

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 016**

51 Int. Cl.:  
**H01M 14/00** (2006.01)  
**H01G 9/00** (2006.01)  
**H01L 31/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09734594 .6**  
96 Fecha de presentación: **21.04.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2277231**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2011**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo de producción y de almacenamiento de energía eléctrica**

30 Prioridad:  
**21.04.2008 US 124923**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.06.2012**

73 Titular/es:  
**I.S.2 Société par Actions Simplifiée (SAS)  
Z.I. de Sarrebourg  
57400 Sarrebourg, FR**

72 Inventor/es:  
**WELTER, Richard**

74 Agente/Representante:  
**Curell Aguilá, Mireia**

ES 2 382 016 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 y dispositivo de producción y de almacenamiento de energía eléctrica.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción y de almacenamiento de energía eléctrica que utiliza complejos de un metal.

10 Se refiere asimismo a un dispositivo para la realización de este procedimiento de producción y de almacenamiento de energía eléctrica.

**Técnica anterior**

15 La bibliografía proporciona algunos ejemplos de reducción fotoinducida. Se pueden citar en particular los artículos siguientes: -D.A.S. Finden, E. Tipping, G.H.M. Jaworski y C.S. Reynolds, Nature, Vol. 309, 28 de junio de 1984-; -G.K. Oster, G. Oster, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 5543-; -E.L. Wehry, R. A. Ward, Inorg. Chem., 1971, 10, 12, 2660- ; -B.C. Faust y R. G. Zepp, Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 2517-; -J. Sima y J. Mankanova, Coordination Chemistry Reviews, 160, 1997, 161-; -L. Emmenegger, R. Schonenberger, L. Sigg y B. Sulzberger, Limnol. Oceanogr., 46(1), 2001, 49-; y -J, Sima, L. Horvathova, M. Izakovic, Monat. Chem., 2004, 135, 5-.

Por otra parte, la publicación Beghida *et al.*, Comptes Rendus - Chimie, Elsevier, Paris, Vol. 10, nº 7, 13 de julio de 2007, enseña la posibilidad de utilizar unos ligandos que se derivan del ácido 2-hidroxi hidrazida benzoico para la elaboración de nuevos complejos moleculares magnéticos.

25 Además, la publicación J. Sima, M. Izakovic, M. Zitnanski, International Journal of Photoenergy, Vol. 2006, 2006, páginas 1 a 5, describe el mecanismo del procedimiento de desactivación de complejos de hierro<sup>III</sup> formado con unos ligandos de tipo Benacen.

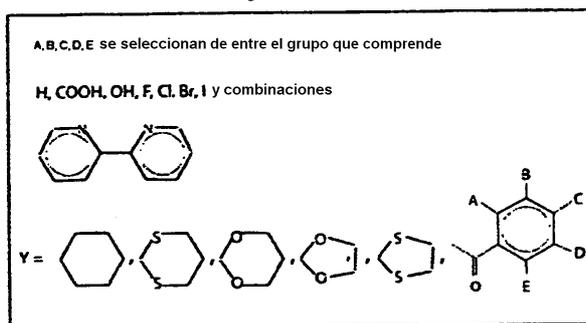
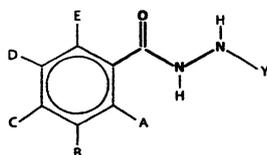
30 Sin embargo, ninguno de los sistemas descritos presenta una estabilidad suficiente que le permita una utilización al mismo tiempo en disolución y/o en el estado sólido.

**Exposición de la invención**

35 La presente invención se propone abrir una nueva vía en la elaboración de dispositivos fisicoquímicos simples y económicos para producir energía eléctrica utilizando la luz natural. Además, la presente invención responde íntegramente a los criterios de reconversión y/o de transformación impuestos en materia de preservación del medioambiente y de ausencia de perjuicio para la biosfera.

40 Este objetivo se alcanza mediante el procedimiento de la invención, tal como se define en el preámbulo, caracterizado porque se utiliza un complejo molecular de hierro que se deriva del ácido benzoico, comprendiendo este complejo por lo menos un ligando orgánico de tipo benzoico hidrazida, y porque se crean unas reacciones de oxidorreducción en dicho complejo molecular de hierro exponiéndolo a la luz, protegido del aire, y recíprocamente al aire, protegido de la luz.

