

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 86 278

REQUERENTE: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN,
alemã, industrial, com sede em 4000 Düsseldorf, República
Federal da Alemanha.

EPÍGRAFE: "PROCESSO APERFEIÇOADO DE FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS
NÃO-SULFURETADOS USANDO ÁCIDOS N-ALQUIL-ASPÁRTICOS E/OU
ÁCIDOS N-ALCENIL-ASPÁRTICOS OU SEUS SAIS COMO AGENTES
CO-COLECTORES".

INVENTORES: BEATRIX KOTTWITZ, WOLFGANG VON RYBINSKI,
RITA KÖSTER

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Na República Federal da Alemanha em 5 de Dezembro de
1986, sob o N.º P 36 41 579.0

W. Henkel

P. I. Nº. 86 278

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

"PROCESSO APERFEIÇOADO DE FLOTAÇÃO DE MINÉ-
RIOS NÃO-SULFURETADOS USANDO ÁCIDOS
N-ALQUIL-ASPÁRTICOS E/OU ÁCI-
DOS N-ALCENIL-ASPÁRTI-
COS OU SEUS SAIS
COMO AGENTES
CO-COLEC-
TORES

que apresenta

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, ale
mã, industrial, com sede em 4000 Düssel
dorf, República Federal da Alema-
nha

RESUMO:

O objecto da presente invenção é a utilização de ácidos N-alkuil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos ou dos seus sais como agentes co-colectores na flotação de minérios não sulfuretados assim como a um processo para a separação de minéricos não sulfuretados por flotação, caracterizado pelo facto de, em misturas de colectores, se empregarem ácidos N-alkuil-aspárticos e/ou ácidos N-alcenil-aspárticos ou os seus sais.

W. F. ...

A presente invenção refere-se à utilização de ácidos N-alquil-aspárticos e/ou de ácidos N-alcenil-aspárticos como agentes co-colectores na flotação de minérios não-sulfuretados e a um processo aperfeiçoado para a separação de minérios não-sulfuretados por flotação.

A flotação é um processo de separação geralmente utilizado no processamento de materiais minerais para separar os minerais valiosos de ganga. Os minerais não-sulfuretados, tais como por exemplo apatite, fluorite, scheelite e outros minerais do tipo de sal, cassiterite e outros óxidos metálicos como óxido de titânio ou óxido de zircónio e ainda determinados silicatos e aluminossilicatos podem-se processar pelo processo da flotação. Para se efectuar a flotação, tritura-se o minério e mói-se por via seca mas preferivelmente por via húmida e suspende-se em água. A estas suspensões adicionam-se usualmente agentes colectores, frequentemente em combinação com reagentes auxiliares tais como agentes espumificantes, reguladores, supressores (desactivadores) e/ou incrementadores (activadores) para auxiliar a separação dos minerais valiosos dos componentes da ganga do minério na flotação subsequente. Antes de se insuflar ar na suspensão (flotar), normalmente deixa-se que estes reagentes actuem sobre o minério finamente moído durante um certo intervalo de tempo (condicionar). Desta maneira, produz-se na superfície da suspensão uma espuma de maneira que o colector provoca a hidrofobização da superfície das partículas de mineral. As partículas de mineral aderem às bolhas de ar formadas durante a insuflação de ar, pelo que a hidrofobização dos componentes do mineral actua selectivamente por forma a que os componentes indesejados do minério não fiquem aderentes às bolhas de ar. A espuma que contém o mineral é retirada e processada de acordo com os processos conhecidos. O objectivo da flotação é extrair o mineral valioso do minério com o re

Wifama

- 3 -

dimento máximo possível mas simultaneamente obter um enriquecimento o mais possível bom.

