

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 824 324**

21 Número de solicitud: 201930983

51 Int. Cl.:

B01J 35/02 (2006.01)

C09D 11/30 (2014.01)

B41M 1/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

08.11.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.05.2021

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

21.07.2021

Fecha de concesión:

20.09.2021

45 Fecha de publicación de la concesión:

27.09.2021

73 Titular/es:

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA (100.0%)
Edificio EMPRENDIA - Campus Vida
15782 Santiago de Compostela (A Coruña) ES**

72 Inventor/es:

**GUITIAN RIVERA, Francisco ;
GIL GONZÁLEZ, Álvaro ;
RIAL TUBIO, María Del Carmen;
SOTELO PÉREZ, Eddy y
COELHO COTÓN, José Alberto**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS METAL CERÁMICOS CON ESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL OBTENIDA POR IMPRESIÓN 3D**

57 Resumen:

Preparación de catalizadores heterogéneos metal cerámicos con estructura tridimensional obtenida por impresión 3D.

La presente invención se refiere a un nuevo tipo de catalizadores heterogéneos formados por una estructura tridimensional metal cerámica (cermet), obtenidos por técnicas de escritura directa (3D Printing). Se utilizan uno o varios metales y uno o varios compuestos cerámicos en proporciones adecuadas, con los que se elabora una pasta (tinta), cuyas propiedades reológicas permiten su extrusión por impresión 3D, para conformar una estructura tridimensional prediseñada. Tras su conformación la estructura se procesa térmicamente para obtener el cermet consolidado, con fases metálicas catalíticamente activas en su masa y en su superficie.

ES 2 824 324 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS METAL CERÁMICOS CON ESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL OBTENIDA POR IMPRESIÓN 3D****5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se refiere a catalizadores heterogéneos formados por una estructura tridimensional obtenida por 3D printing de composición metalcerámica (cermet). La invención también se refiere al procedimiento de obtención y usos.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los cermets son materiales compuestos formados por cerámicas y metales. Son un tipo de materiales que se caracterizan por combinar las propiedades características de los materiales cerámicos y de los metales. Al igual que los materiales cerámicos, resisten altas temperaturas y a la vez son más ligeros que las aleaciones metálicas. La combinación de componentes cerámicos y metálicos en un material hace que éste presente gran resistencia y dureza, además de alta resistencia a la temperatura, al desgaste y a la corrosión. Estas características varían según la composición del cermet, su tratamiento térmico y su microestructura final. Desde un punto de vista mecánico, el componente cerámico provee principalmente dureza y resistencia al desgaste y el metal aporta entre otras propiedades tenacidad. Estas propiedades físicas han llevado a que desde hace años se hayan utilizado los cermets en piezas de fricción, y herramientas para el corte y perforación de materiales.

Los cermets se aplican todo en todo tipo de industrias tales como los sectores vinculados al gas, el petróleo, la minería, la pulpa de papel, la industria química y petroquímica y todos en los que se precisen piezas que estén sometidas en servicio a ataques o desgastes. Algunas de las aplicaciones más destacables son:

- En resistencias y condensadores que soportan altas temperaturas.
- En los tubos de vacío para sistemas de agua caliente.
- En los sellos mecánicos para aislar las secciones eléctricas de los generadores de turbinas diseñadas para operar con metal líquido o vapores corrosivos.
- En biocerámica, ya que muchos cermets son biocompatibles.
- En odontología para implantes y prótesis.
- En el sector del transporte, para materiales de fricción como frenos y embragues.
- En herramientas de corte para el mecanizado.
- En asientos de válvulas, bombas (tanto en cuerpos como especialmente en rotores), ciclones (principalmente en sus bocas), tubos intercalados en cañerías de todo tipo,

intercambiadores de calor (en la entrada y salida, tubos, etc.), partes de turbinas, toberas, engranajes, inyectores, soportes de hornos, separadores magnéticos, etc.

Fabricación de cermets.- La mayoría de los procesos de fabricación de cermets se basan en técnicas de pulvimetalurgia. El metal y los polvos cerámicos se mezclan y se muelen juntos en un molino de bolas o un molino de atrición. Se suele añadir un lubricante o humectante para facilitar las operaciones de conformación. En muchos casos, tras la molienda se prepara una suspensión con las materias primas, que se atomiza para obtener partículas finas, homogéneas y esféricas.

Las piezas se conforman por compactación del polvo por prensado en frío, prensado isostático en frío, o prensado isostático en caliente. Excepto en éste último caso, las piezas ya conformadas se procesan térmicamente para su sinterización a alta temperatura en hornos continuos o discontinuos, con o sin atmósferas controladas, según los casos.

15 **Catalizadores heterogéneos con centros activos metálicos.**

Las reacciones catalizadas por metales de transición ocupan un lugar importante entre las metodologías sintéticas de la Química Orgánica moderna. Estas transformaciones permiten ensamblar de forma eficiente moléculas complejas, empleando condiciones experimentales suaves y respetuosas con el medio ambiente. Gran parte de los avances alcanzados en este tema son consecuencia del desarrollo de los sistemas catalíticos hoy disponibles, (homogéneos o heterogéneos), que presentan diferentes ventajas e inconvenientes. En la catálisis homogénea el catalizador está disperso en el medio de reacción, lo que habitualmente se traduce en una mayor eficiencia del proceso catalítico y una alta selectividad. Pese a estas ventajas, la catálisis heterogénea es la preferida a escala industrial, principalmente por la posibilidad de recuperar y reutilizar el catalizador. Sin embargo, y a pesar del enorme potencial de este tipo de transformaciones, su aplicación en áreas como las industrias farmacéutica y agroquímica permanece limitada por la incapacidad de satisfacer, de forma eficiente, los rigurosos controles establecidos por las agencias reguladoras en relación con las cantidades de metales presentes en medicamentos y productos fitosanitarios.

La mayoría de los catalizadores heterogéneos son metales, óxidos metálicos o ácidos. Los catalizadores metálicos más usuales son Fe, Co, Ni, Pt, Cr, Mn, W, Ag y Cu (generalmente metales de transición con orbitales d parcialmente desocupados). Los óxidos metálicos que se usan normalmente como catalizadores son Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO, NiO y Fe_2O_3 . Los ácidos catalizadores más comunes son H_3PO_4 y H_2SO_4 .

El desarrollo de nuevos sistemas catalíticos heterogéneos permite una catálisis eficiente, al ofrecer a las especies catalíticas un entorno diferente que le sirve de soporte y que, dependiendo de la estructura de este último, lo estabiliza químicamente. Adicionalmente, el uso de esos materiales facilita los procesos de purificación, recuperación y reutilización del catalizador.

Una estrategia muy apreciada en la síntesis de materiales catalíticos heterogéneos es la funcionalización en superficie empleando un soporte sólido. Esta estrategia consiste en la heterogenización de especies catalíticas por fijación a materiales poliméricos de naturaleza orgánica (p. e. poliestireno) o inorgánica (p. e. sílice, zeolitas) empleando mayoritariamente métodos químicos.

Los soportes más comunes son gel de sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), carbono (en forma de carbón activo) y tierra de diatomeas. El soporte puede ser inerte o contribuir a la actividad catalítica.

La fijación de las especies catalíticas al soporte se realiza actualmente mediante precipitación/absorción sobre el soporte, fijación del metal por formación de quelatos, intercambio de especies metálicas o funcionalización en superficie mediante fijación a espaciadores de naturaleza orgánica (en el caso de matrices inorgánicas como la alúmina o sílice).

