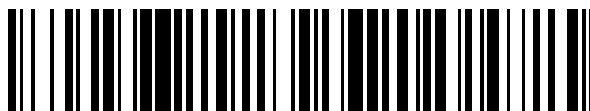


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 542**

51 Int. Cl.:

G01N 27/30

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2011** **E 11749465 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014** **EP 2593781**

54 Título: **Electrodo de referencia en miniatura**

30 Prioridad:

16.07.2010 FR 1003007

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.05.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**KIRCHEV, ANGEL ZHIVKOV;
DIEM, BERNARD y
MATTERA, FLORENCE**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 461 542 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

Electrodo de referencia en miniatura.

5 Campo técnico de la invención

La invención se refiere a un electrodo de referencia en miniatura para la medición de potenciales en sistemas electroquímicos.

10 Estado de la técnica

La utilización principal de un electrodo de referencia es la medición de los potenciales de electrodos en sistemas electroquímicos. Típicamente, el potencial de un electrodo de trabajo en una célula electroquímica se define con respecto al electrodo de referencia, midiendo la tensión entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

15

El electrodo de referencia comprende principalmente un par de materiales de oxidorreducción que tienen un potencial constante y un electrolito interno. El par plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) se utiliza ampliamente debido a su gran estabilidad y su reversibilidad de reacción. En este tipo de electrodo, el electrolito es una solución saturada de cloruro de potasio (KCl) o de cloruro de sodio (NaCl). Dado que el potencial del electrodo varía en función de la

20

concentración de iones cloruro contenidos en el electrolito, ésta debe ser lo más estable posible.

Una membrana porosa, llamada unión líquida, se emplea convencionalmente para separar el electrolito interno del electrolito de la célula. Esta membrana permite el intercambio de protones (H^+) entre los dos electrolitos. La membrana ralentiza la difusión de los iones (K^+ , Na^+ , Cl^- ...) entre la célula y el electrodo de referencia, para mantener

25

un potencial de referencia constante.

Recientemente, las dimensiones de los sistemas electroquímicos tal como los sensores químicos y las baterías han disminuido considerablemente. Se ha realizado un esfuerzo para miniaturizar los electrodos de referencia y, de este modo, facilitar su integración en estos sistemas. Ahora bien, la miniaturización implica también una reducción

30

significativa del volumen de electrolito interno. El fenómeno de modificación de la concentración y/o de la composición del electrolito se acentúa entonces.

La figura 1 representa una vista en despiece ordenado de un electrodo de referencia en miniatura, tal como se describe en la patente US6419809.

35

Este electrodo está constituido por capas finas depositadas sucesivamente sobre un sustrato 2 de vidrio. El electrodo comprende una capa 4 de plata de la que una parte 4' se transforma en cloruro de plata AgCl. La parte 4' está en contacto con una capa de electrolito 6 a través de una ranura 8 formada en una capa 10 de poliimida. La capa 6 está impregnada de una solución saturada de cloruro de potasio (KCl). La capa 10 comprende un hueco en uno de sus extremos para alojar una membrana 12 de material polimérico hidrófilo y poroso. Una parte de la membrana 12 está recubierta por la capa de electrolito 6. La membrana porosa 12 está impregnada del electrolito KCl.

40

Durante el funcionamiento de este electrodo, un extremo de la membrana 12 se sumerge en una solución acuosa 14 que constituye el electrolito de la célula. Entonces es posible una transferencia de protones entre el electrolito interno 6 y el electrolito 14 de la célula por medio de la membrana 12.

45

La utilización de una membrana de polímero poroso, como en la patente US6419809, no cumple las condiciones de impermeabilidad a los iones. En efecto, teniendo en cuenta su reducido grosor, el agua y los iones atraviesan la membrana. La composición del electrolito interno cambia progresivamente, lo que conduce al fallo del electrodo de referencia. El periodo de vida de este tipo de electrodo está comprendido entre una semana y tres meses.

50

Está previsto, en el artículo "A solid-state pH sensor based on a Nafion-coated iridium oxide indicator electrode and a polymer-based silver chloride reference electrode" (P.J. Kinlen et al., Sens. Actuators, B 22, págs. 13-25, 1994), utilizar una membrana protectora de Nafion (marca registrada por la compañía DuPont) como membrana separadora. Esta membrana intercambiadora de protones mejora la impermeabilidad a los iones de la unión, permitiendo de este modo mantener un potencial de referencia constante.

