

310273

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

a favor de FOSINDUS COMPANY, entidad antillana, domiciliada en WILLEMSTAD (Curaçao, Antillas Holandesas), Pietermaai, 100, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACIÓN DEL YESO RESIDUAL DE LA FABRICACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO POR ATAQUE SULFÚRICO DE FOSFATOS NATURALES".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a un procedimiento de purificación del yeso residual, subproducto de la fabricación del ácido fosfórico por vía húmeda, o sea por ataque de fosfatos naturales mediante ácido sulfúrico u otros ácidos, en presencia del ion sulfúrico, purificación que se obtiene por recristalización de este yeso dihidrato en sulfato de calcio depurado, que no contiene más de media molécula de agua de cristalización, o sea hemihidrato o anhídrita.
- 5.
10. Se sabe que en esta fabricación de ácido fosfórico

310273



- por vía húmeda, el sulfato de calcio se halla finalmente en forma de yeso dihidrato, que es separado por filtración, decantación o centrifugación del ácido fosfórico de producción. El rendimiento en la extracción del P_2O_5 contenido en
5. los fosfatos varía según los fosfatos y los procedimientos utilizados y es por lo general del orden de 96%. Sabido es que el P_2O_5 llamado corrientemente "no atacado" está en realidad contenido en parte principal en la red cristalina del yeso residual. Se trata pues, de hecho, de P_2O_5 solubilizado por el ataque ácido y reprecipitado luego por co-cristalización, que también se puede llamar sincristalización. El yeso residual contiene aún otras impurezas, como materias orgánicas, compuestos fluorados, sílice, álcalis, magnesia, hierro y alúmina.
10. El invento tiene por objeto realizar la purificación de dicho yeso residual en condiciones racionales y asegurar la obtención de sulfatos de cal purificados, en forma hemihidrato o anhídrita, utilizables como aglutinantes hidráulicos, sobre todo en forma de cristales gruesos que tengan dimensiones superiores a 20 micras en las tres dimensiones, dimensiones que alcanzan en general valores netamente superiores, por ejemplo de 50 a 1.500 micras. El invento tiene también por objeto realizar dicha purificación de manera que permita una recuperación eficaz de las impurezas
20. liberadas del yeso durante la citada recristalización y en particular del P_2O_5 , sobre todo en forma de una solución ácida reutilizable en el circuito clásico de la producción de ácido fosfórico por vía húmeda, aumentando así notablemente el rendimiento de extracción del p_2O_5 de esta producción.
25. 30. ción.

700973



5. Se sabe que el yeso residual en suspensión en una disolución acuosa diluída puede ser transformado en autoclave, a temperaturas situadas por encima de 100°C, en hemihidrato y que esta recristalización puede orientarse, mediante la adición de materias particulares en débil porcentaje, hacia la producción de hemihidrato en grandes granos compactos.

10. Estas sustancias son, por ejemplo, ácidos orgánicos de función ácida simple o doble, las proteínas, la queratina, la cola, etc.

15. Los hemihidratos así obtenidos se distinguen por sus excelentes propiedades, que hacen de ellos un material de primera mano para la composición del yeso para enlucido. Este yeso para enlucido, llamado "de autoclave", se distingue por ejemplo por resistencias importantes, tanto a la tracción como a la compresión y a la flexión. Tiene alta densidad aparente y no exige más que un poco de agua para su amasamiento.

20. Sabido es que esta transformación en hemihidrato puede lograrse a la presión ambiente, en solución salina concentrada de KCl, CaCl₂, NaCl, MgSO₄ o mezcla de estas sales. Se obtienen las mismas formas cristalinas que en autoclave sirviéndose de materias auxiliares como las soluciones sulfíticas residuales de la industria de la celulosa, alquilarisulfonatos, ácidos orgánicos, etc.

25. La transformación se logra a temperaturas superiores a 100°C o alrededor de 100°C, agitando el yeso puesto en suspensión en la solución salina o simplemente inmerso sin agitación. Igual que el hemihidrato, la anhidrita
30. puede obtenerse también tanto en autoclave como en solución

70073



salina concentrada, si se aumentan notablemente las temperaturas y los tiempos de transformación.

