



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



21) Número de solicitud: 202231185

(51) Int. Cl.:

H01M 8/16 (2006.01) C02F 3/00 (2006,01) C02F 3/10 (2006.01) B01J 19/00 (2006.01)

(12)

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

(22) Fecha de presentación:

14.07.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.12.2022

(71) Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE LEÓN (100.0%) Avda. de la Facultad, 25 24071 León (León) ÉS

(72) Inventor/es:

PAPACHARALAMPOS, Georgios; ESCAPA GONZALEZ, Adrián; ALONSO GARCIA, Raúl Marcos y **MORAN PALAO, Antonio**

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

(4) Título: ESTRUCTURA CONDUCTORA DE SOPORTE DE BIOPELÍCULA FABRICADA MEDIANTE

IMPRESIÓN 3D

DESCRIPCIÓN

ESTRUCTURA CONDUCTORA DE SOPORTE DE BIOPELÍCULA FABRICADA MEDIANTE IMPRESIÓN 3D

5

10

15

20

25

35

Campo de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo de estudio e investigación de soportes conductores de biopelículas para aplicaciones como sistemas bioelectroquímicos o sistema de digestión anaerobia.

Estado de la técnica

Una biopelícula son colonias de microorganismos unidas entre sí, embebidas en una matriz extracelular y adheridas a un soporte sólido. La capacidad de crecimiento de microorganismos sobre una superficie ha sido empleada en numerosas aplicaciones.

Un ejemplo de este tipo de sistemas, son los sistemas bioelectroquímicos (BES). Estos sistemas comprenden un reactor electroquímico que dispone de una pila galvánica o celda electrolítica, formada por un ánodo y un cátodo, en los que al menos uno de los electrodos tiene microorganismos sobre su superficie. La presencia de estos microorganismos sobre la superficie permite catalizar las reacciones que tienen lugar en el sistema.

En el tratamiento de aguas residuales se han estudiado diferentes estrategias para aumentar el rendimiento de los procesos de oxidación en el ánodo. Entre ellas, se pueden destacar:

- 1) Selección de materiales conductores, o
- 2) Funcionalización de la superficie.

Algunos de los criterios que se utilizan para estudiar la idoneidad del material del ánodo se 30 basan en:

- a) Biocompatibilidad
- b) Alta superficie, rugosidad y porosidad
- c) Alta conductancia eléctrica
- d) Almacenamiento de carga (capacitancia), y
- e) Baja resistencia de transferencia de carga entre electrodos

Además, existen una interfaz de biopelícula (o electrolito) que tienen como objetivo colectivamente mejorar la transferencia de electrones desde las biopelículas al ánodo a través de mecanismos de transferencia de electrones directa o mediada.

Así, se pueden distinguir estructuras de soporte fijas y móviles. Las estructuras fijas no presentan movilidad en el interior del equipo, mientras que los soportes móviles ven modificada su posición a lo largo del proceso, formando un lecho móvil.

Se han utilizado gránulos de carbón activado (GAC) como bioánodos capacitivos móviles, con una biopelícula electroactiva formada en la superficie. El uso de material granular da como resultado una mayor superficie disponible para el crecimiento de bacterias electroactivas por volumen de reactor. Los gránulos de carbón activado (GAC) también contienen poros, lo que da como resultado una gran superficie interna, lo que permite la formación de capas dobles eléctricas (EDL). Usando dichas capas dobles eléctricas (EDL), los gránulos pueden almacenar electrones resultantes de la oxidación del sustrato por bacterias electroactivas.

Ciertas enzimas de las bacterias electroactivas tienen cinéticas muy altas lo que hace que, durante la transferencia de electrones, muestren un comportamiento similar a condensadores de corrientes eléctrica. Es decir, se podría hablar de pseudo-condensadores.

20

10

15

Las propiedades pseudo-capacitivas de las bacterias electroactivas, combinadas con el hecho de que el carbón activado granulado (GAC) puede estimular la generación de corriente por estas bacterias, podrían permitir almacenar carga eléctrica en un tanque externo (sin electrodos). A través de la oxidación del sustrato.

