

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 150**

51 Int. Cl.:
C01G 25/00 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06779209 .3**
96 Fecha de presentación: **25.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1926687**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE CIRCONATO DE LITIO.**

30 Prioridad:
25.08.2005 GB 0517342

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.11.2011

73 Titular/es:
Magnesium Elektron Limited
Anchorage Gateway 5 Anchorage Quay Salford
M50 3XE , GB

72 Inventor/es:
STEPHENSON, Hazel

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 150 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de circonato de litio.

Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de circonatos de litio.

5 Se conoce el uso del circonato de litio en la purificación de gases, específicamente en la retirada y/o la recogida de dióxido de carbono.

La reacción del circonato de litio con el dióxido de carbono es una reacción química en vez de simplemente una reacción de adsorción y es, por lo tanto, muy específica para el dióxido de carbono. Esta especificidad es de particular provecho cuando hay otros gases presentes en la corriente de gas que no necesitan ser retirados, como por ejemplo el nitrógeno. La reacción del circonato de litio con el dióxido de carbono se muestra abajo:



15 1 mol de circonato de litio retira de la fase gaseosa 1 mol de dióxido de carbono. Esto equivale a más de 400 veces su propio volumen de dióxido de carbono, lo que da un aumento en el volumen del circonato de litio de aproximadamente el 34%. Ya que la reacción es reversible, el circonato de litio se puede regenerar bajo las condiciones apropiadas. Esta propiedad es particularmente útil en aplicaciones donde se necesita recoger el dióxido de carbono y liberarlo más tarde de manera controlada. El circonato de litio se puede regenerar calentando a temperaturas elevadas, habitualmente por encima de 600°C.

20 Se sabe que las cinéticas de captación de dióxido de carbono del circonato de litio y la capacidad de dióxido de carbono del circonato de litio, se pueden alterar modificando el material. Una modificación semejante es la adición de potasio y/o de litio en exceso para aumentar la tasa de captación de dióxido de carbono. Sin embargo, esto previamente solo se ha mostrado que va a ser eficaz a temperaturas por encima de 400°C. También se ha reivindicado que la modificación del tamaño de partícula y de la estructura cristalina/tamaño de circonato de litio afecta a la captación de dióxido de carbono, pero en la técnica anterior hay opiniones en conflicto acerca de qué forma de modificación proporciona el mayor beneficio.

25 Se ha propuesto una diversidad de procedimientos para la preparación de circonato de litio, implicando la mayoría de ellos el uso de circonia como material de partida.

30 En un artículo de Jerry Y.S. Lin y Jun-ichi Ida, titulado "Novel ceramic membrane for high temperature carbon dioxide separation, technical progress report 09/01/00 a 02/28/01" (Nueva membrana cerámica para la separación de dióxido de carbono a alta temperatura, informe del progreso técnico 01/09/00 a 28/02/01) (Universidad de Cincinnati, Departamento de Ingeniería Química, DE-FG26-00NT40824) se describe un método, en estado sólido, para la producción de circonato de litio. En este método, la circonia se mezcla con carbonato de litio y luego se calcina la mezcla.

La Patente de EE.UU. N° 6.271.172, en nombre de Ohashi y colaboradores, usa también la mezcla de polvos de circonia y de carbonato de litio.

35 El método de preparación usado en el artículo "Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate" (Síntesis y propiedades de la sorción de CO₂ del circonato de litio puro y modificado), de Jun-ichi Ida, Rentian Xiong y Y.S. Lin (Separation and Purification Technology, 36, 2004, 41-51), implica la mezcla de circonia y de los circonatos relevantes, seguido de una calcinación de 500°C a 1400°C, durante 12 horas.

40 Dos artículos de K. Nakagawa y T. Ohashi, uno titulado "A novel method of CO₂ capture from high temperature gases" (Un nuevo método de captura de CO₂ a partir de gases a altas temperaturas) (J. Electrochem. Soc. Vol. 145, PP1344, Abril 1988) y otro titulado "A reversible change between lithium zirconate and zirconia in molten carbonate" (Un cambio reversible entre circonato de litio y circonia en carbonato fundido) (Electrochemistry, 25 de febrero de 1999, Vol. 67, PP618), usan ambos el tratamiento térmico de polvo de circonio y de carbonato de litio para producir circonato de litio.

45 En un artículo de Jun-ichi Ida y Y.S. Lin, titulado "Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate" (Mecanismo de sorción de CO₂ a alta temperatura sobre circonato de litio) (Lin. Environ. Sci. Technol. 2003, 37, 1999-2004), se produce circonato de litio mediante la mezcla de circonia y carbonato de litio en disolventes orgánicos.