45 De una manera particularmente ventajosa, dicho ligando orgánico se selecciona de entre la familia de ligandos definidos por la fórmula:



50

Dicho complejo de hierro es preferentemente: o bien el complejo de hierro ( $Fe^{3+}$ ) definido por la fórmula  $[Fe^{III}(HL)_xCl, \text{disolvente}]$ , o bien el complejo de hierro ( $Fe^{2+}$ ) definido por la fórmula  $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$ . HL y  $H_2L$  representan los dos estados químicos de un ligando orgánico tal como se ha definido anteriormente, según que esté complejado o bien con hierro oxidado, o bien con hierro reducido. Así,  $H_2L$  corresponde a un estado en el que un átomo de hidrógeno está presente en el átomo de nitrógeno central, mientras que HL se refiere a un estado en el que el átomo de hidrógeno está ausente en este mismo átomo de nitrógeno.

Según un modo de realización, se produce una reducción del hierro ( $Fe^{3+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{III}(HL)_xCl, \text{disolvente}]$ , en hierro ( $Fe^{2+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$  exponiéndolo a la luz y protegido del oxígeno.

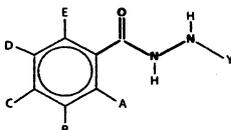
Según otro modo de realización, se produce una oxidación del hierro ( $Fe^{2+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$  en hierro ( $Fe^{3+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{III}(HL)_xCl, \text{disolvente}]$ , creando un contacto químico o electroquímico con un oxidante, protegido de la luz.

De manera ventajosa, dicho oxidante se puede seleccionar de entre el grupo:  $O_2$ ,  $I_2$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $FeCl_3$ ,  $H^+$ , manganato y permanganato, ferratos.

De manera ventajosa, se puede seleccionar dicho disolvente de entre los disolventes siguientes: la dimetilformamida (DMF), el tetrahidrofurano (THF), el etanol, el agua.

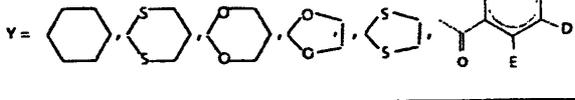
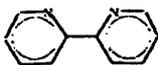
Se alcanza asimismo mediante el dispositivo de la invención tal como se ha definido en el preámbulo, caracterizado porque comprende un complejo molecular de hierro que comprende por lo menos un ligando orgánico de tipo ácido benzoico hidrazida.

Dicho ligando orgánico se selecciona ventajosamente de entre la familia de ligandos definida por la fórmula siguiente:



A, B, C, D, E se seleccionan de entre el grupo que comprende

H, COOH, OH, F, Cl, Br, I y combinaciones



Según una forma de realización particularmente ventajosa, dicho complejo de hierro es: o bien el complejo de hierro ( $Fe^{3+}$ ) definido por la fórmula  $[Fe^{III}(HL)_xCl, \text{disolvente}]$ , o bien el complejo de hierro ( $Fe^{2+}$ ) definido por la fórmula  $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$ . HL y  $H_2L$  representan los dos estados químicos de un ligando orgánico tal como se ha definido anteriormente, según que esté complejado o bien con hierro oxidado o con hierro reducido. Así,  $H_2L$  corresponde a un estado en el que un átomo de hidrógeno está presente en el átomo de nitrógeno central, mientras que HL se refiere a un estado en el que el átomo de hidrógeno está ausente en este mismo átomo de nitrógeno.

Según una forma de realización, el dispositivo comprende ventajosamente unos medios para producir una reducción del hierro ( $Fe^{3+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{III}(HL)_xCl, \text{disolvente}]$ , en hierro ( $Fe^{2+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$ , implicando estos medios una exposición a la luz, protegido de un oxidante, de dicho complejo de hierro ( $Fe^{3+}$ ).

Según otra forma de realización, el dispositivo comprende ventajosamente unos medios para producir una oxidación del hierro ( $Fe^{2+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$ , en hierro ( $Fe^{3+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{III}(HL)_xCl, \text{disolvente}]$ , implicando estos medios una acción de un oxidante adaptado, protegido de la luz, sobre dicho complejo de hierro ( $Fe^{2+}$ ).