Las estrategias de fijación antes mencionadas tienen en común que la funcionalización superficial emplea métodos químicos y, en muchos casos, requieren un pre-acondicionamiento o pre-funcionalización del soporte, lo que supone mayor laboriosidad y etapas de síntesis. Un inconveniente adicional de la fijación de especies metálicas mediante funcionalización en superficie por métodos químicos es que permite la lixiviación del metal. Durante este tipo de funcionalización es frecuente que cantidades variables del metal pasen a la disolución, reduciendo la carga del metal en la superficie funcionalizada (y su reciclabilidad) y contaminando los productos obtenidos durante la síntesis (lo cual inhabilita el material para aplicaciones en síntesis de fármacos).

Fabricación de catalizadores metalcerámicos (cermets) por 3D printing.

De acuerdo con una exhaustiva revisión publicada a finales de 2017 (Xintong Zhou, DOI: 10.1002/adfm.201701134), el estado del arte en aplicaciones 3D printing a catálisis incluye: a) el uso de estructuras poliméricas con fases dispersas de metales o sales metálicas; b) los materiales de carbono con o sin otras fases activas; c) las estructuras metálicas o de óxidos metálicos; y d) las estructuras basadas en zeolitas.

De igual manera, una revisión de la base de datos SciFinder (mayo 2018) indica la existencia de 10 publicaciones o patentes con los conceptos metal/cerámica/3d printing/catalizador, y en ninguno de ellos se hace referencia a un catalizador cermet fabricado por impresión 3D. Asimismo, una búsqueda realizada en “Web of Science” no recoge ninguna referencia de “3D printing cermet catalyzer” ni de “3D printing metal ceramic catalyzer!”. Las únicas publicaciones encontradas, referentes a materiales de este tipo son los siguientes:

- **3D Printing of a Heterogeneous Copper-Based Catalyst.** Journal of Catalysis. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.11.019;2015.: describe un catalizador 3D Printing compuesto por una cerámica bifásica de Al₂O₃ y CuO. Los espectros de rayos x aportados en el artículo (Figura 2, página 113) demuestran, de forma inequívoca, que No existe ninguna fase metálica en la estructura. El cobre presente se encuentra en forma de Cu²⁺ (óxido de cobre, CuO).
- **An efficient and recyclable 3D printed -Al₂O₃ catalyst for the multicomponent assembly of bioactive heterocycles.** Applied Catalysis A: General 530 (2017) 203–210. (2017): describe la fabricación, caracterización y usos de un catalizador cerámico monofásico de óxido de aluminio.
- **Three-Dimensional Printing in Catalysis: Combining 3D Heterogeneous Copper and Palladium Catalysts for Multicatalytic Multicomponent reactions.** ACS. Catal. 8,392-404. (2018): documenta un catalizador basado en una estructura cerámica monofásica obtenida por 3D Printing, y compuesta únicamente por sílice (SiO₂). Esta estructura se funcionaliza en su superficie (mediante silanización) y se incorporan compuestos metalorgánicos de cobre y paladio.
- **3D-printed graphene-Al₂O₃ composites with complex mesoscale architecture.** Ceramics International. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.234. (2018): describe la fabricación de estructuras híbridas monolíticas por 3D Printing, compuestas por Alúmina.Grafeno, con posibles aplicaciones catalíticas.
- **3D Printed Composites of Copper–Aluminum Oxides.** 3D Printing and additive manufacturing. Volume 5, Number 1,; DOI: 10.1089/3dp.2017.0101. (2018): se estudió detalladamente la preparación de tintas para catalizadores heterogéneos de tipo cerámico, y más concretamente, compuestos de CuO y Al₂O₃.
- **Porous ceramic matrix Al₂O₃/Al composites as supports and precursors for catalysts and permeable materials.** Metal ceramic and polymeric composites for various uses. Ed. IntechOpen. DOI: 10.5772/1428. (2011): propone la obtención de materiales metalcerámicos sin estructura definida por tratamiento de oxidación hidrotermal de compactos de aluminio metal.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención desarrolla un nuevo tipo de catalizadores heterogéneos metal-cerámicos (cermets). En ellos, la estructura “soporte” y las especies catalíticamente activas se integran en masa: el catalizador propuesto está formado por una estructura híbrida de uno o más metales y una o más fases cerámicas, conformadas conjuntamente en una estructura 3D prediseñada. El sistema de conformación puede variar de unos casos a otros, pero se proponen como más adecuadas las técnicas de escritura directa (*3D Printing*). En una tecnología de fabricación de este tipo, la preparación del catalizador consta de tres pasos.

5 Una vez seleccionadas las materias primas, (una sal metálica o combinación de sales metálicas y la cerámica soporte o combinación de cerámicas) que van a componer el catalizador, con granulometrías adecuadas, se elabora con ellas una pasta (tinta) que reúna las condiciones reológicas adecuadas para que pueda ser extruida mediante la técnica de *3D printing*. En una segunda fase, la tinta es extruida para elaborar la estructura tridimensional prediseñada. Por último, la estructura obtenida se procesa térmicamente para eliminar los aditivos añadidos a la tinta y para sinterizar la estructura y que ésta alcance la rigidez y tenacidad adecuadas para ser utilizada.

La temperatura del tratamiento térmico se determina por dos procedimientos: a) la temperatura de descomposición de las sales metálicas y de pirolisis de los compuestos orgánicos se determina con un análisis térmico previo de la tinta (Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico); y b) la temperatura de sinterización del cermet se determina a la luz de los diagramas de equilibrio de fases de los sistemas metalcerámicos implicados.

Así conformado y sinterizado, el catalizador posee determinadas propiedades útiles en la catálisis, y que lo diferencian de los catalizadores desarrollados hasta la fecha y existentes en el mercado:

- a) El metal, fase activa en la catálisis, esta homogéneamente distribuido en la masa del soporte cerámico, y por tanto también en su superficie, por lo que es fácilmente accesible por los reactivos de la reacción a catalizar.
- b) El metal, que se aporta en las materias primas como polvo micro o nanométrico, o en forma de sal metálica en disolución, está inmerso en una masa de partículas cerámicas, también muy finas. Por ello, si la dispersión de estas partículas metálicas en la matriz cerámica es buena, hay pocos contactos metal-metal, por lo cual no es posible un crecimiento de esas partículas metálicas en la sinterización.
- c) La porosidad, y por tanto, la superficie específica del catalizador es diseñable, tanto a nivel de los macroporos, que dependen de la estructura 3D construida, como de los

micro y nanoporos, que dependen de la sinterización del material (*strut porosity*). Así, por ejemplo, un catalizador Alúmina-Paladio, con el 4% de contenido en paladio, sinterizado a 1400°C presenta una porosidad total del 67% en volumen, formada por 54% de macroporos (tamaño > 100 micras) y 13% de microporos (tamaño > 3 micras).
5 La superficie específica de un material de este tipo ("*struts*"), descontando los macroporos, varía con la temperatura de sinterización, tal como se presenta en la figura 1 y en la tabla 1.

d) Las partículas metálicas están firmemente integradas en la matriz cerámica, por lo cual no habrá liberación de las mismas (lixiviación), durante el proceso catalítico.

10 e) Por estas razones, los catalizadores son reciclables ininidad de veces, y no contaminan los productos de la reacción catalizada.

Figuras

Estas y otras características y ventajas de la invención, se pondrán más claramente de manifiesto
15 a partir de la descripción detallada que sigue de una forma preferida de realización, dada únicamente a título de ejemplo ilustrativo y no limitativo, con referencia a las figuras que se acompañan.

Figura 1: Variación de la Superficie Específica (S. E.) en m²/g con la temperatura de sinterización en un catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) Alúmina-Paladio

20 Figura 2: Pieza de un catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) Alúmina-Paladio tras someterse a tratamiento térmico.

Figura 3: Resultados de análisis químico elemental mediante dispersión de energías de Rayos X (EDS según sus siglas en inglés) de un catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) Alúmina-Paladio.

25 Figura 4: Pieza de un catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) Alúmina-Cobre antes de someterse a tratamiento térmico.

