

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 252**

51 Int. Cl.:

**C22B 11/00** (2006.01)  
**C22B 3/44** (2006.01)  
**C22B 3/00** (2006.01)  
**C22B 3/06** (2006.01)  
**C22B 3/46** (2006.01)  
**C08B 31/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2014 PCT/US2014/034697**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14172667**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2014 E 14785085 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 2986746**

54 Título: **Compuestos y procedimientos para aislar oro**

30 Prioridad:  
**19.04.2013 US 201361814066 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.05.2020**

73 Titular/es:  
**NORTHWESTERN UNIVERSITY (100.0%)  
633 Clark Street  
Evanston, IL 60608, US**

72 Inventor/es:  
**STODDART, J., FRASER;  
LIU, ZHICHANG;  
FRASCONI, MARCO y  
CAO, DENNIS**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 760 252 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

Compuestos y procedimientos para aislar oro

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a compuestos y procedimientos para su uso en el aislamiento y la recuperación de oro de materiales que contienen oro.

**Antecedentes de la invención**

10 Existe un considerable interés en los procedimientos para recuperar oro de materiales que contienen oro. Además de los incentivos económicos evidentes asociados con el hecho de que el oro es un metal precioso, las motivaciones ambientales justifican la extracción de oro de ciertos materiales de desecho que contienen oro (por ejemplo, productos electrónicos de consumo).

15 Un procedimiento común para la recuperación de oro usa un procedimiento de lixiviación con cianuro en el que el cianuro inorgánico altamente venenoso convierten oro (0) en un complejo de coordinación  $Au(CN)_2^-$  soluble en agua compleja, que después se aísla usando cementación, absorción o extracción con disolventes como procedimientos típicos. El procedimiento de lixiviación con cianuro para la recuperación de oro no es deseable, dado que las fugas accidentales de cianuro resultan en contaminación ambiental y la exposición inadvertida de cianuro a aquellos a cargo del procedimiento provoca problemas innecesarios a la salud humana. Por consiguiente, el desarrollo de procedimientos para la recuperación de oro usando la química ambientalmente benigna no sólo es importante desde una perspectiva química amigable con el medio ambiente, sino que tales esfuerzos también pueden conducir a beneficios de salud para los trabajadores involucrados en el procesamiento. Con este fin Liu et al. también han publicado un artículo en la revista Nature Communications, "Selective isolation of gold facilitated by second-sphere coordination with  $\alpha$ -cyclodextrin", el 14 de mayo de 2013.

**Breve resumen de la invención**

25 En un primer aspecto, se proporciona un primer procedimiento para aislar oro de un material que contiene oro. El procedimiento incluye varias etapas. La primera etapa incluye añadir HX y un ácido al material que contiene oro para formar una primera solución de oro disuelto. El HX es un haluro de hidrógeno. La segunda etapa incluye añadir una base a la primera solución de oro disuelto para formar una segunda solución de oro disuelto. La tercera etapa incluye añadir una ciclodextrina a la segunda solución de oro disuelto para formar un precipitado en la segunda solución de oro disuelto. La cuarta etapa incluye aislar el precipitado de la segunda solución de oro disuelto. El precipitado comprende oro en forma de un complejo de oro-ciclodextrina.

30 En un segundo aspecto, se proporciona un segundo procedimiento para aislar oro de un material que contiene oro. El procedimiento incluye varias etapas. La primera etapa es generar una solución que comprende hipobromito de sodio o hipobromito de potasio. La segunda etapa es añadir la solución del material que contiene oro para formar una primera solución de oro disuelto. La tercera etapa es añadir una ciclodextrina a la primera solución de oro disuelto para formar un precipitado en la primera solución de oro disuelto. La cuarta etapa es aislar el precipitado de la primera solución de oro disuelto. El precipitado comprende un complejo de oro-ciclodextrina.

35 En un tercer aspecto, se proporciona un tercer procedimiento para aislar oro de un material que contiene oro. El procedimiento incluye varias etapas. La primera etapa es añadir una solución acuosa que comprende 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína y HBr al material que contiene oro para formar una primera solución de oro disuelto. La segunda etapa es añadir una base a la primera solución de oro disuelto para formar una segunda solución de oro disuelto. La tercera etapa es añadir una ciclodextrina a la segunda solución de oro disuelto para formar un precipitado en la segunda solución de oro disuelto. La cuarta etapa es aislar el precipitado de la segunda solución de oro disuelto. El precipitado comprende un complejo de oro-ciclodextrina.

**Breve descripción de las figuras**

45 La FIG. 1 muestra una representación esquemática del autoensamblaje espontáneo entre  $KAuBr_4$  y  $\alpha$ -CD en solución acuosa para producir  $\alpha$ -Br.

