



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 167 273**

② Número de solicitud: 200002518

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: G01N 23/207  
G01N 23/223

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **19.10.2000**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2002**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**01.05.2002**

⑰ Solicitante/s: **UNIVERSIDAD DE ALICANTE**  
**Ctra. S. Vicente del Raspeig, s/n - OTRI**  
**03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES**

⑱ Inventor/es: **Chinchón Yepes, Servando y**  
**López Soler, Ángel**

⑳ Agente: **No consta**

㉔ Título: **Método para la cuantificación de cemento en morteros y hormigones basado en la difracción de Rayos X.**

㉖ Resumen:

Método para la cuantificación de cemento en morteros y hormigones basado en la difracción de rayos X. El método comprende: a) analizar una muestra de mortero u hormigón cuyo contenido en cemento se desea conocer mediante difracción de Rayos X (DRX), y b) calcular el contenido en cemento en dicha muestra de mortero u hormigón a partir del área del background en una o varias zonas determinadas del espectro de DRX exentas de reflexiones. De aplicación en la cuantificación de cemento en morteros y hormigones.

ES 2 167 273 A1

## DESCRIPCION

Método para la cuantificación de cemento en morteros y hormigones basado en la difracción de Rayos X.

### Campo de la invención

La invención se refiere a un método de cuantificación de cemento en morteros y hormigones basado en la difracción de Rayos X (RDX).

### Antecedentes de la invención

En las diferentes Instrucciones Españolas del Hormigón, incluyendo la EH-91, la resistencia a compresión era un parámetro que, por sí solo, se consideraba un índice de las demás cualidades del hormigón. La nueva Instrucción EHE (siglas que significan España Hormigón Estructural) publicada en el Real Decreto 2661/1998 de 11 de Diciembre de 1998 indica, por el contrario, que la resistencia a compresión, por sí sola, no es un índice de las demás cualidades del hormigón. Un hormigón resistente no es, necesariamente, un hormigón durable.

La EHE define la durabilidad del hormigón como la capacidad de comportarse satisfactoriamente frente a las acciones físicas o químicas agresivas y proteger adecuadamente las armaduras embebidas en el hormigón durante la vida de servicio de la estructura. Para conseguir una durabilidad adecuada se exige, entre otros requisitos de dosificación, que se utilicen hormigones con un contenido mínimo de cemento.

La Tabla que recoge el contenido mínimo de cemento hace referencia a los distintos tipos de cemento que pueden ser utilizados en el hormigón en masa, el hormigón armado y el hormigón pretensado, y delimita el contenido mínimo de cemento (expresado en Kg/m<sup>3</sup>) en función del tipo de ambiente al que está sometido el elemento estructural. De acuerdo con lo expresado anteriormente, es necesario disponer de métodos fiables a través de los cuales pueda comprobarse si el hormigón solicitado es el que, finalmente, se ha puesto en obra.

Desafortunadamente, no ha podido ser desarrollado un método preciso de cuantificación de cemento en hormigón debido a la complejidad del ensayo. Existen, entre otras, dificultades derivadas de la representatividad de la muestra utilizada, de la presencia de áridos de naturaleza desconocida, del uso de cementos portland que difieren sustancialmente en la proporción del clinker y en la naturaleza y en la cantidad de las adiciones permitidas por el pliego de recepción (filler calizo, puzolanas, escorias siderúrgicas, microsílíce, cenizas volantes (1)) y del grado de hidratación del cemento.

Las normativas de los distintos países, incluida la española, utilizan una metodología basada en la determinación de la sílice soluble en ácido clorhídrico asumiendo que esa sílice es la que proviene de las fases del cemento. El primer autor que describió el método fue Kriege (2). Después, su método fue probado, evaluado y modificado por diversos investigadores (3-7).