No processamento por flotação de minérios não sulfuretados, como agentes colectores, empregam-se preponderantemente agentes tensioactivos aniónicos e catiónicos. Estes devem ser adsorvidos o mais selectivamente possível pela superfície do mineral valioso para se conseguir um elevado enriquecimento no concentrado de flotação. Além disso, os agentes colectores devem desenvolver uma espuma de flotação resistentes mas não demasiadamente estável. Para os minérios que contêm minerais de ganga que não são hidrofobizados pelos agentes colectores aniónicos como por exemplo ácidos gordos não saturados e saturados, especialmente, ácidos gordos de óleo de pinho ("tall oil") e ácidos de óleos, alquil-sulfatos e alquil-sulfonatos, bastam estes agentes tensioactivos como agentes colectores. No caso dos minérios difíceis de flotar, como por exemplo minérios de estanho, empregam-se agentes colectores mais selectivos como, por exemplo, ácidos fosfónicos (memórias descritivas da Patente Alemã DE 24 43 460 e da Patente Alemã Democrática DD 76 974) ou alquilsulfossuccinamidas (memória descritiva da Patente Norte-Americana US 3 830 366).

Para a flotação de minérios não sulfuretados, especialmente de minérios de estanho, como fosfonatos orgânicos interessam sais de ácidos fosfónicos orgânicos solúveis em água, por exemplo, sais do ácido estirenofosfónico, tais como por exemplo foi referido no X International Proc. Congress - IMM, E. Töpfer, pág. 626 a 627, Londres, 1973 (C. S. Bogandow.

São agentes colectores frequentemente utilizados na flotação de minérios não sulfuretados por exemplo ácidos alquilmonocarboxílicos como, por exemplo, ácidos gordos não

Handwritten signature

saturados de cadeia comprida como os acima mencionados ácidos gordos de óleo de pinho. Mas também se empregam ácidos dicarboxílicos e tricarboxílicos como agentes colectores para a flotação (H. Schubert, H. Baldauf. A. Serrano, XII International Mineral Proc. Congress, São Paulo, 1977).

Muitos agentes colectores para minérios não sulfuretados, por causa do seu carácter tensioactivo, auto-desenvolvem uma espuma apropriada para a flotação. Mas no entanto, também pode ser necessário desenvolver uma espuma por meio da utilização de agentes espumificantes especiais ou modificar a espuma por meio da utilização de agentes espumificantes especiais ou modificar a espuma de maneira apropriada. São agentes espumificantes conhecidos para a flotação alcoóis com 4 a 10 átomos de C, propilenoglicóis, éteres polietilenoglicólicos ou polipropilenoglicólicos, alcoóis terciários (Pine Oils) e ácidos cresílicos. Sempre que seja necessário, adicionam-se às suspensões a flotar reagentes modificadores (suspender), por exemplo, agentes reguladores do valor de pH, agentes activadores para mineral a extrair com a espuma ou agentes supressores para os minerais indesejados na espuma e eventualmente também agentes dispersantes.

Os agentes aniónicos e não iónicos colectores empregados para a flotação de minérios não sulfuretados, em muitos casos, não originam uma extracção suficiente dos minerais valiosos no caso de se empregarem quantidades de agentes colectores economicamente utilizáveis.

A presente invenção tem como objectivo proporcionar agentes colectores aperfeiçoados com o fim de conseguir uma realização mais económica do processo de flotação, com os quais se consegue obter ou maiores rendimentos em minerais valiosos no caso de se utilizarem iguais quantidades e se ter uma igual selectividade ou iguais rendimentos em

W. F. A.

minerais valiosos usando menores quantidades de agentes colectores.

A Requerente descobriu surpreendentemente que, na flotação de minérios não-sulfuretados, se podem empregar de maneira vantajosa ácidos N-alquil-aspárticos e/ou ácidos N-alcenil-aspárticos como agentes co-colectores.

O objectivo da presente invenção é a utilização de ácidos N-alquil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos como agentes co-colectores na flotação de minérios não-sulfuretados.

Os radicais de N-alquilo e/ou de N-alcenilo dos derivados de ácido aspártico a inserir na molécula de acordo com a presente invenção podem ser de cadeia linear ou de cadeia ramificada, ter 2 a 22 átomos de carbono e eventualmente possuir um grupo hidroxilo e/ou uma ponte de éter em vez dum grupo CH_2 .