55

Las membranas de Nafion se utilizan de forma similar a las pilas de combustible PEMFC ("Proton Exchange

Membrane Fuel Cell”) entre dos capas catalíticas, sedes de las reacciones de oxidación y de reducción. La membrana separa los dos compartimentos de la pila y solamente deja pasar a los protones.

En el electrodo de referencia en miniatura del artículo mencionado anteriormente, la membrana de Nafion solamente es eficaz durante un corto periodo, teniendo en cuenta su reducido grosor. La utilización de un mayor grosor de Nafion está limitada por el esfuerzo de miniaturización y un coste importante del material. También existen, tal como se describe en la patente US20070138027, electrodos de referencia cuya membrana se fabrica a partir de un material polimérico.

El electrodo de referencia en miniatura puede incorporarse en baterías para el control del estado de salud o el control de los ciclos de carga y descarga. Dado que las baterías tienen un periodo de vida que puede alcanzar varios años, se busca obtener un electrodo de referencia que siga siendo fiable durante un periodo tan largo.

Resumen de la invención

Se constata que existe una necesidad de prever, a menor coste, un electrodo de referencia en miniatura que tenga un periodo de vida elevado.

Se tiende a satisfacer esta necesidad previendo un electrodo de referencia que comprende un electrolito de referencia y una membrana intercambiadora de protones dispuesta para separar el electrolito de referencia de un medio externo al electrodo, comprendiendo la membrana intercambiadora de protones partículas de polianilina dopada con ácido distribuidas en un material polimérico aglutinante.

Se prevé también un procedimiento de realización de un electrodo de referencia en miniatura.

El procedimiento comprende las etapas de realización de una mezcla de un polvo a base de polianilina dopada con ácido y de un material líquido polimerizable, el depósito de una capa de la mezcla sobre una capa de electrolito de referencia y la polimerización de la mezcla.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características quedarán más claras a partir de la siguiente descripción de realizaciones particulares que se dan a modo de ejemplos no limitantes y que se ilustran con ayuda de los dibujos adjuntos, en los que:

- la figura 1, descrita anteriormente, representa una vista en despiece ordenado de un electrodo de referencia en miniatura según la técnica anterior,

- la figura 2 representa esquemáticamente una célula de ensayo de una membrana de intercambio de protones utilizada en un electrodo de referencia en miniatura según la invención,

- la figura 3 representa los módulos de impedancia de un electrodo según la invención y de varios electrodos convencionales en función de la frecuencia,

- la figura 4 representa una vista en corte de una realización de electrodo según la invención,

- las figuras 5 y 6 representan, respectivamente en vista en corte y en vista superior esquemática, una mitad de electrodo según una variante de realización, y

- la figura 7 representa esquemáticamente un ensamblaje de dos mitades de electrodo según las figuras 5 y 6.

Descripción de una realización preferida de la invención

Los inventores han constatado que la fiabilidad de un electrodo de referencia puede mejorarse considerablemente con ayuda de una membrana separadora a base de polianilina (PANI), en una forma dopada con ácido. Por polianilina dopada con ácido, se entiende una sal resultante de la reacción de la polianilina con un ácido. Esta forma de polianilina dispone de una buena conductividad protónica. Por otro lado, está perfectamente adaptada a las condiciones de utilización en un electrodo de referencia. Por un lado, es insoluble en agua, las soluciones alcalinas o ácidas y la mayor parte de los disolventes orgánicos. Por otro lado, resiste a las reacciones de oxidación y de reducción, particularmente con el oxígeno de la atmósfera. En lo sucesivo, se utilizarán los términos “PANI” o

“polianilina” para designar la polianilina dopada con ácido.

La polianilina es un polímero conductor de la electricidad que puede utilizarse como electrodo. En cambio, su utilización como membrana intercambiadora de protones en las pilas PEMFC no es posible ya que se provocaría un cortocircuito entre los electrodos de la pila. Por lo tanto, no se ha previsto, hasta ahora, utilizar polianilina en un electrodo de referencia como membrana.