La FIG. 2A representa un esquema del procedimiento innovador desvelado para aislar oro de un material que contiene oro.

La FIG. 2B ilustra una realización específica del procedimiento desvelado para aislar oro de un material que contiene oro que incluye una mezcla de metal.

50 La FIG. 3A ilustra la formación y coprecipitación de  $\alpha$ -Br a partir de una mezcla que contiene  $KAuBr_4$  y  $\alpha$ -CD. Cuando se añade una solución acuosa (20 mM, 1 ml) de  $KAuX_4$  (X = Cl o Br) a una solución acuosa (26,7 mM, 1,5 ml) de  $\alpha$ -,  $\beta$ -, o  $\gamma$ -CD, después se forma una suspensión marrón pálido brillante exclusivamente a partir de la combinación de  $KAuBr_4$  y  $\alpha$ -CD en un periodo de 1-2 min.

La FIG. 3B representa el efecto del pH sobre la concentración residual de  $[\text{AuBr}_4]^-$ .

La FIG. 4 representa la precipitación y separación selectiva de oro de mezclas de metal mixto 1 (rojo) y 2 (azul). El porcentaje de separación se define como  $(\text{Cb}-\text{Ca})/\text{Cb}$ , en la que Cb y Ca son las concentraciones de cada metal antes y después de la adición de  $\alpha$ -CD, respectivamente.

## 5 Descripción detallada de la invención

Se proporciona un procedimiento robusto para recuperar oro de materiales que contienen oro. El procedimiento se basa en el autoensamblaje de  $\text{KAuBr}_4$  y  $\alpha$ -ciclodextrina ( $\alpha$ -CD) en solución acuosa para formar un coprecipitado, un complejo 1: 2,  $\text{KAuBr}_4 \cdot (\alpha\text{-CD})_2$  (" $\alpha$ -Br"), solo o en un superestructura de la cadena  $\{[\text{K}(\text{OH})_2]_6[\text{AuBr}_4] \cdot (\alpha\text{-CD})_2\}_n$  extendida (en la que  $n \geq 1$ ) (FIG. 1). La coprecipitación de  $\alpha$ -Br es selectiva para el oro, incluso en presencia de otros metales, incluyendo otros metales nobles cuadrados-planos. El procedimiento permite aislar oro de materiales que contienen oro de diversas fuentes, como se describe adicionalmente a continuación.

### Definiciones

Para asistir en la comprensión de la invención, varios términos se definen a continuación.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado comúnmente comprendido por los expertos en la técnica. Si bien pueden usarse cualesquiera procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o prueba de las reivindicaciones, los procedimientos y materiales de ejemplo se describen en la presente memoria.

Además, la referencia a un elemento por el artículo indefinido "un" o "una" no excluye la posibilidad de que esté presente más de un elemento, a menos que el contexto requiera claramente que haya uno y sólo un elemento. Por lo tanto, el artículo indefinido "un" o "una" generalmente significa "al menos uno".

El término "aproximadamente" significa dentro de un intervalo estadísticamente significativo de un valor o valores tal como una concentración, longitud, peso molecular, pH, marco de tiempo, temperatura, presión o volumen indicados. Tal valor o rango puede estar dentro de un orden de magnitud, típicamente dentro de 20%, más típicamente dentro de 10%, e incluso más típicamente dentro de 5% de un valor o intervalo dado. La variación permitida abarcada por "aproximadamente" dependerá del sistema particular en estudio.

Los términos "que comprende", "que tiene", "que incluye" y "que contiene" deben interpretarse como términos abiertos (es decir, que significan "incluyendo, pero no limitado a") a menos que se indique lo contrario.

La mención de intervalos de valores en la presente memoria tiene la intención meramente de servir como procedimiento abreviado para referir individualmente a cada valor separado que cae dentro del intervalo, e incluye los criterios de valoración límites que definen el rango, a menos que se indique lo contrario en la presente memoria, y cada valor separado se incorpora en la memoria descriptiva como si se citara individualmente en la presente memoria.

El término "mena" se refiere a cualquier forma nativa o procesado de material mineral natural de la Tierra. Los ejemplos de una mena incluyen venas de minerales, depósitos de minerales y similares obtenidos de los cursos de agua, calzadas, minas, y otras fuentes terrestres conocidas en la técnica.

El término "mezcla de metal" se refiere a dos o más elementos de los Grupos IA, IIA, IB a VIII B, la serie de los lantánidos y la serie de los actínidos de la tabla periódica. Un ejemplo de una mezcla de metal es Au y Pt.