Além dos ácidos N-alquil-aspárticos e N-alcenil-aspárticos livres, também é possível utilizar vantajosamente os seus sais de metais alcalinos ou de amónio. Vantajosamente empregam-se os correspondentes sais de potássio e de preferência os correspondentes sais de sódio dos ácidos N-alquil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos.

Enquanto usualmente os radicais alquilo e/ou alcenilo dos ácidos N-alquil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos são de cadeia linear ou ramificada, têm 2 a 22 átomos de C e eventualmente possuem um grupo hidroxilo e/ou uma ponte de éter em vez dum grupo CH_2 , empregam-se de preferência ácidos N-alquil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos cujos radicais alquilo e/ou alcenilo possuem 8 a 18 átomos de C.

A preparação dos amino ácidos N-alquilados e/ou N-alcenilados assim como dos seus sais de metais alcalinos ou

W. F. ...

de amónio é em geral conhecida da literatura. Ela efectua-se, por um lado, por meio dum das diferentes reacções de alquilação do átomo de azoto dos aminoácidos como por exemplo se descreve em Houben-Weyl, Volume 11/2 e, por outro lado, por meio da adição de amins primárias ou secundárias a ácidos carboxílicos não-saturados (J. March "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure", McGraw-Hill, 1977).

Para a preparação dos ácidos N-alkil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos e dos seus sais que interessam para a presente invenção, empregam-se este último processo, a partir de ésteres de ácido maleico. Para o efeito, podem-se fazer reagir os ésteres de ácido maleico com os correspondentes derivados aminados ou no seio dum dissolvente (memória descritiva da Patente Norte-Americana US 2 438 092) ou sem dissolvente, eventualmente com adição dum catalisador como, por exemplo, ácido acético, tiocianatos de metais alcalinos ou O,N-dialquilfosfocarbamatos (memória descritiva da Patente Soviética SU 77 10 87).

De acordo com a presente invenção, juntamente com os ácidos N-alkil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos numa proporção de 20 : 1 a 1 : 20, podem-se empregar adicionalmente agentes colectores aniónicos e/ou não-iónicos.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, juntamente com os ácidos N-alkil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos, utilizam-se como agentes colectores aniónicos alquilo de sebo-sulfossuccinamidas e/ou ácido oleico.

Como agente colector não iónico pode por exemplo empregar-se uma vantagem com o produto da reacção de propilenoglicolglucósido com α -dodecano-opóxido.

W. J. Perry

As quantidades de agente co-colector a empregar de acordo com a presente invenção dependem respectivamente do tipo dos minérios não sulfuretados a flotar e do seu teor em mineral valioso. Como consequência, as quantidades a adicionar respectivamente necessárias variam dentro de largos limites. Em geral, as quantidades de agente co-colector a utilizar em misturas de colectores variam entre 50 e 2000 gramas/tonelada de minério bruto.

Na prática, os ácidos N-alquil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos a utilizar de acordo com a presente invenção são empregados em combinação com os agentes colectores aniónicos, catiónicos e/ou não-iónicos nos processos de flotação conhecidos para minérios não-sulfuretados em vez dos agentes colectores conhecidos. Por consequência, também nesse caso, juntamente com as misturas colectoras, adicionam-se às suspensões aquosas dos minérios moídos os respectivos agentes vulgares tais como agentes espumificantes, reguladores, activadores, desactivadores, etc.. De resto, a realização da flotação efectua-se nas condições do processo de flotação do actual estado da técnica.

Sobre este assunto, pode-se consultar a seguinte literatura sobre a tecnologia do tratamento de minérios: A. Schubert, *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*, Leipzig, 1967; B. Wills, *Mineral Processing Technology*, New York, 1978; D. B. Purchas (ed.), *Solid/Liquid Separation Equipment Scale-Up*, Croydon, 1977; E. S. Perry, G. J. van Oss, E. Grushka (ed.), *Separation and Purification Methods*, New York, 1973-1978.

