

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

23

NUMERO	475187	AI
FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO HIDROMETALURGICO PARA EL TRATAMIENTO DE MINERALES COMPLEJOS --

71 SOLICITANTE (S)

ESPAÑOLA DEL ZINC.- SA
ANDALUZAS DE PIRITA.- SA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE ESPAÑOLA DEL ZINC. SA.- AVENIDA DEL GENERALISIMO 16
ANDALUZAS DE PIRITA.-SA.- Almagro nº 1.- Madrid.-

72 INVENTOR (ES)

Don. DIEGO JUAN GARCIA
Don.- Alberto Moreno P alacios.-

73 TITULAR (ES)

ESPAÑOLA DEL ZINC.- SA
ANDALUZAS DE PIRITA.- SA

74 REPRESENTANTE

MIGUEL FERNANDEZ LOAYSA PINZON.-

POOR QUALITY

1 La presente Memoria descriptiva tiene como fin la declaración
del objeto sobre el que ha de recaer el privilegio de explota
ción industrial y comercial exclusivo en el Territorio Nacio-
nal de una Patente de Invención, de acuerdo con la vigente le
5 gislación, que como el enunciado indica, se trata de un "PRO-
CEDIMIENTO HIDROMETALURGICO PARA EL TRATAMIENTO DE MINERALES
COMPLEJOS".

La presente invención trata sobre un método hidrometalúrgico
10 que permite la recuperación de los metales contenidos en mi -
nerales complejos o en mezclas de minerales sulfurados.

1.- HISTORIA

15 Es un hecho bien conocido que en el estado científico y
tecnológico actual se tiende al tratamiento hidrometalúrgico
directo de los minerales y concentrados.

Ello se debe a dos hechos fundamentales:

20 1.- El impacto que la pirometalurgia, y aún sólo la tos -
tación en hidrometalurgia, causa en el medio ambien-
te, y la consiguiente legislación restrictiva en la
implantación de nuevas industrias, y en las ya exis-
25 tentes.

2.- La dificultad cada vez mayor de encontrar minerales
simples y ricos, obligando a utilizar cada vez más -
30 los minerales complejos.

No cabe duda que la pirometalurgia se ha enfrentado con el -
problema, y en algunos casos particulares lo ha solucionado,
35 pero no es menos cierto que no ha sido capaz de dar con una
solución que sea capaz de resolver, sino todos, sí la mayoría
de los problemas que plantea el tratamiento de un mineral po-
limetalúrgico.

40 En cambio la hidrometalurgia ofrece múltiples posibilidades de
abordar éste problema y de resolverlo de forma técnicamente sa-
tisfactoria en una polimetallurgia.

45 Sin querer hacer una revisión bibliográfica exhaustiva, si que
remos demostrar que éstos tratamientos hidrometalúrgicos son -

1 conocidos desde antiguo, aunque generalmente aplicados a un caso
concreto y no a un caso general.

Los reactivos generalmente utilizados en los tratamientos oxidan
tes de los minerales sulfurados, generalmente de cobre, son las
5 sales férricas, cúpricas y el ácido nítrico.

Historicamente el eprimer agente lixiviante, utilizado fué el -
cloruro férrico, ya que su aplicación data de 1859, aunque en a
quella época presentó una serie de problemas tales como la for-
mación de sales básicas y su alto poder de disolución que lo ha
10 ce poco selectivo. Para ésto se ha usado extensivamente en Rio
Tinto (CUMENGE.- Notes surle Rio Tinto.- Ann. Mines Vo. 96). O-
tro proceso, el Slater, una modificación del proceso Rio Tinto
15 (MORSE H.W. The Slater Leaching. Process for Copper ores.- Mi-
ning Sci. Prep. 24 Enero 1914, pág. 181) no ha pasado a la eta
pa experimental.

Otra modificación a éste proceso ha sido desarrollado por la -
20 Midland Ores y Patents Co. en Waverluy (New Jersey) /Leaching
at Jerrington.- Mining Sci. Press 17 Julio 1915, pág. 94. PERRY
R.W. Leaching Oxidized Copper Ores With Ferric Chloride Mining
Sci. Press 17 Mayo 1919, pág. 669-674. MIDDLETON P.R.- Ferric
25 Salts as Solvents in the leaching of Roasted Copper Ores.- Eng.
Mining four Press 9 Septiembre 1922, pág. 452-453/.

En la actualidad tanto Minemet Recherche como DuVal Co. han de
sarrollado procesos, generalmente aplicables a la metalurgia -
30 del cobre, o a la polimetalurgia, en las cuales se usa extensi
vamente el cloruro férrico como agente de lixiviación. Análo-
gamente W. Kunder de la Sherrit Gordon Mines está haciendo un
estudio exhaustivo sobre su empleo. Después se propuso el em-
35 pleo de ácido nítrico como agente oxidante, en el año 1874, de
sarrollando una serie de procesos, de los cuales el más conoci
do eg el proceso Rankin, aplicado a la metalurgia del cobre -
(RANKIN H.D. U.S. Patent 1150787 17 Agosto 1915) y utilizadd -
40 por la Nevada Douglas, Copper Co. de Ludwig (Nevada)/ WESTBY -
G.C. Nitric Acid and Copper Ores.- Eng. Mining Jour. 15 Marzo
1918/. La principal dificultad que presenta éste reactivo es
económica, ya que tiene un alto precio, que irá inorementandose
45 de forma paralela con el costo de la energía.

1 En la actualidad está siendo estudiado su empleo en forma exhaustiva por Björling en el Royal Institute of Technology de Suecia.

5 Debido a los problemas que en la metalurgia del cobre presentaba el empleo de cloruro férrico se propusieron, casi simultáneamente, como agentes de lixiviación el sulfato férrico (1890) y el cloruro cúprico (1891).

10 El sulfato férrico fué introducido en 1890 por el método Siemens-Halke.

15 En 1910 la Cananea Consolidated Copper Co. y la Ray de Arizona emplearon diversas modificaciones de éste método. Su principal dificultad era la regeneración del agente lixivante. En la lixiviación en montones utilizada en Rio Tinto la extracción del cobre sigue un mecanismo en cuya dinámica ejerce un papel primordial el sulfato férrico. En la actualidad, Björling está estudiando su acción, B.W. Masden (Centro de Investigaciones Metalúrgicas de Slit Lake City) trata la calcosina con éste reactivo, M.J. Meixner -- (Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie-Aachen) lo aplica al tratamiento de las piritas de S. Telmo y P. Blazy (Ecole National Supérieure de Geologie) ha patentado un proceso para el ataque de los sulfuros complejos de plomo, cobre y zinc con el sulfato férrico.