Preferentemente, la polianilina está en forma de partículas y la membrana comprende una matriz polimérica en la que están dispersadas las partículas. La relación de la masa de polianilina con respecto a la masa de polímero está comprendida ventajosamente entre 1 y 2. La membrana obtenida de este modo es, entonces, compacta y no porosa, al contrario que las membranas convencionales.

La porosidad al agua y a los iones sulfato, que corresponde a la permeabilidad de la membrana, puede evaluarse de la siguiente manera: un tubo que contiene una solución de ácido sulfúrico de 5 mol/l (H_2SO_4 5 M) y cerrado con una membrana a base de PANI se sumerge en un vaso de precipitados que contiene agua desionizada. El pH del agua se mide varios minutos después de haber sumergido la membrana en el agua, y a continuación al cabo de una semana. El pH permanece constante, lo que indica que la membrana a base de PANI es impermeable a los iones sulfato (SO_4^{2-} , HSO_4^-).

La conductividad protónica es la magnitud que caracteriza la aptitud de la membrana para permitir el paso de protones. Ésta está directamente vinculada a la resistencia eléctrica de la membrana. Por otro lado, la membrana es generalmente el elemento más resistivo del electrodo de referencia y una resistencia elevada del electrodo conduce a un error en las mediciones de potencial. Se busca, por lo tanto, minimizar esta resistencia.

En las membranas porosas impregnadas de electrolito de la técnica anterior, la resistencia está vinculada al índice de porosidad. Existe, por lo tanto, un compromiso entre la resistencia y la impermeabilidad a los iones. En efecto, cuanto más porosa es la membrana, más baja es su resistencia y más capaces son los iones de atravesarla.

Siendo la membrana a base de PANI no porosa, se propone evaluar su impedancia para verificar su capacidad para formar parte de un electrodo de referencia.

La figura 2 representa una célula electroquímica experimental que permite determinar la impedancia de una membrana a base de PANI. La célula comprende un tubo 14 de aproximadamente 8 mm de diámetro. Un extremo del tubo 14 está tapado de forma hermética por una membrana 16 formada por resina epoxi y por PANI (relación 1:1), de aproximadamente 1 mm de grosor. Un cable de plomo 18 en forma de espirales está dispuesto en el interior del tubo y en parte sumergido en un electrolito 20 de H_2SO_4 5 M. El tubo 14 se sumerge a continuación en el mismo electrolito 20, de manera que la membrana 16 esté completamente sumergida.

El cable de plomo 18 constituye entonces un electrodo de trabajo. La célula se completa con un contraelectrodo 24 de platino sumergido en el electrolito 20. En esta configuración, la membrana 16 es el elemento más resistivo de la célula.

La impedancia de la membrana 16 puede determinarse midiendo la impedancia de la célula electroquímica de la figura 2. En efecto, éstas son prácticamente idénticas, dado que la membrana está a uno y otro lado en contacto con el electrolito 20 y muy próxima a las partes conductoras. La caída óhmica debida al electrolito H_2SO_4 es, por lo tanto, despreciable. El método empleado es la espectroscopía de impedancia en una gama de frecuencias que varía entre 0,1 Hz y 65 kHz con ayuda de una señal sinusoidal de una amplitud comprendida entre 5 y 10 mV.

La figura 3 representa la impedancia (expresada mediante su módulo) de la célula de la figura 2 ($\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PANI}$). Electrodos convencionales que utilizan membranas porosas se midieron como comparación, particularmente electrodos $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ y $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ con membranas de grafito o de cerámica. Se emplean dos tipos de grafito: un grafito de porosidad elevada (A) y un grafito de porosidad baja (B).

La resistencia óhmica de la membrana PANI, visible en lo alto del espectro de frecuencias (>10 kHz), alcanza valores comprendidos entre los de los electrodos convencionales $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ y $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$. La membrana a base de PANI alcanza, por lo tanto, rendimientos similares en términos de resistencia. Su utilización para formar un electrodo de referencia preciso es, por lo tanto, posible.