25

30

35

Existen estudios que han demostrado que los circuitos de apertura y cierre intermitentes pueden producir grandes picos en la generación de corriente y energía mediante biopelículas electroactivas que crecen en partículas de carbón activo. Ejemplos de estos desarrollos están publicados en L. Caizán-Juanarena, I. Servin-Balderas, X. Chen, C. J. N. Buisman, and A. ter Heijne, "Electrochemical and microbiological characterization of single carbon granules in a multi-anode microbial fuel cell," *J. Power Sources*, May 2019; L. Caizán-Juanarena, A. ter Heijne, J. Weijma, D. Yntema, D. A. Suárez-Zuluaga, and C. J. N. Buisman, "Screening for electrical conductivity in anaerobic granular sludge from full-scale wastewater treatment reactors," *Biochem. Eng. J.*, vol. 159, no. February, p. 107575, 2020; o A. Deeke, T. H. J. A. Sleutels, T. F. W. Donkers, H. V. M. Hamelers, C. J. N. Buisman, and A. Ter Heijne, "Fluidized capacitive bioanode as a novel reactor concept for the microbial fuel cell," Environ. Sci.

Technol., vol. 49, no. 3, pp. 1929–1935, Feb. 2015. Es decir, el reactor de lecho móvil de carbón activo granulado (GAC) ha mostrado resultados prometedores con respecto a la ampliación de bioánodos.

5 Sin embargo, todavía faltan otros desarrollos para completar el desarrollo en el sector. En este sentido, se ha observado una limitación en la corriente capacitiva o en la cobertura de la biopelícula en las partículas de carbón activo que permita aumentar la densidad de corriente.

Un aumento en la cobertura de la biopelícula puede requerir otras medidas en la estructura de soporte que evite otros riesgos como el desprendimiento, completo o parcial, de la biopelícula debido al esfuerzo hidrodinámico al que esté sometido el sistema. Por tanto, la optimización de la superficie disponible para el crecimiento de biopelículas, protegida del esfuerzo cortante pero aun permitiendo la remoción, permitiría que se agregara una corriente faradaica más alta a la corriente capacitiva.

15

10

Las propiedades de los materiales como la porosidad, la rugosidad de la superficie y la conductividad del material, juegan un papel en la corriente producida. La conductividad del material empleado es un factor esencial, ya que la disminución de la resistencia del soporte mejora la transferencia de carga del sistema.

20

25

30

La elección de gránulos con una resistencia reducida y con capacidad de soportar una gran cantidad de biomasa cambiará el volumen óptimo de gránulos del reactor.

Por otro lado, la digestión anaerobia es un proceso biológico complejo que consta de diferentes etapas. De manera simplificada, se pueden distinguir entre hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis. En la digestión anaerobia, el proceso de transferencia directa de electrones entre especies (DIET) se documentó por primera vez en agregados de digestor de aguas residuales, que eran conductores de electricidad debido a la abundancia de especies de Geobacter. Las partículas conductoras favorecen la formación de biopelículas con abundancia de comunidades sintróficas y facilitan la inmovilización microbiana que mejora la capacidad de amortiguación y la estabilidad general del proceso. El carbón activo se ha utilizado como matriz conductora para promover el crecimiento de consorcios productores de metano y conseguir una alta eliminación de sólidos volátiles y eficiencia de la digestión anaerobia.

La formación mejorada de biopelículas promueve la transferencia directa de electrones entre especies (DIET), lo que lleva a una degradación eficiente del sustrato orgánico, lo que

ES 1 295 758 U

favorece la producción de biogás por los metanógenos. De este modo, el empleo de un material conductor en los sistemas de digestión anaerobia está siendo objeto de estudio para mejorar el rendimiento de la digestión anaerobia como, por ejemplo, en Jun Cheng, et al. 2020. Nanoscale zero-valent iron improved lactic acid degradation to produce methane through anaerobic digestion. Bioresource Technology 317 (2020) 124013.