#### Breve descripción de las figuras y esquemas

La presente invención y sus ventajas se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la descripción siguiente de varios modos de realización, dados a título de ejemplos no limitativos haciendo referencia a los dibujos adjuntos,

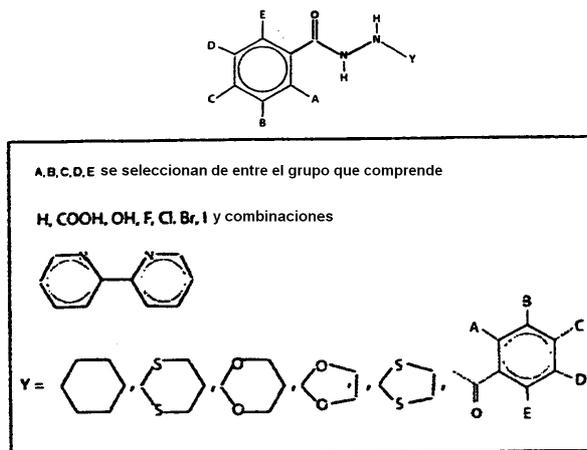
en los que:

- 5 - la figura 1 es una vista esquemática que representa la transformación del complejo de hierro ( $Fe^{2+}$ ) en complejo de hierro ( $Fe^{3+}$ ) y recíprocamente,
- la figura 2 es una vista que representa una molécula del complejo de hierro ( $Fe^{3+}$ ),
- la figura 3 es una vista que representa una molécula del complejo de hierro ( $Fe^{2+}$ ),
- 10 - la figura 4 representa un ciclovoltamograma del complejo de hierro ( $Fe^{3+}$ ),
- la figura 5 representa las curvas intensidad/potencial medidas en electrodo casi estacionario vítreo para el complejo de hierro ( $Fe^{3+}$ ) y el complejo de hierro ( $Fe^{2+}$ ), y
- 15 - la figura 6 representa esquemáticamente el proceso de reducción espontánea a la luz natural según la invención.

### Diferentes maneras de realizar la invención

20 Se sabe, mediante diversas publicaciones, que los ligandos orgánicos de tipo ácido benzoico hidrazida complejan numerosos metales de transición tales como el hierro, el manganeso, en particular a sus grados de oxidación habituales, (2+) o (3+). Estos ligandos que se derivan del ácido benzoico ya han sido sintetizados, purificados y caracterizados en laboratorio, mediante los diferentes métodos espectroscópicos y de difracción de los rayos X.

25 A título de ejemplo no limitativo, se proporciona una selección de esta tipo de ligandos mediante las fórmulas siguientes:



30 Unos ensayos de complejación efectuados en laboratorio con diferentes sales de manganeso ( $Mn^{2+}$ ), ( $Mn^{3+}$ ), de cromo ( $Cr^{3+}$ ), de cobre y de hierro ( $Fe^{3+}$ ), han conducido a nuevos complejos mononucleares, de estructuras originales. Se han realizado en particular unos ensayos con el hierro y han permitido constatar que en un complejo [ $Fe^{III}(HL)_2Cl$ , disolvente] designado mediante  $C_1$ , se efectuaba una reducción del hierro ( $Fe^{3+}$ ) en ciertas condiciones para dar un nuevo complejo de hierro ( $Fe^{2+}$ ) [ $Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2$ ] designado por  $C_2$  y recíprocamente, modificando sus

35 condiciones.

El complejo  $C_1$  puede ser obtenido en el estado sólido a partir de una difusión lenta de dietiléter en el disolvente que es la dimetilformamida (DMF). La reacción se lleva a cabo al aire y protegida de la luz. Esta reacción se materializa mediante la formación de monocristales azul noche del complejo  $C_1$ .

40

Una exposición de la mezcla a de la luz y protegida del aire, es decir en las condiciones inversas a las que han permitido formar el complejo  $C_1$  conduce a la formación de una disolución amarilla y después a una cristalización en forma de cristales amarillos del complejo  $C_2$ . Estos cristales amarillos, obtenidos después de una lenta difusión de dietiléter en la disolución de DMF, son sensibles al aire. En efecto, en presencia del oxígeno del aire, éstos cambian de color y se transforman en un sólido azul. Además, la solubilización de los monocristales amarillos que corresponden al complejo  $C_2$  en la disolución de DMF en presencia de aire da instantáneamente una disolución azul que corresponde al complejo  $C_1$ . El paso de uno de los complejos al otro es reversible.