- Se sabe asimismo que el ácido sulfúrico y otros ácidos rebajan, como las sales, la tensión de vapor del agua y hacen así posible la deshidratación del yeso suspendido en un medio de ácido/agua a temperaturas más bajas que en medio puramente acuoso. Sin embargo, la literatura que se conoce sobre este tema no apunta a un procedimiento práctico de transformación del yeso en yesos de enlucido o anhidritas que tengan características adecuadas para utilizarlos como materiales de construcción. Se sabe, por último, que estos ácidos, añadidos a una pulpa (lechada) de dihidrato y agua, pueden causar, entre ciertos límites de concentración y de temperatura, la deshidratación total de este yeso en anhidrita extremadamente fina y estable, utilizable como pigmento en pintura.
- 5.
- 10.
- 15.

- Todos estos procedimientos conocidos actúan por vía discontinua, en el sentido de que el yeso y la solución de tratamiento se mezclan conjuntamente en un reactor y luego se llevan progresivamente a la temperatura necesaria para la transformación.
- 20.

- A diferencia de los procedimientos conocidos, el procedimiento de este invento realiza de manera continua la deshidratación del yeso residual puesto en suspensión en un líquido, introduciendo dicha pulpa (lechada) de yeso en continuidad en un reactor provisto de elementos de agitación y tratándola en éste a temperaturas de 50 a 150°C, y preferentemente de 80 a 130°C, mientras se mantiene en el reactor una concentración de ácido mineral comprendida entre 0,5 y 60 % en peso, y efectuando en conti-
- 25.
- 30.



niudad una retirada correspondiente de lechada que contiene el producto deshidratado, haciéndose el tratamiento en presencia de cristales deshidratados ya formados y hallándose en permanencia en el reactor de manera que se acelere la reacción y se la oriente hacia la formación de cristales muy gruesos.

5. Según las condiciones de puesta en práctica, el tratamiento conduce a la formación de hemihidrato o de anhídrita.

10. El tratamiento en autoclave, o sea bajo presión, apunta principalmente a la obtención de un hemihidrato. Así, la temperatura estará comprendida entre 105 y 150°C, y de preferencia entre 110 y 135°C; y se utilizará una acidez en ácido sulfúrico de 0,5 a 10 % en peso en el líquido de tratamiento. Este tratamiento puede conducir también a la formación de anhídrita, al aumentar la temperatura o la concentración de ácido; pero tal tratamiento no es interesante y no se persigue aquí.

15. El tratamiento en reactor a la presión ambiente apunta a la transformación en anhídrita o en hemihidrato. La transformación en anhídrita se obtiene a temperaturas del orden de 60 a 120°C, y preferentemente de 80 a 100°C, actuando con concentraciones de ácido sulfúrico de 20 a 60 %, y preferentemente de 30 a 50°C, en peso. Para obtener el paro de la deshidratación en el estadio de hemihidrato, hay que elegir concentraciones de ácido sulfúrico débiles, inferiores al 20% y, preferentemente, de 2 a 10% y bloquear la deshidratación en el estadio de hemihidrato por adición de un estabilizador, por ejemplo ácido fosfórico o ácidos orgánicos.

20.

25.

30.

310273



orgánicos.

5. La acidez del líquido de tratamiento está constituida preferentemente por ácido sulfúrico, aunque pueden utilizarse otros ácidos minerales, por ejemplo ácido clorhídrico y ácido nítrico.
10. El procedimiento del invento efectúa la deshidratación del yeso en presencia de cristales de la forma deshidratada ya formados. El efecto principal de esta particularidad es poner en todo momento una escasa cantidad de materia fresca no deshidratada en presencia de una gran cantidad de cristales ya formados, de la nueva variedad cristalina que se ha de obtener, condiciones que favorecen al máximo el crecimiento de los cristales y por lo tanto la formación de cristales gruesos.
15. La utilización de materias auxiliares para favorecer la formación de cristales grandes no es absolutamente necesaria, pues el principio mismo de la cristalización continua favorece la formación de cristales grandes al disminuir la formación de gérmenes.
20. Para que la operación de deshidratación pueda efectuarse en presencia de cristales deshidratados ya formados, es prácticamente necesario que la construcción del reactor esté concebida de modo que permita una mezcla en retorno (back mixing) del producto acabado con el producto fresco alimentado, efecto que puede realizarse, ya sea por la forma y el tabicamiento del reactor, ya sea subdividiendo el reactor en varios reactores en serie más pequeños, con recirculación de la lechada.
30. Asimismo es posible, actuando bien sobre la temperatura del medio, bien sobre la duración media de perma-