También puede verse en la figura 3 la impedancia de una célula desprovista de membrana. La resistencia óhmica de

esta célula es inferior a la de la célula representada en la figura 2, de dos a tres órdenes de magnitud. Esto muestra perfectamente que la membrana contribuye a la casi totalidad de la impedancia de la célula. De hecho, la impedancia medida en este caso corresponde a la resistencia del electrolito H_2SO_4 , a las resistencias parásitas y a las resistencias de contacto.

5

La realización de una membrana a base de PANI puede plantear ciertas dificultades. La polianilina dopada con ácido se obtiene generalmente mediante síntesis electroquímica. Ésta se presenta entonces en forma de un depósito electrolítico sobre electrodos. El material obtenido es duro y friable, lo que hace difícil su explotación en forma de una membrana.

10

En el marco de la realización del electrodo de referencia, se sintetiza también la polianilina por vía electroquímica. Se puede, por ejemplo, obtener una capa de aproximadamente 1,5 mm de PANI sobre electrodos de grafito sumergidos en un baño que comprende una solución de sulfato de anilina (0,15 mol/l) y un electrolito de ácido sulfúrico (0,25 mol/l), aplicando una corriente del orden de $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ durante un periodo de 300 h.

15

El depósito formado de este modo es triturado a forma de un polvo. El tamaño de las partículas del polvo es variable. El polvo de PANI se mezcla a continuación con un material polimerizable en forma líquida para formar una pasta. A continuación, la pasta se deposita en forma de una capa. Finalmente, se realiza la polimerización de la pasta, preferentemente mediante tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 60°C y 80°C o por irradiación con rayos ultravioleta. De este modo, se obtiene una estructura densa y no porosa debido al procedimiento de polimerización.

20

El material polimerizable es, preferentemente, un prepolímero activado por un ácido o por un radical. También es preferible que el material sea estable en los electrolitos ácidos y que preserve la conductividad protónica de la PANI.

25

Los prepolímeros a base de fenol-furfural, de fenol-formaldehído, de metacrilato de metilo o de resina epoxi endurecida con ácido cumplen estos criterios. Además, con estos prepolímeros, la pasta está perfectamente adaptada a las tecnologías poco costosas de impresión, particularmente impresión por serigrafía.

Para optimizar el rendimiento del electrodo de referencia, la síntesis electroquímica de la polianilina puede adaptarse al tipo de electrodo deseado. Se selecciona, preferentemente, un precursor (la fuente de anilina) y un electrolito en función del par de oxidorreducción y de la naturaleza del electrolito interno. Por ejemplo, si el electrodo es de tipo $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, el precursor puede ser el sulfato de anilina y el electrolito puede ser H_2SO_4 .

30

En otras palabras, el precursor contiene un ión idéntico a uno de los iones del electrolito interno y el electrolito de la síntesis es de la misma naturaleza que el electrolito interno. De este modo, la polianilina está dopada con el mismo ión que uno de los iones del electrolito interno. En el presente ejemplo, se trata del ión sulfato, también presente en la sal del par de oxidorreducción. De este modo, se minimizan los intercambios entre aniones en la interfaz entre la PANI y el electrolito, creando estos intercambios habitualmente un potencial de interfaz nefasto.

35

La figura 4 representa una realización de un electrodo de referencia en miniatura provisto de una membrana a base de PANI. El electrodo está formado sobre un sustrato 2 de vidrio o de silicio recubierto de una capa de pasivación, de un grosor de 1 mm aproximadamente. Las capas que constituyen el electrodo son, preferentemente, depositadas por impresión por serigrafía.

40

Una cavidad de una profundidad de aproximadamente $300 \mu\text{m}$ es grabada en primer lugar en el sustrato 2. Una capa de plata 4, de $30 \mu\text{m}$ de grosor aproximadamente, se deposita a continuación en el fondo de la cavidad. Una capa 4' de sulfato de plata, de $60 \mu\text{m}$ de grosor aproximadamente, se deposita sobre una parte de la capa 4. Un plot de contacto eléctrico 26, por ejemplo de cobre, también se forma sobre la capa de plata 4, en un extremo del electrodo. Una capa 6, por ejemplo de microfibras de vidrio, se deposita a continuación sobre el conjunto de la capa 4'. Su grosor es del orden de $210 \mu\text{m}$. Una capa aislante de la electricidad 28, preferentemente de polímero, recubre el plot 26 y una parte de la capa 4 situada entre el plot y la capa 4'. Una cara lateral del plot 26 correspondiente al borde del electrodo está expuesta al medio ambiente. Después del endurecimiento de la capa 28, una solución electrolítica (H_2SO_4) es insertada en la capa 6 para formar la capa de electrolito. Esta inserción puede realizarse mediante impresión por inyección de tinta o con ayuda de una microjeringa.