5

10

15

25

30

35

Actualmente, la fabricación aditiva es una alternativa de ingeniería flexible de bajo costo/alta precisión para elementos en sistemas bioelectroquímicos. Estos procedimientos han permitido adaptar la geometría, el área de superficie y la porosidad de los electrodos, ofreciendo una mayor libertad de diseño en la creación rápida de prototipos de estructuras complejas que incorporan materiales conductores que antes eran difíciles de producir con métodos tradicionales. En este sentido, existen numerosos documentos donde se ha descrito el empleo de la fabricación aditiva para la fabricación de electrodos. En este sentido, se ha demostrado la viabilidad de usar ácido poliláctico (PLA)/grafeno, un material de impresión 3D común, para construir bioánodos fijos (sin movimiento en el seno del fluido) y conectados eléctricamente al cátodo (Alonso, R.M.; San Martín, I.; Morán, A.; Escapa, A. Comparison of Activation Methods for 3D-Printed Electrodes for Microbial Electrochemical Technologies. Appl. Sci. 2022, 12, 275. https://doi.org/ 10.3390/app12010275).

20 Estos estudios han descrito la mejora en la transferencia de masa, la adhesión bacteriana y la proliferación de biopelículas con densidades de corriente que oscilan entre 0,3 – 6 Am⁻².

Existen diferentes procesos de fabricación aditiva, tales como fusión selectiva por láser (SLM) de un polvo de aleación AlSi, estereolitografía (SLA) sobre acrilato curable por UV y modelado de deposición fundida (FDM) de filamento de ácido poliláctico conductor (PLA) cargado con negro de carbono.

La fusión selectiva por láser (SLM) y la estereolitografía (SLA) pueden lograr geometrías de alta resolución (35 µm) con aleaciones (por ejemplo, titanio, aluminio) y plásticos compuestos. En ambos procedimientos se producen superficies lisas (es decir, un número reducido de microestructuras que sobresale) y requieren costosas impresoras 3D y consumibles.

Por el contrario, el modelado por deposición fundida (FDM) requiere el empleo de impresoras de bajo costo que pueden utilizar una amplia variedad de termoplásticos a menor coste. Estos equipos dispensan un filamento licuado capa por capa formando superficies de alta rugosidad,

creando muchas microestructuras locales que mejoran la adhesión de la biomasa y la eficiencia de transferencia de electrones.

Con el objeto de superar de forma conjunta las limitaciones reportadas en el estado del arte, tales como la conductividad limitada o el grado de cobertura, en cuanto al empleo de estructuras conductoras de soporte de biopelículas y sus aplicaciones en sistemas bioelectroquímicos o sistema de digestión anaeróbica, se propone una nueva estructura.

Descripción de la invención

10

15

20

25

30

35

5

La presente invención describe una nueva estructura conductora de soporte de una biopelícula.

La estructura descrita en la presente invención es una estructura porosa móvil que comprende una superficie específica de la estructura en el intervalo 0,7 – 1,5 mm²/mm³, preferiblemente 0,8 - 0,9 mm²/mm³. Dicha estructura logra facilitar la colonización microbiana, mediante el empleo de dicho diseño poroso, es decir huecos internos en la estructura de soporte con la capacidad de almacenar biomasa, dotando de una mayor superficie a la estructura e incrementando la biomasa por unidad de volumen del sistema. En este sentido, la estructura presenta un tamaño de poro en el intervalo de 0,2 – 2,0 mm, preferiblemente entre 0,4 y 1,63 mm.

A diferencia con otras soluciones preexistentes, tales como limaduras de hierro o carbón activo caracterizados por ser estructuras con gran cantidad de microporos, la estructura propuesta presenta un diseño en el tamaño de poros que permite la entrada y fijación de microorganismos en el interior de toda la estructura, así como la fácil separación del caldo de cultivo o electrolito, según se trate de un proceso fermentativo o bioelectroquímico. De este modo, no requiere la presencia de un proceso de separación en el downstream, y una simple malla serviría para evitar que la estructura objeto de la invención abandone el reactor donde se usa.