316273



- nencia en la autoclave (sobre todo el cociente del volumen del reactor por el caudal horario en volumen), influir, dentro de ciertos límites, en la formación de los gérmenes y por lo tanto en el tamaño medio de los cristales obtenidos. En efecto, si la rapidez de la recristalización es muy grande, la adición del yeso crea cierta sobresaturación no absorbida, por el crecimiento de los cristales existentes, sobre saturación que es función del tiempo medio de permanencia y tiende a formar gérmenes nuevos. Cuando el tiempo de permanencia es grande, la aportación de materias para cristalizar es escasa en la unidad de tiempo. En este caso, el crecimiento de los cristales es más regular y uniforme, con menos maclas. Igualmente, en la gama de las tallas de cristales presentes en el reactor existe menor cantidad de cristales pequeños que cuando el tiempo de permanencia medio es más reducido.
- 5.
- 10.
- 15.

Observemos que en la práctica el tiempo medio de permanencia está normalmente comprendido entre 1/2 y 2 horas.

- 20.
- 25.
- 30.
- La recristalización en continuo del CaSO_4 en presencia de los cristales deshidratados ya formados crea, en régimen, toda una gama de tallas diferentes, que van de cristales muy pequeños a cristales muy grandes. Es útil pues que el reactor, al mismo tiempo que se le agita convenientemente para permitir la dispersión instantánea de la lechada fresca de dihidrato, tenga forma adecuada para permitir cierta clasificación por sedimentación, de modo que la lechada extraída cerca del fondo contenga una gran mayoría de cristales grandes y un mínimo de cristales muy pequeños. Se elegirá, por ejemplo, un reactor ci-



310273

5. lúndrico cuya relación diámetro/altura sea inferior a la unidad y cercana a 0,5 y en el que la hélice del agitador se halle a la mitad de la altura, La alimentación de lechada fresca se hará en la parte superior del reactor, y la extracción de los cristales transformados, en la parte inferior.

10. También es posible influir en la forma de los cristales obtenidos y sobre todo obtener cristales de talla más uniforme si se añaden al reactor, de manera continua o en intervalos regulares, cristales muy pequeños de hemihidrato de talla uniforme, obtenidos en un pequeño reactor auxiliar que trabaje en discontinuo. La cantidad de cristales pequeños necesaria representará un peso de materia que es del orden de 0,5 a 5% en peso del total de la materia transformada, o sea del yeso de alimentación, durante el mismo tiempo. Este modo de actuar permite evitar la formación de gérmenes por nucleación espontánea y el maclado de los cristales (crecimiento irregular en varias direcciones) durante su crecimiento, y en consecuencia
15. permite obtener un grano muy uniforme en dimensiones y en aspecto.

25. El ácido mineral presenta durante la recristalización permite la solubilización del P_2O_5 sin cristalizado y de una parte de las otras impurezas (principalmente los álcalis y el MgO). Asimismo influye en el tenor de flúor. Una parte importante de él se volatiliza en forma de HF o de SiF_4 .

30. Si se actúa en autoclave con una presión del orden de 1,5 Kg y en presencia de 2 a 3% de ácido sulfúrico en el líquido de la suspensión, el tenor de P_2O_5 del



hemihidrato grueso que resulta de la reacción es del orden de 0,10 % en peso respecto a la materia seca, a 150°C. Si se actúa en reactor con presión ambiente y con ácido de 35% de H₂SO₄ a 95°C, la anhídrita cristalina y gruesa obtenida contiene menos de 0,1 % de P₂O₅. Observemos que en el yeso residual de partida el tenor de P₂O₅ es del orden de 0,5% a 1,5% en peso respecto a la materia seca, a 150°C.

