

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 299**

51 Int. Cl.:

C07C 37/52 (2006.01)

C07C 37/70 (2006.01)

C07C 37/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.06.2012 PCT/US2012/040680**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12170329**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2012 E 12727974 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2718251**

54 Título: **Recuperación de fenol y acetona a partir de corrientes de bisfenol-A**

30 Prioridad:

06.06.2011 US 201113153909

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

09.04.2019

73 Titular/es:

**BADGER LICENSING, LLC (100.0%)
One Financial Center
Boston, MA 02111, US**

72 Inventor/es:

**PALMER, DAVID;
EVITT, STEVEN;
FETSKO, STEPHEN y
CHI, CHUNG-MING**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 708 299 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

Recuperación de fenol y acetona a partir de corrientes de bisfenol-A

5 **Campo**

La presente invención se refiere a la recuperación de fenol y acetona a partir de corrientes de bisfenol-A y particularmente a corrientes de residuos de bisfenol-A.

10 **Antecedentes**

El bisfenol-A (4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano o BPA) se produce por condensación de acetona con un exceso de fenol en presencia de un catalizador ácido o una resina de intercambio catiónico. El producto crudo, además del bisfenol-A deseado y el fenol sin reaccionar, contiene subproductos no deseados, como isómeros de bisfenol-A, trisfenoles y otros materiales de mayor peso molecular. El bisfenol-A normalmente se separa del producto crudo por una sola o una serie de etapas de cristalización, dejando una corriente de licor madre enriquecida en subproductos no deseados, una parte de la cual se elimina para purgar los subproductos no deseados del proceso. Alternativamente, el bisfenol-A puede separarse del producto crudo mediante una sola o una serie de etapas de destilación, lo que también crea una corriente enriquecida en subproductos no deseados, una parte de la cual se elimina. La corriente eliminada puede contener fenol sin reaccionar y bisfenol-A, así como los subproductos no deseados. El fenol normalmente se recupera de la corriente eliminada por destilación, normalmente destilación al vacío, dejando una corriente de residuos concentrada en pesados no deseados que se purga del proceso de fabricación de BPA.

Existe una técnica anterior que describe métodos para recuperar fenol e isopropenil fenol de tales corrientes de residuos para mejorar el rendimiento económico del proceso de fabricación de BPA en general. Uno de estos métodos implica la adición de cantidades catalíticas de base a una temperatura elevada al vacío para descomponer el BPA, los isómeros de BPA, los trisfenoles y otros subproductos en fenol e isopropenil fenol, seguido de la adición de cantidades catalíticas de ácido a una temperatura elevada al vacío para recuperar el fenol (véase, Patente de EE.UU. n.º 6.191.316).

Además, existe una técnica anterior que describe métodos para recuperar fenol y acetona a partir de corrientes de residuos de BPA y BPA. Uno de estos métodos implica la hidrólisis de residuos de BPA purgados de un proceso de fabricación de BPA en presencia de agua a temperaturas y presiones supercríticas o casi supercríticas (véase "Phenol Recovery by BPA Tar Hydrolysis in Supercritical Water", Adschiri T., Shibata R., Arai, K., Sekiyu Gakkasishi, Vol 40, No. 4, 1997, p. 291-297).

Además, se ha demostrado que la hidrólisis de los residuos de BPA y BPA se produce a temperaturas y presiones subcríticas en presencia de una solución acuosa de amoníaco, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos para producir fenol y acetona que luego pueden recuperarse (véase, Patente de EE.UU. n.º 3.075.015). En este proceso, la hidrólisis se realiza a una temperatura de 150 °C a 320 °C, tal como de 200 °C a 300 °C, a una presión de 5 a 150 atmósferas y, en cada uno de los Ejemplos, a una relación molar de grupos hidroxilo a hidroxifenilo de 1:1. Los pesados concentrados se hacen reaccionar con una solución de hidróxido de sodio u otra solución básica para convertir el p,p-BPA y otros compuestos de nuevo a fenol y acetona. La acetona se recupera en una columna de destilación y el fenol se recupera por neutralización seguida de destilación con vapor. Los rendimientos de fenol y acetona que usan hidrólisis se mejoran sustancialmente en comparación con los métodos que usan la descomposición catalítica en ausencia de agua, pero el uso cáustico es alto.

De acuerdo con la presente invención, ahora se ha encontrado que las corrientes que contienen BPA se pueden hidrolizar efectivamente de nuevo a fenol y acetona en presencia de un hidróxido básico en proporciones molares de grupos hidroxilo a hidroxifenilo significativamente inferiores a 1:1 y con tiempos de residencia relativamente cortos. Además, se encuentra que las tasas de recuperación de acetona y fenol aumentan a medida que aumenta la relación de agua a los pesados concentrados en la corriente de alimentación. De esta manera, la eficiencia del proceso se puede maximizar mientras se reduce el uso cáustico y, por lo tanto, el coste del proceso.