50

55

El sustrato 2, la capa de electrolito 6 y la capa aislante 28 forman una superficie, preferentemente plana, sobre la cual se deposita una capa de pasta a base de PANI, para sellar completamente el electrolito 6. La pasta es polimerizada a continuación para formar la membrana 16. El grosor de la membrana 16 está, preferentemente, comprendido entre 0,5 y 1 mm. Los cortocircuitos entre el plot 26 y la capa 6 y entre el plot 26 y la membrana 16 son

evitados por la capa aislante 28.

En el ejemplo de la figura 4, la membrana 16 comprende, en masa, dos veces más PANI que polímero.

5 Para finalizar la construcción del electrodo de referencia, un colector de corriente metálico está fijado al plot de contacto 26, por ejemplo por soldadura. El electrodo de referencia está, además, recubierto por una envuelta protectora, de materia plástica por ejemplo. La envuelta recubre, preferentemente, el conjunto del electrodo excepto una parte de la membrana 16, dispuesta por encima de la capa 4'.

10 Este electrodo de referencia presenta una gran superficie de contacto entre el electrolito de la célula y la membrana 16, lo que disminuye la resistencia eléctrica de esta última.

Las figuras 5 a 7 ilustran una variante de realización de un electrodo de referencia, compuesto por dos mitades idénticas que son pegadas a continuación. Las figuras 5 y 6 representan, respectivamente en vista de corte y en
15 vista superior esquemática, una mitad de electrodo mientras que la figura 7 representa el electrodo de referencia ensamblado.

Cada mitad de electrodo comprende un sustrato 2 en el que están formadas dos cavidades distintas de una profundidad de 300 μm aproximadamente, desembocando cada cavidad en un extremo del electrodo. Una cavidad
20 (a la derecha en las figuras 5 y 6) está ocupada por el plot de contacto 26. Una primera capa 6a de microfibras de vidrio, la capa 4' de sulfato de plata (50-100 μm de grosor) y la capa 4 de plata (20-50 μm de grosor) se depositan sucesivamente en la otra cavidad (a la izquierda). La capa 4 recubre la capa 4', el plot 26 y la parte del sustrato situada entre los dos. Finalmente, una segunda capa 6b de microfibras de vidrio y la membrana 16 (300 μm de grosor) se depositan en el extremo opuesto al plot 26, preferentemente hasta el nivel de la capa 4.

25 La polimerización de la membrana se realiza tal como se ha descrito anteriormente, del mismo modo que el llenado de las capas 6a y 6b de microfibras con el electrolito líquido.

La figura 6 muestra que la capa de microfibras de vidrio está, preferentemente, dividida en dos partes 6c y 6d
30 separadas por la membrana 16. La parte 6c, en el extremo del electrodo, protege a la membrana 16 de un contacto directo con los otros electrodos de la célula. Además, tal como es visible en la figura 6, las capas 4 y 4' pueden estar dispuestas en forma de bandas separadas lateralmente en la parte 6d de aproximadamente 50 μm . De esta manera, se facilita la etapa de llenado de la parte 6d con el electrolito interno.

35 En la figura 7, después de insertar el electrolito en la capa 6, las dos mitades de electrodo están unidas por sus capas 4 de manera hermética, por ejemplo por encolado. Un colector de corriente y una envuelta protectora están fijados sobre el electrodo, tal como se ha descrito en relación con la figura 4. La parte no protegida del electrodo corresponde a la parte 6c de la capa de electrolito, que está en contacto con el electrolito de la célula.