25 En 1891 se desarrolló el proceso HOEFFNER para el tratamiento de los minerales sulfurados de plomo, cobre con una disolución de cloruro cúprico en sal ó cloruro cálcico. Análogo proceso ha sido desarrollado en la actualidad por Minemet Recherche. Análogamente CSIRO (Australia) ataca la calcopirita con cloruro cúprico. Los adelantos tecnológicos en las técnicas de los materiales anticorrosivos y de las altas presiones ha dado lugar al empleo del oxígeno para la oxidación de los minerales sulfurados suspendidos en disoluciones acuosas. Por éste camino de investigación van INCO, CSIRO, Sherrit Gordon Mines y, en España, Técnicas Reunidas. 30 Comp podemos ver casi todos los caminos en investigación son ya antiguos, generalmente desarrollados en la segunda mitad del siglo pasado, y únicamente se están contemplando a la luz de las nuevas tecnologías.

1 2.- FILOSOFIA DEL PROCESO.

Varias han sido las premisas establecidas para llegar a la concepción del proceso "SULCOM".

- 5 1) La materia prima a tratar es un complejo polimetálico sulfurado de matriz pirítica.
- 2) Se trabajará a presión ambiente.
- 10 3) Se empleará como agente oxidante de lixiviación el ión férrico, por los siguientes motivos:
- a) Por su elevado poder oxidante.
- b) Por su acidez natural, que favorece el ataque.
- 15 c) Por las diversas opciones que para su regeneración presenta.
- d) Bajo costo.
- e) Por ser aportado parcialmente por la mat. prima.
- 20 4) Se utilizará como anión acompañante al hierro el ión cloruro, por las siguientes razones:
- a) Se puede emplear agua del mar.
- 25 b) La capacidad complejante de éste anión que nos permite mantener a todos los cationes metálicos en forma de complejos solubles.
- c) La capacidad oxidativa del hierro (III) es superior en presencia del ión cloruro que en la del ión sulfato, -
- 30

Bajo éstas premisas, elaboramos los siguientes supuestos:

- 35 1) Cualquiera que fuera la cinética del proceso, deberíamos situarnos en las condiciones óptimas, para favorecer la velocidad de disolución. Es decir,
- a) Altas concentraciones de reactivo lixivante.
- b) Altas concentraciones de producto a atacar.
- 40 c) Alta temperatura, lo más próximo posible a la de ebullición.
- d) Menor tamaño posible de partícula en el producto a atacar.
- e) Agitación adecuada y dispersión óptima.
- 45 f) Separación fácil de la capa de los productos de reacción

1 del mineral sin reaccionar.

2) Una vez puestos los metales en disolución los caminos ha
5 seguir para su separación y preparación deberían ser los
más fáciles y polivalentes posibles.

3) Las impurezas nocivas deberían ser eliminadas en el pro-
10 ceso de ataque, en cuanto fuera posible.

A partir de éstos datos y tras una revisión bibliográfica previa
decidimos:

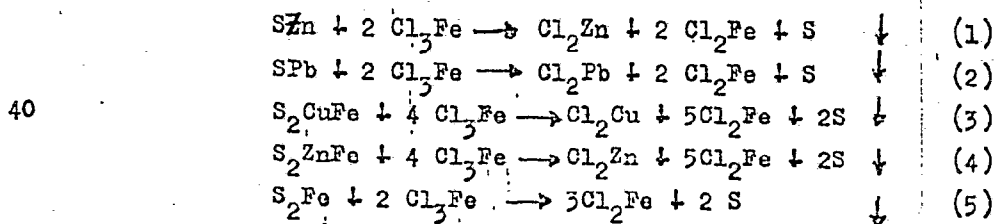
15 4) La recupera-ción del plomo se haría por enfriamiento, cris-
talización del cloruro de plomo y conversión en un produc-
to plumbífero de fácil tratamiento en la metalurgia actual.

20 5) La recuperación de la plata y de las posibles impurezas no
civas en el proceso se harían por cementación.

25 6) El hierro, cobre, zinc y cadmio serían recuperados de las
lejías de ataque mediante extracción aniónica, que nos per-
mitiera recuperar éstos metales en forma de cloruros, para
así poder regenerar a posteriori el cloro utilizado para la
30 transformación del cloruro ferroso a férrico y mantener un
ciclo cerrado en el balance del cloro.

3.- DESARROLLO DEL PROCESO.

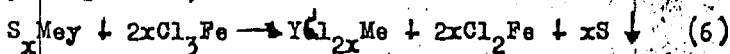
35 A partir de los supuestos obtenidos en 2 pasamos a desarro-
llar el proceso, en el cual se producen las siguientes reaccio-
nes fundamentales:



45

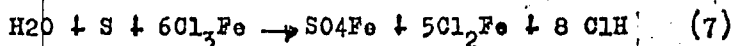
1

y en general,



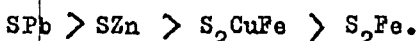
5

y una serie de reacciones secundarias, de la cual la más nociva es la siguiente:



10

El orden de reactividad de los diversos sulfuros es la siguiente:



15

es decir, el más reactivo es el de plomo y el menos la pirita. En otro orden de cosas los sulfuros simples son más reactivos - que los dobles, así como los sulfuros mixtos son más reactivos que los dobles.

20

No cabe la menor duda que el desarrollo de las reacciones (5) y (7) es indeseable en cualquier proceso de lixiviación oxidante de sulfuros, por lo que hemos de tratar de evitarlas en lo posible.

25

La reacción (7) está muy favorecida por el incremento de temperatura ya que su energía de activación es muy alta, por lo que debemos trabajar a temperatura lo más baja posible,

30

Por otra parte, la solubilidad del cloruro de plomo es afectada totalmente por la temperatura y por la concentración de cloruros en la disolución, esto es, cuanto más altos son ambos mayor es - la solubilidad del cloruro de plomo. También influye en ésta solubilidad el catión que acompañe al ión cloruro.

35

Sobre éstas bases pasamos a desarrollar un proceso para el tratamiento de minerales complejos no férricos sulfurados.

40

La disolución de ataque tiene una fuerte concentración de ión férrico, del orden de 100 gr/l. Fe^{+3} ó superior en agua del mar - (en nuestro caso del Mar mediterráneo) con el fin de obtener una concentración de cloruro sódico del orden de 0,5-0,75 M.

45

En los ensayos iniciales observamos que pese a todos los cuidados la reacción (7), era imposible de controlar, formándose siempre - una cantidad de ácido clorhídrico prácticamente constante. Es preciso eliminar dicha acidez y al mismo tiempo refinar el sulfato de la disolución.

1 En nuestras condiciones tenemos un estupendo agente de neutra-
lización ^{como} es el ferrito de zinc obtenido en la lixiviación -
de los minerales tostados para la metalurgia convencional del
zinc.

5 De pruebas realizadas por separado, dedujimos que el residuo de
lixiviación era perfecta-mente atacado por el ácido clorhídrico
en medio cloruro. Evidentemente la disolución del ferrito de -
zinc nos proporciona más agente para la lixiviación de los sul-
10 furos, ya que uno de los productos de la reacción es el propio
cloruro férrico.

La eliminación de los iones sulfato, aportados por el propio -
fango y en la reacción (7), se realiza mediante la adición de -
15 óxido de calcio, formándose sulfato cálcico que precipita en las
condiciones experimentales.

Al mismo tiempo hemos observado que no se forma sulfato de plomo,
por lo que el sistema no provoca una pérdida de rendimiento en la
20 extracción de dicho metal.