De manera general, el ácido mineral presente influye también en la cristalización del producto deshidratado obtenido, hemihidrato o anhídrita. Su diferente dosificación permite obtener formas cristalinas distintas, por ejemplo más o menos alargadas, según que la concentración de ácido sea más o menos grande. Señalemos que no entra prácticamente en la red cristalina del producto deshidratado que se obtiene.

Los productos deshidratados en forma de hemihidrato grueso que se obtienen según el invento son separados del líquido que los acompaña por medio de operaciones de filtración, decantación o centrifugación, al mismo tiempo que se mantiene una temperatura superior a 80°C para evitar cualquier rehidratación. Por último, se seca rápidamente el hemihidrato a una temperatura comprendida entre 80 y 120°C, suficientemente alta para evitar la rehidratación, pero suficientemente baja para evitar la formación de anhídrita.

Los cristales de anhídrita obtenidos son, en cambio, relativamente inertes respecto al agua y pueden tratarse en frío. La operación de secado es igualmente más fácil, Se actúa a temperatura más alta sin tomar precauciones particulares.



340277

- Como los productos deshidratados (hemihidrato o anhidrita) obtenidos según el invento son muy gruesos (de dimensiones comprendidas generalmente entre 50 y 1500 micras), la rapidez de filtración obtenida es muy importante y la humedad residual después de filtración y centrifugación es muy baja. La utilización de extractoras y decantadoras centrífugas continuas está pues particularmente indicada para el tratamiento de las lechadas a la salida del reactor.
- 5.
10. Los tratamientos en el reactor se realizan de preferencia sobre una lechada de dihidrato con muy fuerte tenor de materias sólidas (20 a 60% en peso). Este modo de actuar tiene la ventaja de que disminuye la cantidad de calorías necesarias por unidad de peso de yeso tratado. Por lo demás, una parte o la totalidad de las calorías necesarias para la reacción puede ser suministrada por la dilución del ácido mineral añadido en forma concentrada (por ejemplo, ácido sulfúrico a 98% de H_2SO_4).
- 15.
20. El procedimiento requiere que el yeso de partida sea puesto en forma de pulpa (lechada) por adición de un líquido. Según el invento, este líquido estará constituido preferentemente por una parte de la solución separada después del tratamiento en el reactor y de filtración, centrifugación o decantación de la lechada obtenida. Este solución, aumentada con el volumen del agua de lavado, servirá
25. en parte para la constitución de la lechada de partida. Como ésta se halla muy caliente (alrededor de 60 a 90°C), aporta sus calorías sensibles y disminuye de tal modo el consumo de calorías del procedimiento. La solución de tratamiento circula pues parcialmente en circuito cerrado, y
- 30.

3'0273



5. por este hecho se enriquece a la partida con ciertos elementos como el P_2O_5 , etc. Este modo de proceder presenta además la ventaja, desde el punto de vista del presupuesto de agua, de permitir una introducción menor de agua en los circuitos de tratamiento del yeso.

10. Conviene señalar aquí que las formas cristalinas de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ deshidratado a que apunta el invento son, principalmente: el $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$, hemihidrato alfa, cristalizado en forma de prismas hexagonales simples o maclados; y la $CaSO_4$, anhidrita insoluble, estable, activable por adición de un catalizador del tipo K_2SO_4 , cristalizada en plaquitas macladas. La forma de los cristales del hemihidrato, lo mismo que la de la anhidrita insoluble, está influida por la acidez del medio y las impurezas presentes. Puede además ser influida por la adición intencionada de ciertas materias activas como las que se han definido antes.

20. Señalemos por último que los cristales deshidratados que se obtienen según el nuevo procedimiento pueden volver a hidratarse en estado de yeso dihidrato. Para ello conviene readicionar a la materia centrifugada o filtrada la cantidad de agua necesaria para la rehidratación y dejarla enfriar. La presencia de cal, yeso y yeso para enlucido (en el caso de la anhidrita) cataliza la reacción. El yeso dihidrato obtenido es de pureza muy grande y conviene perfectamente como retardador en los cementos o como materia de partida del yeso beta comercial. Su tenor en P_2O_5 se halla entre 0,01 y 0,20% en peso.

25. A título demostrativo se describirán a continuación algunos ejemplos de realización del invento, con re-

30.

30273



ferencia a los dibujos adjuntos, los cuales muestran 3 esquemas de instalaciones utilizables para este fin.

