hidróxido de magnesio.

Un objetivo adicional de la invención es que las nanopartículas de hidróxido de magnesio que se hayan obtenido a través del proceso tendrán diámetros entre los 90 y 110 nm.

Otro de los objetivos de la invención es que la nanopartículas producidas a través del proceso ofrecen una estabilidad superior a 12 meses, sin agitación durante el período de almacenaje.

Otro más de los objetivos de la invención es proporcionar un proceso para la producción de nanopartículas de hidróxido de magnesio en un patrón de lotes.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un proceso para la producción de nanopartículas de hidróxido de magnesio en un patrón continuo.

Otro objetivo adicional de la invención es que el proceso de la producción del hidróxido en el proceso permite el control del tamaño de la partícula.

Otro objetivo de la invención es que el producto tendrá propiedades para dispersarse en diferentes sustancias.  
Una Breve descripción de las Figuras

Para una mejor comprensión del material de la invención, la descripción es acompañada por una serie de figuras que son las ilustraciones y que no limitan el alcance de la misma. Se describen en lo siguiente.

La figura 1 es un diagrama de los bloques del proceso para la obtención de las nanopartículas de hidróxido de magnesio de la invención.

La figura 2 es un gráfico de la distribución de tamaño de las partículas de hidróxido de magnesio obtenido del proceso de la invención.

La figura 3 es un gráfico de la distribución de tamaño de las partículas de hidróxido de magnesio obtenido del proceso de la invención.

La figura 4 es una micrografía del hidróxido de magnesio nanométrico y monodisperso con tamaños de partículas entre 20 y 50 nm, preparadas por el procedimiento descrito de la presente invención.

La figura 5 es un difractograma del hidróxido de magnesio obtenido a través de la presente invención.

Una breve descripción de la invención

La presente invención se relaciona con el método de preparación de las partículas nanométricas de hidróxido de magnesio que tienen un diámetro en el rango de 20 a 160 nm con un diámetro promedio de 100 nm. Las partículas tienen las características de las partículas mono dispersas y una estabilidad superior a doce meses y son encontradas en una amplia gama de concentraciones.

El proceso de la presente invención se desarrolla a partir de las cantidades controladas de sales de magnesio, tales como cloruros, sulfatos, acetatos, óxidos, carbonato de magnesio y otros, así como las combinaciones de las mismas, lo que sigue es mantener un pH controlado mediante la adición controlada de álcalis, tales como el carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amonio y soluciones de amonio, con lo que se causa la precipitación de hidróxido de magnesio.

El proceso se lleva a cabo en tres etapas: una reacción realizada en 2 pasos, una etapa de desarrollo y una etapa de purificación. El primer paso de la primera etapa de la reacción es caracterizado por una zona de reacción de micro mezclado, donde está controlado el tamaño de la partícula y con la integración de aditivos se asegura la mono dispersión de las partículas; el segundo paso de la reacción es la estabilización de la suspensión. En la segunda etapa, el desarrollo de las partículas es establecido a través de un proceso químico-mecánico. La última etapa está diseñada para la purificación y la concentración del material, así como para la preparación del mismo en el estado deseado, dándole las propiedades de estabilidad y de dispersión.

Las partículas son capaces de ser re - dispersables en diferentes medios, tales como agua, alcoholes, resinas de aldehídos, resinas fenólicas, poliuretano, vinilo, acrílicos y en una amplia variedad de materiales orgánicos y

polímeros tales como el polipropileno de alta y baja densidad, Nylon, ABS y / o cualquier combinación de los mismos.

Descripción detallada de la invención

5 A continuación están los detalles del procedimiento de la invención, el mismo que se ilustra en la Figura uno, en el cual las operaciones y las corrientes están descritas tal y como está indicado por los números entre paréntesis.