45

La figura 1 representa esquemáticamente esta transformación. La reacción de base se efectúa entre un ligando  $H_2L$  y cloruro de hierro  $FeCl_3$  en presencia del disolvente DMF. Se producen los complejos  $C_1$  y  $C_2$ . El complejo  $C_1$  expuesto a la luz, pero protegido del aire, se transforma mediante fotorreducción en complejo  $C_2$ . Protegido de la luz,

50

pero expuesto al aire, más precisamente al oxígeno del aire, el complejo  $C_2$  se transforma mediante oxidación en complejo  $C_1$ . Esta transformación reversible se debe a unas reacciones de oxidación y de reducción relacionadas con la presencia o ausencia de luz y la presencia o no de oxígeno. Las reacciones pueden ser seguidas experimentalmente debido a unos cambios de color que acompañan el proceso de difusión del dietiléter, que es un líquido incoloro, en una disolución de DMF.

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra la estructura molecular del complejo  $C_1$ . Los elipsoides contienen 50% de la densidad electrónica. Las líneas de puntos representan los enlaces intramoleculares del hidrógeno. A continuación, se especifican algunas longitudes de enlaces (Å) y algunos ángulos ( $^\circ$ ): Fe-O2, 1,973 Å (4); Fe-O4, 1,977 Å (4); Fe-O5, 2,035 Å (4); Fe-N4, 2,145 Å (5); Fe-N2, 2,213 Å (5); Fe-Cl, 2,3318 Å (14); O2-Fe-O4, 159,84  $^\circ$ (17); O5-Fe-N4, 166,56  $^\circ$ (17).

La figura 3 es una vista esquemática que ilustra la estructura molecular del complejo  $C_2$ . El elipsoide contiene 50% de la densidad electrónica. Las líneas de puntos representan los enlaces intramoleculares del hidrógeno. A continuación, se especifican algunas longitudes de enlaces (Å) y algunos ángulos ( $^\circ$ ): Fe1-O2, 2,115 Å (1); Fe1-O4, 2,122 Å (1); Fe1-N4, 2,199 Å (1); Fe1-N2, 2,229 Å (1), Fe1-Cl1 2,4396 Å (7), Fe1-Cl2 2,4613 Å (7); O2-Fe1-O4, 175,41  $^\circ$  (4) ; O4-Fe1-N4, 74,55  $^\circ$  (4). La presencia o no de un átomo de hidrógeno sobre el nitrógeno central permite confirmar la carga ( $Fe^{2+}$ ) o ( $Fe^{3+}$ ) de los átomos de hierro.

La figura 4 representa un ciclo voltamograma del complejo  $C_1$  (1 mM) en la DMF con un electrodo de platino, un electrolito de soporte nBU4PF6 0,2 M y una velocidad de barrido de 100 mV.s<sup>-1</sup>. El ciclo voltamograma del ligando H<sub>2</sub>L se representa como inserción y en las mismas condiciones experimentales.

La figura 5 representa las curvas intensidad/potencial medidas en electrodo casi estacionario en carbono vítreo para el complejo  $C_1$  y el complejo  $C_2$  en la disolución DMF con un electrolito de soporte nBU<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0,2 M, una velocidad de barrido de 2 mV.s<sup>-1</sup> y una velocidad de rotación de 100 rpm.

Según el estudio electroquímico resumido en las figuras 4 y 5, el complejo  $C_1$  ha sido estudiado mediante voltamperometría cíclica así como mediante voltamperometría pseudo-estacionaria. En los dos casos, la presencia de ferroceno en el medio muestra una buena validez de las mediciones electroquímicas. La firma electroquímica del complejo  $C_1$  está de acuerdo con un sistema  $C_1/C_1^-$  reversible, mientras que el ligando H<sub>2</sub>L muestra sólo la ola de oxidación de su ciclo redox. Se puede afirmar que la señal electroquímica del par  $C_1/C_1^-$  observada mediante voltamperometría cíclica corresponde al par redox  $C_1/C_2$ .