Os ácidos N-alquil-aspárticos e/ou N-alcenil-aspárticos a empregar de acordo com a presente invenção podem por exemplo empregar-se como agentes co-colectores no processamento por flotação de minérios de scheelite, de minérios de

Wifan

cassiterite e de minérios de fluorite.

Outro objecto da presente invenção é um processo para a separação de minérios não-sulfuretados por flotação, se gundo o qual se mistura o minério moído com água de maneira a obter-se uma suspensão de minério, insufla-se ar na suspensão em presença da mistura colectora e separa-se a espuma obtida em conjunto com o mineral nela contida. Este processo caracteriza-se por se empregar como agente co-colector um áci do N-alquil-aspártico e/ou N-alcenil-aspárticos.

Os seguintes exemplos demonstram a superioridade dos agentes co-colectores que se empregam de acordo com a presente invenção. Em condições laboratoriais, trabalhou-se parcialmente com elevadas concentrações de agentes colector as quais, na prática, podem ser em parte consideravelmente diminuídas. As possibilidades de utilização e as condições de utilização não se limitam portanto às separações e às condições de ensaio nos exemplos. Todas as indicações de per centagens em peso sempre que não se refiram outras indicações. Os valores das quantidades dos reagentes referem-se sempre à substância activa.

Exemplo de preparação

A temperatura de 60°C, adicionam-se gota a gota 172 gramas de maleato de dietilo a 259 gramas de amina de sebo técnica (16 a 18 átomos de C) e 6 gramas de ácido acético glacial de tal maneira que a temperatura interior não ultrapassa 70°C. Manteve-se a solução reaccional a 70°C durante 5 horas e depois aqueceu-se a 90°C. Adicionaram-se 80 gramas de NaOH dissolvidas em 970 mililitros de água e manteve-se a temperatura compreendida entre 85 e 90°C durante 1 hora.

Ensaio de flotação

- 9 -
W. F. ...

Exemplos 1 e 2 e exemplo comparativo 1

Como minério a flotar, utilizou-se um minério de scheelite austríaco com a seguinte composição química relativamente aos componentes principais:

WO ₃	0,3 %
CaO	8,8 %
SiO ₂	55,8 %

A amostra de minério tinha a seguinte composição granulométrica

28 %	- 25 μm
43 %	25 - 100 μm
29 %	100 - 200 μm

Como misturas colectoras de acordo com a presente invenção serviram combinações duma sulfossuccinamida derivada duma amina de sebo com sais de sódio do ácido N-alquil-aspártico na proporção em peso igual a 2 : 1. Os comprimentos da cadeia dos ácidos N-alquil-aspárticos foram C₁₆/C₁₈ (Exemplo 1) ou C₁₂/C₁₄ (Exemplo 2). Como colector de comparação recorreu-se à acima mencionada alquilo de sebo-sulfossuccinamida (exemplo de comparação 1).

Os ensaios de flotação realizaram-se com uma máquina de flotação laboratorial Humboldt-Wedag da firma KHD Industrieanlagen AG Humboldt-Wedag, Colónia, Alemanha Federal (ver Seifen-Fette-Wachse, 105 (1979), pág. 248) numa célula de flotação de 1 litro. Para a preparação da turvação, utilizou-se água desionizada. O peso volúmico da turvação era igual a 400 gramas/litro. Como supressor, empregou-se silicato de sódio com uma dosagem de 2000 gramas/tonelada. O tempo de condicionamento do supressor foi igual a 10 minutos com uma velocidade de agitação de 2000 litros/minutos.

A flotação realizou-se a um valor de pH de cerca de 9,5 obtido pela adição do silicato de sódio. O tipo da do

V. Lima

sagem de colector indica-se claramente na Tabela 1. O tempo de condicionamento do colector foi igual a 3 minutos.

Os resultados da Tabela 1 mostram que, com as combinações de colectores de acordo com a presente invenção se consegue um enriquecimento nitidamente mais alto e uma melhor extracção do que no caso do Exemplo de comparação 1 em que se usa apenas alquilsulfosulfossuccinamida.