Análogamente hemos comprobado que las proporciones de residuo de
lixiviación de la metalurgia del zinc y de sulfuros metálicos no
son críticos en los rendimientos de extracción, ya que se mueven
25 en un amplio intervalo.

Con el fin de poder trabajar en condiciones de alta concentración
y al mismo tiempo controlar las reacciones no deseables operamos
en dos etapas de lixiviación, según el esquema I.

30 En él se observa la presencia de un nuevo reactivo no mencionado
hasta el momento, pero implícitamente considerado en los supuestos
iniciales,. Se trata del agente dispersante, cuya función es do-
ble, ya que por una parte mantiene el sólido en estado de íntima
35 dispersión en la masa líquida y por otro lado, debido a sus caracte-
rísticas tensoactivas, ayuda a conservar limpias las partículas
sólidas. De ésta forma se elimina de las superficies la pelícu-
la de azufre formada, con lo que se previene la presencia de una
40 capa porosa en la interfase que limitaría la velocidad de reacción
La proporción de dispersante es muy baja, del orden del 0,1%. Es-
ta proporción es necesario alcanzarla al principio, y luego ha de
ser únicamente mantenida mediante ligeras adiciones.

45 Las disoluciones procedentes del 2º ataque, previa regeneración,

1 son recirculadas y las procedentes del primer ataque son trata-
das para recuperar los metales.

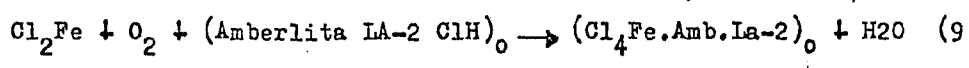
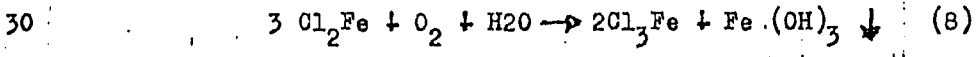
El primero en ser recuperado por simple enfriamiento de la diso-
lución es el plomo, bajo la forma de cloruro de plomo, el cual
5 en un circuito aparte se tratará con dos fines:

a) Transformación en un compuesto de plomo aceptable,
para el tratamiento, por la actual metalurgia.

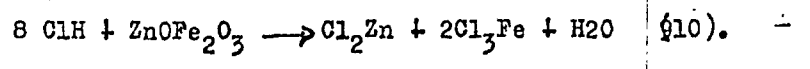
10 b) Recuperación del ión cloruro para su posterior oxida-
ción a cloro y reutilización en el circuito de li-
xivación.

Nos quedaría una disolución saturada de $Cl_2Pb.$, con una serie de
iones complejos de los diversos metales que existen en el mineral
15 aunque por la forma de realizar el ataque sólo quedan en disolu-
ción los iones de los metales Hg^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , y Fe^{2+} (al
estado de ión ferroso).

Hemos encontrado que la utilización de una resina intercambiadora
20 del tipo aniónico, como la Amberlita LA-2, permite extraer en las
condiciones experimentales los siguientes cloro complejos: $/Cl_4Zn$
 $/Cl_4Cd$, $/Cl_4Cu$, $/Cl_4Fe$ y que al mismo tiempo que se reali-
za la extracción de los complejos de Zn^{+2} , Cu^{+2} y Cd^{+2} se reali-
25 za la oxidación del ión ferroso a férrico y su extracción por el
medio aniónico. Esta reacción es posible debido a su similitud
con ésta otra (8) que ocurre en fase acuosa, con lo que con muy
baja PO2 se consigue llevarla a buen término.



35 Evidentemente la reacción (9) no debe ser completa, ya que sólo -
debemos oxidar a férrico y por tanto pasar a la fase orgánica, el
ión ferroso procedentes de las reacciones (3), (4) y (5) y de la -
disolución del ferrito de Zn. de los lodos de lixivación, que -
40 transcurre según la reacción (10).



45 Una vez los cloro complejos en la fase orgánica, son reextraí-

1 dos en forma de cloruros, en dos etapas:

a) En la primera etapa extraemos todo el cobre y el -
hierro y aproximadamente un 10% del zinc. Este -
reextracto es utilizado para la recuperación del -
5 hierro y el cobre.

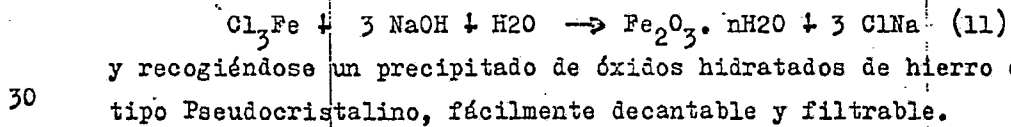
b) En la segunda etapa reextraemos zinc y cadmio, uti-
lizandolo para la recuperación de ambos metales.

Este proceso de recuperación de metales lo presentamos en el es-
10 quema 2.

El esquema de proceso para la separación de cobre y hierro en el
primer reextracto viene definido por la forma en que se recupera
el cobre. Si el cobre se recupera por reducción directa, se eli-
15 mina previamente el hierro para evitar su reducción indirecta, el
hierro se elimina con posterioridad a la separación del cobre.

En nuestro caso se ha seguido el segundo camino, ya que la separa-
ción del cobre se realiza mediante extracción catiónica selectiva
20 con reactivos tipo KIX ó KELEX, obteniéndose unos extractos orgá-
nicos de donde ya se recupera el cobre por un procedimiento con-
vencional, en la forma final que interese.

La lejía libre de cobre se calienta a 80-90° C., manteniéndose -
25 un pH de 1,2-2 mediante adición controlada de sosa, con lo que -
precipita el hierro según la reacción:

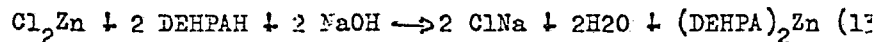


En la disolución, de la que se han eliminado Cu. y Fe. queda u-
na parte del zinc, por tanto ésta lejía se enura a la 2ª etapa -
de reextracción ó etapa del zinc-cadmio,.

35 El reextracto zinc- cadmio se trata con polvo de zinc, a fin de
precipitar el cadmio en un cemento apto para su recuperación. U-
na vez eliminado el cadmio según la reacción:



40 el zinc se vuelve a extraer, en una extracción de tipo catiónico
con DEHPA, según la reacción:



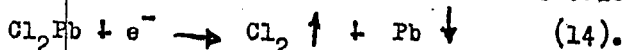
45 La fase orgánica se reextrae con electrolito agotado, procedente -
de la Sala de electrolisis, en circuito cerrado, con lo que se re-

1 cupera el zinc.

El cloruro de plomo, que es una sal no tratable metalúrgicamente, presenta varias posibilidades para su conversión en un producto metalúrgico.

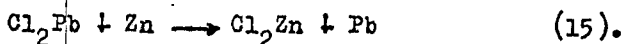
5 Varios de éstos caminos son los siguientes:

1.- Electrolisis directa del cloruro suspendido en una disolución caliente de cloruro sódico ó cálcico.