40 El procedimiento de realización del electrodo de referencia descrito anteriormente puede comprender etapas comunes con otros procedimientos de realización de electrodos. Puede realizarse por ejemplo, a gran escala, un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un contraelectrodo simultáneamente sobre un mismo sustrato. Un dispositivo electroquímico completo, por ejemplo un detector químico, puede realizarse de este modo mediante estas técnicas sencillas y poco costosas.

45 Numerosas variantes y modificaciones del electrodo de referencia descrito en el presente documento se le ocurrirán al experto en la materia. Particularmente, la realización se ha descrito en relación con el par plata/sulfato de plata y el electrolito H_2SO_4 . Sin embargo, la invención no está limitada a un tipo particular de electrodos. También se podrá prever utilizar los pares Ag/AgCl , Ag/AgBr , Ag/AgI y los electrolitos HCl , HBr , HI ... Del mismo modo, pueden utilizarse
50 otros materiales porosos (sólidos), que sirven de continente para el electrolito interno (líquido), particularmente el vidrio en forma de microesferas que se hacen porosas mediante ataque químico y que desempeñan el papel de depósito.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo de referencia que comprende:
 - 5 - un electrolito de referencia (6), y
 - una membrana (16) intercambiadora de protones dispuesta para separar el electrolito de referencia de un medio (20) externo al electrodo,
 - 10 **caracterizado porque** la membrana intercambiadora de protones comprende partículas de polianilina dopada con ácido distribuidas en un material polimérico aglutinante.
2. Electrodo de referencia según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación de la masa de polianilina con respecto a la masa de material polimérico aglutinante está comprendida entre 1 y 2.
- 15 3. Electrodo de referencia según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la polianilina está dopada con un ión idéntico a uno de los iones del electrolito de referencia (6).
4. Procedimiento de realización de un electrodo de referencia que comprende las siguientes etapas:
 - 20 - realizar una mezcla de un polvo a base de polianilina dopada con ácido y de un material líquido polimerizable,
 - depositar una capa de la mezcla sobre una capa de electrolito de referencia (6), y
 - polimerizar la mezcla.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** comprende, antes de la realización de la mezcla, las siguientes etapas:
 - sintetizar la polianilina dopada con ácido por vía electroquímica,
 - triturar la polianilina dopada con ácido para formar un polvo.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la síntesis electroquímica de la polianilina dopada con ácido se realiza con ayuda de un precursor que contiene un ión idéntico a uno de los iones del electrolito de referencia (6).
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la síntesis electroquímica de la polianilina dopada con ácido se realiza con ayuda de un electrolito idéntico al electrolito de referencia (6).
8. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el material polimerizable es un prepolímero a base de fenol-furfural, de fenol-formaldehído, de metacrilato de metilo o de resina epoxi endurecida
- 40 con ayuda de un ácido.

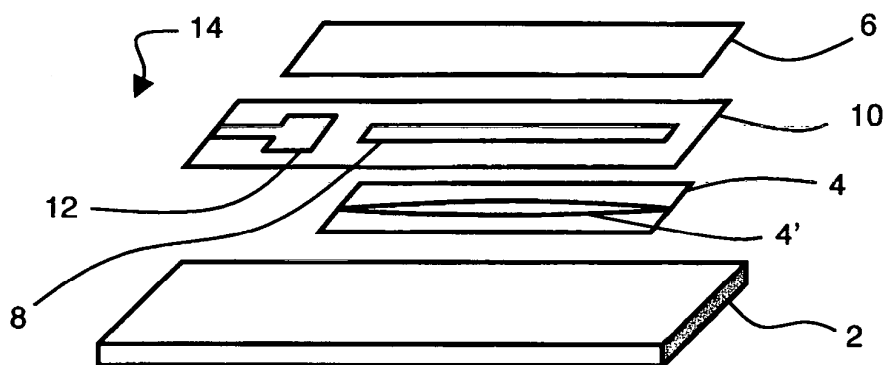


Fig. 1 (técnica anterior)