Etapa 1. Reacción (600)

10 Preparación de la solución acuosa de magnesio (100)

15 La solución de magnesio acuosa puede contener desde 0,01% a 10% de magnesio disuelto, que es obtenido de una fuente de magnesio (10) seleccionada del grupo formado por cloruros, sulfatos, acetatos, óxidos, carbonato de magnesio y otras sales, así como de mezclas de las mismas. Se agrega un surfactante (30) que es seleccionado del grupo que incluye etoxilato, (tal como nonilfenol) alquil fenol etoxilato y lauril sulfato de sodio, en una cantidad de 0,01% a 10% y preferiblemente 3% en base del peso de hidróxido de magnesio precipitado. También en esta solución acuosa, es disuelto un ácido orgánico (20), seleccionado en el grupo que incluye ácidos succínicos, ascórbico, oxálico, adípico, tartárico, ácido cítrico, diglicólico, ácidos salicílico y glutárico, así como otros tipos de ácidos, en una cantidad desde 0,01% a 10% y preferible 2% en base al peso de los hidróxidos de magnesio que ha precipitado.

Preparación de la solución acuosa alcalina. (200)

25 Es seleccionada una solución álcali acuosa en una concentración de hasta el 50% del peso de un álcali (40) del grupo que incluye carbonatos de sodio y potasio, hidróxidos de amonio, sodio, potasio, calcio, soluciones de amonio y otros álcalis que permiten que el pH en una reacción aumente a valores superiores a 8,5. A esta solución acuosa se agrega un dispersante (50) con una base de poli acrilatos, tales como GBC-110; Disperbyk® 190, 185 y 156 (Byk Chemie); Busperse® 39 (Beckman); entre otros, de 0,01% a 10% en base al peso del hidróxido de magnesio precipitado.

Preparación de la solución acuosa y diluida de la reacción.

35 La solución acuosa diluida contiene agua (60) y un dispersante (70) con una base de polímero de acrilato con hasta el 10% de la base del peso del hidróxido de magnesio precipitado.

Reacción de la creación de hidróxido de magnesio nanométrico (600).

40 La reacción (600) puede ocurrir en lotes, así como de forma continua, dependiendo de la magnitud de la producción que es requerido obtener, pero en todos los casos está definida en dos pasos.

Las figuras 2, 3, 4 y 5 son los resultados del análisis de las producciones en una planta piloto (semi industrial) con una capacidad de 1,0 toneladas diarias de hidróxido de magnesio nanométrico.

45 En la zona de mezclado (400) son combinadas las soluciones de magnesio (100) y álcali (200). La proporción entre el magnesio (100) y el álcali (200) puede ser establecida de acuerdo con las reglas de la estequiometría o con un exceso de 20 a 50% en exceso de cualquiera de los reactantes, preferiblemente en exceso del álcali.

50 Es importante señalar que en la ausencia de aditivos y en cantidades estequiométricas, la reacción produce el hidróxido de magnesio con cristales y partículas grandes y un área de superficie baja; el exceso de cualquiera de los reactantes produce  $Mg(OH)_2$  en forma de pequeños cristales, con las partículas grandes y grandes áreas de superficie de aproximadamente  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  o más. Con el uso de aditivos de conformidad con la invención y sobre todo con un exceso del 30% de álcali, son producidos pequeños cristales y pequeñas partículas y es obtenida un área de superficie de aproximadamente  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  o más.

55 El tiempo de residencia en el micro mezclador puede ser de hasta 3 minutos y preferiblemente de menos de un minuto. Las condiciones de la zona de micro mezclado son de un flujo turbulento, con número de Reynolds NRe de 3.000 o mayor. La temperatura de funcionamiento en la zona de micro mezclado son encontradas para estar entre 5° y 45 ° C.

60 En la zona de estabilización (500) de la suspensión, que puede ser proporcionada por un accesorio interno del reactor, así como por equipos externos, es añadida la solución acuosa diluida (300) asegurando que las condiciones de la mezcla son homogéneas, de tal manera que prevalezca una gama de bombeo de por lo menos 2 y un máximo de 6, esto es la velocidad masiva del líquido debe ser de por lo menos 10 ft/min hasta 40 ft/min.; el tiempo de residencia en el orden de 5 a 30 minutos y preferible entre 5 y menos de 10 minutos, aunque la agitación puede ser

mantenida hasta 3 horas.