EJEMPLO 1 (figura 1)

5. El yeso procedente del filtro de lavado final -1- de una instalación de fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda y que contiene, por ejemplo, alrededor del 40% en peso de humedad, se lleva por una canaleta -2- a la cuba -3-, donde es mezclado por el agitador -4- con la solución ácida caliente aportada en continuo por el conducto
10. -5- a partir del dispositivo -12- de la separación final de los cristales producidos según el invento. La acidez sulfúrica de la pulpa se mantiene a 1-2 % en peso por medio de la adición de ácido sulfúrico fresco en -6-. La pulpa, ajustada aproximadamente a 20-50 % en peso de materia
15. sólida, es enviada por la bomba -7- a la autoclave -8-, provista de un agitador -9-, y en ella se la lleva a 110-130°C por inyección de vapor en -10-. La pulpa que sale en continuidad de la autoclave se distiende a la presión normal en
20. -11- y es enviada al dispositivo separador -12-, por ejemplo un filtro horizontal, donde los cristales de hemihidrato alfa obtenidos son separados de las aguas madres y lavados luego con agua caliente. El vapor de distensión del distensor -11- sirve para el calentamiento preliminar del agua de lavado aportada en -13- al calentador previo -14-,
25. y esta agua se lleva después a la temperatura deseada, en -15-, por calentamiento con vapor aportado en -16-. El producto, que tiene alrededor del 10 a 15% en peso de humedad de impregnación, se seca en el secador -17-, se enfría luego en un tornillo transportador -18-, enfriado con agua, y
30. se deposita por último en la tolva -19-. Queda listo enton-



390273

- ces para los tratamientos de trituración y de puesta en sacos. El líquido ácido caliente que sale del filtro -12- vuelve por -5- al remezclado en la cuba -3- y una parte, que constituye la sangría, vuelve por -20- al circuito de fabricación del ácido fosfórico. A la salida del dispositivo separador -12-, los cristales húmedos pueden, a título de variante, ser recogidos por una mezcladora continua de paletas, en la que se ajusta su tenor de agua a 22% (a 150° C) y en la que se añaden cal y eventualmente otros catalizadores de rehidratación. Luego se vierte el producto en montones, en los que se rehidrata progresivamente.

EJEMPLO 2 (figura 2)

- La torta húmeda de yeso residual de la filtración del ácido fosfórico y que contiene, por ejemplo, 40% en peso de agua en total, cae del filtro -1- en la tolva -2- y luego en una cuba -3-, provista de un agitador -4-, en la que se repulpa el yeso, o sea se le vuelve a poner en suspensión homogénea en ácido sulfúrico caliente, reciclizado por el conducto -5- a partir del dispositivo de separación final de los cristales producidos según este invento. La acidez de la pulpa se ajusta por ejemplo a 35-45% en peso de ácido sulfúrico, por medio de la adición en -6- del ácido sulfúrico concentrado necesario, mientras que el tenor de materia sólida de la pulpa se ajusta a 20-50% en peso aproximadamente. La pulpa se transfiere a la cuba -7- a presión ambiente y en ella es mantenida en agitación, por medio del agitador -8-, y a la temperatura deseada (con ventaja, 90-95° C), por ejemplo con la ayuda de un serpentín -9- calentado por vapor aportado en -10-. La pulpa recristalizada se lleva a un dispositivo separador -11-, por ejemplo

30273



un filtro horizontal, en el que los cristales de anhídri-
ta obtenidos se separan de las aguas madres y luego se la-
van con agua aportada en -12-.

5. El ácido concentrado de las aguas madres vuelve,
por el conducto -5-, a la cuba de repulpado -3-. Una par-
te, que constituye una sangría, se reintroduce por el con-
ducto -18- en el circuito de la fabricación del ácido fos-
fórico. El ácido de lavado se recicla por el conducto
-14- al mismo circuito.

10. Los cristales pueden también someterse, en -11-,
a un lavado con agua de cal, para corregir la acidez resi-
dual, y el líquido de lavado se envía a la cloaca.

15. La torta húmeda obtenida en -11- y que contiene
alrededor del 25% de agua va al secador -15-, y el produc-
to seco se lleva, por medio de un tornillo transportador
-16-, a la tolva -17-.