La primera modificación introducía correcciones derivadas de la solubilidad que, en mayor o menor medida, presentan los diferentes tipos de minerales silicatados con excepción del cuarzo (a

ese respecto Minnick ofrece unas excelentes tablas sobre la distinta solubilidad de diferentes áridos (3)). Posteriormente hubo de incorporarse al método de Kriege una segunda modificación ya que hay minerales que, a pesar de no ser solubles en ácido, cuando reaccionan con los álcalis del cemento forman nuevos compuestos que sí que lo son. La modificación más reciente ha tenido que hacerse porque algunas adiciones que se incorporan al hormigón como sustitutos de las fracciones finas de los áridos son de la misma naturaleza que las adiciones de los cementos. En las distintas normas americanas de la ASTM, y en su evolución con el tiempo, quedan reflejadas esas modificaciones. El test de la ASTM C 85-66 difiere del original de 1954 en que incorpora la primera corrección, la siguiente modificación viene incorporada en el C 1084-87 y todas ellas en el C 1084-92 de 15 de Marzo de 1992. Todavía dentro de los métodos de análisis químico basados en la solubilidad de la sílice en medio ácido Tabikh et al. (8) proponen un método basado en la solubilidad de los compuestos hidratados del cemento en ácido maleico.

En todos los métodos mencionados previamente, el cálculo del contenido en cemento requiere que se conozca exactamente de qué cemento se trata. En la norma de la ASTM de 1992, si se desconoce el tipo de cemento (se desconoce por tanto el contenido de sílice), se asume una cantidad de SiO<sub>2</sub> del 21%. En el caso ideal de disponer de una muestra del mismo cemento y de que el hormigón esté fabricado exclusivamente con áridos calizos, bastaría con valorar el SiO<sub>2</sub> por medio de cualquier técnica analítica sin necesidad de valorar la sílice soluble.

Un método interesante es el propuesto por Kossivas (9) en el que se estima el contenido en cemento a partir del análisis de los sulfatos. Los principales problemas se derivan de que se supone que el contenido en azufre de los áridos es despreciable y de que el hormigón no ha sufrido ataques por sulfatos. Por último, se debe conocer con exactitud la cantidad de yeso añadido al clinker puesto que puede variar desde el 2% al 4% de SO<sub>3</sub> dependiendo del tipo de cemento portland. Es decir, también para poder aplicar este método, debe conocerse exactamente el tipo de cemento.

En el caso de hormigones fabricados con cemento aluminoso, Chinchón et al. (10, 11) han descrito dos métodos de cuantificación de cemento: uno mediante fluorescencia de rayos X y otro utilizando espectroscopía gamma de alta resolución.

Polivka (12) y Axon (13) han presentado métodos para determinar el contenido en cemento mediante microscopía óptica. Estos autores se basan en trabajos sobre las técnicas petrográficas en el estudio del hormigón de Mather (14) Mielenz (15, 16) y Erlin (17, 18).

Los métodos que utilizan la microscopía óptica tienen, con respecto a los que se basan en análisis químicos, la ventaja de no tener que conocer el tipo de cemento utilizado en la fabricación del hormigón. Sin embargo, en los referidos en el párrafo anterior no están solucionados ciertos problemas inherentes a todos los métodos petrográficos: en algún caso se observa una in-

correcta preparación de las láminas delgadas de hormigón; y siempre, en todos los trabajos, existe el problema de representatividad de las láminas estudiadas.

La difracción de Rayos X (DRX) es una técnica muy utilizada en el estudio de los materiales de construcción, por ejemplo, en la caracterización de los áridos que, por efecto de la meteorización o como reacción con la pasta de cemento hidratada, dan lugar a compuestos expansivos y no pueden, por tanto, utilizarse en morteros y hormigones (19); en la industria del cemento para averiguar el contenido en cal libre; y, en general, para determinar los compuestos de neoformación cuyo estudio servirá para inferir las lesiones que se han podido producir como resultado de la utilización de materiales inadecuados. En cualquier caso es una técnica que, mayoritariamente, se emplea para determinar y cuantificar los materiales cristalinos.