Los complejos moleculares  $C_1$  y  $C_2$ , además de su fácil síntesis y de su estabilidad química, absorben la luz en el próximo ultravioleta, es decir rayos cuya longitud de onda está situada aproximadamente entre 300 y 350 nm. Es el ligando de tipo hidrazida el responsable de esta absorción en el UV, en disolución como en el estado sólido. La originalidad del sistema es el cambio del grado de oxidación que se puede utilizar para la circulación de electrones. La disolución de hierro ( $Fe^{3+}$ ) es estable cuando está protegida de la luz, y la disolución de hierro +II es estable cuando está protegida del aire. En efecto, la disolución amarilla de hierro ( $Fe^{2+}$ ) se oxida muy fácilmente. A título experimental, basta con hacer pasar aire durante un intervalo de tiempo relativamente corto, por ejemplo un minuto, en un recipiente que contiene una disolución del complejo  $C_2$  para transformarla en disolución del complejo  $C_1$ , azul oscuro. Dispuesta durante algunas horas en plena luz natural, la disolución azul oscura del complejo  $C_1$  se reduce en disolución amarilla del complejo  $C_2$ . Se observará que las disoluciones se enriquecen en agua en estas condiciones debido a la reducción del oxígeno (O<sub>2</sub>) en agua (H<sub>2</sub>O).

En resumen, la absorción de luz de los complejos moleculares  $C_1$  y  $C_2$  se acompaña de un cambio de grado de oxidación o de reducción del centro metálico, en este caso el hierro, el cobre o similar, que conduce a nuevos complejos moleculares estables en disolución así como en el estado sólido. Este fenómeno es una reducción química inducida por la luz, acompañada por una separación espontánea de especies, el complejo reducido por un lado y la especie oxidada por otro lado.

La figura 6 ilustra el mecanismo del fenómeno. La estabilidad de la forma reducida está relacionada con una reorganización molecular que induce un cambio del potencial aparente del sistema redox. En efecto, durante la reducción del Fe ( $Fe^{3+}$ ) en Fe ( $Fe^{2+}$ ), una especie se oxida necesariamente en el medio. Teniendo en cuenta el carácter cromóforo del ligando, se estima *a priori* que este último cede un electrón al metal, pero los análisis del producto final, a saber el complejo  $C_2$  en disolución y en el estado cristalino, muestran claramente que las moléculas de ligando no están en un estado oxidado. El defecto electrónico se ha transferido por lo tanto en el medio sobre las moléculas de disolvente puesto que el centro metálico no se ha reoxidado espontáneamente.

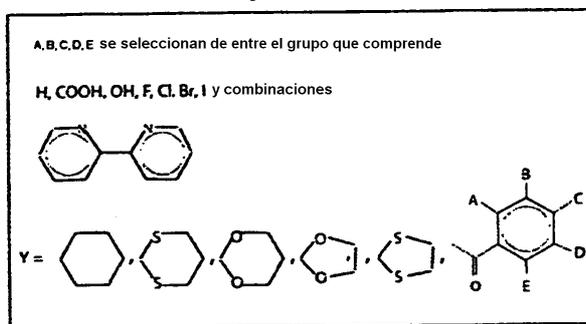
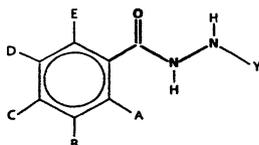
Sin embargo, esta situación particular con una parte oxidada transferida hacia el disolvente que puede ser DMF, THF, etanol o agua, permite considerar nuevos tipos de células solares con oxidorreducción (redox) con una tecnología particularmente simple. El dispositivo según la invención constituye un sistema fotorreducible con separación de especies espontánea.

**Aplicabilidad industrial**

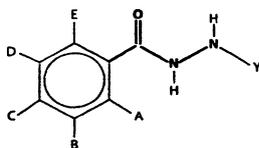
5 El procedimiento y el dispositivo de la invención abren una nueva vía en la elaboración de sistemas simples y económicos, debido a que el elemento químico es el hierro, para la transformación de la luz en electricidad. En una época en la que las fuentes de energía resultan unas apuestas principales, la puesta a punto de nuevos sistemas fisicoquímicos capaces de transformar la energía luminosa en energía eléctrica es fundamental. Además, y teniendo en cuenta la situación medioambiental, las nuevas fuentes o sistemas productores de energía deben y deberán responder a unos criterios de reconversión y/o de transformación sin perjuicio para la biosfera.