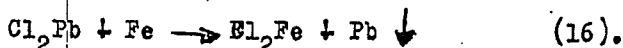


10 2.- Electrolisis del Cl_2Pb fundido.

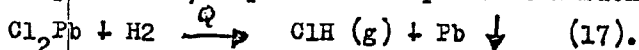
3.- Cementación con polvo de zinc del cloruro de plomo en disolución.



15 4.- Cementación con chatarra de hierro en idénticas condiciones al caso 3).

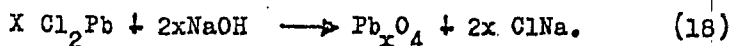


20 5.- Reducción directa con H_2 en lecho suspendido a altas temperaturas, superiores al punto de fusión de plomo.

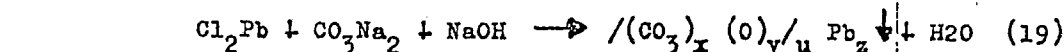


25 Los cuatro primeros caminos nos llevan a un producto que debe introducirse en un horno para suafino y en el quinto se trabaja a muy alta temperatura.

30 Hemos pensado en un proceso de conversión del cloruro de plomo mediante tratamiento con uno de los subproductos de la obtención del cloro, que es el hidróxido sódico. Hemos observado que el tratamiento del Cl_2Pb obtenido en la etapa de cristalización con salmuera básica, procedente de la electrolisis cloro-álcali, nos transforma el cloruro en una mezcla de óxidos de plomo según:



35 Este proceso tiene un inconveniente, y es la gran cantidad de plomo que queda en la lejía cáustica en la forma de plumbito. Para eliminarlo empleamos carbonato sódico, el cual adicionamos desde el principio; en éste caso la reacción transcurre como sigue:



45 La economía del proceso en éste caso es obvia, pues vamos directamente a un producto adecuado para la metalurgia del plomo, recuperamos el ión cloruro en una forma apta para la electrolisis

1 y consumimos un subproducto de dicha electrolisis.

La lejía agotada en metales no férreos; procedente de la extrac-
ción aniónica es sometida a un proceso de cementación controlada,
previo a la regeneración del ión férrico, con el fin de recuperar
5 los metales nobles.

Por otra parte, el residuo sólido procedente de la etapa de lixi-
viación se somete a un cambio de aguas y se lleva a flotación, -
ajustando las condiciones a fin de separar el azufre nativo. De
10 ésta manera se recupera el azufre, en las espumas, quedando como
residuo los insolubles y la pirita.

Como se puede ver el proceso consta de un ciclo cerrado no conta-
minante en el que se recuperan los metales de interés y en cambio
15 se deshecha la pirita como material no interesante.

Su ventaja frente a otros procesos por la razón anterior es obvia,
ya que solamente consumimos reactivos en la-s reacciones deseadas,
consiguiendo controlar más del 95% de las no deseadas.

20 4.- CASO PRACTICO

La aplicación del proceso al tratamiento de la materia prima,
para la cual ha sido desarrollado, en operación continua, arrojan
25 los resultados que se presentan en las tablas I al VI, en las que
podemos ver que se han alcanzado unos rendimientos aceptables pa-
ra los diversos metales, obteniendo unos productos intermedios ap-
tos para la metalurgia actual de cualquiera de ellos.

30 Estos productos son:

- a) Oxido de plomo.
- b) Cemento de Cu-Ag.
- c) Extracto organico de cobre.
- 35 d) Oxidos de hierro.
- e) Cemento de Cu-Cd.
- f) Lejía de cloruro de zinc.
- g) Lejía de cloruro sódico.
- 40 h) Preconcentrado de azufre.
- i) Mezcla de óxidos-carbonatos para la hidrometalurgia
del zinc.

45 El sistema de tratamiento ha sido el siguiente:

1 4.1.- LIXIVIACION.

4.1.1.- 1º ataque.:

Se ha preparado una mezcla consistente en 765,5 grs. de mineral complejo. blenda-galena-calcopirita-pirita y 144,5 grs. de fangos secos procedentes de la hidrometalurgia convencional del zinc.

Dicha mezcla se ha adicionado a una disolución consistente en 3,5 litros de lejías procedentes de 2º ataque, regenerada, y 1 litro de lejía agotada en extracción y regenerada (la regeneración se hace con cloro gaseoso), con un contenido en Fe. total de unos 113 gr/l. y en Fe. ferroso de unos 8 gr/l. Al mismo tiempo, adicionamos 0,2-0,3 ml. de dispersante. La adición del sólido se hace cuando la lejía está a unos 85º C., realizándose la lixiviación entre 97º - 102º C.

Al cabo de 1 hora de lixiviación, se analiza en Fe. total y ferroso, hallando el siguiente resultado:

20	Fe. total	131,5 gr/l.
	Fe. ferroso	129,8 gr/l.

A partir de éste punto, adicionamos 40 grs. de cal y esperamos 15 min. Se adicionó una ligera cantidad de floculante y se dejó decantar durante 5 min., al cabo de los cuales separamos las fases, obteniendo 4 litros de lejía fértil.

El lodo de éste primer ataque se llevó a segundo ataque y la lejía se llevó a cristalización de plomo.

30 4.1.2.- 2º Ataque:

El lodo precedente del primer ataque se adicionó a 3 litros de lejía agotada en la extracción y regenerada, con un contenido en Fe⁺³ de 105 gr/l., cuando dicha lejía estaba a 85º C. Se mantuvo entre 97 y 102º C. durante 5 horas, al cabo de las cuales se separan las fases por filtración, obteniendo:

40	3,5 litros de lejía 2º ataque.
	474,5 grs. de residuo seco y lavado.

La lejía precedente del 2º ataque se llevó a regeneración con cloro gaseoso,.

45

1 4.2.- TRATAMIENTO DE RECUPERACION.

4.2.1.- Plomo:

La lejía procedente de 4.1.1, se enfrió en un -
cristalizador hasta unos 30° C., El cloruro de plomo fue recogido
5 por filtración, lavándose con agua del mar a pH 1 y saturada con
cloruro de plomo.

Se recogieron:

- 10 - 4 litros de una lejía, con el análisis corres-
pondiente en la tabla III.
- 139 grs. de cloruro de plomo, cuyo análisis -
expresamos en la tabla II.

15 4.2.2.- Zinc, cobre, hierro y cadmio:

La lejía procedente de la cristalización del clo-
ruro de plomo, se trató en contracorriente, en tres etapas, con -
una resina aniónica líquida disuelta en una mezcla de queroseno -
isodecanol. La relación fases fue de O/A = 10/1.

20 Los valores para el agotado acuoso y el fértil orgánico se expre-
san en la tabla IV.

Para conseguir la obtención de los productos metalúrgicos inter-
medios, el fértil orgánico fue tratado como sigue:

- 25 a) En una primera etapa, se trató en contracorriente
en tres etapas, con una disolución de ClNa a pH 1
y una relación O/A = 12,5/1, con lo que se consi-
guieron los productos reseñados en la tabla IV.

30 La fase orgánica pasó a la etapa de recuperación -
de Zn-Cd. y la fase acuosa fue tratada para la se-
paración de cobre y hierro.