Tabela 1

Flotação dum minério de scheelite austríaco

Célula KHD; peso volúmico da turvação: 400 gramas/litro; pH natural; 2000 gramas/tonelada de silicato de sódio

Exemplo	Dosagem (g/t)	A _{ges.} (%)	A _{WO₃} (%)	Concentrado		
				WO ₃	CaO	SiO ₂
Exemplo Comparativo 1	500	0,6	19	10,6	8,6	34,8
Exemplo 1	500	0,8	64	28,3	15,8	21,1
	400	0,6	11	5,6	22,8	25,8
	Σ 900	1,4	75	18,4	19,0	23,2
Exemplo 2	500	1,0	38	13,3	19,4	22,8
	500	1,2	20	5,6	27,6	20,6
	Σ 1000	2,2	58	9,1	24,2	21,4

Exemplo 3 e exemplo comparativo 2

Submeteu-se a flotação um minério de cassiterite sul-africano que, como ganga, contém essencialmente granito, turmalina e magnetite. A amostra submetida a flotação tinha a seguinte composição granulométrica:

49,5 %	- 25 μm
43,8 %	25 - 63 μm
6,7 %	+ 63 μm

Os ensaios de flotação realizaram-se numa célula de flotação laboratorial de 1 litro à temperatura ambiente. Como supressor utilizou-se silicato de sódio com uma dosagem de 2000 gramas/tonelada e o valor de pH da turvação foi regulado com ácido sulfúrico de maneira a ser igual a 5 antes da adição do colector. Efectuou-se a flotação com um teor de sólidos da suspensão igual a 500 gramas de minério por litro de água da rede de distribuição com uma dureza de 16° dH. O tempo de flotação foi igual a 4 minutos com uma velocidade de agitação de 1200 litros/minuto.

Como colector de acordo com a presente invenção, empregou-se o sal de sódio de ácido N-alquilo de sebo-aspártico com um comprimento de cadeia de 16 a 18 átomos de C. Como colector serviu um propilenoglicolglucósido reagido com α -dodecano-apóximo. A proporção de mistura de colector para colector foi igual a 1 : 2 (Exemplo 3). Para o exemplo comparativo 2 utilizou-se ácido estirenofosfónico técnico.

Em comparação com o ácido estirenofosfónico, com o co-colector de acordo com a presente invenção em combinação com o alquilglucósido, pode conseguir-se um teor de SnO_2 mais alto no concentrado, mantendo-se no entanto as extracções do metal não obstante a menor dosagem de colector.

Tabela 2

Flotação dum minério de cassiterite sul-africano
Célula de Denver de 1 litro

W. P. ...

Exemplo	Dosagem (g/t)	Fase da Flotação	Concentrado				
			A _{ges} (%)	A _{SnO₂} (%)	SnO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Exemplo Compara- tivo 2	450			82	5,8	40,2	13,5
Exemplo 3	150	rt	72,3	-	<0,1	72,6	4,8
	50	rc1	14,2	84	9,6	24,5	27,2
	50	rc2	7,4	13	2,9	40,1	22,3
		rc3	6,1	3	0,7	48,2	18,5
	Total		100,0	100	1,62	61,9	10,1

rt = Flotação prévia do minério
rc = Flotação do concentrado.

Exemplo 4 e exemplo comparativo 3

Submeteu-se a flotação um minério de fluorite mexicano com ganga principalmente constituída por silicatos. O material a flotar tinha a seguinte composição granulométrica:

35 % - 25 μm
50 % 25 - 80 μm
15 % + 80 μm

O concentrado obtido na primeira flotação foi moído antes de ser submetido às subseqüentes operações de purificação. A granulometria era então

98 % - 44 μm

Os ensaios de flotação realizaram-se numa célula de Denver de 1 litro com utilização de água extremamente dura (350°dH). O supressor era amido aberto em meio alcalino com uma dosagem de 1000 gramas/tonelada.

W. F. ...

Como co-colector de acordo com a presente invenção, utilizou-se o sal de sódio do ácido N-alquilo de sebo-aspártico com um comprimento de cadeia com 16 a 18 átomos de C em combinação com ácido oleico na proporção de 1 : 9 (Exemplo 4). O colector corrente foi ácido oleico (exemplo de comparação 3).