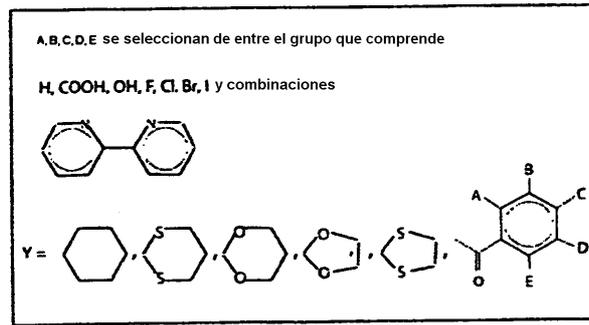
REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de producción y de almacenamiento de energía eléctrica que utiliza unos complejos de un metal, caracterizado porque se utiliza un complejo molecular de hierro que se deriva del ácido benzoico, comprendiendo este complejo por lo menos un ligando orgánico (L) de tipo benzoico hidrazida, y se crean unas reacciones de oxidorreducción en dicho complejo molecular de hierro exponiéndolo a la luz, protegido del aire, y recíprocamente al aire, protegido de la luz.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ligando orgánico (L) se selecciona de entre la familia de ligandos definidos por la fórmula:



- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho complejo de hierro es: o bien el complejo de hierro ( $Fe^{3+}$ ) definido por la fórmula  $[Fe^{III}(HL)_xCl]$ , disolvente], o bien el complejo de hierro ( $Fe^{2+}$ ) definido por la fórmula  $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$ .
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se produce una reducción del hierro ( $Fe^{3+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{III}(HL)_xCl]$ , disolvente] en hierro ( $Fe^{2+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$ , exponiéndolo a la luz, protegido del oxígeno.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se produce una oxidación del hierro ( $Fe^{2+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$  en hierro ( $Fe^{3+}$ ) en dicho complejo  $[Fe^{III}(HL)_xCl]$ , disolvente], creando un contacto químico o electroquímico con un oxidante, protegido de la luz.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho oxidante se selecciona de entre el grupo:  $O_2$ ,  $I_2$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $FeCl_3$ ,  $H^+$ , manganato y permanganato, ferratos.
- 35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 o 5, caracterizado porque se selecciona dicho disolvente de entre los disolventes siguientes: la dimetilformamida (DMF), el tetrahidrofurano (THF), el etanol, y el agua.
8. Dispositivo de producción y de almacenamiento de energía eléctrica, para la realización del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende un complejo molecular de hierro que comprende por lo menos un ligando orgánico (L) de tipo ácido benzoico hidrazida.
- 40 9. Dispositivo según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho ligando orgánico (L) se selecciona de entre la familia de ligandos definidos por la fórmula siguiente:





- 5 10. Dispositivo según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho complejo de hierro es: o bien el complejo de hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) definido por la fórmula  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}$ , disolvente], o bien el complejo de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) definido por la fórmula  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ .
- 10 11. Dispositivo según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende unos medios para producir una reducción del hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en dicho complejo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}$ , disolvente], en hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en dicho complejo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ , implicando estos medios una exposición a la luz, protegido de un oxidante, de dicho complejo de hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ).
12. Dispositivo según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende unos medios para producir una oxidación del hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en dicho complejo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ , en hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en dicho complejo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2\text{Cl}$ , disolvente], implicando estos medios una acción de un oxidante adaptado, protegido de la luz, sobre dicho complejo de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Figura 1