Figura 5: Resultados de análisis químico elemental mediante dispersión de energías de Rayos X (EDS según sus siglas en inglés) de un catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) Alúmina-Cobre.

30 Figura 6: Resultados de análisis químico elemental mediante dispersión de energías de Rayos X (EDS según sus siglas en inglés) Paladio-Cobre-Alúmina.

Descripción detallada de la invención

A no ser que sea dicho lo contrario, todos los términos científicos aquí utilizados tienen el significado que es comúnmente entendido por el experto en la materia al que va dirigida esta descripción. En la presente invención, las formas singulares incluyen las formas plurales a menos que se indique lo contrario. En particular, los pronombres determinados (el, la, lo) o indeterminados (un, uno, una) singulares no limitan a un número cardinal y pueden referirse a más de un elemento (por ejemplo, a uno, dos, tres o más). Esto es particularmente relevante en la presente invención al referirse por ejemplo a “catalizador heterogéneo metal cerámico”.

5

10 En el ámbito de la presente invención, el término “cermet” está dirigido a un material compuesto formado por cerámica y metal; también denominado en la presente solicitud “material metalcerámico”, o simplemente “metalcerámico”.

El objeto principal de la presente invención es proporcionar un método de preparación de catalizadores heterogéneos metalcerámicos (cermet) con estructura tridimensional obtenida por impresión 3D, donde dicho catalizador heterogéneo metalcerámico comprende un material cerámico y al menos un metal en estado de oxidación cero. El método de preparación de la presente invención está caracterizado porque comprende las etapas de:

15

- a) mezclar al menos una sal metálica, al menos un compuesto cerámico, un modificador de viscosidad y un gelificante en un líquido para dar lugar una tinta,
- 20 b) extruir la tinta obtenida en la etapa (a) mediante impresión 3D para obtener una estructura tridimensional; y
- c) tratar térmicamente la estructura tridimensional obtenida en la etapa (b).

En una realización preferida, el líquido de la etapa (a) es agua.

En otra realización preferida, la sal metálica de la etapa (a) es un cloruro metálico, un nitrato metálico, o cualquier otra sal metálica que pueda descomponerse a alta temperatura, o sus combinaciones. Ejemplos no limitativos de sales que se descomponen a alta temperatura y que se pueden utilizar en el método de la presente invención son sulfatos, nitratos, cloruros, y acetatos metálicos. El experto en la materia sería capaz de seleccionar las sales metálicas adecuadas para el método de la presente invención. En una realización particular, el metal de la sales metálicas de la presente invención se puede seleccionar de cualquiera de los metales con actividad catalítica que se proponen en la presente invención; en particular de paladio, cobre, cobalto, platino, rutenio, oro, níquel o sus combinaciones. En una realización más

25

30

particular la sal metálica de la etapa (a) se selecciona de cloruros metálicos, nitratos metálicos, sulfatos metálicos, acetatos metálicos y combinaciones de los mismos.

En otra realización preferida, el compuesto cerámico en la etapa (a) se añade en un rango entre 10 y 70% v/v, respecto al volumen total de mezcla.

- 5 En otra realización preferida, el modificador de viscosidad en la etapa (a) se añade en un rango entre el 0 y el 3 % en peso respecto al peso total del compuesto cerámico.

En otra realización preferida, el modificador de viscosidad en la etapa (a) es hidroxipropilmetilcelulosa o cualquier otro compuesto de efecto similar. Ejemplos no limitativos de modificadores de viscosidad que pueden ser utilizados en la presente invención son metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), carboximetilcelulosa (CMC), polivinilpirrolidona (PVP), magma de bentonita, goma xantana, goma tragacanto, goma guar, alginato sódico, pectina, almidón, gelatina o combinaciones de los mismos. El experto en la materia sería capaz de seleccionar el modificador de viscosidad adecuado para el método de la presente invención. En una realización más particular el modificador de viscosidad de la etapa (a) se selecciona de celulosa, derivados de celulosa, magma de bentonita, gomas, alginato sódico, pectina, almidón, gelatina y combinaciones de los mismos.

En otra realización preferida, el gelificante en la etapa (a) se añade en un rango entre el 0 y el 3% en peso respecto al peso total del compuesto cerámico. En una realización particular, no se añade gelificante (0%). En una realización más particular, se añade gelificante entre el 0.001 y el 3% en peso respecto al peso total del compuesto cerámico.

En otra realización preferida, el gelificante en la etapa (a) es polietilenimina, o cualquier otro compuesto de efectos similares. Ejemplos no limitativos de gelificantes que pueden ser utilizados en la presente invención son polietilenimina, alginato sódico, carragenato sódico, goma garrofín, goma arábica, pectina o combinaciones de los mismos; preferiblemente polietilenimina. El experto en la materia sería capaz de seleccionar el gelificante adecuado para el método de la presente invención. En una realización más particular el gelificante de la etapa (a) se selecciona del grupo que comprende polietilenimina, alginato sódico, carragenato sódico, goma garrofín, goma arábica, pectina y combinaciones de los mismos.

En una realización particular, el tratamiento térmico de la etapa (c) se realiza bajo atmósfera oxidante. El término "atmósfera oxidante" se refiere a una atmósfera que contiene moléculas con oxígeno como ingrediente predominante.

En otra realización particular, el tratamiento térmico de la etapa (c) se realiza bajo atmósfera reductora. El término “atmósfera reductora” se refiere a una atmósfera libre de oxígeno y otros gases o vapores oxidantes, y con cantidades significativas de gases reductores, tales como el hidrógeno, el amoníaco o el metano; particularmente se refiere a una atmósfera de hidrógeno, amoniaco o metano.

En otra realización particular, el tratamiento térmico en la etapa (c) comprende un tratamiento térmico bajo atmósfera oxidante y posteriormente un tratamiento térmico bajo atmósfera reductora.

La temperatura del tratamiento térmico en la etapa (c) cuando se realiza bajo atmosfera oxidante es preferiblemente entre 1000°C y 1700°C.

La temperatura del tratamiento térmico en la etapa (c) cuando se realiza bajo atmosfera reductora es preferiblemente entre 1000°C y 1700°C.

En una realización particular, el método de la presente invención comprende una etapa de secado previa a la etapa (c), preferiblemente a temperatura ambiente.

En una realización particular, el método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico, comprende una etapa previa de diseño de su estructura tridimensional; en particular una etapa de prediseño; según la cual la estructura tridimensional se preestablece en base a un diseño por ordenador u otros métodos.

Otro aspecto de la presente invención está dirigido a un catalizador heterogéneo metalcerámico con estructura tridimensional que comprende un material cerámico y al menos un metal en estado de oxidación cero, obtenible mediante el método de preparación como se define anteriormente. Un experto en la materia podrá prediseñar dicha estructura tridimensional de la presente invención en función de su aplicación.

En una realización particular, la estructura tridimensional del catalizador heterogéneo metalcerámico es un monolito, pieza o estructura de cualquier forma geométrica. Ejemplos no limitativos de estructuras tridimensionales del catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) de la presente invención son monolitos tanto macizos como porosos, cilindros macizos o porosos, prismas con base poligonal de n lados tanto macizos como porosos (con valores de n de entre 4 y 20). En una realización particular, la estructura tridimensional del catalizador heterogéneo metalcerámico es un monolito, particularmente un monolito poroso.

El experto en la materia sería capaz de seleccionar la estructura tridimensional adecuada para la presente invención.

En otra realización particular, la estructura tridimensional del catalizador heterogéneo metalcerámico tiene una porosidad comprendida entre el 10 y el 80%.

- 5 En una realización particular, el catalizador heterogéneo metalcerámico obtenible por el método de preparación de la presente invención presenta un tamaño de poro de entre 0,1 y 5 micras.

10 En una realización preferida, el material cerámico del catalizador heterogéneo metalcerámico es óxido de aluminio, óxido de silicio o cualquier otro óxido cerámico de similares características, o sus combinaciones.