55 **Sumario**

En un aspecto, la invención reside en un método para recuperar fenol y acetona de una corriente de alimentación que contiene bisfenol-A y sus isómeros, el método que comprende poner en contacto la corriente de alimentación con agua y una fuente de iones hidroxilo en condiciones eficaces para descomponer al menos parte de dicho bisfenol-A y sus isómeros al fenol y acetona, dichas condiciones incluyen una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C, una presión suficiente para mantener el agua sustancialmente en la fase líquida a dicha temperatura, y una relación molar de iones hidroxilo a grupos hidroxifenilo en la corriente de residuos de 0,3:1 a 0,7:1.

Convenientemente, dicha temperatura es de 180 °C a 260 °C y la relación molar de iones hidroxilo a grupos hidroxifenilo en dicha corriente de alimentación es de 0,4:1 a 0,7:1.

Convenientemente, dicho contacto se realiza durante un tiempo inferior a 4 horas, tal como durante 2 a 3 horas.

En una realización, la corriente de alimentación es una corriente de residuos de la producción de bisfenol-A, que contiene fenol sin reaccionar, BPA, isómeros de BPA, trisfenoles y otros compuestos aromáticos pesados.

5 Convenientemente, la relación en peso de agua a la suma de BPA, isómeros de BPA, trisfenoles y otros compuestos aromáticos pesados en la corriente de alimentación es superior o igual a 2:1, por ejemplo de 2:1 a 10:1.

En un aspecto adicional, la invención reside en un método para producir bisfenol-A, el método que comprende:

- 10 (a) condensar acetona con un exceso molar de fenol en presencia de un catalizador en condiciones para producir una corriente de producto que comprende bisfenol-A y sus isómeros, fenol sin reaccionar, trisfenoles y otros compuestos aromáticos pesados;
- (b) recuperar parte del bisfenol-A y el fenol sin reaccionar de dicha corriente de producto para dejar una corriente de residuos que comprende fenol sin reaccionar, BPA, isómeros de BPA, trisfenoles y otros compuestos aromáticos
- 15 pesados;
- (c) poner en contacto la corriente de residuos con agua y una fuente de iones hidroxilo a una temperatura de 150 °C a 300 °C y una presión suficiente para mantener el agua sustancialmente en la fase líquida a dicha temperatura, en donde la relación molar de iones hidroxilo para los grupos hidroxifenilo en la corriente de residuos es de 0,3:1 a 0,7:1 y en donde el contacto hidroliza la corriente de residuos para producir una corriente de efluente que contiene
- 20 fenol y acetona; y
- (d) recuperar fenol y acetona de la corriente de efluente.

Breve descripción de los dibujos

- 25 La Figura 1 es un gráfico del % en peso de recuperación de fenol y acetona frente a la temperatura en un proceso para tratar una corriente de residuos de BPA con una solución acuosa de NaOH de acuerdo con el Ejemplo 1.
- La Figura 2 es un gráfico del % en peso de recuperación de fenol y acetona frente al tiempo de residencia a una temperatura de 250 °C en el proceso de acuerdo con el Ejemplo 2.
- 30 La Figura 3 es un gráfico del % en peso de recuperación de fenol y acetona frente a la relación de pesados a agua a una temperatura de 250 °C en el proceso de acuerdo con el Ejemplo 3.
- La Figura 4 es un gráfico del % en peso de recuperación de fenol y acetona frente a la relación molar de iones hidroxilo a grupos hidroxifenilo a una temperatura de 250 °C en el proceso de acuerdo con el Ejemplo 4.

Descripción detallada de las realizaciones

- 35 En este documento se describe un proceso mejorado para recuperar fenol y acetona de una corriente de alimentación que contiene isómeros de bisfenol-A (BPA). Aunque la alimentación puede ser cualquier corriente que contenga BPA y/o sus isómeros que se encuentran en una planta de fabricación de BPA, en la mayoría de los casos la alimentación será una corriente residual después de que parte del BPA y el fenol no reaccionado se hayan separado de la corriente de efluente de la condensación de acetona con fenol.
- 40

La fabricación de bisfenol-A (BPA) generalmente implica hacer reaccionar acetona con un exceso estequiométrico de fenol en presencia de un catalizador ácido. La relación molar de fenol/acetona generalmente está en el intervalo de 3 a 30, normalmente de 5 a 20. La reacción se lleva a cabo normalmente a una temperatura de aproximadamente 50 a

45 aproximadamente 100 °C bajo una presión desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 600 kPa.