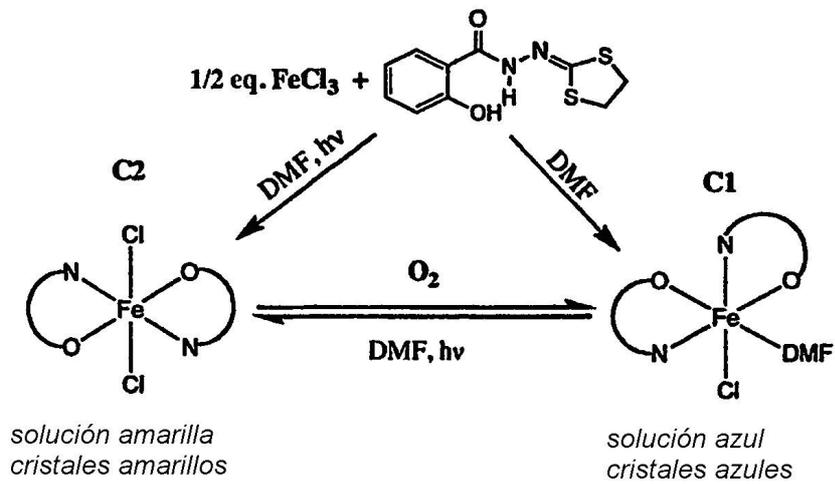


Figura 2

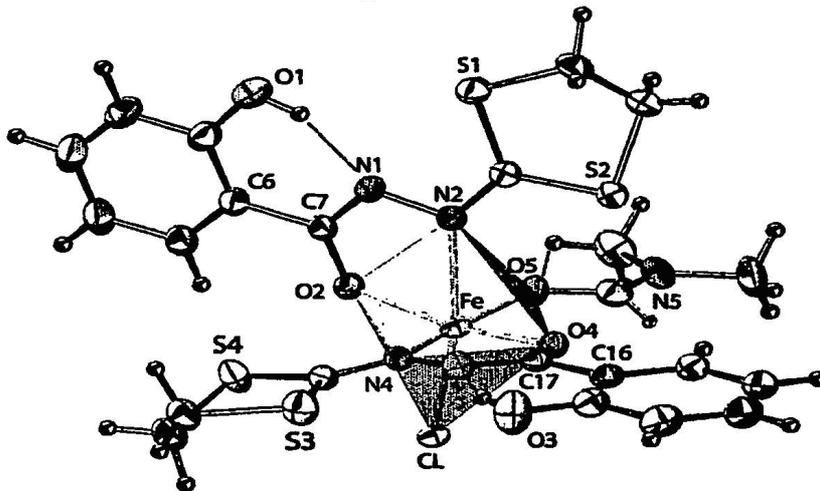


Figura 3

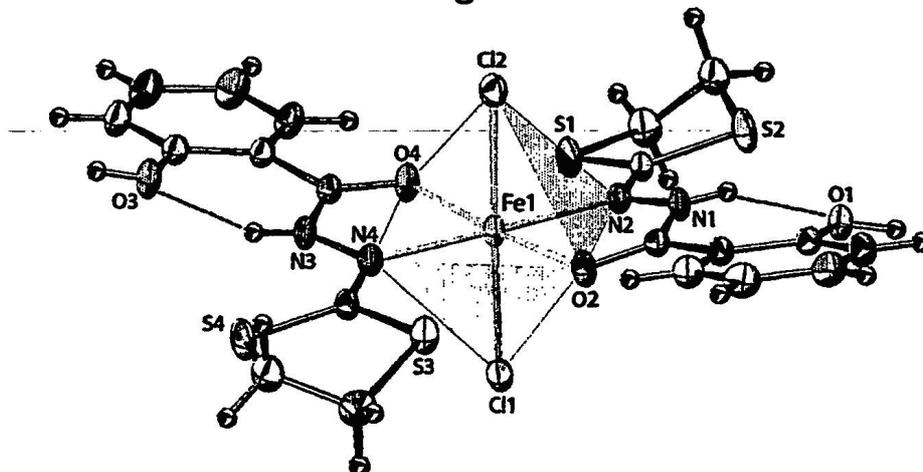