EJEMPLO 3 (figura 3)

20. El yeso procedente del filtro de lavado final -1-
de una instalación de fabricación de ácido fosfórico por
vía húmeda y que contiene alrededor del 40% en peso de hu-
medad se lleva, como en los ejemplos precedentes, a la
cuba -3-, donde es repulpado con la solución ácida aporta-
da en -5-. La acidez de la pulpa se mantiene hasta 1-2%
en peso por adición de ácido sulfúrico fresco en -6-. La
25. pulpa ajustada aproximadamente a 20-50% en peso de materia
sólida se bombea hacia la autoclave -8-. En intervalos re-
gulares (por ejemplo, una vez cada 8 horas), se alimenta
con pulpa la autoclave auxiliar -21-, se calienta por in-
yección de vapor en -22- y se agita por medio de -23-. En
30 cuanto se han formado los gérmenes, se los introduce de



30073

modo regular en la autoclave -8-, que funciona en continuidad a, por ejemplo, 110-130° C.

5. La pulpa que sale continuamente de la autoclave -8- se distiende a la presión normal en -11- y es enviada al dispositivo separador -12-. La pulpa entra en el dispositivo separador -12- (por ejemplo, una decantadora continua), donde los cristales de hemihidrato alfa obtenidos son separados de las aguas madres y luego lavados con agua caliente. El líquido separado y la materia sólida se someten a los mismos tratamientos que en el ejemplo 1.
- 10.

- : -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

15. 1. Procedimiento para la purificación del yeso residual de la fabricación de ácido fosfórico por ataque sulfúrico de fosfatos naturales, poniéndose este yeso en suspensión en un líquido y tratándosele en un reactor con agitación a temperatura comprendida entre 50 y 150° C, caracterizado por alimentarse el reactor continuamente con yeso y con líquido ácido necesario para poner éste en pulpa (lechada) y por tratarsele en el reactor manteniendo en éste una concentración de ácido mineral comprendida entre 0,5 y 60% en peso, de manera que se recristalice el yeso en sulfato de calcio que no contenga más de media molécula de agua de cristalización, en presencia de gran cantidad de cristales deshidratados ya formados y que se
- 20.
- 25.

3-0273



hallan permanentemente en el reactor, hasta la formación de cristales deshidratados gruesos, y extrayendo continuamente lechada que contiene el producto deshidratado.

5. 2. Procedimiento para la purificación del yeso residual de la fabricación de ácido fosfórico por ataque sulfúrico de fosfatos naturales, según la reivindicación 1, caracterizado por introducirse en el reactor, de manera periódica o continua, gérmenes de cristales del producto deshidratado, producidos por separado, en cantidad del orden de 0,5 a 5% en peso del yeso introducido en el reactor durante un período de tiempo igual.

10. 3. Procedimiento para la purificación del yeso residual de la fabricación de ácido fosfórico por ataque sulfúrico de fosfatos naturales, según la reivindicación 1 o la 2, caracterizado por el hecho de que los cristales formados son separados de la lechada extraída y por lo menos una parte del líquido restante se reintroduce en el ciclo para la puesta en pulpa (lechada) del yeso.

15. 4. Procedimiento para la purificación del yeso residual de la fabricación de ácido fosfórico por ataque sulfúrico de fosfatos naturales, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado por el hecho de que los cristales formados se separan de la lechada extraída del citado reactor, mientras que una parte, por lo menos, del líquido restante se reintroduce en el ciclo de fabricación de ácido fosfórico.

20. 5. Procedimiento para la purificación del yeso residual de la fabricación de ácido fosfórico por ataque sulfúrico de fosfatos naturales.

25. 30. Todó ello según queda descrito y reivindicado

26



310273

en la presente memoria descriptiva que consta de diez y siete hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 26 de febrero de 1965.

FOSINDUS COMPANY

p.a.