La producción de estructuras a partir de impresión 3D permite generar estructuras que incrementan el área de superficie, disponible para la formación de biopelícula, de manera relevante en comparación con un gránulo de carbono de tamaño (volumen) similar. Al disponer de mayor área de superficie por unidad de volumen, la formación de una biopelícula en el interior de la estructura se ve ampliamente favorecida. En este sentido, difieren de otras

ES 1 295 758 U

soluciones como el carbón activo o las limaduras de hierro, cuya microporosidad (<2 nm) no sirve como soporte bacteriano, ya que bacterias empleadas para estos procesos tienen un tamaño mucho mayor (en torno a 20 nm).

5 La geometría de la estructura de la presente invención favorece el movimiento en el seno del fluido. La estructura, preferentemente en forma de esfera, presenta un diámetro entre 5 – 10 mm, preferiblemente, entre 6 – 8 mm. Adicionalmente, el tamaño de poro o de paso es de 0,2 – 2,0 mm, preferiblemente 0,40 – 1,63 mm. Por tanto, el peso de las esferas fabricadas de acuerdo con la presente invención se encuentra en el intervalo de 100 – 200 mg, preferiblemente entre 120 – 140 mg.

Por un lado, dicha geometría junto con su densidad sin biomasa, en torno a 1,2 g/cm³, permite que flote en determinadas condiciones en agua, mientras que con la biomasa adherida logra tener una densidad similar a la del agua lo que hace que el movimiento en el seno del fluido sea fácil y de acuerdo con los sistemas de agitación utilizados.

Por otro lado, la estructura está fabricada en un termoplástico conductor con una resistividad de hilo entre $0.4-0.8~\Omega$ ·cm, preferiblemente de $0.6~\Omega$ ·cm, y una resistencia de la partícula entre polos de $1.2-1.4~k\Omega$. Ejemplos de este tipo de material es el ácido poliláctico (PLA). Este tipo de materiales presentan una mayor conductividad que el carbón activo, lo que se traduce en una mejora de los sistemas. De este modo la configuración de esta estructura de soporte puede ser empleada como electrodo en sistema bioelectroquímicos.

Otros electrodos descritos en el estado de la técnica han sido fabricados en este tipo de materiales. Sin embargo, la presente solución se diferencia de éstos en que las soluciones conocidas en el estado de la técnica son estructuras fijas y sólidas. La invención aquí presentada describe una estructura de soporte móvil que a su vez pueden contactar con electrodos sólidos en las celdas microbianas o, en el caso de la digestión anaerobia, pueden ejercer una función similar a otras partículas conductoras. Se logra por tanto un proceso con mayor efectividad a los procesos descritos en el estado de la técnica.

En una realización preferente, es recomendable emplear termoplásticos impregnados con grafeno, negro de carbón o cobre. De este modo, se obtiene un material conductor y utilizable fácilmente en impresión 3D dando lugar a un moldeo de la estructura de forma óptima.

15

20

25

30

La libertad de diseño de la impresión 3D, combinada con la capacidad de extrusión de los termoplásticos conductores, permite obtener una estructura porosa conductora de un tamaño tal que presentan una fácil retención en el reactor para mantener la biomasa en el mismo, y permitir el contacto de la biopelícula con el medio.

5

10

La ventaja de utilizar filamentos conductores a base de PLA / carbono en comparación con los materiales de carbono estándar es la capacidad de personalizar los electrodos para condiciones ad-hoc y mantener el rasgo conductor a expensas de un aumento marginal en la resistencia óhmica. Los prometedores resultados de la invención, junto con la disponibilidad de plataformas de impresión 3D de bajo costo, filamentos de carbono / PLA y la liberación concomitante de filamentos de PLA fundidos con cobre, apuntan a impulsar aún más la noción de electrodos hechos bajo demanda para sistemas bioelectroquímicos y en general, el desarrollo de biopelículas sobre un material impreso en 3D.