Como catalizador, usualmente se usan ácidos minerales fuertes o resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas, tales como resinas de tipo ácido sulfónico, incluyendo aquellas parcialmente neutralizadas con un compuesto de amina que contiene azufre. Como compuesto de amina que contiene azufre, se pueden usar los promotores comunes

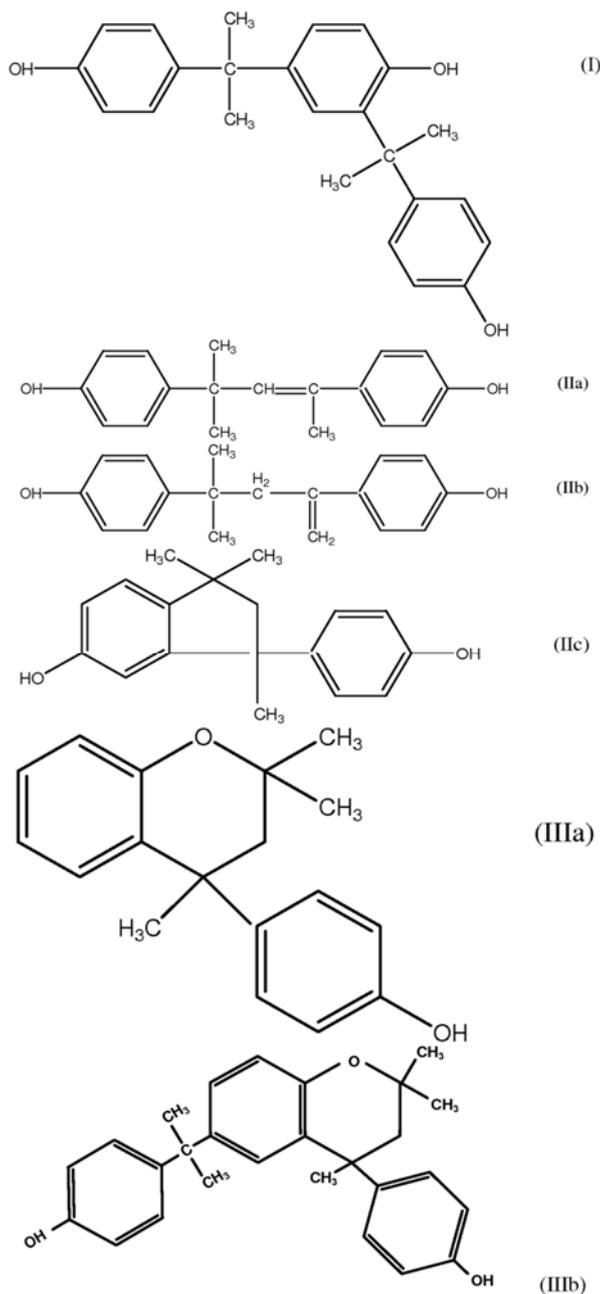
50 utilizados para la síntesis de bisfenol A, como por ejemplo, 2-(4-piridil) etanotiol, 2-mercaptoetilamina, 3-mercaptopropilamina, N,N-dimetil-3-mercaptopropilamina, N,N-di-n-butil-4-mercaptobutilamina y 2,2-dimetiltiazolidina. Dicho promotor se usa en una cantidad generalmente del 2 al 30 % en moles, tal como del 5 al 20 % en moles basado en el grupo ácido (grupo sulfónico) en el intercambiador de iones ácido.

- 55 La reacción de condensación del fenol y la acetona se realiza normalmente en un sistema de flujo continuo de lecho fijo o en un sistema discontinuo de lecho suspendido. En el caso del sistema de flujo de lecho fijo, la velocidad espacial del líquido de la mezcla de las materias primas suministradas al reactor suele ser de 0,2 a 50 h⁻¹. En el caso del sistema discontinuo de lecho suspendido, la cantidad de resina de intercambio iónico fuertemente ácida utilizada, aunque varía según la temperatura y la presión de la reacción, suele ser del 20 al 100 % en peso, según la mezcla de
- 60 las materias primas. El tiempo de reacción suele ser de 0,5 a 5 horas.

Además del bisfenol-A deseado, el efluente de la reacción de condensación comprende agua generada por la reacción, acetona sin reaccionar, fenol sin reaccionar y una variedad de subproductos no deseados, como los isómeros del bisfenol-A (por ejemplo, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2-hidroxifenil) propano u o,p-BPA), trisfenol (véase fórmula I a continuación), dímeros de isopropenil fenol (IPP) (véanse fórmulas IIa, IIb y IIc a continuación) e hidroxifenil cromanos (véanse fórmulas IIIa y IIIb a continuación), xantenos sustituidos y compuestos más altamente condensados que tienen

65

tres o más anillos de fenilo en el marco molecular. En conjunto, los dímeros de IPP, hidroxilfenil cromanos, indanos, xantenos y compuestos más altamente condensados se denominan como "pesados de BPA".