En el caso de los morteros y hormigones de cemento portland, el único compuesto cristalino que se produce, en una cantidad apreciable, como resultado de la hidratación de los silicatos di y tricálcicos, es la portlandita CH. La portlandita, aunque se detecta bien por DRX, desaparece por carbonatación por lo que no puede emplearse para intentar un análisis cuantitativo.

La otra fase mayoritaria, el C-S-H, tiene estructura de compuesto amorfo. Cuantificar la cantidad de C-S-H restando de 100 el contenido de todas las fases cristalinas (aplicando el mismo método utilizado por Chinchón et al (20) para determinar el contenido en materia vítrea en cenizas volantes), no es posible debido a la complejidad de la matriz de los morteros y hormigones. Sin embargo, se obtienen resultados aceptables cuando se utilizan las bandas de difusión situadas en las zonas correspondientes a las reflexiones más intensas de las fases Afwillite, Tobermorite, Jennite y Plombierite.

### Compendio de la invención

La invención se enfrenta con el problema de proporcionar un método de cuantificación de cemento en morteros y hormigones.

La solución proporcionada por esta invención se basa en el empleo de la técnica de DRX. Los inventores han observado que es posible cuantificar, de forma fiable, el contenido de cemento en morteros y hormigones utilizando el área del background (ruido de fondo) en las zonas del espectro de DRX exentas de reflexiones.

Por tanto, un objeto de esta invención lo constituye un método para la cuantificación de cemento en morteros y hormigones basado en la técnica de DRX.

Una ventaja del método proporcionado por esta invención radica en su fiabilidad o precisión en la cuantificación de cemento en morteros y hormigones, superior a la de otros métodos conocidos.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa las áreas correspondientes al background en el intervalo 37,2-38,2 de  $2\theta$ , del espectro de DRX de muestras de morteros con cuatro dosificaciones diferentes del mismo cemento, después de efectuar un suavizado automático del background (véase el Ejemplo 1).

La Figura 2 representa las áreas correspondientes al background en el intervalo 40,9-41,9 de  $2\theta$ , del espectro de DRX de muestras de morteros con cuatro dosificaciones diferentes del mismo cemento, después de efectuar un suavizado automático del background (véase el Ejemplo 1).

La Figura 3 representa las áreas correspondientes al background en el intervalo 52,0-53,0 de  $2\theta$ , del espectro de DRX de muestras de morteros con cuatro dosificaciones diferentes del mismo cemento, después de efectuar un suavizado automático del background (véase el Ejemplo 1).

La Figura 4 representa las gráficas que relacionan las dosificaciones y el área del background para cada uno de los intervalos del espectro de DRX de muestras de morteros con cuatro dosificaciones diferentes del mismo cemento (véase el Ejemplo 1).

### Descripción detallada de la invención

La invención proporciona un método para la cuantificación de cemento en morteros y hormigones basado en DRX, en adelante, método de la invención, que comprende:

- a) analizar una muestra de mortero u hormigón cuyo contenido en cemento se desea conocer mediante DRX, y
- b) calcular el contenido en cemento en dicha muestra de mortero u hormigón a partir del área del background en una o varias zonas determinadas del espectro de DRX exentas de reflexiones.

La muestra de mortero u hormigón cuyo contenido en cemento se desea conocer, en adelante, muestra, puede proceder de cualquier mortero u hormigón, independientemente del tipo de cemento utilizado, por ejemplo, cemento portland, y del grado de hidratación presente en el mismo, por ejemplo, la muestra puede contener cemento sin hidratar.

Para obtener el espectro de DRX de la muestra, ésta se coloca en un difractor convencional y se hace incidir sobre dicha muestra un haz de rayos X. En una realización particular, el difractor utilizado es un difractor de polvo acoplado a un detector de centelleo y el haz de rayos X corresponde a la radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ .

El contenido en cemento presente en la muestra se calcula a partir del área del background en una o varias zonas determinadas del espectro de DRX exentas de reflexiones, es decir, zonas donde no hay reflexiones correspondientes a los espacios reticulares de los diferentes compuestos cristalinos, aprovechando de este modo las señales generadas en la interacción radiación-materia que tienden a ser minimizadas, por molestas, en las experiencias de difracción de polvo. Para calcular el contenido en cemento presente en la muestra a partir del área del background en dichas zonas del espectro de DRX exentas de reflexiones se puede utilizar cualquier software apropiado, por ejemplo, el software Socavin, de SIEMENS.

El método de la invención se basa en el efecto que sobre el background tiene el diferente coeficiente de absorción de masas de los cementos y de los áridos para la radiación del anticátodo elegido.

Como se ha mencionado previamente, en la realización del método de la invención se aprovechan las señales de la interacción radiación-materia que son molestas en las experiencias de difracción, especialmente la radiación de fluorescencia.

Por tanto, en una realización particular del método de la invención, éste se basa en el efecto que la radiación de fluorescencia tiene sobre el background, derivado del diferente coeficiente de absorción de masas de los cementos y los áridos, y, para mejorar sus prestaciones, se elige un anticátodo de una longitud de onda tal que realce la radiación de fluorescencia de la muestra.

En otra realización particular del método de la invención, se contempla la posibilidad de no utilizar un monocromador secundario. Sin embargo, para la aplicación de forma industrial del método de la invención, se puede aprovechar el mismo espectro de DRX que haya servido para identificar los diferentes componentes de los morteros y hormigones y que se haya obtenido en condiciones experimentales rutinarias en experiencias de difracción de polvo.

El método de la invención es adecuado para cuantificar el contenido en cemento presente en morteros u hormigones, independientemente del tipo de cemento utilizado, del grado de hidratación presente en el mismo y de la edad de los morteros y hormigones ya que el método de la invención puede utilizarse incluso aunque quedase cemento sin hidratar.

A diferencia de otros posibles métodos, el método de la invención aplicado a la cuantificación de cemento portland en morteros y hormigones, no depende de la cantidad de CH, ni utiliza el contenido de C-S-H, ni el de otras fases hidratadas del cemento.

Una ventaja del método de la invención radica en su validez y fiabilidad (véase el Ejemplo 2).

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y no deben ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

#### Ejemplo 1

Se prepararon unos morteros fabricados con árido calizo de las canteras de Alicante y cemento del tipo I 52.5/SR, en cuatro dosificaciones diferentes, identificadas como:

121: Mortero fabricado con cemento de tipo I 52.5/SR, 200 Kg de cemento/m<sup>3</sup> de mortero, probeta 1 (de las 3 que se obtienen en la amasada).

131: Mortero de 300 Kg/m<sup>3</sup> del mismo cemento.

141: Mortero de 400 Kg/m<sup>3</sup> del mismo cemento.

151: Mortero de 500 Kg/m<sup>3</sup> del mismo cemento.

A continuación, se recogieron unas muestras de los diferentes morteros para su análisis por DRX. Los espectros de DRX se hicieron en un difractómetro de polvo SIEMENS D-5000 del Instituto Jaime Almera del CSIC con radiación de Cu K $\alpha$ , monocromador secundario de grafito y

detector de centelleo INa (TI). Se realizaron barridos, de 4 a 60 o 2 $\theta$  a la velocidad de 1°/minuto, a una tensión de trabajo de 40 kV y 30 mA. Se utilizaron ventanas de apertura de 1 grado y del detector de 0,6 grados.

Las Figuras 1, 2 y 3 muestran los resultados correspondientes a 3 zonas, zonas distintas del espectro de DRX (37,2-38,2; 40,9-41,9; y 52,0-53,0 de 2 $\theta$ ), después de efectuar un suavizado automático del background. Utilizando el software de SIEMENS de Socavin se han cuantificado las áreas de las cuatro dosificaciones para las tres zonas mencionadas.