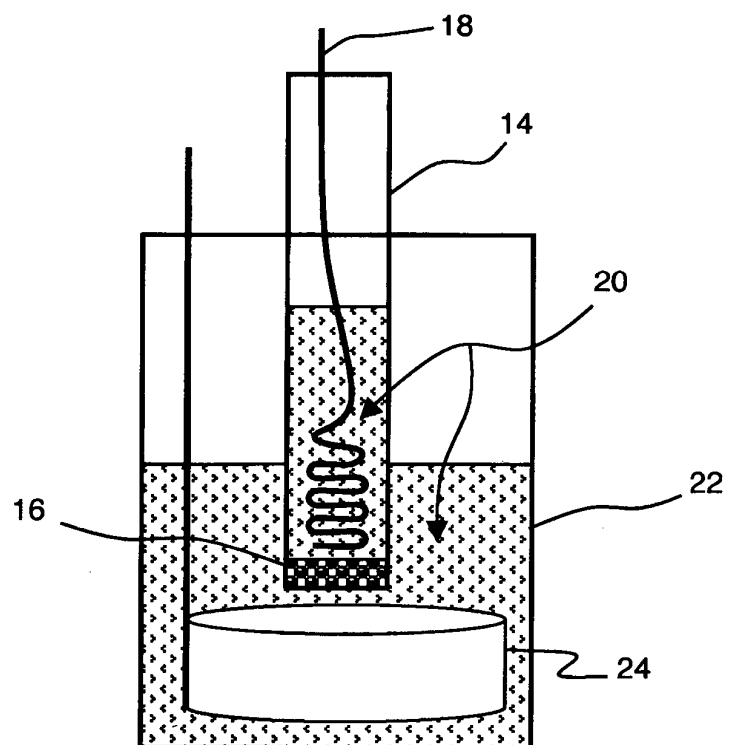


Fig. 2

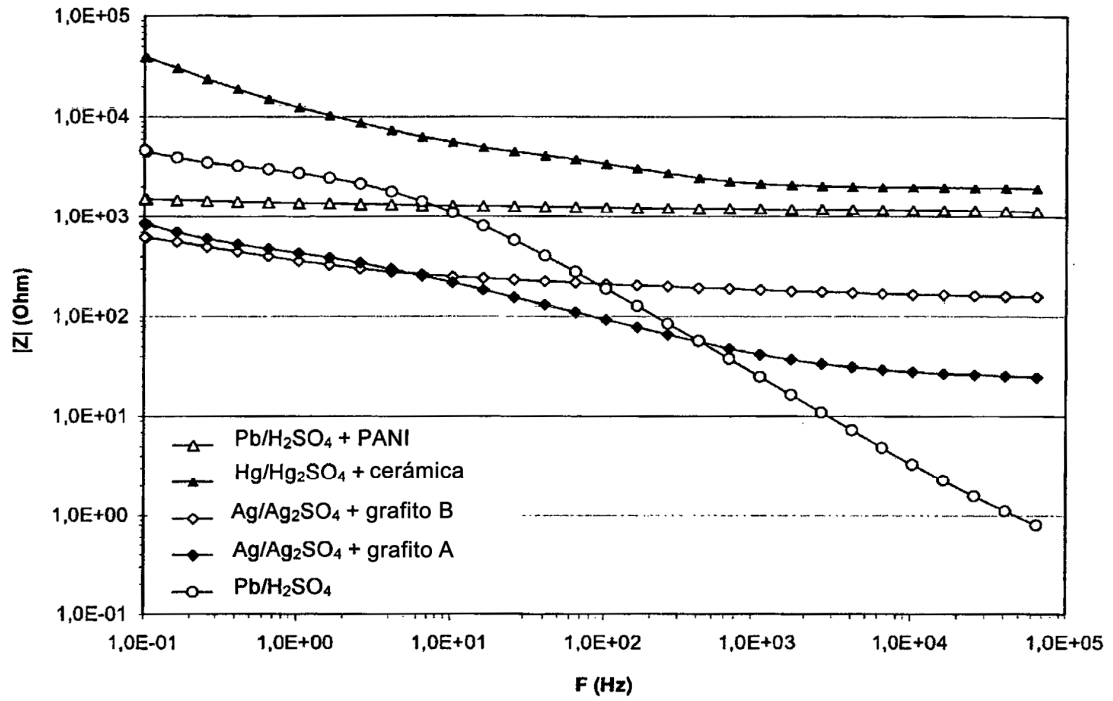


Fig. 3

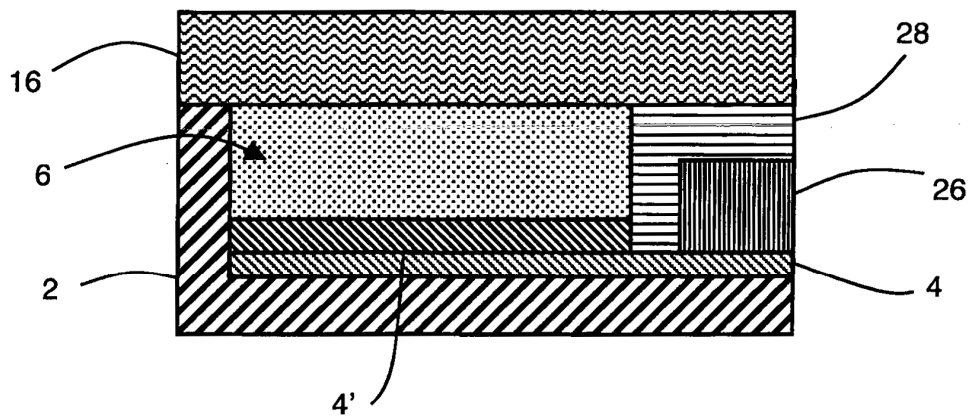


Fig. 4