310273

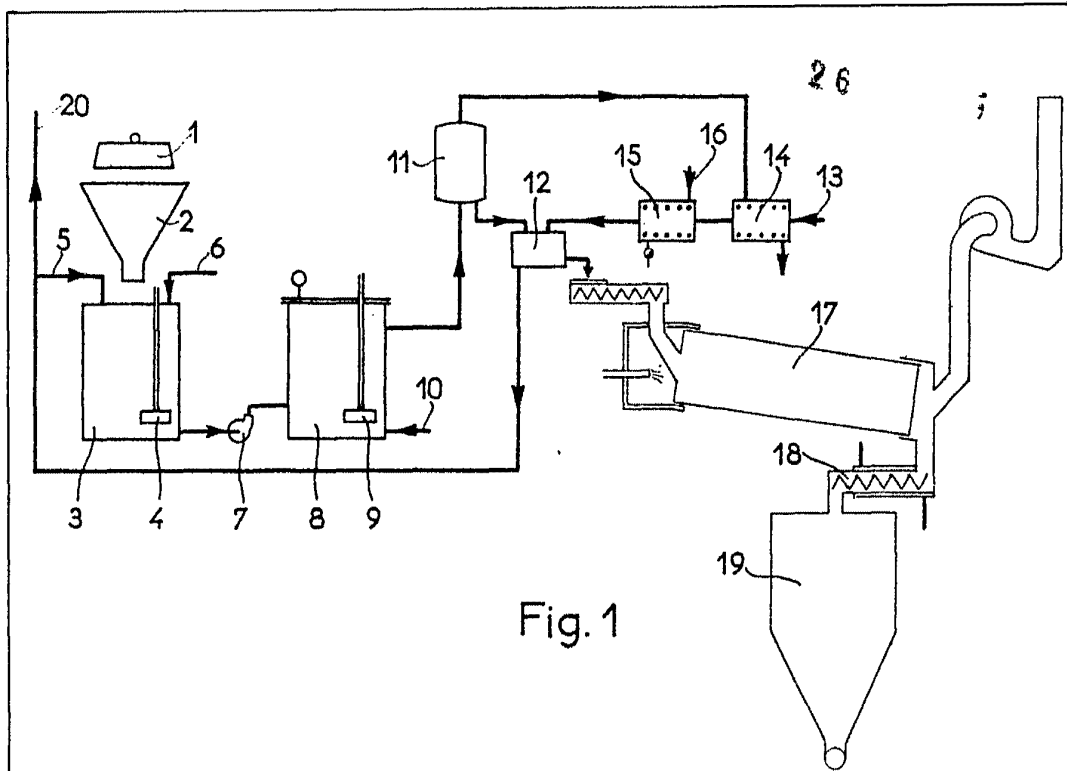


Fig. 1

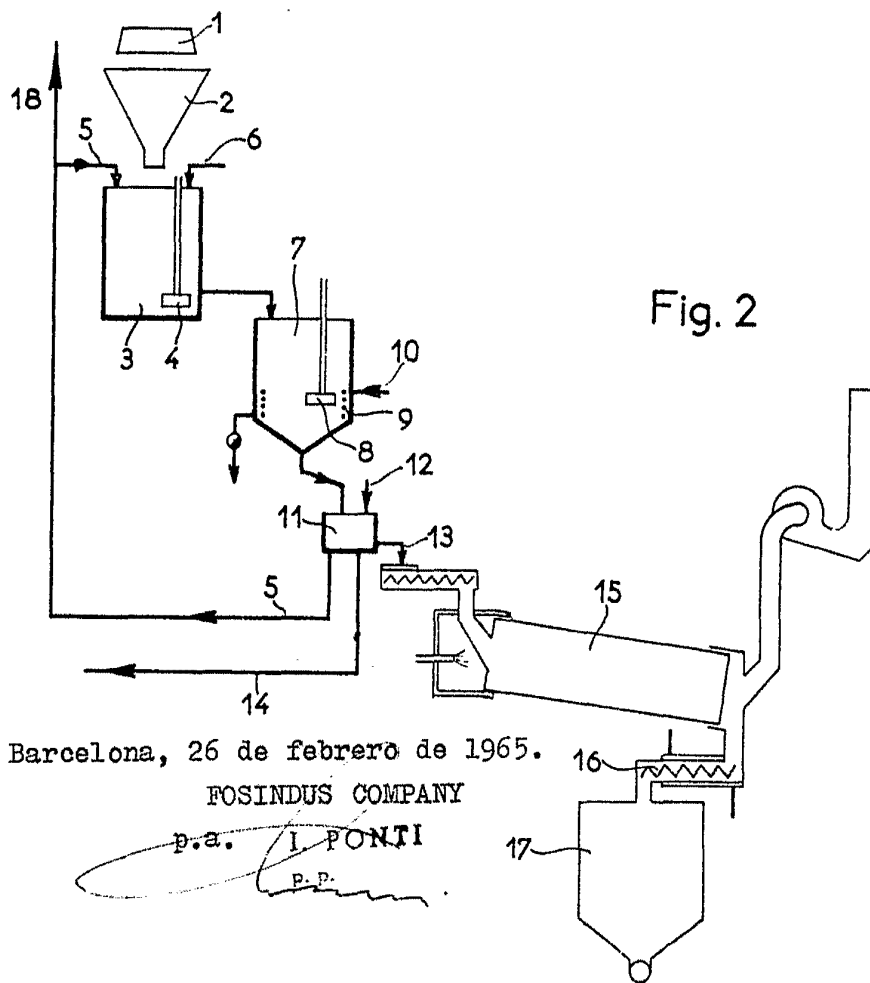


Fig. 2

Barcelona, 26 de febrerò de 1965.

FOSINDUS COMPANY