Figura 4

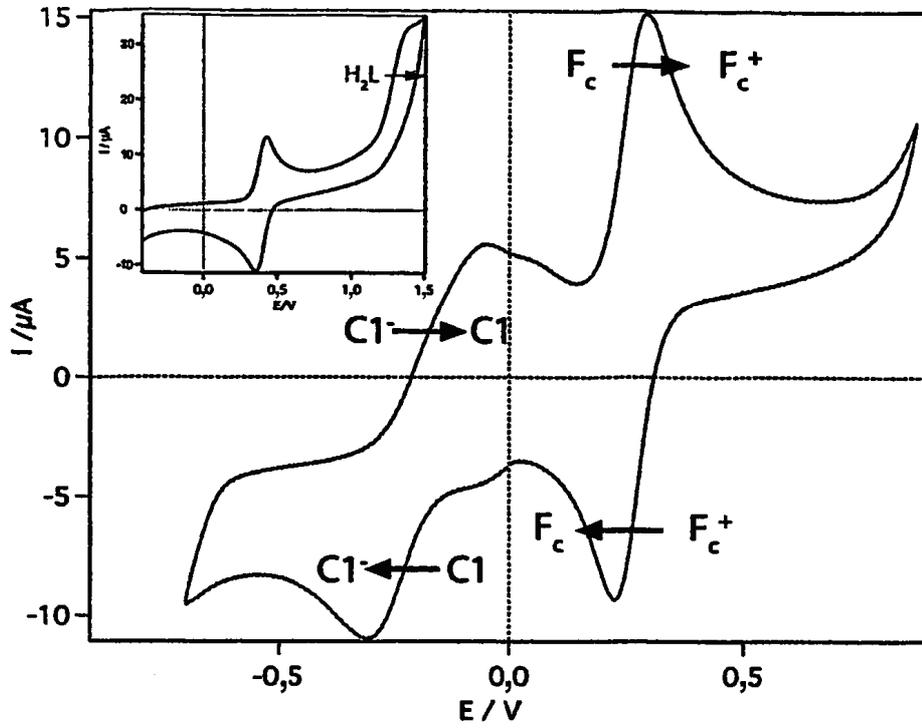


Figura 5

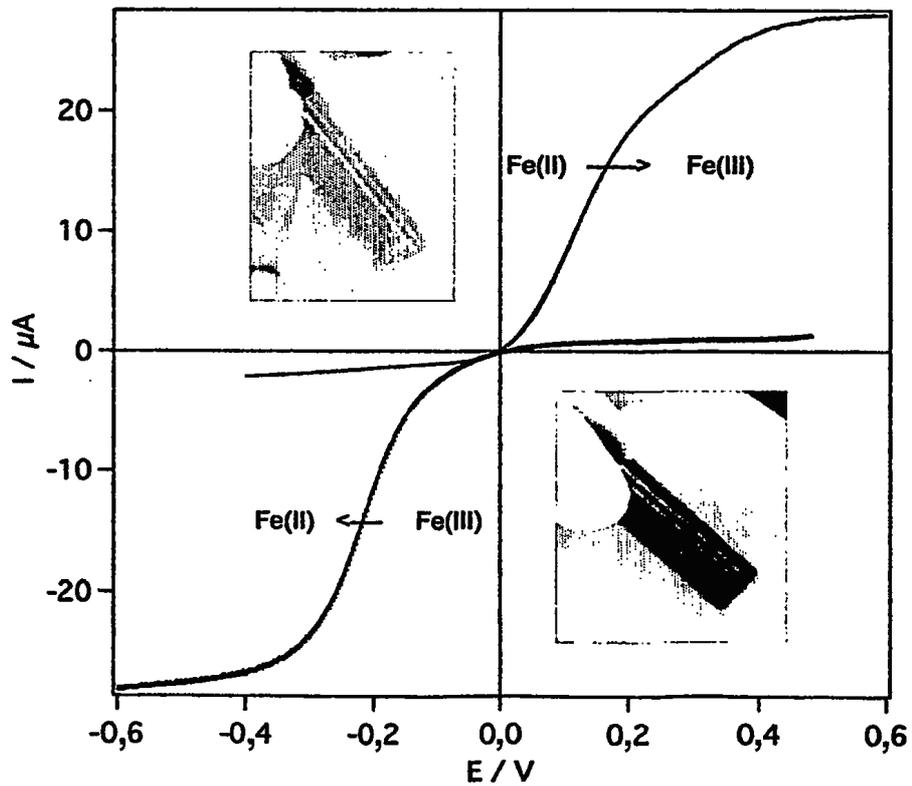


Figura 6