50 En la Patente del Reino Unido N° 2227740 se muestra un método alternativo en el nombre de Flipot y Brauns. El circonato de litio se sintetiza mezclando un compuesto de litio, como por ejemplo el peróxido, con circonia, usando exceso de litio. Luego se sinteriza la mezcla a 900°C, dando como resultado un producto que tiene una densidad que es el 95% de la teórica.

Un artículo titulado "Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: structure and properties of the powders" (Tratamiento del circonato de litio para aplicaciones en la separación de dióxido de carbono: estructura y propiedades de los polvos) (J. Am. Ceram. Soc., 87[1] 68-74 (2004) Balagopal N. Nair, Takeo Yamagu-

- chi, Hiroto Kawamura, y Shin-Ichi Nakao (Departamento de Ingeniería de Sistemas Químicos, Universidad de Tokio) y Kazuaki Nakagawa (Toshiba R&D Centre) describe la preparación de circonatos de litio usando un método sol-gel de alcóxidos en disolventes orgánicos. El artículo compara este procedimiento con un método, en polvo, que implica la mezcla en mojado de circonia tetragonal, estabilizada con magnesio, con carbonatos de potasio y de litio, siendo la relación de Zr:Li:K igual a 1:1,1:0,2, seguido de secado y posterior calcinación a 700°C o 900°C.
- 5 El documento WO 03/020283 de Valence Technology Inc., describe métodos de preparación para la producción de materiales con la composición $\text{Li}_n\text{M}'_a\text{M}''_{1-a}\text{Ti}_b\text{Zr}_{1-b}\text{O}_4$ (donde $n = 0,01-1$; $a = 0-1$; $b = 0-1$; $\text{M}' =$ uno o más de V, Mn, Ti, Fe, Cr, Ni, Co y Mo, y $\text{M}'' =$ uno o más de Al, B, In, Ga, Tl, Bi y At) para uso en baterías recargables. El método descrito requiere el uso de carbono reductor y es un procedimiento seco o no acuoso.
- 10 Rentian Xiong, Junichi Ida, Y.S. Lin; Chem. Eng. Sci. 2003, 58, 4377-4385, describen un circonato de litio, dopado con potasio, producido mediante un método en estado sólido, y que tiene una superficie específica inferior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Se describe, que el tamaño de partícula del ZrO_2 usado en la síntesis es determinante del tamaño de partícula y del tamaño de la superficie del producto final, es decir, un ZrO_2 de $1 \mu\text{m}$ da un Li_2ZrO_3 con $0,69 \text{ m}^2/\text{g}$ y un ZrO_2 de $45 \mu\text{m}$ da un Li_2ZrO_3 con $0,42 \text{ m}^2/\text{g}$. La sorción de CO_2 es de aproximadamente el 20% en peso (véase la figura 7) y del 18% en peso (véase la figura 8), cuyos valores corresponden a $4,54 \text{ mol/g}$ de CO_2 y $4,1 \text{ mol/g}$ de CO_2 (véase la parte experimental; resultados y discusión).
- 15 Este documento no describe, ni incluso sugiere remotamente, que un circonato de litio poroso, formado mediante el procedimiento de la presente invención, es decir que un circonato de litio que tenga un volumen de poro de $0,002 \text{ ml/g}$, pueda exhibir una alta velocidad de absorción de CO_2 .
- 20 B.N. Nair y colaboradores, J. Am. Ceram. Soc. 2004, 87(1), 68-74, describen un circonato de litio con una absorción total de CO_2 (véase la Tabla 1) que es de 5,97 moles de CO_2/kg de Li_2ZrO_3 (TOS900), 4,55 moles de CO_2/kg de Li_2ZrO_3 (TOSU700), 4,98 moles de CO_2/kg de Li_2ZrO_3 (ALD-900) y 5,12 moles de CO_2/kg de Li_2ZrO_3 (SOL-700). El circonato de litio se produce o bien mediante un método en seco (es decir, mezclando ZrO_2 y carbonato de litio) o mediante un método sol-gel (véase 11. Procedimiento experimental).
- 25 Este documento, a la persona experta en la técnica, no la da un indicio, ni la anima remotamente, a la solución propuesta en la presente invención con el fin de obtener un circonato de litio con una alta absorción de CO_2 y una rápida velocidad de absorción.
- Se ha encontrado un nuevo procedimiento para la preparación de circonatos de litio que usa hidróxido de circonio en vez de circonia como el material de partida. Este método usa temperaturas más bajas de calcinación que en la técnica anterior y permite la producción de circonatos de litio que tienen superficies específicas más altas y volúmenes de poro de hasta cuatro veces el de aquellos de los que se ha informado anteriormente. Por eso, se pueden producir materiales que recogen dióxido de carbono a velocidades más rápidas y en cantidades superiores a las que han sido posibles anteriormente.
- 30 El procedimiento de la presente invención implica la mezcla en mojado de hidróxido de circonio, que puede estar dopado o no dopado, con carbonato de litio, seguido de calcinación. La reacción utilizada en la presente invención puede tener lugar en un medio acuoso, preferiblemente agua, o en un medio no acuoso. Los circonatos formados mediante el procedimiento de esta invención son, inherentemente, todos del tipo Li_2ZrO_3 y, por lo tanto, caen dentro de la clase $\text{Li}_n\text{M}'_{2-n}\text{Zr}_{1-2n}\text{O}_3$ (donde $n = 0,01-$
- 35 por lo tanto, caen fuera del alcance de los materiales descritos en la Publicación de la patente de Valence.
- 40 Los agentes dopantes son el óxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de sodio, óxido de litio, itria, alúmina y sílice. Cuando están en el hidróxido de circonio, los agentes dopantes están en su forma de hidróxido.
- Cuando se desea un material dopado, como una alternativa a la adición de los agentes dopantes al hidróxido de circonio antes de mezclar, los agentes dopantes requeridos se pueden añadir como sus sales de carbonato a la mezcla de reacción. Se pueden usar otras formas de sal con tal que no se puedan pirolizar para formar el correspondiente óxido, por ejemplo nitrato u oxalato. Preferiblemente, se agita la mezcla mojada y luego se calcina la mezcla para formar el circonato deseado. El secado de la mezcla mojada puede tener lugar, opcionalmente, antes de que se calcine la mezcla. Si se desea, también se puede realizar la molienda de la mezcla antes o después de la calcinación.
- 45 Las temperaturas de calcinación usadas son, preferiblemente, superiores o iguales a 700°C, más preferiblemente, superiores o iguales, a 775°C. No necesitan ser tan altas como en la técnica anterior, tales como 800°C o 900°C.
- 50 Usando el procedimiento de la presente invención, los volúmenes totales de poro del circonato de litio formado, dopado o no dopado, pueden ser de al menos $0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$. Además, los diámetros medios de poro de estos circonatos pueden ser inferiores a 75 nm, y/o sus superficies específicas pueden ser al menos de $0,49 \text{ m}^2/\text{g}$. Se cree que estas propiedades preferidas del material, especialmente cuando se combinan, como por ejemplo el volumen de poro total y el diámetro medio de poro, van a ser inalcanzables mediante los métodos de producción de la técnica anterior. Se ha descubierto que la captación de dióxido de carbono de los circonatos formados por el presente pro-
- 55