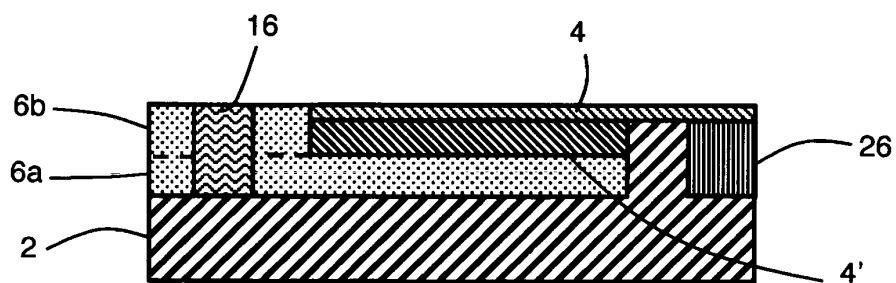


Fig. 5

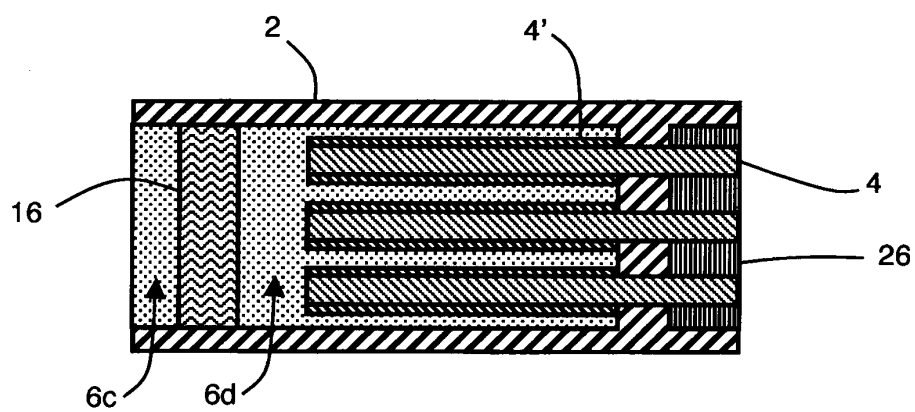


Fig. 6

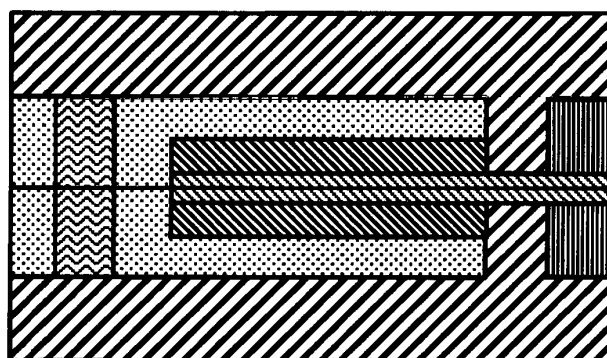


Fig. 7