15 En una realización particular el material cerámico del catalizador heterogéneo metalcerámico se selecciona de óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de zirconio, óxido de titanio, porcelanas triaxiales o sus combinaciones. Más particularmente se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , o sus combinaciones; aún más particularmente se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 y SiO_2 .

20 En otra realización preferida, el metal en estado de oxidación cero del catalizador heterogéneo metalcerámico es un metal con capacidad catalítica. En una realización particular, el metal en estado de oxidación cero del catalizador heterogéneo metalcerámico de la invención se selecciona de paladio, cobre, cobalto, platino, rutenio, oro, níquel o sus combinaciones; en particular de paladio, cobre, cobalto, platino, rutenio, oro y níquel; más particularmente de paladio y cobre.

En otra realización preferida, el metal en estado de oxidación cero está presente en el catalizador heterogéneo metalcerámico en una cantidad entre el 0,1 y el 10% en peso respecto al peso total del material cerámico.

25 Otro aspecto de la presente invención está dirigido a un catalizador heterogéneo metalcerámico con estructura tridimensional que comprende un material cerámico y al menos un metal en estado de oxidación cero, obtenible mediante el método de preparación de la invención. En una realización particular, dicho catalizador heterogéneo metalcerámico presenta la estructura tridimensional de un monolito, pieza o estructura de cualquier forma
30 geométrica. En una realización más particular, dicho catalizador heterogéneo metalcerámico

presenta una estructura tridimensional con una porosidad comprendida entre el 10 y el 80%. En una realización más particular, el material cerámico de dicho catalizador heterogéneo metalcerámico es óxido de aluminio, óxido de silicio o cualquier otro óxido cerámico de similares características, o sus combinaciones. En una realización más particular, el metal de dicho catalizador heterogéneo metalcerámico es cobre, paladio, una combinación de los mismos, o cualquier otro metal con capacidad catalítica. En una realización aún más particular, dicho metal está presente en una cantidad entre el 0,1 y el 10% en peso respecto al peso total de material cerámico.

Otro aspecto de la invención está dirigido al uso del catalizador heterogéneo metalcerámico de la invención como catalizador heterogéneo de reacciones susceptibles de ser catalizadas por metales con efecto catalítico; en particular reacciones de acoplamiento. En una realización particular, la presente invención está dirigida al uso del catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) obtenible mediante el método de la presente invención como catalizador heterogéneo en las reacciones de Suzuki (reacción entre un derivado orgánicos de boro R'-BY y un haluro de alquilo para formar un alquilo); reacción de Sonogashira (reacción entre un alquino terminal y un haluro de arilo o vinilo para formar un alquino sustituido) o reacción de Stille (reacción entre un derivado orgánicos de estaño y un haluro de alquilo para formar un alquilo) y Ullmann (reacción entre dos haluros de alquilo catalizado por cobre para formar un alquilo sustituido).

Otro aspecto de la presente invención está dirigido a un procedimiento para el acoplamiento de hidrocarburos que comprende hacer reaccionar al menos dos hidrocarburos en presencia de una cantidad catalítica del catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) de la presente invención, y en presencia de un disolvente.

Otro aspecto de la presente invención está dirigido al uso del catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) como se define anteriormente como catalizador heterogéneo de reacciones susceptibles de ser catalizadas por metales con efecto catalítico. En una realización particular, el metal con efecto catalítico de la invención se seleccionan de paladio, cobre, cobalto, platino, rutenio, oro, níquel o sus combinaciones; en particular de paladio, cobre, cobalto, platino, rutenio, oro y níquel; más particularmente de paladio y cobre.

Un aspecto final de la presente invención está dirigido al uso del catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet) de la presente invención en el sector biológico, médico, farmacéutico o agroquímico.

EJEMPLO 1

Ejemplo de catalizador CERMET Alúmina-Paladio: Se plantea como ejemplo un catalizador CERMET 3D printing. El material está compuesto por Paladio (Pd) y Alúmina (Al_2O_3) con una proporción de paladio del 5 % en peso.

- 5 **Procedimiento de fabricación:** Se mezclan 4,43 gramos de PdCl_2 con 12,63 mL agua desionizada y se agita vigorosamente. A continuación, se añaden 50 g de polvo micronizado de Al_2O_3 (50 % en volumen). Se agita vigorosamente hasta su completa homogenización y se añaden 0,065 g de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC, 0,13 wt% respecto Al_2O_3). Se agita de nuevo la mezcla y se deja en reposo durante una hora. A continuación, se gelifica la
- 10 suspensión añadiéndole 0,12 mL de polietilenimina (PEI, 0,25 wt% respecto Al_2O_3) y agitando el tiempo necesario hasta obtener una mezcla homogénea.

Las estructuras se imprimen mediante dispositivo de 3D printing dotado de un sistema de extrusión con una presión adecuada para imprimir materiales pulverulentos dispersos en un soporte líquido (acuoso o disolvente orgánico).

- 15 Una vez impresa la estructura se seca 12 horas a temperatura ambiente, y después se calcina y sinteriza a 1500 °C durante dos horas empleando una rampa de temperatura de 10 °C /min en atmósfera oxidante.

- La superficie específica (S. E.) en m^2/g varía con la temperatura de sinterización como se puede observar en la Tabla 1. La superficie específica de la invención se ha medido mediante
- 20 la técnica de adsorción utilizando la isoterma BET desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, que permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura.

Tabla 1.- Variación de la superficie específica con la sinterización (B.E.T.).

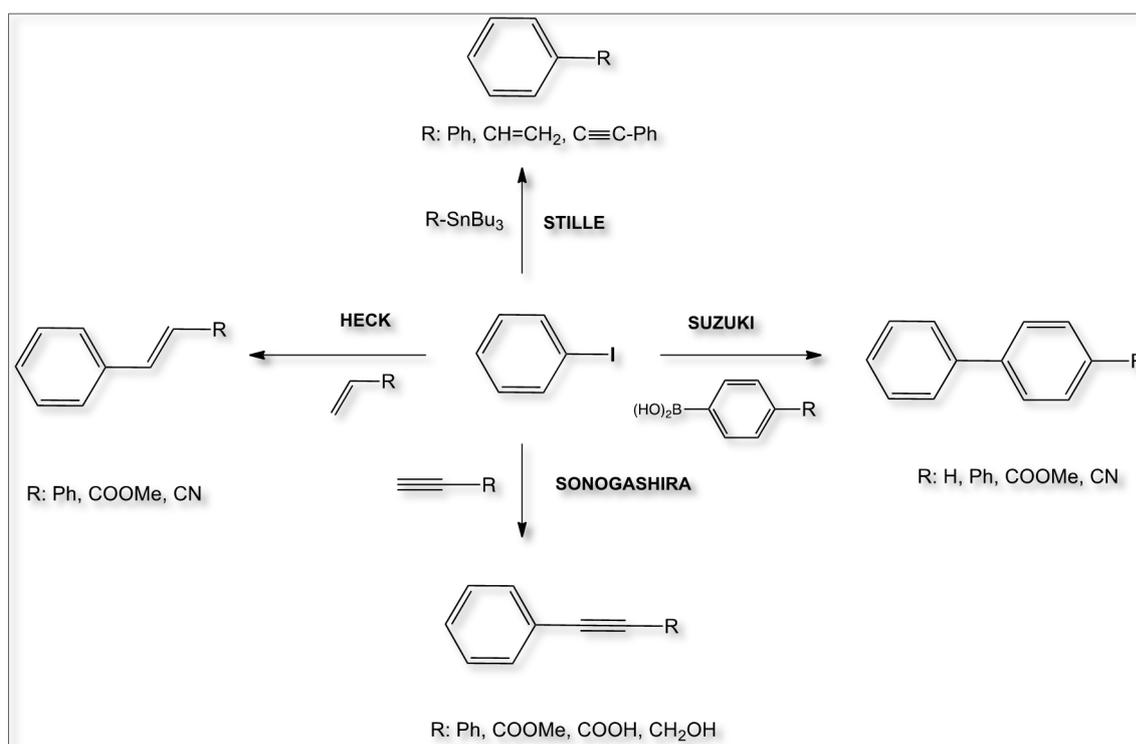
Temperatura de sinterización °C	S. E. m^2/g
1100	9,54
1200	3,16
1350	1,05
1500	0,50

- 25 En la **Figura 2** se muestra la pieza obtenida tras haber sido sometida a tratamiento térmico. La imagen muestra uno de los múltiples diseños realizables por impresión 3D (*3D printing*), en este caso una estructura cilíndrica porosa.