cedimiento puede ser de al menos el 53% del teórico y que estos circonatos son capaces de absorber hasta 4,85 moles/kg de dióxido de carbono.

5 También se ha descubierto, sorprendentemente, que los circonatos de litio producidos por el presente procedimiento tiene una capacidad inesperada para absorber dióxido de carbono a temperaturas relativamente bajas, incluso bajando a temperatura ambiente. Con el fin de obtener la máxima capacidad de absorción de dióxido de carbono, puede ser necesario activar los circonatos antes de usarlos para retirar cualquier dióxido de carbono previamente absorbido, regenerando así el material. Como alternativa, los circonatos se pueden almacenar después de la calcinación inicial en un ambiente exento de dióxido de carbono, por ejemplo envasados bajo un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno.

10 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1 – Circonato de litio dopado con óxido de magnesio, calcinado a 700°C

15 Se pusieron en suspensión, en agua desionizada, 415,1 g de hidróxido de circonio dopado con hidróxido de magnesio, que tenía un d50 de ~15 µm, que contenía el equivalente de 183,5 g de óxidos totales (96,6% en peso de óxido de circonio y 3,4% en peso de óxido de magnesio), para llevar el peso total hasta 615,1 g. Luego, se añadieron lentamente 110,3 g de carbonato de litio, y la mezcla resultante se agitó durante 2 horas. La mezcla se calcinó luego a 700°C para producir 261,2 g de circonato de litio que contenía un 2,3% en peso de MgO.