15

Lo anterior hace que las estructuras conductoras de soporte impresas en 3D objeto de la invención sean una alternativa convincente a las partículas carbón activo granulado actualmente en uso en algunos sistemas o las partículas conductoras de pequeño tamaño que se han utilizado en algunos procesos de digestión anaerobia pero que posteriormente son difíciles de separar del efluente del reactor.

20

Por tanto, a diferencia con el estado de la técnica conocido se presenta una estructura conductora para soporte de biopelículas móvil con una elevada superficie específica $(0.7-1.5~\text{mm}^2/\text{mm}^3)$, un tamaño de poro (0.2-2.0~mm), una resistividad del hilo $(0.4-0.8~\Omega\cdot\text{cm})$, y una resistencia entre polos $(1.2-1.4~\text{k}\Omega)$, que permite una mejora en la efectividad de los múltiples procesos, al optimizar la formación de un biopelícula en una estructura que puede ser empleada en un lecho móvil de procesos bioelectroquímicos.

25

30

Por ejemplo, estas estructuras perforadas impresas en 3D se pueden emplear como electrodos de ánodo en una celda de electrólisis microbiana (MEC). Alternativamente, estas estructuras personalizables pueden servir como un electrodo en lecho fluidizado en sistemas bioelectroquímicos (BES) de bajo volumen o como una partícula conductora de gran área superficial en reactores de digestión anaerobia (AD) o como un electrodo en lecho fluidizado para aplicaciones en las que la relación superficie volumen se incrementa.

35

En las figuras, se muestran los siguientes elementos:

1. Estructura de soporte

- 2. Capa maciza
- 3. Capa porosa
- 4. Capa porosa central
- 5. Capa porosa lateral
- 5 6. Columna central
 - 7. Primer conjunto de columnas
 - 8. Segundo conjunto de columnas
 - 9. Tercer conjunto de columnas

10

15

20

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una perspectiva de una realización de la estructura conductora de soporte móvil de biopelícula en forma de esfera estratificada que comprende una capa porosa central situada entre una capa maciza superior e inferior, seguidas de una capa porosa lateral y una capa maciza adicional en el extremo.

La Figura 2 muestra la planta de un corte en la capa porosa lateral, en contacto con la capa maciza superior, de una realización de la estructura conductora de soporte móvil de biopelícula en forma de esfera.

La Figura 3 muestra la planta de un corte en la capa porosa central de una realización de la estructura conductora de soporte móvil de biopelícula en forma de esfera.

25

30

Descripción detallada de la invención

La Figura 1 muestra una perspectiva de una realización de la estructura conductora de soporte móvil de biopelícula en forma de esfera estratificada que comprende una capa porosa central situada entre una capa maciza superior e inferior, seguidas de una capa porosa lateral y una capa maciza adicional en el extremo, dando lugar a los dos hemisferios de la estructura en forma de esfera. La configuración de la estructura conductora de soporte en forma de esfera permite optimizar la formación de la biopelícula, con una mayor facilidad en el desplazamiento en el interior del equipo de proceso.

35

En una realización preferente, la estructura conductora de soporte móvil presenta una configuración estratificada en capas, donde se alterna una capa maciza con una capa porosa, donde dicha porosidad se logra por la presencia de columnas, preferiblemente cilíndricas, que hacen contactar dos capas macizas generando un hueco intermedio aceptable para la formación de una biopelícula en dicho espacio.

En esta realización, la estructura presenta tres capas porosas, rodeadas por superficies o capas macizas, dando lugar a una estructura compuesta por 7 capas, tres de ellas con columnas proporcionando una mayor superficie para la formación de la biopelícula.

10

5

Por tanto, la solución descrita según la presente invención comprende al menos una capa porosa, cuya porosidad está formada, preferentemente, por columnas verticales en contacto con dos capas macizas situadas en su parte superior e inferior, respectivamente.

15 En una realización aún más preferente, la estructura presenta una estructura en forma esférica. En esta configuración, nuevamente, se puede distinguir al menos una capa porosa, en forma de segmento esférico de dos bases, correspondientes a las zonas macizas colindantes a dicha capa porosa.