5

10

Estos subproductos, así como el agua, el fenol sin reaccionar y la acetona sin reaccionar, perjudican la idoneidad del BPA para la producción de polímeros y deben separarse del efluente de condensación. En particular, para la producción de policarbonato, se hacen grandes exigencias a la pureza de la materia prima de BPA.

15 La purificación del BPA se lleva a cabo mediante una cascada de múltiples etapas de procesos de purificación adecuados, tales como, por ejemplo, cristalización en suspensión, cristalización en estado fundido, destilación y/o desorción. Después de la separación del producto de BPA, estos procesos dejan una solución madre que contiene BPA, agua, fenol sin reaccionar y posiblemente acetona sin reaccionar, y que es rica en los subproductos mencionados anteriormente. Normalmente, esta corriente de licor madre se recicla a la reacción de condensación. Con el fin de mantener la actividad catalítica del intercambiador de iones ácido, toda o parte del agua que se ha formado se elimina previamente por destilación, junto con cualquier acetona sin reaccionar que aún esté presente. El licor madre deshidratado así obtenido se complementa con fenol y acetona adicionales y se devuelve a la unidad de condensación.

20

25 Dicho procedimiento de reciclaje tiene la desventaja de que los subproductos de la preparación de BPA se concentran en la corriente de circulación y pueden afectar adversamente la pureza del producto final de BPA y pueden dar lugar

a la desactivación del sistema catalítico. Para evitar una concentración excesiva de los subproductos en la corriente de circulación, una porción de la mezcla de licor madre debe descargarse del sistema. La descarga se efectúa normalmente eliminando una porción del licor madre de la corriente en circulación, a menudo después de la destilación para eliminar el agua de reacción, la acetona sin reaccionar y parte del fenol sin reaccionar. La composición del licor madre en este punto, y en consecuencia también la composición de la descarga, comprende normalmente del 60 al 90 % en peso de fenol, del 6 al 20 % en peso de BPA y del 3 al 15 % en peso de isómeros de BPA y subproductos más pesados. Dado que esta corriente de descarga contiene cantidades significativas de fenol y otros productos útiles, la descarga es una corriente de proceso valiosa que se somete a un procesamiento posterior.

El procesamiento adicional de la corriente de descarga inicialmente implica la destilación del fenol hasta un contenido residual de menos del 20 % en peso, tal como menos del 10 % en peso, especialmente menos del 5 % en peso, incluso menos del 1 % en peso, normalmente por destilación al vacío, dejando una corriente de residuos pesados que comprende <10 % en peso de fenol, de aproximadamente el 45 a aproximadamente el 55 % en peso de BPA y de aproximadamente el 45 al 55 % en peso de pesados de BPA.

Después de la eliminación del fenol, la corriente de residuos pesados se pone en contacto con agua y una fuente de iones hidroxilo en condiciones efectivas para descomponer al menos parte de la corriente de residuos en fenol y acetona. Las condiciones adecuadas para la hidrólisis de la corriente de residuos incluyen una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C, tal como de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 260 °C, a una presión suficiente para mantener el agua sustancialmente en la fase líquida a dicha temperatura. Las presiones adecuadas son de aproximadamente 2,6 MPa a aproximadamente 4,2 MPa.

La fuente de iones hidroxilo utilizada para catalizar la reacción de hidrólisis puede ser una solución acuosa de amoníaco y/o un hidróxido de metal alcalino y/o un hidróxido de metal alcalinotérreo, prefiriéndose el hidróxido de sodio. La cantidad de la fuente de ion hidroxilo añadida a la corriente de residuos se controla de modo que la relación molar de iones hidroxilo a grupos hidroxifenilo en la corriente de residuos sea de 0,3:1 a 0,7:1, tal como de 0,4:1 a 0,7:1. Por lo tanto, se encuentra que se pueden conseguir recuperaciones ventajosas de fenol y acetona dentro de estos intervalos, mientras que el aumento de la relación molar de hidroxilo/hidroxifenilo por encima de estos intervalos consigue poca o ninguna mejora en la recuperación y aumenta el uso cáustico.

La cantidad de agua añadida a la corriente de residuos se ajusta normalmente de modo que la relación en peso de agua a la suma de BPA, isómeros de BPA, trisfenoles y otros compuestos aromáticos pesados en la corriente de alimentación sea superior o igual a 2:1, ya que a relaciones de agua/pesados por debajo de 2, se encuentra que la recuperación de fenol y acetona en la reacción de hidrólisis disminuye de 2:1 a 10:1.