Ejemplo 2 – Circonato de litio dopado con alúmina, itria y óxido de potasio

20 Se pusieron en suspensión, en agua desionizada, 478,4 g de hidróxido de circonio dopado con hidróxido de itrio e hidróxido de aluminio, que tenía un d50 de ~15 µm, que contenía el equivalente a 155,0 g de óxidos totales (94,45% en peso de óxido de circonio, 0,25% en peso de alúmina, y 5,3% en peso de itria), para llevar el peso total hasta 678,4 g. Luego, se añadieron lentamente 59,5 g de carbonato de litio, seguido de la adición lenta de 16,35 g de carbonato de potasio, y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos. La mezcla se calcinó luego a 775°C para producir 210,7 g de circonato de litio que contenía un 3,4% en peso de itria, 0,2% en peso de alúmina y 5,1% en peso de óxido de potasio.

25 Ejemplo 3 – Circonato de litio, dopado con itria y óxido de potasio, a partir de hidróxido de circonio que tiene un d50 de ~15 µm,

30 Se pusieron en suspensión, en agua desionizada, 154 g de hidróxido de circonio, dopado con hidróxido de itrio, que tenía un d50 de ~15 µm, que contenía el equivalente a 75,0 g de óxidos totales (94,7% en peso óxido de circonio y 5,3% de itria), para llevar el peso total hasta 225 g. Luego, se añadieron lentamente 42,9 g de carbonato de litio, seguido de la adición lenta de 8,0 g de carbonato de potasio, y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos. La mezcla se calcinó luego a 775°C para producir 75 g de circonato de litio que contenía un 3,4% en peso de itria y 5,1% en peso de óxido de potasio.

Ejemplo 4 – Circonato de litio no dopado

35 Se pusieron en suspensión, en agua desionizada, 211,2 g de hidróxido de circonio que tenía un d50 de ~15 µm, que contenía el equivalente a 100,0 g de óxido de circonio, para llevar el peso total hasta 361,2 g. Luego, se añadieron lentamente 59,5 g de carbonato de litio, y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos. La mezcla se calcinó luego a 775°C para producir 96,7 g de circonato de litio no dopado.

Ejemplo 5 – Circonato de litio dopado con óxido de potasio

40 Se pusieron en suspensión, en agua desionizada, 211,2 g de hidróxido de circonio que tenía un d50 de ~15 µm, que contenía el equivalente a 100,0 g de óxido de circonio, para llevar el peso total hasta 361,2 g. Luego, se añadieron lentamente 59,5 g de carbonato de litio, seguido de la adición lenta de 11,1 g de carbonato de potasio, y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos. La mezcla se calcinó luego a 775°C para producir 94,7 g de circonato de litio que contenía un 5,3% en peso de óxido de potasio.

Ejemplo 6 (Comparativo) – Circonato de litio comercial

45 Para comparación, se obtuvo una muestra de circonato de litio que se puede conseguir comercialmente (no producido por el procedimiento de la presente invención) y se sometió a prueba junto con los circonatos de litio producidos según el procedimiento de la presente invención.

La Tabla 1 resume las propiedades y los valores de absorción de dióxido de carbono para los circonatos de litio producidos como se describe en los anteriores Ejemplos 1 a 5, y para la muestra del Ejemplo comparativo 6.

50 Los circonatos de los Ejemplos 1 a 5, sin embargo, no se activaron o se almacenaron en ausencia de dióxido de carbono antes de someterlos a prueba y, por lo tanto, pudieron absorber algo de dióxido de carbono procedente de la atmósfera después de su producción. Por eso, es probable que se consigan captaciones de dióxido de carbono

más altas si los circonatos se hubieran activado antes para retirar cualquier dióxido de carbono absorbido previamente.

Tabla 1

Referencia	Balance*	IGA** (basado en 1 kg de sustancia reaccionante)	TGA*** (basado en 1 kg de sustancia reaccionante)	Superficie específica (cm ² /g) [#]	Volumen total de poro (cm ³ /g) [#]	Tamaño medio de poro (nm) [#]
Ejemplo 1	13,90% en peso (53% teórico)	Captación del 15,7% en peso después de 24 horas y media. ½ máxima capacidad en 110 minutos, y 90% en 14,64 horas	½ máxima capacidad en 72 minutos y 90% en 3,07 horas, máxima capacidad 3,15 moles			
Ejemplo 2	20,83% en peso (79% teórico)	Máx. capacidad 4,85 moles, ½ máxima capacidad en 18,8 minutos, (5,67 g CO ₂ /minuto), 90% del máximo en menos de 2,5 horas (1,28 g CO ₂ /minuto), 21,21% en peso después de 24 horas en flujo de CO ₂ , véase la Figura 2, Figura 3, y Figura 4	También se realizó el TGA a diversas temperaturas. Captación del 21,3% en peso a 490°C, 16,9% en peso a 260°C y 26,7% en peso a temperatura ambiente.	2,99	0,006	9,6
Ejemplo 3		Máx. capacidad 3,3 moles, ½ capacidad en 45 minutos (1,61 g CO ₂ /minuto), y 90% en 7 horas (0,3 g CO ₂ /minuto). Véase la Figura 4	Máx. capacidad 3,2 moles, ½ máxima capacidad en 55 minutos, y 90% del máximo en 5 horas	0,49	0,003	25,7
Ejemplo 4	15,25% en peso (58% teórico)		Máxima capacidad 3,23 moles (14,24% en peso)	0,59	0,002	15,8
Ejemplo 5	24,06% en peso (91% teórico)			1,48	0,008	21,5
Ejemplo 6 (Comparativo)				0,48	0,001	10,7