Figura 3. Análisis químico elemental mediante Dispersión de Energías de Rayos X (EDS) de la muestra de la Figura 2 que confirma la presencia de Pd en las estructuras de Al_2O_3 . La

presencia de Au se debe al proceso de metalizado superficial de la muestra para su análisis. LA Espectrometría de Difracción de Rayos X confirma que las únicas especies presentes son la alfa-alúmina y el paladio metal.

- 5 **Reactividad del catalizador CERMET de Pd(0) en procesos catalíticos:** se presentan a continuación varios procesos catalizados por un catalizador CERMET de Alúmina-Paladio metal, conformado por 3D Printing. El catalizador es efectivo en reacciones convencionales, pero su máxima efectividad se observa cuando se utiliza en reacciones en microondas. Su diseño 3D se ha ajustado a la morfología de las paredes del vial de microondas. El CERMET-
- 10 Pd es efectivo en los siguientes procesos catalíticos para la formación de enlaces carbono-carbono, descritos en el esquema 1:



Esquema 1: Reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas por el CERMET-Pd(0).

15

Proceso 1: Reacción de Heck catalizada por un catalizador monolito CERMET-Pd(0): En un ejemplo típico, en un vial de microondas de (20 mL) se introduce un monolito de CERMET-Pd(0) (dimensiones 0,5/1/0,5 cm) y posteriormente se disuelven yodobenceno (5 mmol), el

alqueno correspondiente (5,1 mmol), base (triethylamina, 15 mmol) en acetonitrilo (8 mL). La reacción se monitoriza por TLC en intervalos de 10 min. La mayoría de las reacciones transcurren en 30 minutos-1 hora. La mezcla de reacción se deja enfriar y el producto cristalizado en las paredes del vial es recogido por filtración, lavado y recristalizado.

- 5 A modo de ejemplo se indican a continuación los rendimientos obtenidos en reacciones representativas (tres réplicas) empleando yodobenceno (X=I) y los siguientes alquenos: estireno (R=Ph) = 90%, acrilato de metilo (R= COOMe) 95%, acrilonitrilo (R=CN) 95%.

Proceso 2: Reacción de Sonogashira catalizada por un catalizador monolito CERMET-

- 10 **Pd(0):** En un ejemplo típico, en un vial de microondas de (20 mL) se introduce un monolito de CERMET-Pd(0) (dimensiones 0,5/1/0,5 cm) y posteriormente se disuelven yodobenceno (5 mmol), el alquino correspondiente (5,2 mmol), CuI (0,26 mmol) y la base (triethylamina, 15 mmol) en DMF (8 mL), a 100°C. La reacción se monitoriza por TLC en intervalos de 10 min. La mayoría de las reacciones transcurren en 30 minutos-1 hora. La mezcla de reacción se
15 deja enfriar y el producto cristalizado en las paredes del vial es recogido por filtración, lavado y recristalizado.

- A modo de ejemplo se indican a continuación los rendimientos obtenidos en reacciones representativas (tres réplicas) empleando yodobenceno (X=I) y los siguientes alquinos terminales: fenilacetileno (R=Ph) = 90%, propiolato de metilo (R= COOMe) 92%, alcohol
20 propargílico (R=OH) 85%.

Proceso 3: Reacción de Suzuki catalizada por un catalizador monolito CERMET-Pd(0):

- En un ejemplo típico, en un vial de microondas de (20 mL) se introduce un monolito de CERMET-Pd(0) (dimensiones 0,5/1/0,5 cm) y posteriormente se disuelven yodobenceno (5
25 mmol), el ácido borónico correspondiente (5,1 mmol), y la base (carbonato potásico, 16 mmol) en una mezcla EtOH/H₂O (4:4 mL), a 100°C. La reacción se monitoriza por TLC en intervalos de 10 min. La mayoría de las reacciones transcurren en 30 minutos-1 hora. La mezcla de reacción se deja enfriar y el producto cristalizado en las paredes del vial es recogido por filtración, lavado y recristalizado.

- 30 A modo de ejemplo se indican a continuación los rendimientos obtenidos en reacciones representativas (tres réplicas) empleando yodobenceno (X=I) y los siguientes ácidos borónicos: ácido fenilborónico (R=Ph) = 97%, ácido 4-metoxycarbonilfenilborónico (R= COOMe) 95%, ácido 4-cianofenilborónico (R=CN) 98%.

35

Proceso 4: Reacción de Stille catalizada por un catalizador monolito CERMET-Pd(0): En un ejemplo típico, en un vial de microondas de (20 mL) se introduce un monolito de CERMET-Pd(0) (dimensiones 0,5/1/0,5 cm) y posteriormente se disuelven yodobenceno (5 mmol), el organoestannano correspondiente (5,1 mmol) en tolueno (8 mL), a 100°C. La reacción se monitoriza por TLC en intervalos de 10 min. La mayoría de las reacciones transcurren en 30 minutos-1 hora. La mezcla de reacción se deja enfriar y el producto cristalizado en las paredes del vial es recogido por filtración, lavado y recristalizado.

A modo de ejemplo se indican a continuación los rendimientos obtenidos en reacciones representativas (tres réplicas) empleando yodobenceno (X=I) y los siguientes estannanos: tributilfenilestannano (R=Ph) = 97%, tributilvinilestannano (R= CH=CH₂) 92%, tributilfeniletinilestannano (R=C-C-Ph) 95%.

EJEMPLO 2

Ejemplo de catalizador CERMET Alúmina-Cobre: El nuevo material catalítico reivindicado en este apartado se diferencia (conceptual y experimentalmente) de un sistema anteriormente publicado por nuestro grupo (Journal of Catalysis 2016, 334, 110-115). En dicho trabajo documentábamos un material catalítico que contiene Al₂O₃ como soporte cerámico y Cu²⁺ (en forma de CuO) como especie catalítica. El nuevo material aquí reivindicado contiene cobre metálico [Cu(0)] como especie catalíticamente activa. Con el objetivo de obtener este nuevo sistema catalítico se ha modificado el procedimiento experimental que empleamos en la fabricación de los prototipos (utilización de atmosfera reductora).

Se plantea como ejemplo un catalizador CERMET 3D printing compuesto por Cobre metálico [Cu(0)] y Alúmina (Al₂O₃) con una proporción de cobre del 5 % en peso.

Procedimiento de fabricación: Se añaden 9,54 g de (NO₃)₂Cu sobre 12,63 mL agua desionizada y se agita vigorosamente. A continuación, se añaden 50 g de polvo micronizado de Al₂O₃ (50 % en volumen). Se agita vigorosamente hasta su completa homogenización y se añaden 0,065 g de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC, 0,13 wt% respecto Al₂O₃). Se agita de nuevo la mezcla y se deja en reposo durante una hora. A continuación se gelifica la suspensión añadiéndole 0,12 mL de polietilenimina (PEI, 0,25 wt% respecto Al₂O₃) y agitando el tiempo necesario hasta obtener una mezcla homogénea.