35 El cobre se recuperó por extracción catiónica con
LIX 64 N, disuelto en una mezcla de queroseno e i-
sodecanol, con una relación de fases O/A = 4/1 en
40 dos etapas a pH 1,2-1,6, mantenido por adición -
de lejía de sosa procedente de la electrolisis clo-
ro-alcalí.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla IV.

45 La lejía agotada en cobre, se calienta a 85° C., man-
teniendo su pH a 1,5-2 mediante la adición de lejía

1
5
10
15
20
25
30
35
40

de sosa procedente de electrolisis cloro-alkali, obteniendose un residuo de óxido de hierro hidratado, fácilmente decantable y filtrable, y una lejía prácticamente exenta de hierro.

b) En una segunda etapa de reextracción se puso en contacto en contracorriente con la lejía libre de hierro y cobre procedente de la etapa anterior. El número de etapas utilizado fué cuatro.

De ésta menzra se consigue un agotado orgánico que se rennvía a extracción, y una lejía que contiene el zinc y el cadmio y los restos de cobre.

Para eliminar tanto el cadmio como el resto del cobre, como etapa de purificación previa a la recuperación de zinc, procedimos a su cementación con polvo de zinc. Para ello adicionamos 13,5 grs. de polvo de zinc a los 10,7 litros de lejía, manteniendolo en agitación hasta que la prueba de la benzoquinoleina indicó contenido inferior a 0,5 mg/l. de cadmio.

Se separó el cemento por filtración, lavandolo con agua y se obtuvieron los resultados expresados en la tabla IV.

De ésta lejía se separará el zinc en la forma ya convencional, mediante la utilización de DEHPA, siendo mantenido el pH mediante la adición de sosa disuelta en disolución de cloruro sódico.

La resultante final será una disolución de cloruro sódico, cuyo análisis viene expresado en la tabla IV y que será empleada para la obtención del cloro gas que se utiliza en la oxidación del hierro y la lejía de sosa que se usa en la obtención de los diversos productos.

4.2.3.- Conversión del cloruro de plomo.

El cloruro de plomo se trata con una disolución de sosa parcialmente carbonatada a unos 90-95° C. durante 40-45 minutos en doble etapa a contracorriente se filtra

POOR
QUALITY

1 y se lavan, los productos obtenidos se expresan en la tabla II.
La lejía de sosa carbonatada con cloruro sódico, se envía para pu-
rificar la lejía procedente de la recuperación de otros metales,
5 obteniéndose un lodo, que una vez floculado y filtrado se recircu-
la.

4.2.4.- Plata.

La lejía agotada procedente de la etapa de extrac-
ción aniónica, se trata con cemento de cobre, con el fin de redu-
cir la plata al estado metálico. El precipitado obtenido se sepa-
ra por filtración con lavado simultáneo.

10 Los resultados analíticos correspondientes a los productos obteni-
dos se expresan en la tabla III.

4.2.5.- Azufre.

El residuo obtenido en la lixiviación es lavado
y suspendido en agua hasta una concentración de un 30%. Después
20 se introduce en una máquina de flotación, se ajusta el pH a 10 con
lechada de cal y se acondiciona con un agente dispersante. Se ob-
tiene un preconcentrado rico en azufre, cuya composición, junto -
con la de los otros productos de flotación se indica en la tabla V

4.3.- RECUPERACIONES.

En las tablas VI y VII podemos ver las recuperaciones
obtenidas en el conjunto del tratamiento.
30 Descrito suficientemente la naturaleza del presente invento, en for-
ma tal que cualquier especialista en la materia es capaz de enten-
der, sólo cabe añadir que en su conjunto y partes constitutivas es
35 posible introducir cambios de forma, materia y disposición, en -
cuánto tales alteraciones no supongan variación sustancial del mis-
mo.

El solicitante al amparo de los Convenios Internacionales sobre -
Propiedad Industrial se reserva el derecho de extender ésta deman-
40 da a los países extranjeros si fuera posible reivindicando la mis-
ma prioridad de la presente solicitud.

1

NOTA:

La Patente de Invención que se solicita, como nueva en España, por veinte años, de acuerdo con la vigente legislación, deberá recaer sobre un "PROCEDIMIENTO HIDROMETALURGICO PARA EL TRATAMIENTO DE MINERALES COMPLEJOS", en todo de acuerdo con las siguientes:

5

5.- REIVINDICACIONES.

10

1º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de minerales complejos sulfurados, caracterizado por una lixiviación en un medio fuertemente oxidante en dos etapas y la separación de cada uno de los metales; obteniendo finalmente unos productos intermedios aptos para la metalurgia actual. Se controlan las reacciones no deseadas en una proporción superior al 95% y, con la particularidad de que uno de los productos que forman parte de la alimentación es asimismo un reactivo.

15

20

2º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de minerales complejos sulfurados, en todo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por la lixiviación de dichos minerales mediante cloruro férrico disuelto en agua del mar en una doble etapa a temperaturas superiores a los 90º C.

25

30

3º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de minerales sulfurados complejos, en todo de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la lixiviación se realiza en ambas etapas a temperatura próxima a la de ebullición de la disolución, aproximadamente 100º C.

35

4º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de minerales complejos sulfurados, en todo de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3, de tal manera que la disolución utilizada en la primera etapa de Lixiviación es una mezcla compuesta en un 75% por disolución de segundo ataque y un 25% del agotado procedente de la extracción aniónica, después de ser ambas regeneradas con cloro.

40

45

5º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de minerales complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindi

- 1 cación 4, en la que la concentración de Fe^{+3} utilizada en la
primera está dentro del rango de 90-150 gr/l.
- 5 6^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de minera-
les complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicaciones
1 a 5, caracterizado porque en la primera etapa se trabaja -
con un exceso de reductor sobre la cantidad de oxidante.
- 10 7^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 1 a 6, caracterizado porque se emplea como uno de los a-
gentes a lixiviar un aportador del reactivo lixiviante.
- 15 8^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de minera-
les complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindicación 7,
caracterizado porque el agente citado en dicha reivindicación
es residuo procedente de la lixiviación convencional de la -
hidrometalurgia del zinc.
- 20 9^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de minera-
les, complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 1 a 8, caracterizado por el empleo de un dispersante en -
la 1^a etapa.
- 25 10^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de minera-
les complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicaciones
1 a 8, caracterizado por el empleo de óxido de calcio para el
control de reacciones no deseadas durante la lixiviación.
- 30 11^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de minera-
les complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicaciones
2 y 3 en que el agente lixiviante empleado en la 2^a etapa de
lixiviación es lejía agotada y regenerada por cloración.
- 35 12^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de minera-
les complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindicación 11
en la que se utiliza en la 2^a etapa una concentración de Fe^{+}
superior a los 100 gr/l. en agua del mar.
- 40 13^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de minera-
les complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindicación 12
caracterizado porque se utiliza en la 2^a etapa una disolución
de cloruro férrico en agua del mar, con una concentración de
45 Fe^{+3} de 105-110 gr/l.