En la Figura 4 se representan las gráficas que relacionan las dosificaciones y el área del background para cada uno de los intervalos.

Se repitió este Ejemplo, pero utilizando en vez de un cemento del tipo I 52.5/SR, unos cementos del tipo CEM II/A-L 32.5, III/A 42.5 SR y IV/A 42.5 SR. Los resultados obtenidos (datos no mostrados) confirman la eficacia del método de la invención.

#### Ejemplo 2

Para comprobar la validez y fiabilidad del método de la invención se prepararon unos morteros con un contenido en cemento conocido. Para ello se fabricaron unos morteros con árido calizo de las canteras de Alicante y cemento del tipo I 52.5/SR, en cuatro dosificaciones diferentes (200, 300, 400 y 500 Kg de cemento por m<sup>3</sup> de mortero).

Muestras de esos mismos morteros preparados con un contenido en cemento conocido se cuantificaron por el método de la invención, siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos agrupados entre los valores reales y los experimentales (Kg de cemento/m<sup>3</sup> de mortero), reflejados en la Tabla 1, muestran la validez del método de la invención.

TABLA 1

*Resultados entre los valores reales y experimentales en Kg/m<sup>3</sup> determinados en diferentes zonas del espectro de DRX*

Intervalo 37,2-38,2 2 $\theta$		Intervalo 40,9-41,9 2 $\theta$		Intervalo 52,0-53,0 2 $\theta$	
Real	Experimental	Real	Experimental	Real	Experimental
200 Kg	205 Kg	200 Kg	189 Kg	200 Kg	202 Kg
200 Kg	207 Kg	200 Kg	191 Kg	200 Kg	210 Kg
300 Kg	296 Kg	300 Kg	279 Kg	300 Kg	315 Kg
300 Kg	314 Kg	300 Kg	283 Kg	300 Kg	307 Kg
400 Kg	408 Kg	400 Kg	406 Kg	400 Kg	405 Kg
400 Kg	410 Kg	400 Kg	403 Kg	400 Kg	407 Kg
500 Kg	512 Kg	500 Kg	512 Kg	500 Kg	509 Kg
500 Kg	503 Kg	500 Kg	509 Kg	500 Kg	513 Kg

#### Referencias bibliográficas

(1) RC97: "Real Decreto 776/1997, de 30 de Mayo, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos". BOE núm. 141:18160-18169.

(2) Kriege. H.F., "Determining the cement content of concrete", *Engineering News-Record*, Vol.92, N°21, 1924, p.892.

(3) Minnick, L.J., "Cement content", *Concrete and Concrete Making Materials*, ASTM

STP 169A, *American Society for Testing and Materials*, 1966, pp.326-339.

(4) "Cement Content Determination and Reactive Aggregate Cooperative Tests", *Proceedings, American Society for Testing and Materials*, vol. 52, 1952, pp. 282-285.

(5) **Ford**, C. L., "Study of methods for the determination of the portland cement content of hardened concrete", *Bulletin, American Society for Testing and Materials*, April 1952, pp. 47-52.

(6) **Kriege**, H.F., "Cement content of hardened concrete", Report on Significance of Tests of Concrete and Concrete Aggregates, ASTM STP 169, *American Society for Testing and Materials*, 1955, p.221.

(7) **Forss**, B., "Analysis of hardened concrete", *Nordish Betong*. Vol. 14, No. 1, 1970, pp. 21-26.

(8) **Tabikh**, A.A et al., "A method for the determination of cement content in concrete" *Highway Research Record* 370, Highway Research Board, Washington D.C., 1971, pp. 1-7.

(9) **Kossivas**, K.G. "Cement content determination in hardened concrete", presented at Rock Products Chemical Research Seminar, Chicago, W.R. Grace and Company, 1969.