20 En una realización preferente, como la mostrada en la Figura 1, se puede distinguir una capa porosa central, segmento esférico que incluye el centro de la esfera, y dos capas porosas laterales, situadas de manera simétrica una a cada lado de la capa central. Específicamente, se presenta una esfera de 7 mm, donde cada capa, tanto maciza como porosa, presenta una altura de 1 mm.

25

30

35

La Figura 2 muestra la planta de un corte en la capa porosa lateral, situada en la parte superior de la realización anterior de la estructura conductora de soporte móvil de biopelícula en forma de esfera. En esta realización, se aprecia como la disposición de las columnas en cada una de las capas porosas, tanto central como lateral, da lugar a un sistema de poros creciente hacia el exterior, al presentar al menos un conjunto de columnas dispuestas radialmente respecto al centro de la superficie de la capa porosa.

Adicionalmente al conjunto de columnas radiales, la estructura en forma de esfera puede presentar una columna central, con un diámetro de 0,37mm, que atraviesa de manera perpendicular las diferentes capas de la estructura de soporte.

Por tanto, a partir de dicha columna central, se pueden disponer el al menos un conjunto de columnas. Las columnas de este conjunto presentan un diámetro superior a la columna central, preferiblemente de 0,70 mm, y atraviesan, de forma similar a la central, las múltiples capas de la estructura de soporte, formando una configuración radial respecto a la columna central en cada una de estas capas porosas existentes en la estructura.

5

10

15

20

25

30

En una estructura en forma de esfera de 7 mm, y un ancho de cada capa de 1 mm, un primer conjunto de columnas se puede situar a 0,40 mm de la columna central y 0,57 mm de distancia entre cada columna de este conjunto, y ser seguido por un segundo conjunto de columnas, situado a 0,47 mm del primer conjunto de columnas y con una distancia entre las columnas del segundo conjunto de 0,79 mm. Este primer y segundo conjunto de columnas alcanza las tres capas porosas, central y dos laterales, existentes en esta realización particular.

En el caso de una esfera, la capa porosa central presenta una mayor área a las capas porosas laterales, por lo que la estructura de soporte puede presentar un mayor número de columnas en dicha capa porosa central. En la Figura 3, se muestra una representación de la planta de un corte en la capa porosa central de una realización de la estructura conductora de soporte móvil de biopelícula en forma de esfera. Así, la capa porosa central, debido a su mayor superficie, comprende además un conjunto de columnas adicional, tercer conjunto de columnas, situadas a 0,76 mm del segundo conjunto de columnas, y una distancia entre las columnas de este nuevo conjunto de 1,63 mm.

De este modo, se logra un área superficial aproximada de 157 mm² y un volumen aproximado de 179 mm³. Estas dimensiones permiten la entrada y fijación de los microorganismos formadores de la biopelícula en el interior de la estructura. Por su parte, la presencia de cada capa maciza permite dar consistencia a la estructura conductora, favoreciendo la formación de la biopelícula en el interior de la estructura de soporte.

La geometría aquí descrita es posible gracias al empleo de un proceso de impresión 3D. Para ello, se han empleado filamentos extruidos de ácido poliláctico (PLA) conductores, de 1,75 mm de diámetro con compuestos de grafeno (filamento de poliestireno de alto impacto con grafeno). Este material es un ejemplo con el cual se puede lograr las características de la estructura según la presente invención.