p.a. I. PONTI

P.P.



261

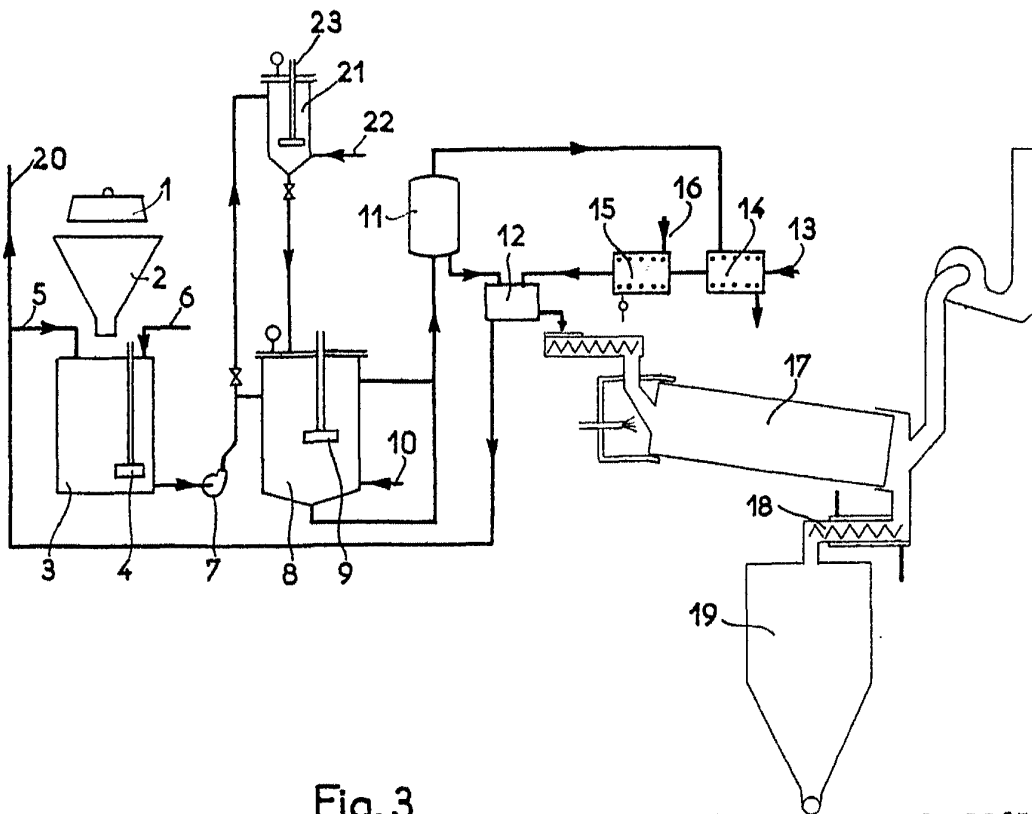


Fig. 3

Barcelona, 26 de febrero de 1965.

FOSINDUS COMPANY

p.a. I. PONTI

p.p.