Las estructuras se imprimen mediante dispositivo de 3D printing dotado de un sistema de extrusión con una presión adecuada para imprimir materiales pulverulentos dispersos en un soporte líquido (acuoso o disolvente orgánico).

Una vez impresa la estructura se seca a temperatura ambiente 12 horas, y posteriormente se somete a tratamiento térmico en dos etapas, ambas con velocidades de calentamiento de 10 °C/minuto: a) tratamiento hasta 550 °C en atmósfera oxidante para eliminar la materia orgánica, y transformar el ion nitrato a óxido; y b) tratamiento desde 550 °C hasta 1200 °C en atmósfera ligeramente reductora, para conseguir la sinterización del cermet y la reducción del óxido de cobre a cobre metal.

10 En la **Figura 4** se muestra una pieza de cermet de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ recién conformada, antes de someterla a tratamiento térmico.

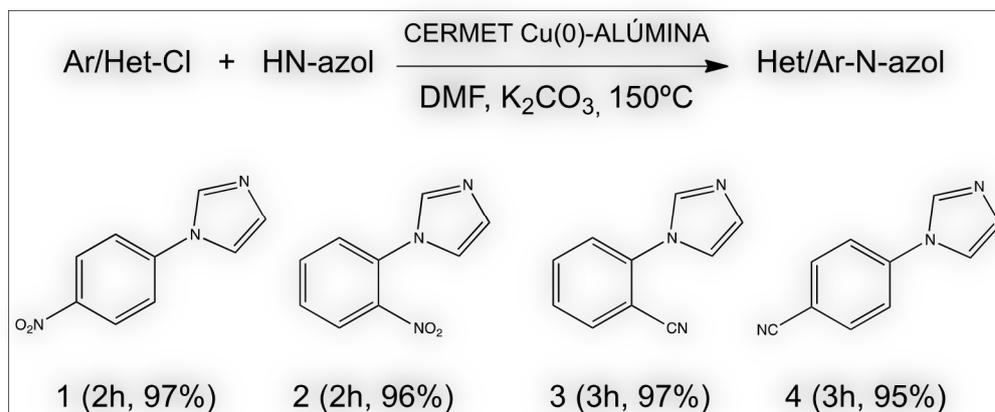
Figura 5: Análisis químico elemental mediante Dispersión de Energías de Rayos X (EDS) de la muestra de la Figura 4 sinterizada a 1200°C, que confirma la presencia de Cu en la estructura de Al_2O_3 . Al igual que en el ejemplo 1, la presencia de Au se debe al proceso de metalizado superficial de la muestra para su análisis. LA Difracción de Rayos X confirma la presencia de alfa-alúmina y cobre metal como únicas especies presentes.

Reactividad del catalizador CERMET Cobre-alúmina en procesos catalíticos:

Reacción de N-arilación (Ullmann) entre aminas heterocíclicas y cloruros de arilo catalizada por un catalizador monolito CERMET-Cu(0)-alúmina: Reacción de Ullmann

20 **catalizada por un catalizador monolito CERMET-Cu(0)-Alúmina:** En un ejemplo típico, en un vial de microondas de (20 mL) se introduce un monolito de CERMET-Cu-alúmina (dimensiones 0,5/1/0,5 cm) y posteriormente se disponen en el reactor el cloroarilo (5 mmol), la amina correspondiente (5,2 mmol) y la base (carbonato potásico, 15 mmol) en DMF (8 mL), a 150°C. La reacción se monitoriza por TLC en intervalos de 30 min. La mayoría de las reacciones transcurren en 2-3 horas. La mezcla de reacción se deja enfriar y el producto cristalizado en las paredes del vial es recogido por filtración, lavado y recristalizado.

25 El esquema 2 muestra las condiciones experimentales y los tiempos de reacción típicos, los rendimientos oscilan entre el 84-95%. A modo de ejemplo se indican (Figura 2) los rendimientos obtenidos en reacciones representativas (tres réplicas) empleando imidazol y derivados del clorobenceno.



Esquema

2.- Reacciones catalizadas por el CERMET Al₂O₃-Cu

EJEMPLO ·3

- 5 **Ejemplo de catalizador CERMET Paladio-Cobre-Alúmina:** Se plantea como ejemplo un catalizador CERMET 3D printing compuesto por Paladio [Pd(0)], Cobre [Cu(0)] y Alúmina (Al₂O₃) como soporte. Dicho material catalítico contiene una proporción de paladio del 2,5 % en peso y de cobre del 2,5 % en peso.

- Procedimiento:** Se añaden 2,124 gramos de PdCl₂ y 4,65 g de (NO₃)₂Cu sobre 12,63 mL
 10 agua desionizada y se agita vigorosamente. A continuación, se añaden 50 g de polvo de Al₂O₃ (50 % en volumen). Se agita vigorosamente hasta su completa homogenización y se añaden 0,065 g de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC, 0,13 wt% respecto Al₂O₃). Se agita de nuevo la mezcla y se deja en reposo durante una hora. A continuación, se gelifica la suspensión añadiéndole 0,12 mL de polietilenimina (PEI, 0,25 wt% respecto Al₂O₃) y agitando el tiempo
 15 necesario hasta obtener una mezcla homogénea.

Las estructuras se imprimen mediante dispositivos de 3D printing dotados de un sistema de extrusión con presión adecuada para imprimir materiales pulverulentos dispersos en una solución acuosa u orgánica.

- Una vez impresa la estructura se seca a temperatura ambiente 12 horas, y posteriormente se
 20 somete a tratamiento térmico en dos etapas, ambas con velocidades de calentamiento de 10 °C/minuto: a) tratamiento hasta 550 °C en atmósfera oxidante para eliminar la materia orgánica y los iones cloruro y nitrato; y b) tratamiento desde 550 °C hasta 1200 °C en atmósfera ligeramente reductora, para conseguir la sinterización del cermet, la reducción a cobre metal, y la permanencia de paladio, también como metal.

(yodobenceno y alcohol propargílico). En todos los casos se siguió un protocolo experimental análogo: vez finalizada la reacción se recupera el catalizador del medio de reacción, se lava 3 veces (10 mL) con el disolvente empleado en la reacción y posteriormente con agua (2x10 mL) y se seca a vacío (8 horas). Este mismo catalizador se emplea en, al menos, 5 experimentos análogos. En los tres casos evaluados no se ha apreciado una disminución significativa de su eficacia catalítica (evaluada en función de los rendimientos de los productos obtenidos en cada transformación). A modo de ejemplo se indican los rendimientos obtenidos durante las 5 réplicas de cada transformación: Reacción de Heck: 95%, 95%, 95%, 94%, 94%, Reacción de Ullman: 97%, 97%, 97%, 96%, 95%, Reacción de Sonogashira: 84%, 84%, 84%, 83%, 83%, 84%.

EJEMPLO 5.

En ensayos de laboratorio hemos demostrado la viabilidad de la preparación por 3D printing de estructuras cermet similares a las descritas en los ejemplos 1, 2 y 3 utilizando cerámicas de SiO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, ZnO y otras, con metales como Fe, Co, Ni, Pt, Cr, Mn, W, Ag y Au.

Aunque la efectividad catalítica de estos materiales aún no se ha estudiado experimentalmente, se ha demostrado la posibilidad de su fabricación por los procedimientos propuestos en este documento.