Es importante que durante la reacción (600) se mantenga un pH de 8,5 o superior.

5 Etapa 2. Maduración del Hidróxido de magnesio nanométrico (700)

10 El proceso de maduración implica un acondicionamiento mecánico y químico, con la aplicación de ultrasonido mediante cualquiera de los medios convencionales disponibles, utilizando una frecuencia en el rango de 20 a 45 kHz de una manera que la acción combinada con el trabajo mecánico y los dispersantes y ácidos orgánicos, permite la desactivación de los puntos activos, aunque están todavía presentes en las partículas y cristales del hidróxido formado. El periodo de maduración tiene un tiempo de maduración menor que o igual a 3 horas y preferible entre 15 y 60 minutos. La temperatura en esta etapa debe ser controlada entre los 60 y 80 ° C.

15 Etapa 3. Lavado del Hidróxido de magnesio nanométrico (800)

La etapa de lavado (800) sirve para purificar el hidróxido de magnesio producido en las etapas de reacción (600) y de maduración (700) y está conformada por cuantos ciclos se requiera hasta alcanzar la pureza establecida, concentrando el producto hasta que es obtenida una pasta que tiene un contenido de sólidos hasta un 35% y en condiciones especiales este puede llegar al 60%, siendo el hidróxido de magnesio redispersable con un tamaño de partícula de entre 90 y 110 nm.

20 El producto obtenido de esta forma es hidróxido de magnesio con la distribución de tamaño de partícula tal y como está mostrado en las Figuras 2 y 3, en donde la Figura 2 es una gráfica de la distribución de los tamaños de partícula de hidróxido de magnesio obtenido por el proceso de la invención, en una planta piloto (semi industrial) con una capacidad de 1,0 tonelada por día de hidróxido de magnesio nanométrico, donde se muestra la distribución siguiente de tamaños de partícula: D10, 59,0 nm; D50, 92,7 nm; D90, 153 nm, medidos por la difracción de rayos laser en el equipo etiquetado con la marca "Coulter LS230", mostrando un tamaño de cristal de 23 nm, midiendo tanto el ancho como la base y del perfil de los puntos del (difractograma), obtenido del difractómetro de rayos X etiquetado con la marca "Bruker D8 Advance" y la evaluación de estos parámetros con el método de Rietveld.

30 La figura 3 muestra gráficamente la distribución del tamaño de partícula de hidróxido de magnesio obtenido por este proceso de invención, en una planta piloto (semi industrial) con capacidad de 1,0 toneladas diarias de hidróxido de magnesio nanométrico, donde se muestra la siguiente distribución de tamaño de partícula: D10, 81,2 nm; D50, 109 nm; D90, 142 nm. Todos ellos fueron medidos mediante la difracción de rayos láser, utilizando un dispositivo COULTER LS230, con un tamaño de cristal de 24 nm medido utilizando como base el ancho y el perfil de los picos del difractograma, que son obtenidas utilizando el difractómetro de rayos X BRUKER D8 Advance y evaluando estos parámetros utilizando el método de Rietveld.

40 La figura 4 es una micrografía de hidróxido de magnesio nanométrico monodispersado con tamaños en el rango de 20 a 50 nm, medidos utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión, la muestra fue preparada utilizando el procedimiento descrito en la presente invención en una planta piloto (semi industrial) con capacidad de 1,0 toneladas por día de hidróxido de magnesio nanométrico.

45 La figura 5 es un difractograma de hidróxido de magnesio obtenido utilizando un difractómetro de rayos X BRUKER D8 Advance, mediante el procedimiento descrito en la presente invención. El método de Rietveld calcula el tamaño de cristal tomando como base la anchura y el perfil de los picos del difractograma.