Notas sobre la Tabla 1

- 5 *La medida de la captación de CO₂ se realizó a 500°C usando una técnica de flujo gravimétrico. Las muestras se colocaron en crisoles cerámicos, se llevaron a peso constante a 500°C bajo presión atmosférica y luego se expusieron a un flujo de CO₂ puro, durante 24 horas. Los pesos de las muestras se midieron usando una microbalanza Sartorius con una precisión de ±50 µg.
- **La medida de las cinéticas se hizo usando un IGA (Isothermal gravimetric analysis) (análisis gravimétrico isoterma) con una temperatura de muestra de 490°C, usando un flujo de CO₂ puro. Se usaron pasos de presión de 0 a 50 kPa y de 50 a 95 kPa.
- 10 ***También se llevaron a cabo medidas usando un TGA (thermal gravimetric analysis) (análisis termogravimétrico), usando de nuevo una corriente de CO₂ puro a 400°C después de purgar primero la muestra con nitrógeno.
- #Medida usando un TriStar 3000.
- La invención se describe además, haciendo referencia al conjunto de Figuras adjuntas, en las que:
- La Figura 1 muestra la tasa global, y el total, de captación de dióxido de carbono de una muestra del circonato de litio dopado con alúmina, itria y óxido de potasio del Ejemplo 2.
- 15 La Figura 2 muestra la tasa inicial de captación de dióxido de carbono de una muestra del circonato de litio dopado con alúmina, itria y óxido de potasio del Ejemplo 2.
- La Figura 3 muestra la tasa mejorada de captación de dióxido de carbono de una muestra del circonato de litio dopado con alúmina, itria y óxido de potasio del Ejemplo 2, cuando se compara con la de una muestra de circonato de litio dopado únicamente con óxido de potasio del Ejemplo 3.
- 20 La Figura 4 muestra espectros XRD (difracción de rayos X) de muestras de los circonatos de litio formados en los Ejemplos 5, 2, 4 y 1. Los picos en 20 y en 22 son para el circonato de litio monoclinico, y los picos en 23, 36 y 49 son para el circonato de litio tetragonal y los picos en 28, 30, y 32 son para fases de circonio. Comparando estas trazas con los resultados expuestos en la Tabla 1 resulta claro que la forma de los cristales no es el factor más importante que afecta a la captación de dióxido de carbono de los circonatos de litio producidos mediante el procedimiento de la presente invención.
- 25 La Figura 5 muestra volúmenes de poro acumulativos para muestras de los circonatos de litio del Ejemplo 5, Ejemplo 2 y el Ejemplo 4, a 500°C. Esta figura muestra que la captación de dióxido de carbono es más alta para el circonato que tiene un volumen de poro total más grande.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de circonato de litio que comprende los pasos de:
mezclar, en mojado, hidróxido de circonio con carbonato de litio,
opcionalmente, secar la mezcla, y
calcinar la mezcla.
- 5 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla en mojado se efectúa en un medio acuoso.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el hidróxido de circonio se dopa antes de mezclarlo con un hidróxido de uno, o más, de potasio, magnesio, sodio, litio, itrio, aluminio y silicio.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se añade una, o más, sales de potasio, magnesio, sodio, litio, itrio, aluminio y silicio durante la mezcla del hidróxido de circonio y del carbonato de litio, siendo las sales capaces de sufrir pirolisis para formar sus correspondientes óxidos.
- 10 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que las sales son sales de carbonatos.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura de calcinación es de al menos 700°C.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la temperatura de calcinación es de al menos 775°C, pero inferior a 800°C.
- 15 8. Un circonato de litio, dopado o no dopado, que tiene un volumen de poro total de al menos 0,002 cm³/g.
9. Un circonato de litio, dopado o no dopado, según la reivindicación 8, capaz de absorber 4,85 moles/kg de dióxido de carbono.
10. Un circonato de litio, dopado o no dopado, según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, que tiene una superficie específica de al menos 0,49 m²/g.
- 20 11. Un circonato de litio, dopado o no dopado, según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que tiene un diámetro medio de poro inferior a 75 nm.