REIVINDICACIONES

- 1.- Método de preparación de un catalizador heterogéneo metalcerámico (cermet), con estructura tridimensional obtenida por impresión 3D, donde dicho catalizador heterogéneo metalcerámico comprende un material cerámico y al menos un metal en estado de oxidación
5 cero, el método caracterizado porque comprende las etapas de:
- a) mezclar al menos una sal metálica, al menos un compuesto cerámico, un modificador de viscosidad y un gelificante en un líquido para dar lugar a una tinta;
 - b) extruir la tinta obtenida en la etapa (a) mediante impresión 3D para obtener una estructura tridimensional; y
 - 10 c) tratar térmicamente la estructura tridimensional obtenida en la etapa (b); donde el tratamiento térmico se realiza bajo atmósfera oxidante, bajo atmósfera reductora o comprende un tratamiento térmico bajo atmósfera oxidante y posteriormente un tratamiento térmico bajo atmósfera reductora; y donde dicho tratamiento térmico se realiza entre 1000°C y 1700°C.
- 15 2.- Método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico según la reivindicación 1, donde el líquido en la etapa (a) es agua.
- 3.- Método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la sal metálica en la etapa (a) es un cloruro metálico, un nitrato metálico, o cualquier otra sal metálica que pueda descomponerse a alta temperatura,
20 o sus combinaciones.
- 4.- Método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el compuesto cerámico en la etapa (a) se añade en un rango entre 10 y 70% v/v respecto al volumen total de mezcla.
- 25 5.- Método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el modificador de viscosidad en la etapa (a) se añade en un rango entre el 0 y el 3 % en peso respecto al peso total del compuesto cerámico.
- 30 6.- Método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el modificador de viscosidad en la etapa (a) es hidroxipropilmetilcelulosa o cualquier otro compuesto de efecto similar.

7. Método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el gelificante en la etapa (a) se añade en un rango entre el 0 y el 3% en peso respecto al peso total del compuesto cerámico.
- 5 8.- Método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el gelificante en la etapa (a) es polietilenimina, o cualquier otro compuesto de efectos similares.
- 9.- Método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende una etapa de secado previa a la etapa (c), preferiblemente a temperatura ambiente.
- 10 10.- Método de preparación del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende una etapa de prediseño de su estructura tridimensional.
- 15 11.- Catalizador heterogéneo metalcerámico con estructura tridimensional que comprende un material cerámico y al menos un metal en estado de oxidación cero, obtenible mediante el método de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque es poroso y está sinterizado.
- 12.- Catalizador heterogéneo metalcerámico según la reivindicación 11, donde la estructura tridimensional es un monolito, pieza o estructura de cualquier forma geométrica.
- 20 13.- Catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, donde la estructura tridimensional tiene una porosidad comprendida entre el 10 y el 80%.
- 14.- Catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde el material cerámico es óxido de aluminio, óxido de silicio o cualquier otro óxido cerámico de similares características, o sus combinaciones.
- 25 15.- Catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, donde el metal en estado de oxidación cero es un metal con capacidad catalítica.
- 16.- Catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, donde el metal en estado de oxidación cero es cobre, paladio, una combinación de los mismos, o cualquier otro metal con capacidad catalítica.
- 30

17.- Catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, donde el metal en estado de oxidación cero está presente en una cantidad entre el 0,1 y el 10% en peso respecto al peso total de material cerámico.

5 18.- Uso del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17 en reacciones de acoplamiento ("*coupling reactions*").

19.- Procedimiento para el acoplamiento de hidrocarburos que comprende hacer reaccionar al menos dos hidrocarburos en presencia de una cantidad catalítica del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, y en presencia de un disolvente.

10 20.- Uso del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17 como catalizador heterogéneo de reacciones susceptibles de ser catalizadas por metales con efecto catalítico.

15 21.- Uso del catalizador heterogéneo metalcerámico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17 en el sector biológico, médico, farmacéutico o agroquímico.