50 La descripción mencionada anteriormente del proceso de esta invención, refleja las etapas necesarias con el fin de asegurar que el producto obtenido alcanza las características de homogeneidad, de estabilidad, de mono dispersidad y otras características de las nanopartículas del hidróxido de magnesio que ya han sido descritas e incluye además, modos preferentes de condiciones de funcionamiento y otros parámetros; Sin embargo, dicha descripción y las figuras adjuntas deben ser consideradas como una representación del proceso y el producto, más que limitantes de ellos mismos. Para una persona conocedora en esta materia, será evidente que pueden ser introducidas nuevas variaciones cuando se esté realizando la invención con equipo diferente y las materias primas normalmente disponibles, pero tales variaciones no pueden considerarse fuera de alcance de esta invención, que es determinada por las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de pasta de  $Mg(OH)_2$  estable, monodispersa and nanométrica, que está constituido por las siguientes etapas:
- 5 a. Mezclado en una zona de micro mezclado de una solución acuosa de sal de magnesio y una solución acuosa alcalina, en donde
- i) La solución acuosa de sal de magnesio contiene desde 0,01% a 10% en peso de magnesio disuelto, un surfactante y un ácido orgánico,
- 10 ii) La solución acuosa alcalina tiene un concentración menor que o igual del 50% de álcali y un dispersante;
- b. La estabilización del producto de la reacción en una zona de estabilización en presencia de un diluyente acuoso en donde la solución acuosa diluyente contiene agua y un dispersante;
- c. La maduración del producto estabilizado, en donde el producto es sometido a la aplicación de ultrasonido con una frecuencia en el rango de 20 a 45 kHz a una temperatura entre 60° C y 80° C, en donde, durante la maduración, los puntos activos de los cristales obtenidos en las etapas a. y b. están desactivados;
- 15 d. Lavado del producto madurado, en donde en la etapa de lavado es controlada la pureza y la concentración del hidróxido de magnesio.
2. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que la solución de magnesio que es preparada desde una sal de magnesio es seleccionada del grupo que incluye cloruros, sulfatos, acetatos, óxidos, carbonatos o mezclas de los mismos.
- 20 3. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que el surfactante es seleccionado de un grupo que incluye nonilfenol, alquil fenol etoxilato y lauril sulfato de sodio y especialmente que el surfactante de la solución acuosa de magnesio se encuentra en una proporción que oscila desde 0,01% al 10% y es preferible 3%, basado en el peso de hidróxido de magnesio precipitado.
- 25 4. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que el ácido orgánico utilizado en la solución de magnesio está seleccionado en el grupo que incluye: ácidos succínico, ascórbico, adípico, oxálico, tartárico, ácido cítrico, diglicólico, salicílico y ácido glutárico.
- 30 5. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que el álcali utilizado para producir la solución alcalina es seleccionado del grupo que incluye: carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco y soluciones de amoníaco.
- 35 6. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que durante las etapas a. y b. es mantenido un pH de 8,5 o superior.
7. El proceso **caracterizado por** el hecho de que el dispersante para producir la solución alcalina es un dispersante con una base de polímero de acrilato y especialmente que el dispersante en la solución acuosa alcalina se encuentra en una proporción que oscila entre 0,01% a 10 basado en el peso del hidróxido de magnesio precipitado.
- 40 8. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que la solución diluida contiene agua y un dispersante con una base de poli acrilatos ácidos o sales derivadas de los mismos, hasta un 10% del peso del hidróxido de de magnesio precipitado.
- 45 9. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que se mezclan la sal de magnesio y soluciones alcalinas mediante agitación vigorosa, en un patrón turbulento con el NRe mayor que o igual a 3.000, garantizando el micro mezclado.
- 50 10. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho que la proporción de la mezcla entre magnesio y el álcali está en un nivel estequiométrico o que la proporción de la mezcla entre magnesio y el álcali no está en un nivel estequiométrico, con desde el 20% al 50% en exceso de la otra, cualquiera de las partes respectivas de la reacción puede tener exceso con respecto a la cantidad estequiométrica, especialmente que la proporción de la mezcla entre magnesio y el álcali es con exceso del álcali en relación al nivel estequiométrico,
- 55 preferiblemente en un 30% con respecto a la cantidad estequiométrica.
11. El proceso de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que el tiempo que la mezcla permanece en la zona de micro mezclado es de hasta 3 minutos y, preferiblemente de menos de un minuto.
- 60 12. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que el producto desde la zona de micro mezclado es llevando a la zona de estabilización donde un diluyente es agregado a él y en la zona de estabilización prevalecen condiciones de mezcla homogénea y especialmente el tiempo en la zona de estabilización varía de 5 a 30 minutos y preferiblemente entre 5 y 10 minutos.
- 65 13. El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que el producto ya estabilizado de la reacción es sometido a una etapa de maduración con un acondicionamiento mecánico y químico