- 1 14^o.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 11 a 13, caracterizado porque en segunda etapa se utiliza
5 un exceso de reactivo oxidante, sobre la cantidad de mate-
rial reductor.
- 10 15^o.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 11 a 14, caracterizado por el empleo de un dispersante -
en la 2^a etapa.
- 15 16^o.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 1 a 15 caracterizado porque se conduce el proceso de tal
forma que se atacan todos los minerales sulfurados, excepto
la pirita.
- 20 17^o.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindicación
16, caracterizado porque se conduce el proceso de tal forma
que la formación de sulfato por oxidación es inferior a un -
5% sobre el azufre total liberado.
- 25 18^o.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejo sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 1 a 17 caracterizado porque todas las disoluciones em-
pleadas tienen como vehículo líquido agua del mar.
- 30 19^o.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque el plomo se recupera al estado de una
mezcla de óxidos y carbonatos de plomo.
- 35 20^o.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de minera-
les complejos sulfurados, en todo de acuerdo con la reivindi-
cación 19, caracterizado porque el plomo se separa de la disc-
lución procedente del primer ataque bajo la forma de cloruro
de plomo cristalizado.
- 40 21^o.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 19 y 20, caracterizado porque el cloruro de plomo se -
transforma en una mezcla de óxidos y carbonatos mediante el
45 tratamiento con una disolución carbonatada de sosa en cloru-

- 1 ro sódico, aproximadamente 4 M. en ClNa.
- 22º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 19 a 21, caracterizado porque la disolución para el pro-
5 ceso de conversión del cloruro en óxidos carbonatos de plomo
es una disolución 0,4 N en sosa, 0,6 N en carbonato sódico y
4,13 N en cloruro sódico.
- 23º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de mine-
10 rales complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 19 a 22 caracterizado porque se emplea una cantidad de -
disolución carbonatada de sosa del orden del 50% en exceso
sobre el teórico estequiométrico.
- 15 24º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con la rei-
vindicación 1, caracterizado porque la plata se recupera al
estado de un cemento de Cu-Ag.
- 20 25A.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con la reivin-
dicación 1, caracterizado porque los restantes metales de in-
terés económico, así como el exceso de agente transportador
25 de electrones utilizado, se pasan a una fase orgánica, me-
diante su extracción con una resina aniónica para su poste-
rior recuperación.
- 26º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de mine-
30 rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con la rei-
vindicación 25, caracterizado porque el agente extractante
utilizado es una resina aniónica, disuelta en un eluyente -
orgánico.
- 35 27º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con las reivindicacio-
nes 25 y 26, caracterizado porque los metales de interés se
pasan a una fase acuosa en dos etapas. En la primera se ex-
traen cobre y hierro y en la segunda zinc y cadmio.
- 40 28º.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con las rei-
vindicações 25 a 27, caracterizado porque la disolución -
45 empleada para la reextracción del zinc y cadmio es una diso-

- 1 lución 0,5-1,5 M de cloruro sódico a pH no inferior a 1.
- 29^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con las rei-
vindicaciones 25 a 27, caracterizado porque la disolución em-
5 pleada para la reextracción del zinc y cadmio es una disolu-
ción 3,5-4,5 M. de cloruro sódico a pH 3,5 a 5.
- 30^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con las rei-
vindicaciones 25 a 29 cgracterizado porque el cobre se sepa-
10 ra de la disolución cobre-hierro mediante intercambio cati-
nico con un agente orgánico tipo LIX ó similar.
- 31^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con las rei-
vindicaciones 25 a 29 caracterizado porque el hierro se eli-
15 mina de la disolución bajo la forma de óxidos hidratados -
mediante el calentamiento a temperaturas superiores a 80^a C.
y pH inferior a 2.
- 20 32^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con la rei-
vindicación 31, caracterizado porque la disolución se ca-
lienta a temperaturas comprendidas entre 85-87^a C.
- 25 33^a.- Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de mine-
rales sulfurados complejos, de acuerdo entodo con las rei-
vindicaciones 31 y 32 caracterizado porque la disolución se
30 mantiene a pH 1,4-1,6 mediante la adición de una disolución
de sosa 1N en cloruro sódico 4 N.
- 34^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindicación
35 29, caracterizado por la purificación de la disolución de -
cloruro de zinc mediante neutralización y cementación.
- 35^a.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con las rei-
vindicaciones 29 y 34 caracterizado porque uno de los agen-
40 tes neutralizantes utilizados es una disolución de sosa 1 N
en cloruro sódico 4, a N y la disolución a neutralizar se -
lleva a pH 4,5-5,0.

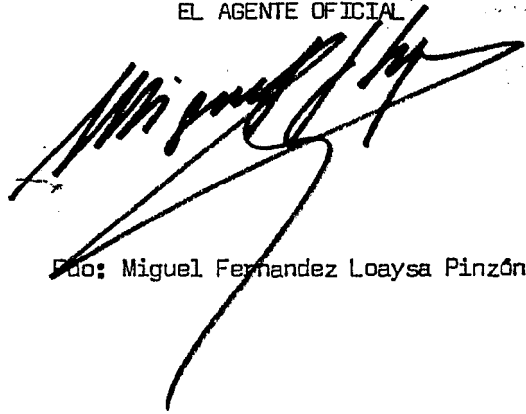
- 1 36º.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con las rei-
vindicaciones 29 y 34, caracterizado porque uno de los agen-
tes neutralizantes utilizados es un producto oxidado de zinc
5 procedente de los hornos de fusión de éste metal.
- 37º.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo en todo con las rei-
vindicaciones 29, 34, 35 y 36 caracterizado porque se elimi-
nan las trazas de cobre y se recupera el cadmio bajo la for-
ma de un cemento de cobre-cadmio por tratamiento de la diso-
lución neutra de cloruro de zinc con polvo de zinc.
10
- 38º.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque el zinc se recupera por electrolisis
convencional, a través de una paso intermedio de extracción
con un agente catiónico, como el DEHPA ó similar, quedando
15 una disolución de cloruro sódico como residuo.
- 39º.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindicación
38, caracterizado porque el agente oxidante utilizado, cloro,
y el agente neutralizante, sosa, son regenerados por electro-
lisis de la disolución de cloruro sódico que se obtiene en -
20 las sucesivas etapas del proceso.
- 40º.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento de mine-
rales complejos sulfurados, de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque el azufre generado en las reacciones
de disolución es recuperado por flotación del residuo de -
lixiviación.
25
- 41º.- Procedimiento hidrometalurgico para el tratamiento y recupe-
ración integral de los metales de interés económico, de mi-
nerales complejos.
30
35
40

1 Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria
que consta de 23 hojas, mecanografiadas, por una cara, acompaña-
das de dos esquemas y 7 tablas.