La duración de la reacción de hidrólisis se determina generalmente por el grado de recuperación de fenol y acetona deseado. En particular, se encuentra que pueden alcanzarse velocidades de recuperación ventajosas en exceso del 70 %, incluso en exceso del 80 %, con tiempos de reacción inferiores a 4 horas, tal como de 2 a 3 horas. Los tiempos de residencia por encima de estos valores generalmente dan lugar a un pequeño aumento en la recuperación de fenol y acetona. A este respecto, las recuperaciones del producto se definen como el número de moles de anillos fenólicos o restos de acetona en la alimentación menos el número de moles de los restos de hidroxifenilo o acetona en el producto dividido por el número de moles de los restos de hidroxifenilo o acetona en la alimentación. Para ambas recuperaciones, el número de moles de fenol y acetona en la alimentación se excluyen del cálculo.

La invención se describirá ahora más particularmente con referencia a los Ejemplos y los dibujos adjuntos.

Ejemplo 1

Se recogió una corriente de residuos de una planta de fabricación de BPA que tenía la siguiente composición: 75 por ciento en peso de fenol, 17 % en peso de bisfenol A y sus isómeros, y 8 % en peso de compuestos pesados.

Se preparó una serie de muestras en las que se mezclaron 35 g de la corriente de residuos con 105 g de una solución acuosa al 8 % en peso de hidróxido sódico para producir una pluralidad de mezclas con una relación en peso de pesados/agua de 0,1 y una relación molar de hidróxido/hidroxifenilo de 0,6.

Una primera serie de las mezclas resultantes se calentó entonces a varias temperaturas en el intervalo de 190 a 250 °C durante un tiempo de 2 horas y se midió el porcentaje de recuperación de fenol y acetona. Los resultados se muestran en la Figura 1 y demuestran que la recuperación de cada uno de fenol y acetona aumentó del 40 % a 190 °C al 90 % a 250 °C.

Ejemplo 2

5 Una segunda serie de muestras producidas en el Ejemplo 1 se calentó a 250 °C durante tiempos variables entre 1 y 3 horas y se midió el porcentaje de recuperación de fenol y acetona. Los resultados se muestran en la Figura 2 y demuestran que la recuperación de cada uno de fenol y acetona aumentó del 70 % durante un tiempo de residencia de 1 hora al 80 % durante un tiempo de residencia de 2 horas. Sin embargo, se observó un pequeño aumento en la recuperación cuando el tiempo de residencia se incrementó a 3 horas.

Ejemplo 3

10 Se preparó una serie adicional de muestras en las que se mezclaron cantidades variables de la corriente de residuos utilizada en el Ejemplo 1 con cantidades variables de hidróxido de sodio en soluciones acuosas para producir una pluralidad de mezclas que tienen relaciones en peso de pesados/agua que varían entre 0,1 y 2,5 y una relación molar de hidróxido/hidroxifenilo entre 0,01 y 0,6. Las mezclas resultantes se calentaron cada una a 250 °C durante 2 horas y se midió el porcentaje de recuperación de fenol y acetona. Los resultados se muestran en la Figura 3 y demuestran que la recuperación de cada uno de fenol y acetona disminuyó del 70-80 % para la mezcla que tiene una relación en peso de pesados/agua de 0,1 al 50 % o menos para las mezclas que tienen relaciones en peso de carga/agua en exceso de 1,5.

Ejemplo 4

20 Se preparó una serie adicional de muestras en las que 60 g de la corriente de residuos utilizada en el Ejemplo 1 se mezclaron con 210 g de concentraciones variables de hidróxido de sodio en soluciones acuosas para producir una pluralidad de mezclas que tienen una relación en peso de pesados/agua entre 0,07 y 0,08 y relaciones molares de hidróxido/hidroxifenilo que varían entre 0,1 y 1,4. Las mezclas resultantes se calentaron cada una a 250 °C durante 1 hora y se midió el porcentaje de recuperación de fenol y acetona. Los resultados se muestran en la Figura 4 y demuestran que la recuperación de cada uno de fenol y acetona se mantuvo en aproximadamente el 70-80 % para las mezclas que tienen relaciones molares de hidróxido/hidroxifenilo que varían entre 0,3 y alrededor de 1, pero disminuyeron para mezclas que tienen relaciones molares de hidróxido/hidroxifenilo superiores e inferiores a estos valores.

REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar fenol y acetona de una corriente de alimentación que contiene bisfenol-A y sus isómeros, comprendiendo el método poner en contacto la corriente de alimentación con agua y una fuente de iones hidroxilo en condiciones efectivas para descomponer al menos parte de dicho bisfenol-A y sus isómeros a fenol y acetona, incluyendo dichas condiciones una temperatura de 150 °C a 300 °C, una presión suficiente para mantener el agua sustancialmente en la fase líquida a dicha temperatura y una relación molar de iones hidroxilo a grupos hidroxifenilo en la corriente de residuos de 0,3:1 a 0,7:1.
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha temperatura es de 180 °C a 260 °C.
3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la relación molar de iones hidroxilo a grupos hidroxifenilo en dicha corriente de alimentación es de 0,4:1 a 0,7:1.
4. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que dicho contacto se realiza durante menos de 4 horas, preferiblemente de 2 a 3 horas.
5. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que la corriente de alimentación es una corriente de residuos de la producción de bisfenol-A, que contiene fenol sin reaccionar, BPA y sus isómeros, trisfenoles y otros compuestos aromáticos pesados.
6. El método de la reivindicación 5, en el que la relación en peso de agua a la suma de BPA y sus isómeros, trisfenoles y otros compuestos aromáticos pesados en la corriente de alimentación es superior o igual a 2:1, preferiblemente de 2:1 a 10:1.
7. Un método para producir bisfenol-A, comprendiendo el método:
- (a) condensar acetona con un exceso molar de fenol en presencia de un catalizador en condiciones para producir una corriente de producto que comprende bisfenol-A y sus isómeros, fenol sin reaccionar, trisfenoles y otros compuestos aromáticos pesados;
 - (b) recuperar parte del bisfenol-A y el fenol sin reaccionar de dicha corriente de producto para dejar una corriente de residuos que comprende fenol sin reaccionar, bisfenol-A y sus isómeros, trisfenoles y otros compuestos aromáticos pesados;
 - (c) poner en contacto la corriente de alimentación con agua y una fuente de iones hidroxilo en condiciones efectivas para descomponer al menos parte de dicha corriente de residuos en fenol y acetona, incluyendo dichas condiciones una temperatura de 150 °C a 300 °C, una presión suficiente para mantener el agua sustancialmente en la fase líquida a dicha temperatura y una relación molar de iones hidroxilo a grupos hidroxifenilo en la corriente de residuos de 0,3:1 a 0,7:1; y
 - (d) recuperar fenol y acetona de la corriente de efluente.
8. El método de la reivindicación 7, en el que dicha temperatura es de 180 °C a 260 °C.
9. El método de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que la relación molar de iones hidroxilo a grupos hidroxifenilo en la corriente de residuos es de 0,4:1 a 0,7:1.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la relación en peso de agua a la suma de BPA y sus isómeros, trisfenoles y otros compuestos aromáticos pesados en la corriente de residuos es superior o igual a 2:1, preferiblemente de 2:1 a 10:1.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que dicho contacto se realiza durante menos de 4 horas, preferiblemente de 2 a 3 horas.