especialmente y que el tiempo en la etapa de maduración oscila desde entre 15 y 60 minutos.

5     **14.** El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que en la etapa de lavado las partículas de hidróxido de magnesio son purificadas y la pasta obtenida tiene una concentración menor o igual al 60% del peso del sólido.

**15.** El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que el proceso de lavado puede ser repetido en tantos ciclos como sea necesario con el fin de conseguir la pureza que es necesaria.

10    **16.** El proceso, de acuerdo con la primera reivindicación, **caracterizado por** el hecho de que el proceso es realizado en lotes o es realizado en un proceso continuo.

15    **17.** Una pasta de hidróxido de magnesio obtenida según el procedimiento descrito en la primera reivindicación, **caracterizada por** el hecho de que la mencionada pasta es estable durante períodos de más de 12 meses sin la necesidad de tratamiento mecánico.

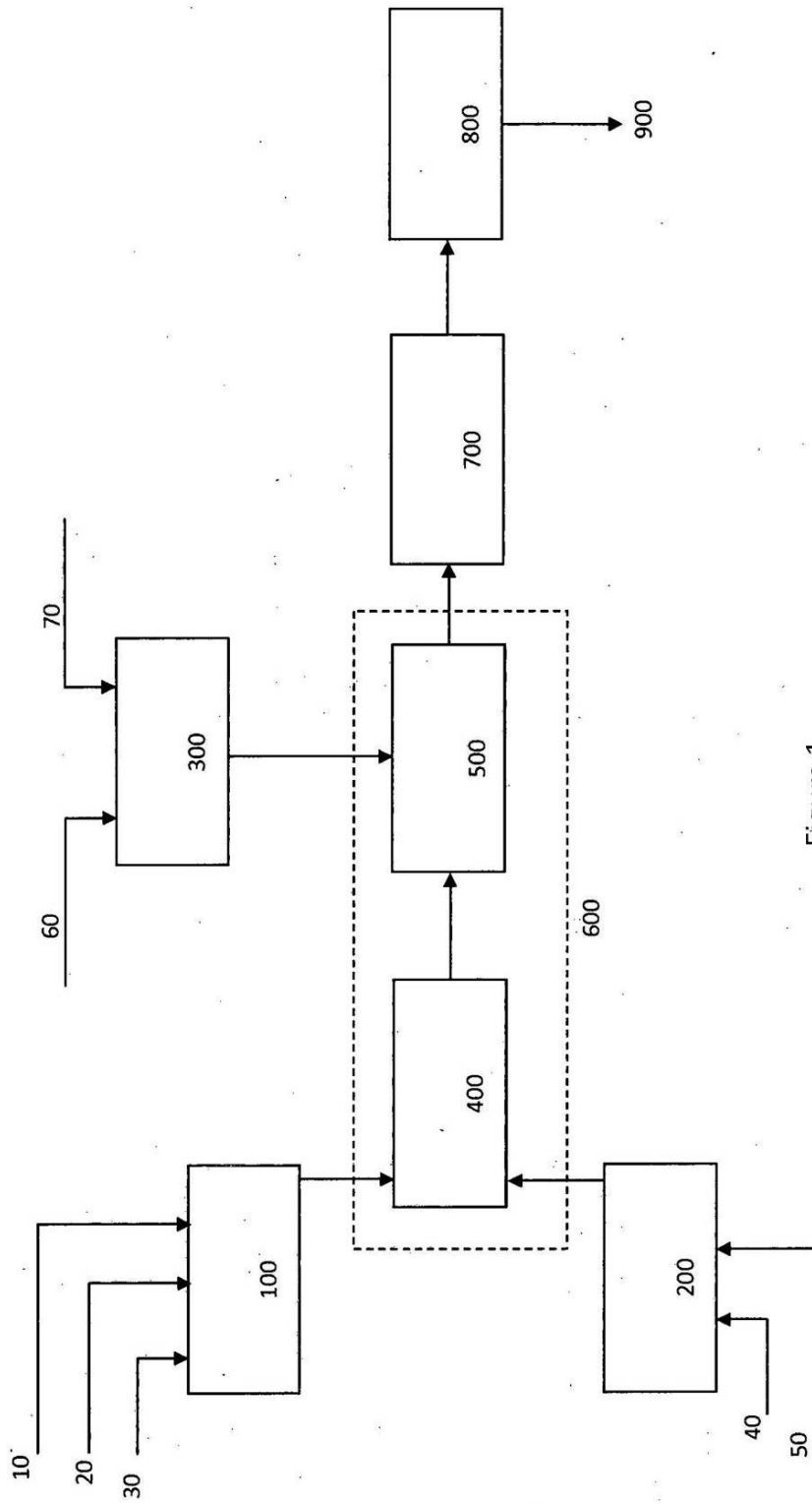


Figura 1



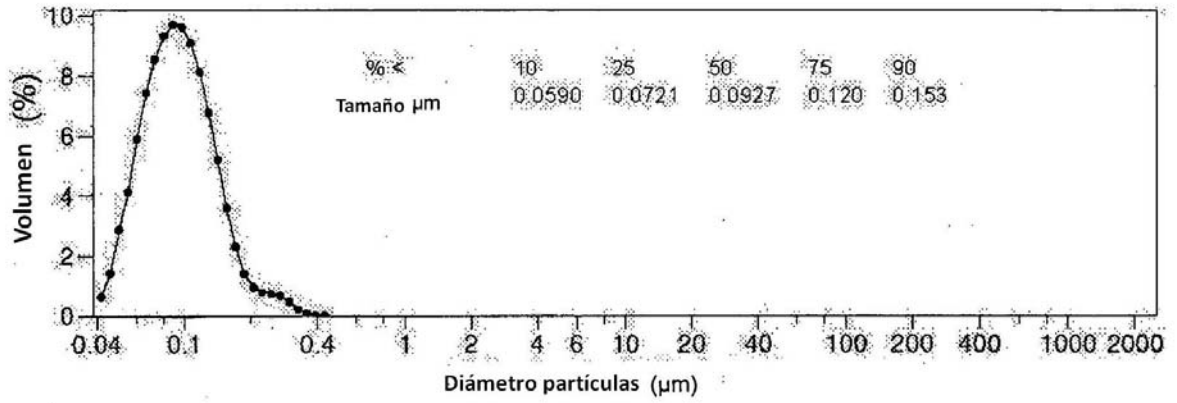


Figura 2

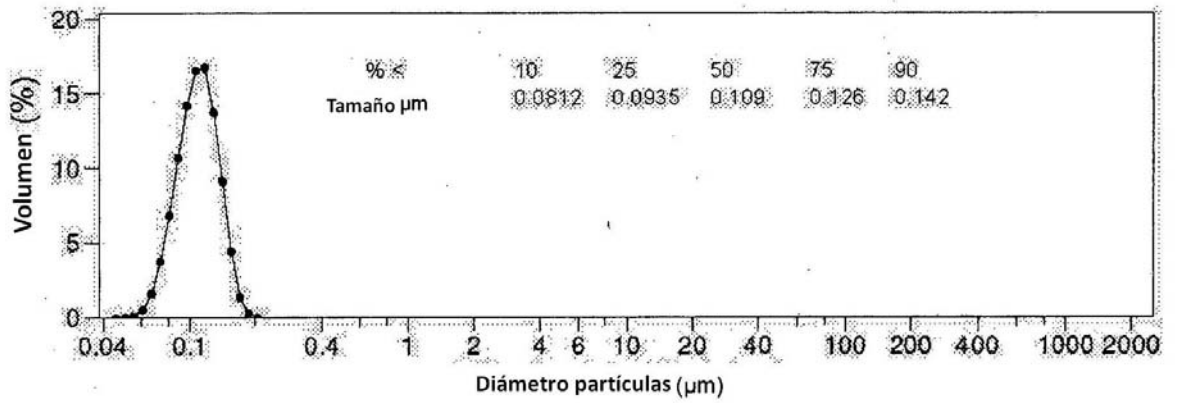


Figura 3

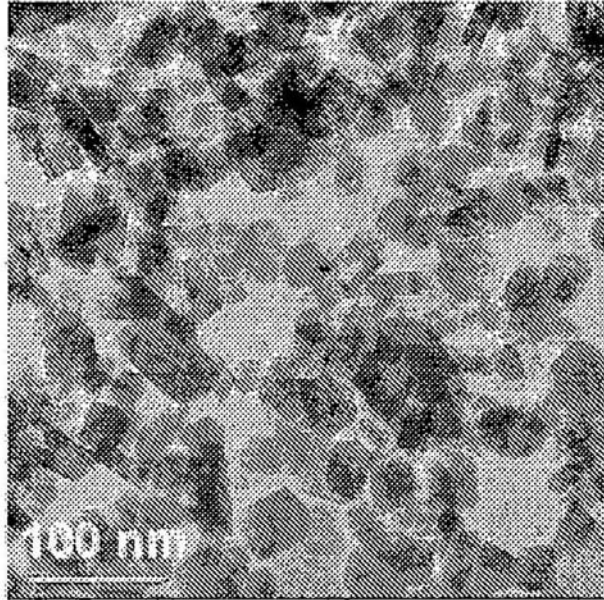


Figura 4

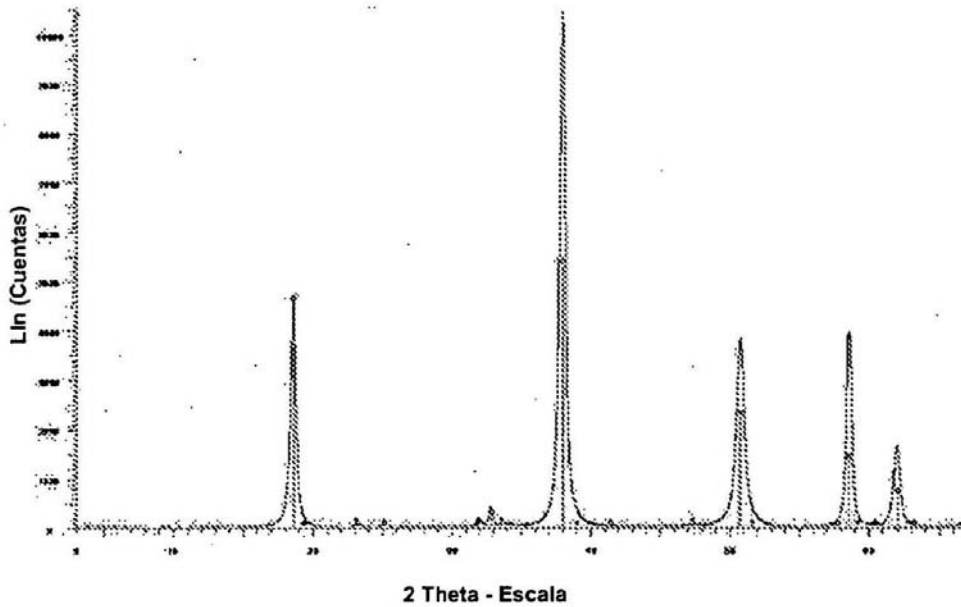


Figura 5