5

Madrid, 17 de Noviembre de 1.978

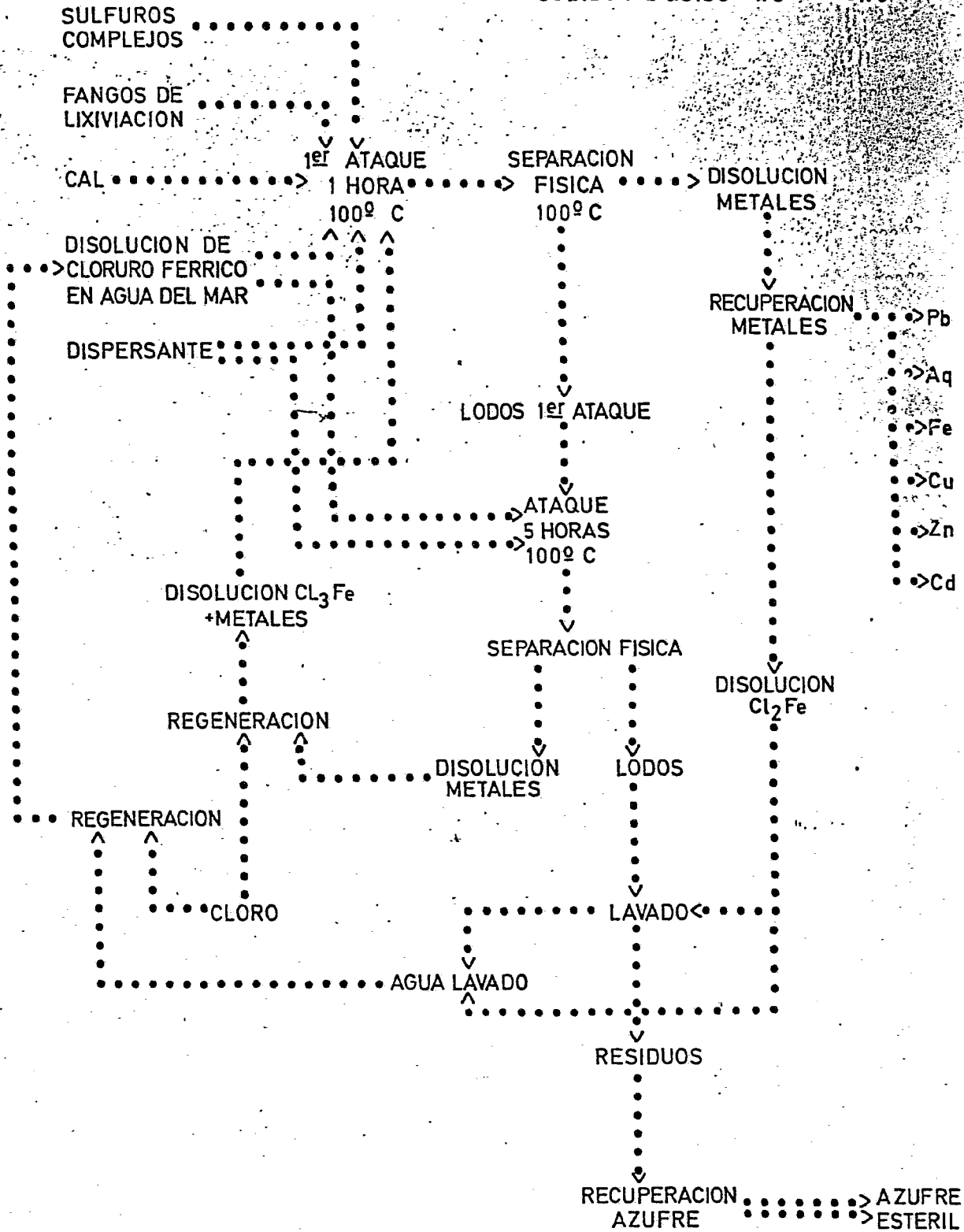
EL AGENTE OFICIAL



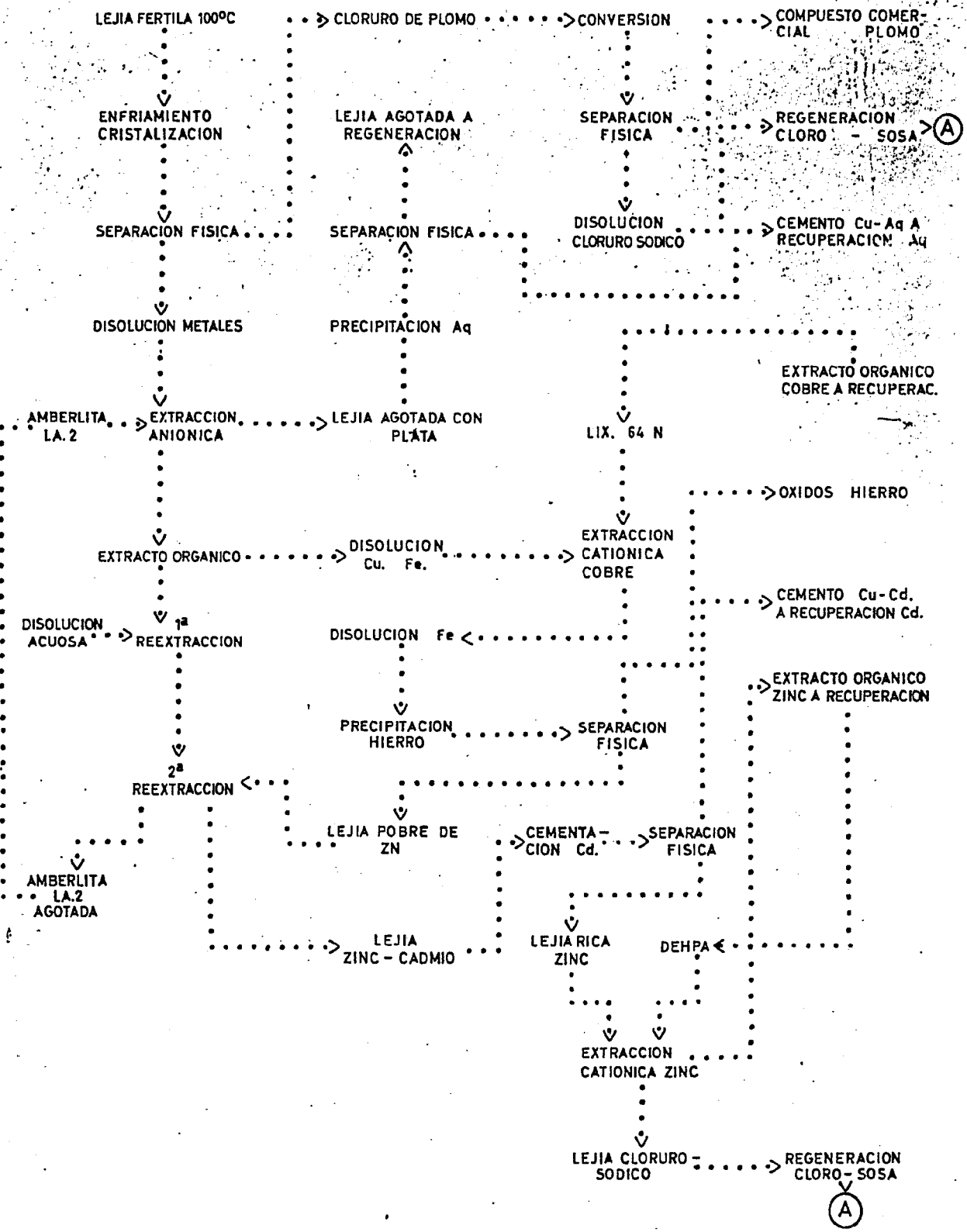
Fdo: Miguel Fernandez Loaysa Pinzón

PROPORCION SOLIDOS EN ATAQUE

SOLIDO / LIQUIDO 1er 2o
 1/5 ≈ 1/6



ESQUEMA I



ESQUEMA II

LIXIVIACION.