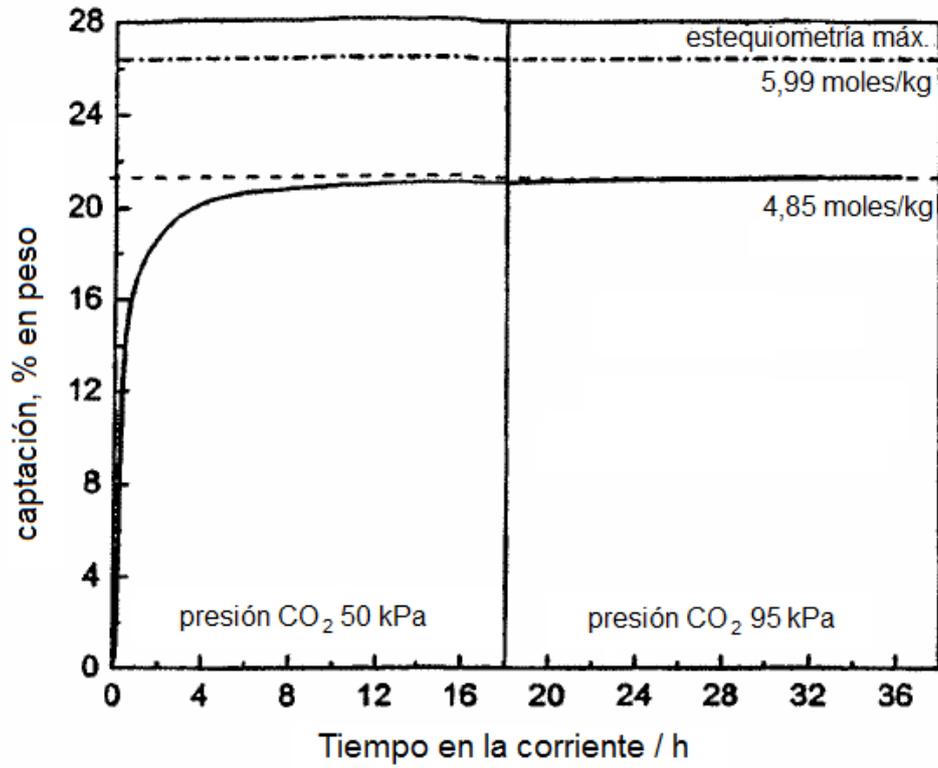


Figura 1

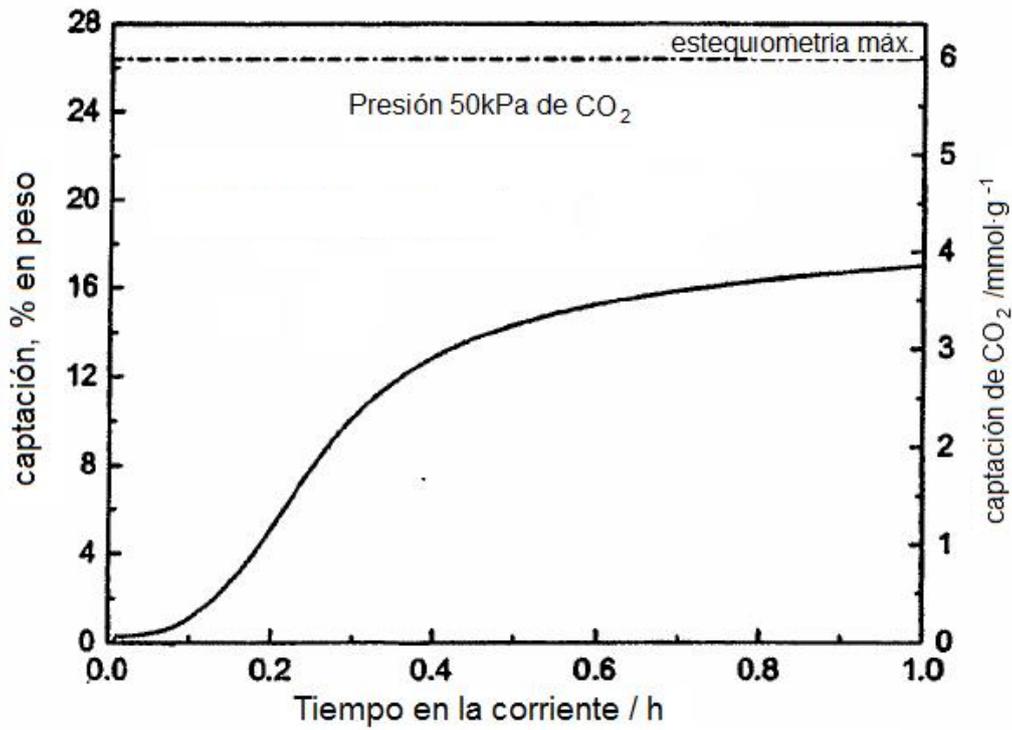