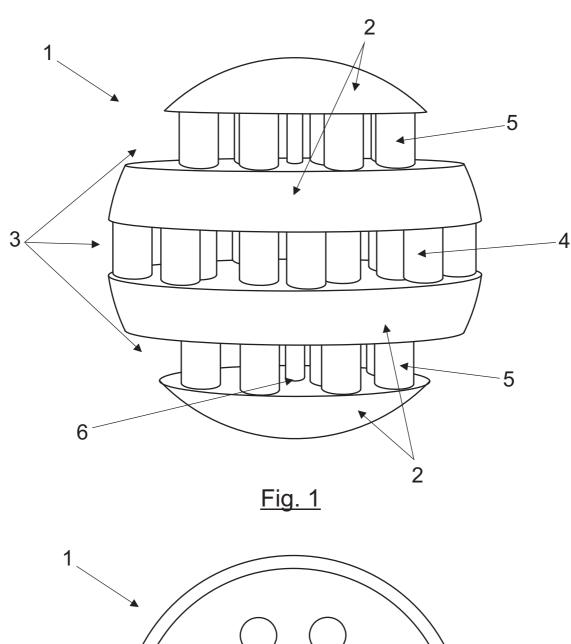
REIVINDICACIONES

- 1. Estructura conductora de soporte de biopelícula caracterizado por una estructura termoplástica porosa móvil fabricada mediante impresión 3D que comprende:
 - una superficie específica de la estructura en el intervalo 0,7 1,5 mm²/mm³
 - un tamaño de poro en el intervalo de 0,2 2,0 mm;
 - una resistividad del hilo comprendida entre 0,4 0,8 Ω·cm; y
 - una resistencia entre polos en el intervalo de 1,2-1,4 k Ω .
- 2. Estructura conductora de soporte de acuerdo con la reivindicación 1, donde la estructura conductora presenta una densidad de 1,2 g/cm³.
 - 3. Estructura conductora de soporte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde la superficie específica de la estructura es $0.8 0.9 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$.
 - 4. Estructura conductora de soporte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el tamaño de poro de la estructura es 0,4 − 1,63 mm.
- 5. Estructura conductora de soporte de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1
 20 a 4, donde la estructura conductora es una esfera.
 - 6. Estructura conductora de soporte de acuerdo con la reivindicación 5, donde la estructura conductora es una estructura estratificada que comprende al menos una capa porosa, cuya porosidad está formada por columnas verticales en contacto con una capa maciza superior y una capa maciza inferior.
 - 7. Estructura conductora de soporte de acuerdo con la reivindicación 6, donde la al menos una capa porosa comprende al menos un conjunto de columnas dispuestas radialmente respecto al centro de la estructura.
 - 8. Estructura conductora de soporte de acuerdo con la reivindicación 7, donde la al menos una capa porosa comprende una columna central.

25

5

15



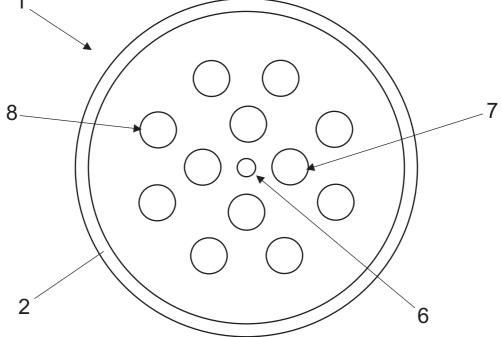


Fig. 2

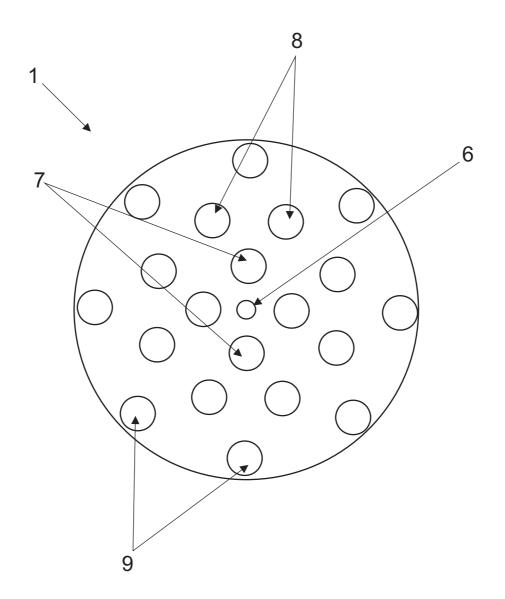


Fig. 3