	g ó l. Peso	% ó gr/l.					S.tot.	S-SO4	gr/Tm. ó mg/l.	
		Zn.	Cu.	Pb.	Fe.	AG.			Cd.	
Mineral compello	765,5	20,4	8,04	13,6	19,56	36,36	1,4	300	300	930
Fango lixiviación convencional.	144,5	21,0	0,20	2,0	30,50	6,---	2,--	80	80	100
Cal	40,--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Lejía agotada y regenerada	4,--	0,5	0,80	2,5	105,--	--	--	1-2	1-2	5-10
Lejía primer ataque	4,--	45,8	15,30	27,9	131,50	--	--	58	58	175
Fango primer ataque	495,--	4,82	2,20	2,2	21,95	56,40	2,75	160	160	100
Lejía 2ª ataque a recirc. en 1ª ataque	3,5	12,30	5,10	6,3	115,--	--	--	--	--	--
Residuo final	474,5	1,10	0,52	1,12	18,55	58,80	4,27	25	25	100
Rendimiento en lixiviado	51,09	97,20	96,01	95,00	54,58	--	--	95,09	95,09	93,48
Rendimiento en residuo	48,91	2,80	3,99	6,51	45,42	99,86	148,43	4,91	4,91	6,51

TABLA I)

RECUPERACION.

	Gr ó l. Peso	%		Gr/m.		pH	Gr./l.	
		Cl.	Pb.	Ag.	Bi.		CO ₂	Na
Cloruro de Plomo	139	25,30	73,10	-5	-5			
Oxido-carbonato de Pb...	135,5	1,15	75,00	-5	-5			
Recuperación tot. Pb.....								
Lejía de conversión	1,39	170,40	100,--	mg/l		≈ 13	5,76	118

TABLA II

	g ó l.	% ó g/l.			% ó mg/l.	
		Zn.	Cu.	Pb.	Ag.	Cd.
Lejía con Ag.	4	0,5	0,5	2,5	56	5-10
Poivo de cobre	2	-	99,5	-	-	-
Lejía sin Ag.	4	0,5	0,8	2,5	1-2	5-10
Cemento Cu-Ag.	2,4	-	80,3	-	9,6	-

TABLA III

EXTRACCION.

	Peso		GF/l. 6 %				mg/l.		GF/l. 6 %	
	gr. ó l.	Zn.	Cu.	Pb.	Fe.	Ag.	Cd.	Cl.	Na.	
Lejía fértil	4	45,8	15,3	2,5	131,5	58	175	-	-	
Fase orgánica agotada	40	0,06	0,02	-	0,02	-	0,1	-	-	
Lejía agotada	4	0,5	0,5	2,5	105,--	56	5-10	-	-	
Fase orgánica fértil	40	4,59	1,50	-	2,67	-	16,6	-	-	
Extracto Cu-Fe.....	3,2	5,75	18,38	-	32,68	-	20,0	-	-	
Extracto orgánico Cu	12,8	-	4,58	-	-	-	-	-	-	
Lejía de Fe.....	5,27	3,49	0,02	-	19,38	-	13,0	-	-	
Oxidos de Fe.....	186,2	-	-	-	55,5	-	-	2,0	-	
Extracto Zn-Cd.....	10,70	16,93	100 mg/l	-	-	-	61,-	-	-	
Cemento Cu-Cd.....	13,72	82,13	7,8	-	-	-	4,8%	-	-	
Lejía Zn.....	10,70	16,94	-	-	-	-	-	-	-	
Disolución de ClNa..	17,63	-1 mg/l	-1 mg/l	-1mg/l	-1mg/l	-1mg/l	-1mg/l	150,-	97	

TABLA IV)

RECUPERACION AZUFRE.

	gr. Peso	%				S-tot.	Ag.	gr./Tm. Cd.
		Zn.	Cu.	Pb.	Fe.			
Residuo lixiviación	474,5	1,10	0,52	1,43	18,55	58,80	25	100
Preconcentrado azufre	135,-	2,30	1,08	0,10	24,50	77,50	75	250
Residuo flotación	339,5	0,62	0,29	1,95	16,26	51,36	5	40

TABLA V

RECUPERACIONES.

	E N T R A D A S				S A L I D A S						
	gól. Peso	gr. Zn.	gr. Cu.	gr. Pb.	gr. Fe.	gr. Zn.	gr. Cu.	gr. Pb.	gr. Fe.	gr. Ag.	gr. Cd.
Mineral complejo..	765,5	156,16	61,54	104,11	149,73	229					712
Fango lix. zinc...	144,5	30,34	0,29	2,89	44,07	11					14
Polvo cobre	2,0	-	1,99	-	-	-					-
Polvo zinc	13,5	13,5	-	-	-	-					-
TOTAL	-	200,--	63,82	107,00	193,80	250					724
Ox. carbonato Pb..								101,50			-
Cemento Cu-Ag.....							1,92			230	-
Ox. rico hierro...									103,34		-
Extracto org. Cu..							58,62				-
Cemento Cu-Cd.....							1,07				658
Lejía de zinc											-
TOTAL							192,63	61,61	101,58	103,34	-
Residuo lixiviac..							474,50	5,22	2,47	5,31	88,02
TOTAL							197,85	64,08	106,81	191,36	241,8

TABLA VI

RENDIMIENTOS:

	Zn.	Cu.	Pb.	Fe.	Ag.	Gd.
	%					
Entrada lixiviación	93,25	96,88	100,--	100,--	100,--	100,--
Salida lixiviación	2,61	3,87	4,96	45,41	4,91	6,62
Rendimiento lixiviación	-97,20	96,00	95,04	54,58	95,08	93,38
Entrada Polvo de zinc	6,75	-	-	-	-	-
Entrada Polvo de Cobre	-	3,12	-	1-	-	-
Oxido carbonato plomo	-	-	94,90	-	-	-
Cemento Cu-Ag.	-	3,00	-	-	95,83	-
Oxido rico en hierro	-	-	-	52,30	-	-
Oxido pobre en hierro	-	-	-	1,31	-	-
Polvo de Cobre	-	89,92	-	-	-	-
Cemento Cu-Cd.	5,63	2,82	-	-	-	90,88
Lejía zinc	90,68	-	-	-	-	-
Residuo Zn-Pb. lix. convencio.	1,07	-	0,14	0,96	-	2,45
Recuperación total	97,38	95,74	95,04	54,57	95,83	93,33

TABLA VII)

POOR
QUALITY