Figura 2

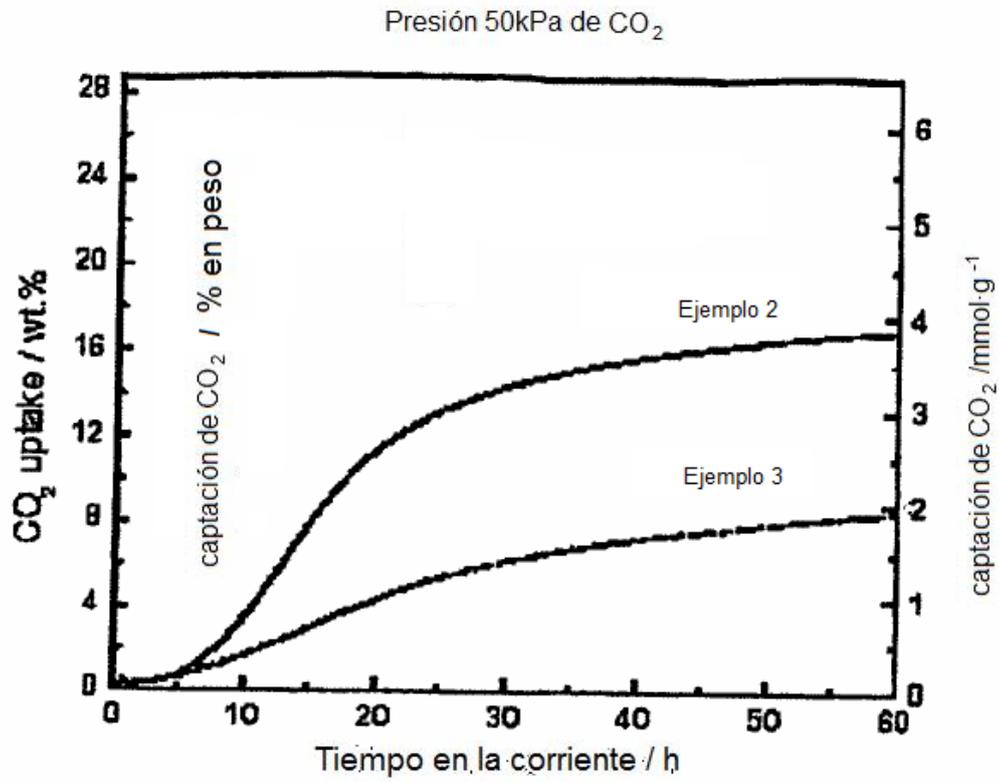


Figura 3

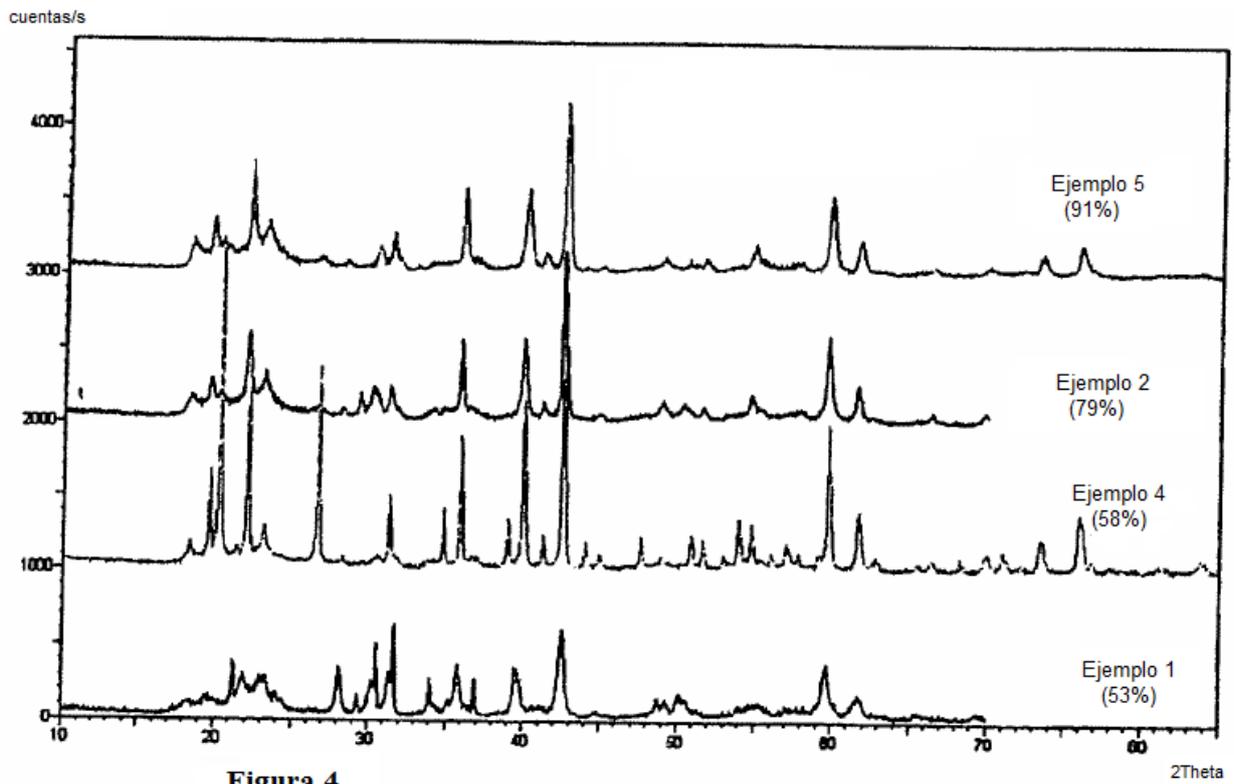