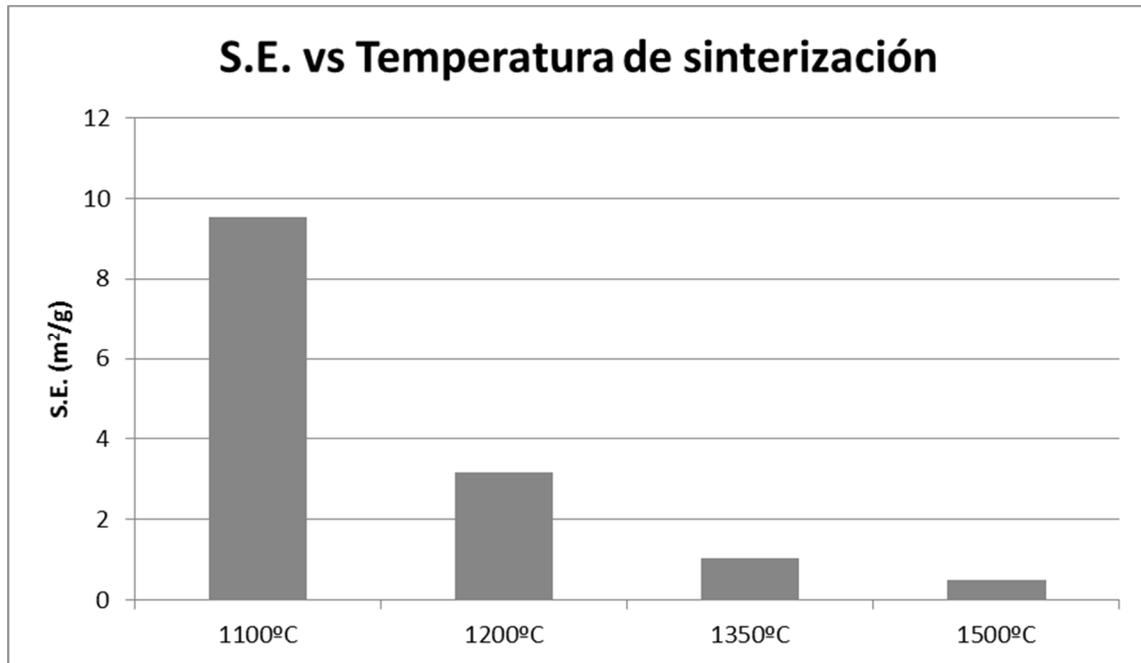


Figura 1

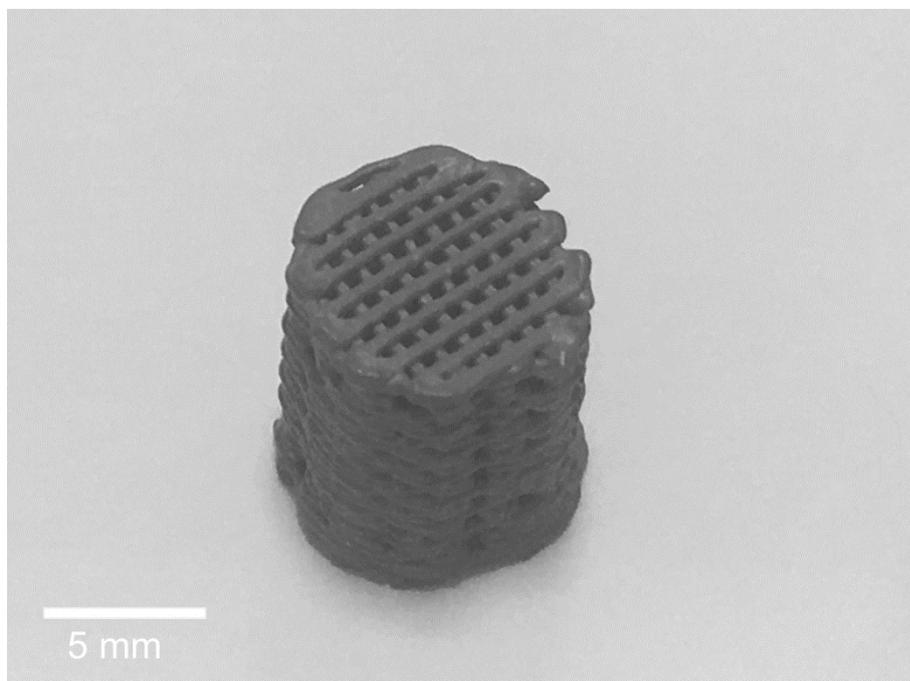


Figura 2

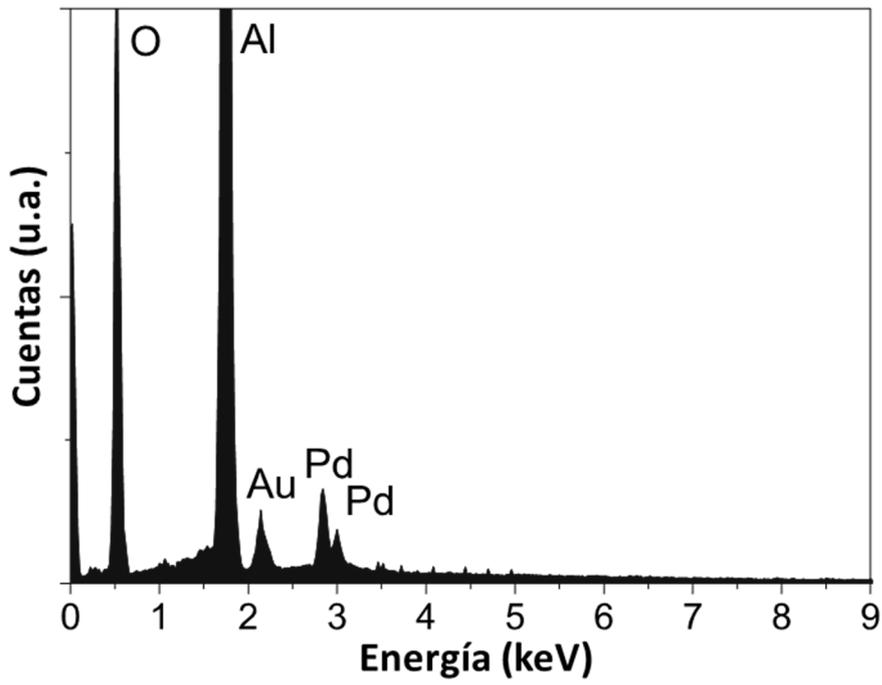


Figura 3

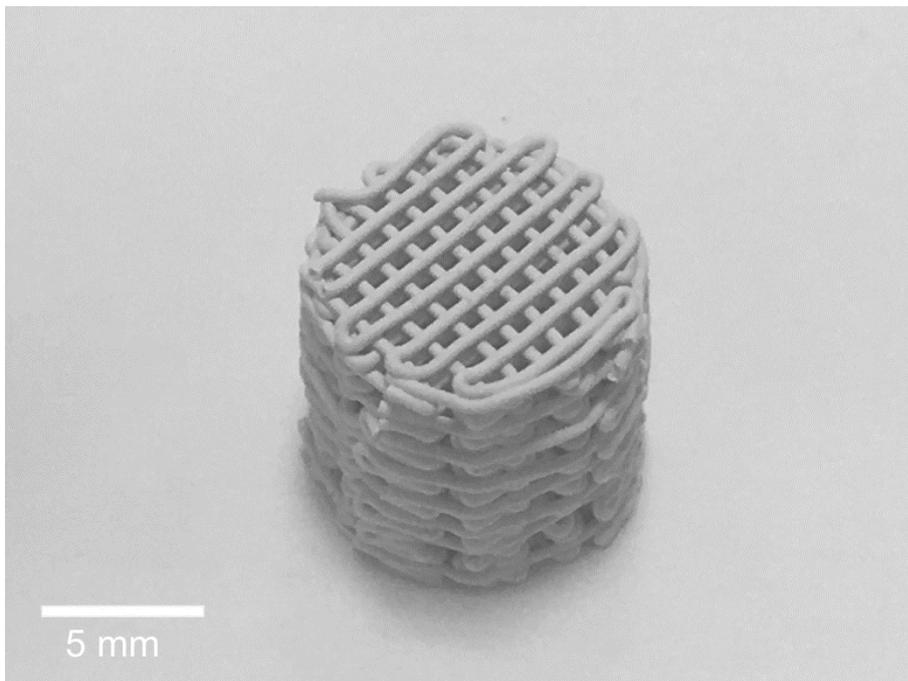


Figura 4

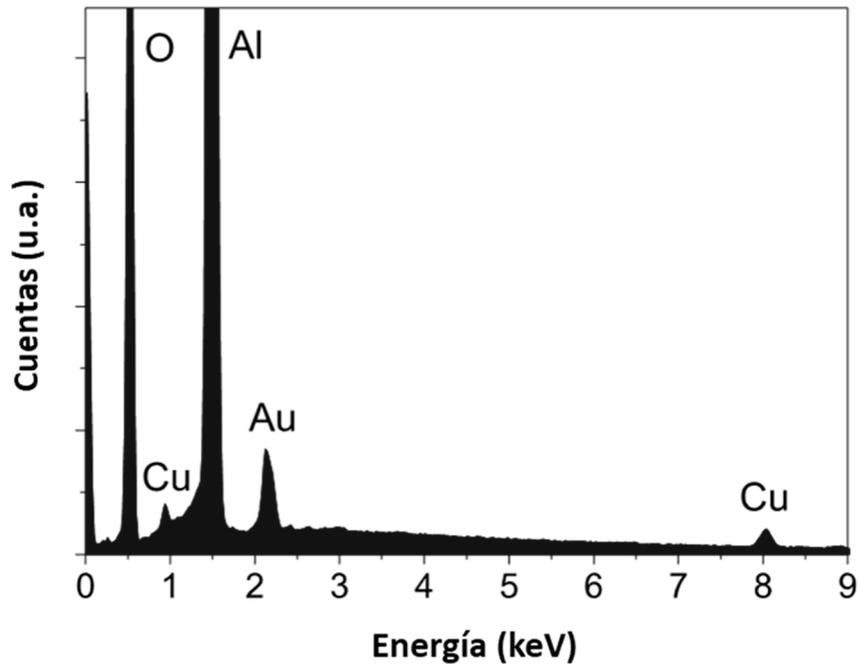


Figura 5

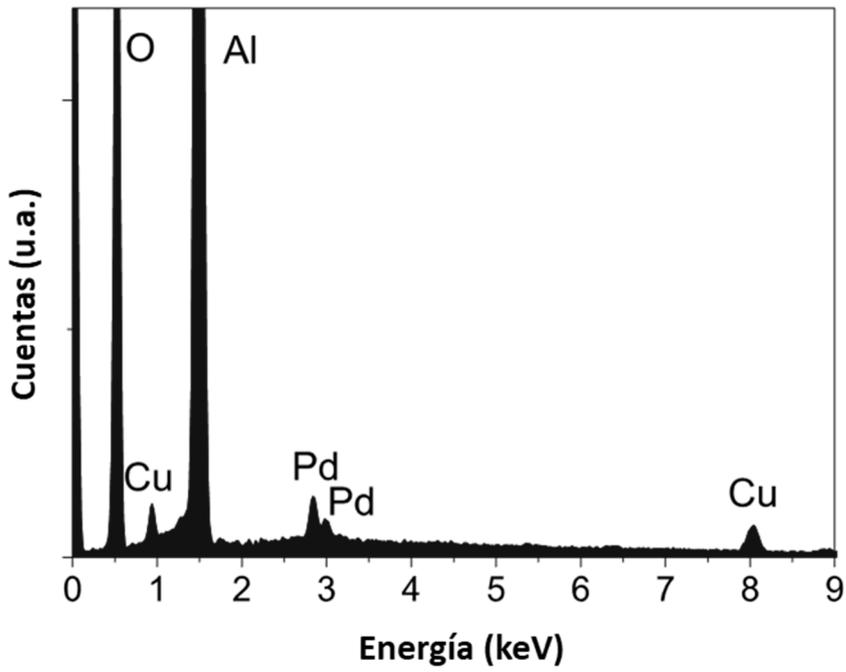


Figura 6