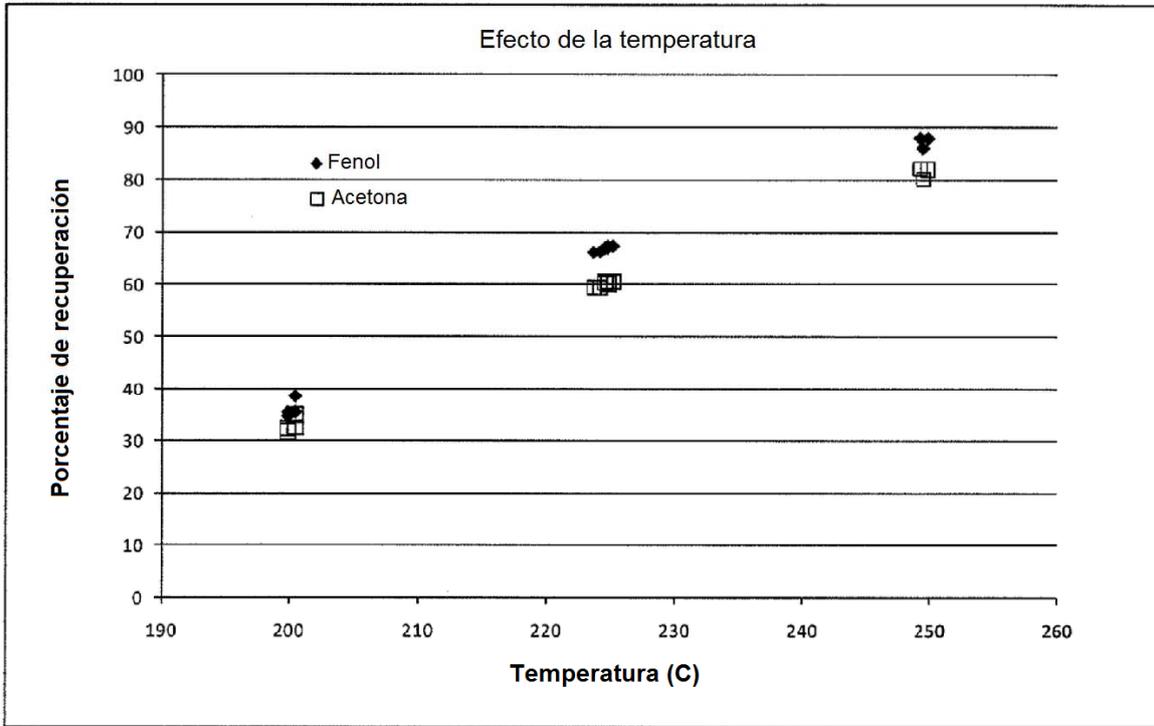


Figura 1

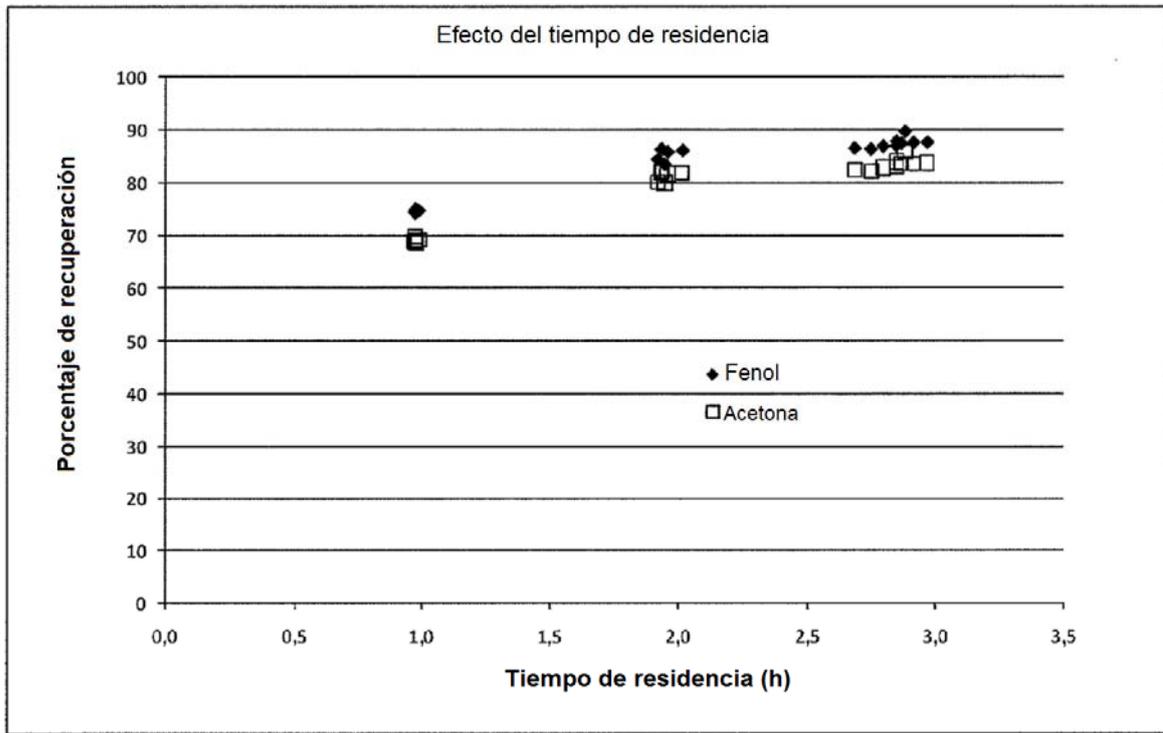


Figura 2