(10) **Chinchón**, S. et al., "Cement content in concretes made with aluminous cement". *Materials and Structures*, Vol 27: 285-287. 1994.

(11) **Chinchón** et al., "Quantification of high alumina cement in concrete by means of gamma ray spectrometry". *Materials and Structures* Vol 27: 312-316. 1994.

(12) **Polivka**, M. et al., "A physical method for determining the composition of hardened con-

crete", Papers of cement and concrete, ASTM STP 205, *American Society for Testing and Materials*, 1956, pp. 135-152.

(13) **Axon**, E.O., "A method of estimating the original mix composition of hardened concrete using physical tests", *Proceedings, American Society for Testing and Materials*, Vol. 62, 1962, pp. 1068-1080.

(14) **Mather**, K., "Petrographic examination (hardened concrete)", Significance of tests and properties of concrete and concrete-making materials, 1966, pp. 125-143.

(15) **Mielenz**, R. C., "Petrography applied to portland cement", *Reviews i Engineering Geology*, Geological Society of America, Vol 1, 1962, pp. 1-38.

(16) **Mielenz**, R.C., "Diagnosing Concrete Failures" *Lecture N° 2, Stanton Walker Lecture Series on the Material Sciences*, University of Maryland, 18 Nov. 1964.

(17) **Erlin**, B., "Methods used in petrographic studies of concrete" *Analytical techniques for hydraulic cement and concrete*, ASTM STP 395.

(18) **Erlin**, B., "Analytical Techniques", Observations of the Performance of Concrete in Service. *Special Report 106*, Highway Research Board, Washington, D.C., 1970 pp. 29-37.

(19) **Chinchón** et al. "Influence of weathering of iron sulfides on concrete durability". *Cement and Concrete Research*, Vol 25 N°6: 1264-1272.

(20) **Chinchón** et al. "Determination de la phase vitreuse dans des cendres volantes par DRX". *Bull. Liaison Labo P. et Ch.* 147: 37-41.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la cuantificación de cemento en morteros y hormigones basado en la difracción de Rayos X (DRX), que comprende:

- a) analizar una muestra de mortero u hormigón cuyo contenido en cemento se desea conocer mediante DRX, y
- b) calcular el contenido en cemento en dicha muestra de mortero u hormigón a partir del área del background en una o varias zonas determinadas del espectro de DRX exentas de reflexiones.

2. Método según la reivindicación 1, en el que dicha muestra de mortero u hormigón cuyo contenido en cemento se desea conocer procede de un mortero u hormigón, independientemente del tipo de cemento utilizado y del grado de hidratación presente en el mismo.

3. Método según la reivindicación 1, en el que el contenido en cemento presente en dicha muestra de mortero u hormigón se calcula a partir del área del background en una o varias zonas deter-

minadas del espectro de DRX exentas de reflexiones, mediante el empleo de un software apropiado.

4. Método según la reivindicación 1, en el que dichas zonas determinadas del espectro de DRX exentas de reflexiones son zonas donde no hay reflexiones correspondientes a los espaciados reticulares de los diferentes compuestos cristalinos, para aprovechar las señales generadas en la interacción radiación-materia que tienden a ser minimizadas en las experiencias de difracción de polvo.

5. Método según la reivindicación 4, en el que dichas zonas determinadas del espectro de DRX exentas de reflexiones son zonas donde se aprovechan las señales de la interacción radiación-materia derivadas de la radiación de fluorescencia.

6. Método según la reivindicación 5, que comprende el empleo de un anticátodo de una longitud de onda tal que realce la radiación de fluorescencia de la muestra.