Figura 4

2Theta

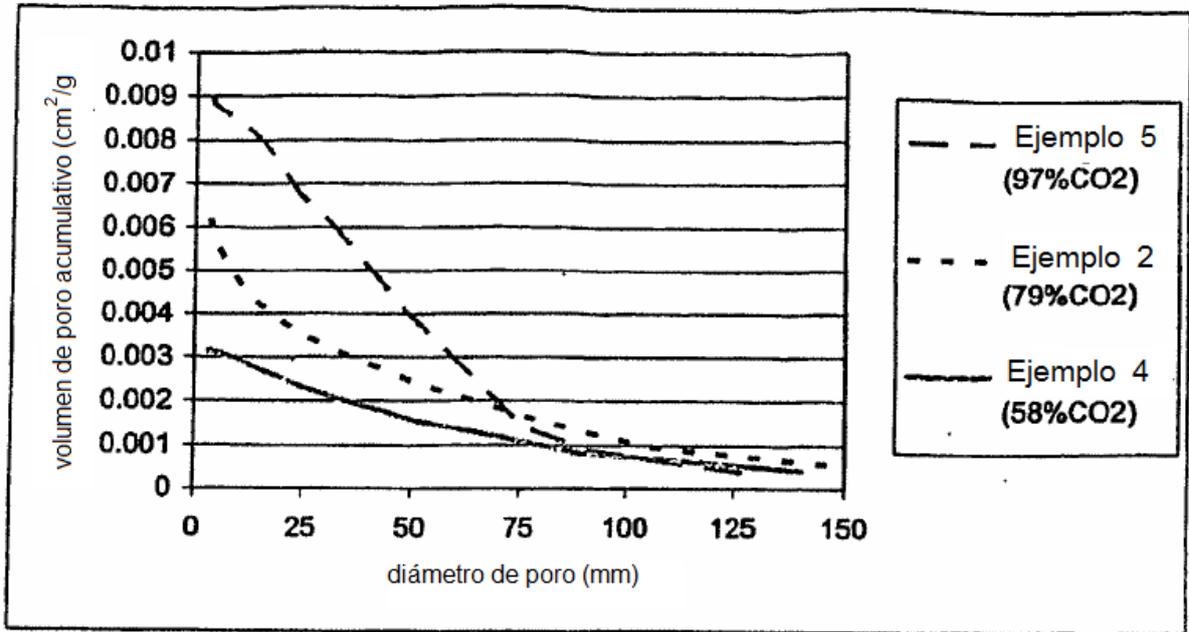


Figura 5