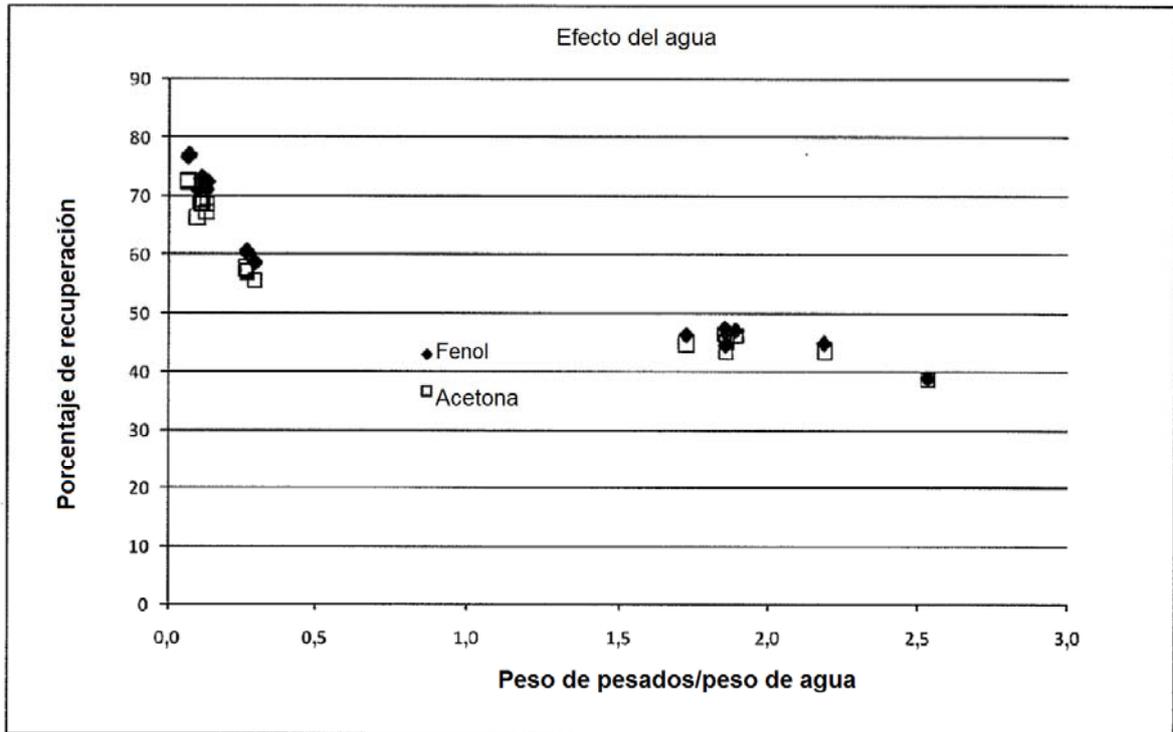


Figura 3

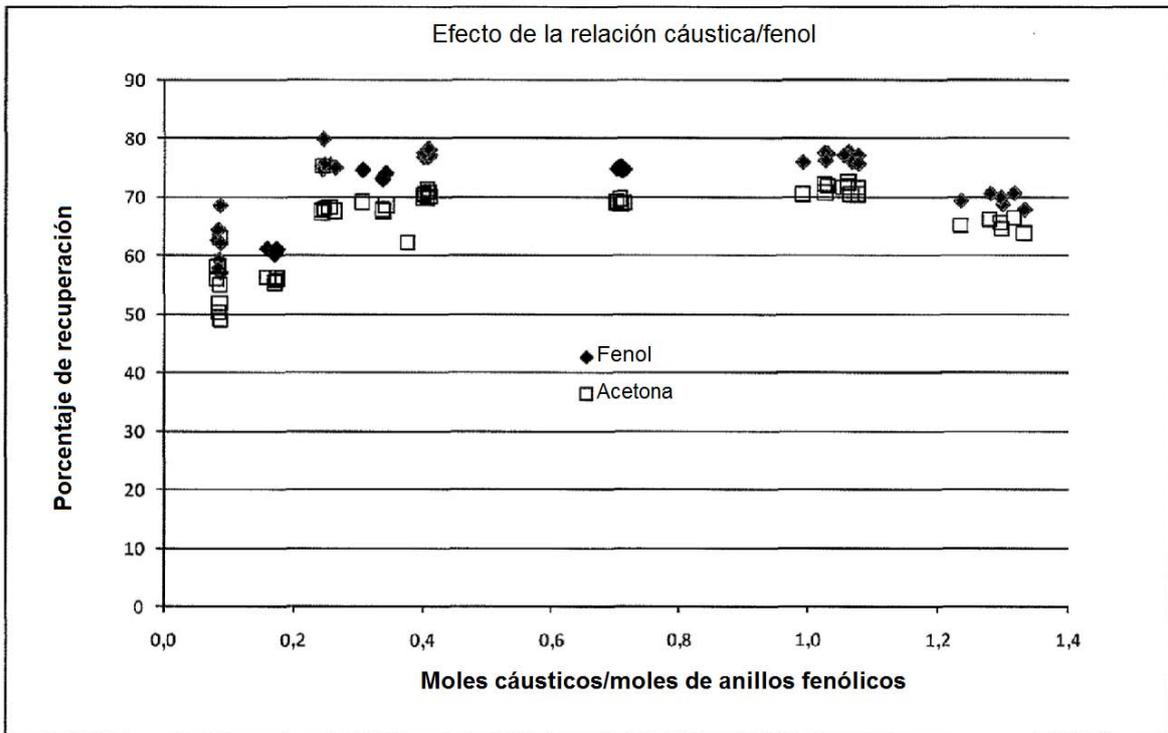


Figura 4