7. Método según la reivindicación 1, que comprende el empleo de un monocromador secundario.

8. Método según la reivindicación 1, en el que no se utiliza un monocromador secundario.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 167 273 A1

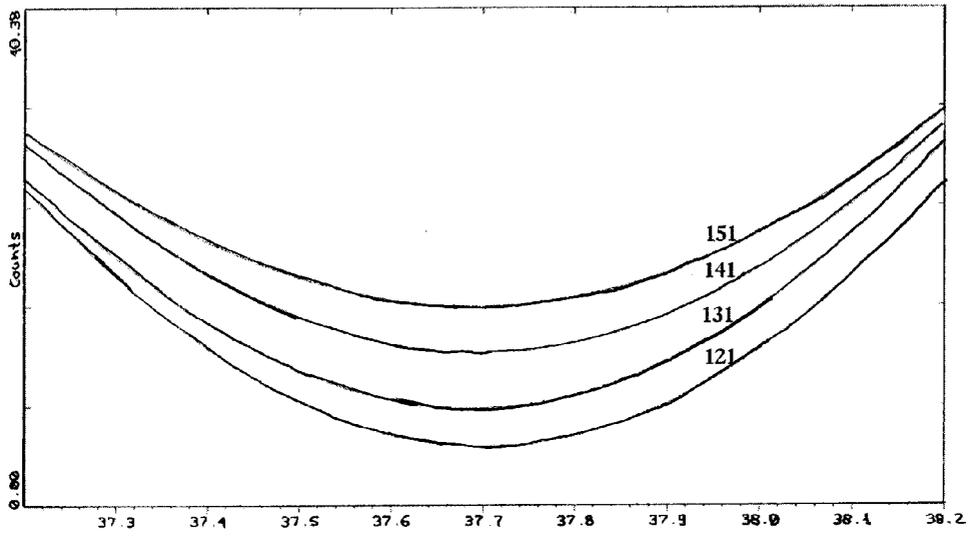


Figura 1

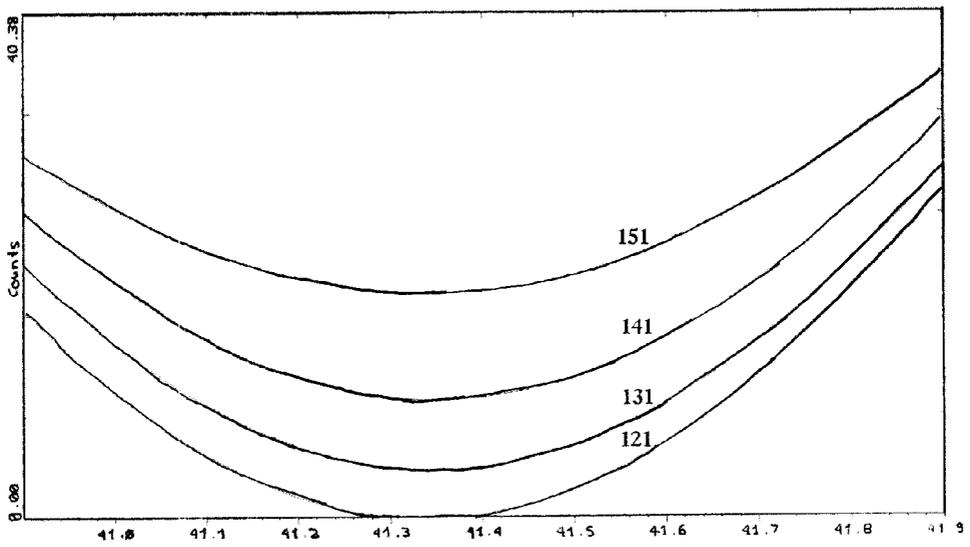


Figura 2

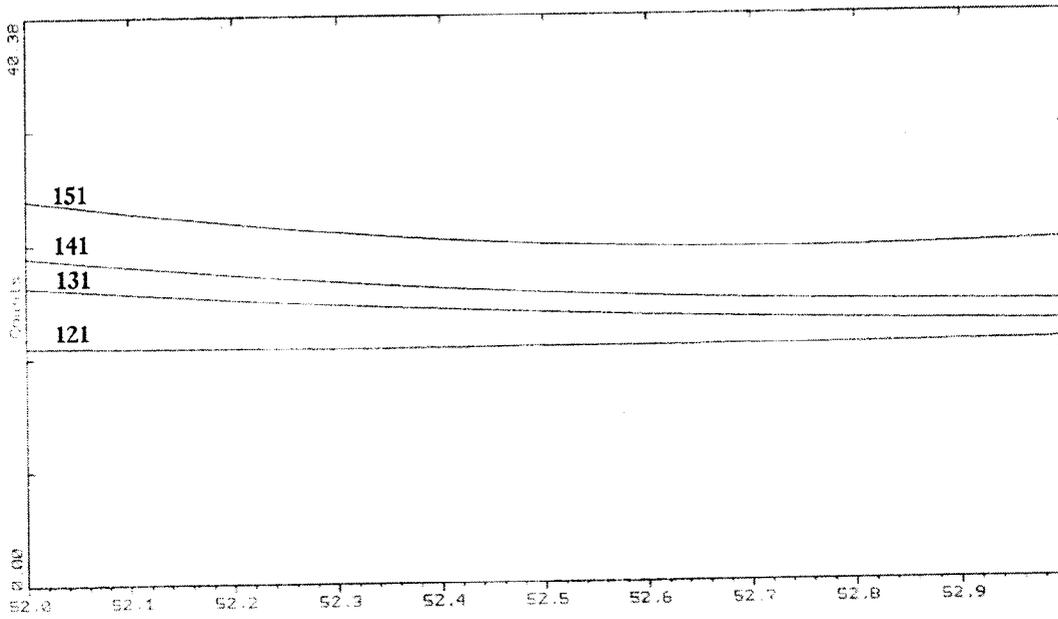


Figura 3

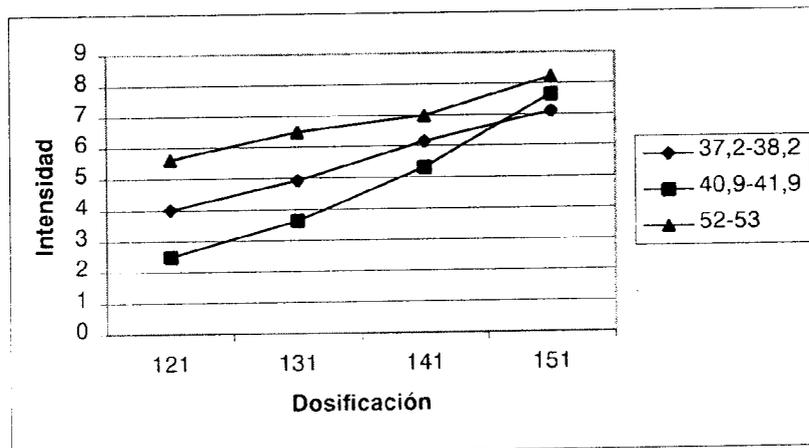


Figura 4



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: G01N 23/207, 23/223

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2134680 A1 (VARGAS MUÑOZ, M.) 01.10.1999, resumen; columna 3, línea 26 - columna 6, línea 23.	1-5,8
A	US 3980882 A (CARR-BRION, K. et al.) 14.09.1976, todo el documento.	1-5,8
A	FR 2754062 A1 (NAUDI, A.) 03.04.1998, página 1, línea 3 - página 3, línea 8; página 6, líneas 17-30; página 12, línea 35 - página 13, línea 2.	1-5,8
A	WO 9946584 A2 (AUMUND-FÖRDERERBAU GMBH MASCHINENFABRIK) 16.09.1999, todo el documento.	1-5,8
A	BASE DE DATOS PAJ de JPO. JP 08-259287 A (CHICHIBU ONODA CEMENT CORP.) 08.10.1996, resumen.	1

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

**Fecha de realización del informe**

22.02.2002

**Examinador**

O. González Peñalba

**Página**

1/1