A partir dos resultados da Tabela 3, é evidente que a combinação de co-colector de acordo com a presente invenção com ácido oleico, a uma dosagem mais pequena, origina uma melhor extracção da fluorite e um teor mais elevado no concentrado.

Tabela 3

Flotação dum minério de fluorite mexicano

Exemplo	Dosagem (c/t)	Fase da Flotação	Concentrado				
			A _{ges} (%)	A _{CaF₂} (%)	CaF _c	CaO	SiO ₂
Exemplo Comparativo 3	1000	rt	66,2	14	4,3	5,6	75,9
		ct	14,9	14	19,1	15,2	61,5
		conc.	18,9	72	77,9	57,7	11,2
	Total		100,0	100	20,4	16,9	61,5
Exemplo 4	670	rt	61,7	14	4,9	4,4	73,1
		ct	17,0	4	5,3	9,4	70,7
		conc.	21,3	82	82,2	61,3	8,7
	Total		100,0	100	21,4	17,4	59,0

rt = Flotação prévia de minério

ct = Flotação de purificação

conc. = concentrado

REIVINDICAÇÕES:

1a. - Processo aperfeiçoado de flotação de minérios não sulfuretados usando ácidos N-alquil-aspárticos e/ou ácidos N-alcenil-aspárticos ou os seus sais como agentes co-colectores, caracterizado pelo facto de se empregar o agente co-colector em misturas colectoras em quantidades de preferência compreendidas entre cerca de 50 e 2000 gramas por tonelada de minério.

2a. - Processo para a separação de minérios não sulfuretados por flotação de acordo com o qual se mistura o minério moído com água de maneira a obter-se uma suspensão, se insufla na suspensão em presença duma mistura colectora e se separa a espuma obtida em conjunto com o mineral nela contida, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, como co-colector, se utilizar um ácido N-alquil-aspártico ou um ácido N-alcenil-aspártico ou os seus sais.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de se empregar as misturas colectoras em quantidades compreendidas entre 50 e 2000 gramas por tonelada de minério bruto.

4a. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de, como minério bruto, se empregar minério de scheelite, cassiterite ou fluorite.

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregar como co-colector um ácido N-alquil-aspártico e/ou N-alcenil-aspártico cujos radicais alquilo ou alcenilo são radicais de cadeia linear ou de cadeia ramificada, possuem 2 a 22 átomos de C e eventualmente um grupo hidroxilo e/ou uma ponte de éter em vez dum grupo CH_2 .

W. F. Am... - 15 -

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de se empregar de preferência um ácido N-alkil-aspártico ou N-alcenil-aspártico cujos radicais alkilo ou alcenilo possuem 8 a 18 átomos de C.

7a. - Processo de acordo com as reivindicações 5 ou 6, caracterizado pelo facto de se empregar o sal de potássio, o sal de amónio e de preferência o sal de sódio do ácido N-alkil-aspártico e/ou do ácido N-alcenil-aspártico.

8a. - Processo de acordo com as reivindicações 5 a 7, caracterizado pelo facto de, conjuntamente com o ácido N-alkil-aspártico e/ou N-alcenil-aspártico, se empregar adicionalmente um agente colector aniónico e/ou não iónico na proporção de 20 : 1 até 1 : 20.

9a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de, conjuntamente com o ácido N-alkil-aspártico e/ou N-alcenil-aspártico, como colector aniónico, se empregar alkilo de sebo-sulfossuccinamida e/ou ácido oleico.

10a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de, conjuntamente com o ácido N-alkil-aspártico e/ou N-alcenil-aspártico, como colector não iónico, se empregar um produto da reacção de propilenoglicoglucósido com χ -dodecano-epóxido.

Lisboa, 3 de Dezembro de 1987

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Américo da Silva Carvalho

Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Castilho, 201-22, 1.º Eq.
Telef. 65 1032 - 1000 LISBOA