El término "componente del cuerpo humano" se refiere a cualquier tejido, órgano, apéndice u otra materia natural que forma parte del cuerpo humano o que brinda soporte a o refuerza la forma de vida humana. Los ejemplos de un componente del cuerpo humano incluyen los dientes, los huesos, el corazón, los músculos, las articulaciones, las piernas, los brazos, las manos, los dedos, las rodillas, los pies, entre otros. Los ejemplos de componentes del cuerpo humano que brindan soporte a o refuerzan la forma de vida humana incluyen sistemas y dispositivos de soporte vital, tal como una máquina de diagnóstico, un dispositivo médico (por ejemplo, una máquina de diálisis), un implante médico (por ejemplo, un marcapasos), empastes, esmaltes o incrustaciones dentales, prótesis dentales, y una articulación, miembro o apéndice artificial, entre otros.

El término "producto posconsumo" se refiere a cualquier producto fabricado por el hombre para el consumo, trueque, intercambio o comercio. Los ejemplos de "producto posconsumo" incluyen un artículo de joyería, un artículo electrónico, productos y monedas de metales preciosos, entre otros.

El término "artículo de joyería" incluye cualquier artículo estético que incluye como un componente un metal precioso. Los ejemplos de un artículo de joyería incluyen un anillo, una pulsera y un collar, entre otros.

El término "artículo electrónico" se refiere a un producto que incluye al menos un circuito para la conducción de flujo de electrones. Los ejemplos de un artículo electrónico incluyen un ordenador, un monitor, una fuente de alimentación,

un amplificador, un preamplificador, un convertor de señal digital a analógica, un convertor de señal analógica a digital y un teléfono, entre otros.

5 El término "producto de metal precioso" incluye una forma parcialmente purificada o una forma purificada de un metal noble, tal como oro, platino, paladio y plata. Los ejemplos de un metal precioso incluyen un polvo, lingote, o barra de oro, plata, platino, entre otros. Como se usa en la presente memoria, "forma parcialmente purificada" se refiere a una forma que tiene de aproximadamente 10% a aproximadamente 75% de la forma pura de un metal noble. Como se usa en la presente memoria, "forma purificada" se refiere a una forma que tiene más de aproximadamente 75% de la forma pura de un metal noble.

10 El término "moneda" se refiere a cualquier objeto prensado compuesto de un metal puro, metal mixto o aleación de metal que se puede usar como una moneda, un artículo coleccionable, entre otros usos. Como se usa en la presente memoria, "metal puro" se refiere a un solo metal con al menos una pureza de 95% o mayor. Como se usa en la presente memoria "metal mixto" se refiere a dos o más metales. Como se usa en la presente memoria "aleación de metal" se refiere a una mezcla o solución sólida de un metal con al menos un otro elemento.

*Aislamiento selectivo de oro de materiales que contienen oro.*

15 Un procedimiento para aislar y recuperar oro de materiales que contienen oro se desarrolló en base a la coprecipitación selectiva de  $\alpha$ -Br entre  $\alpha$ -CD y  $\text{KAuBr}_4$ . Con referencia a la FIG. 2A, un material que contiene oro 201 se combina con un haluro de hidrógeno ("HX") 202 y un ácido 203 para formar una primera solución de oro disuelto 204. El hidrógeno haluro 202 puede ser cualquier compuesto que tiene la fórmula HX, en la que X es uno de los halógenos: flúor, cloro, bromo, yodo y astato. En un aspecto del procedimiento, el haluro de hidrógeno 202 puede incluir mezclas de dos o más de los compuestos anteriores que tienen la fórmula HX, como se describe en la presente memoria. El ácido 203 puede incluir cualquier ácido fuerte, tal como cualquiera de los haluros de hidrógeno anteriores,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , entre otros. El pH de la primera solución de oro disuelto 204 será menor que aproximadamente pH 4 y más típicamente, menor que aproximadamente pH 2. El oro del material que contiene 201 se hace reaccionar con haluro de hidrógeno 202 y el ácido 203 para formar el producto  $\text{HAuX}_4$ .

25 Haciendo referencia a la FIG. 2A, una base 205 se añade a la primera solución de oro disuelto 204 para formar una segunda solución de oro disuelto 206. Los ejemplos de la base 205 incluyen una base fuerte, tal como los hidróxidos de los metales del Grupo IA y IIA (por ejemplo,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , entre otros). El propósito de la base 205 en la solución segunda disuelta 206 es ajustar el pH final de la segunda solución de oro disuelto 206; preferentemente, el pH final de la segunda solución disuelta 206 está en el intervalo de aproximadamente pH 2 a aproximadamente pH 7. Como resultado de la adición de la base 205 a la segunda solución disuelta 206, el producto  $\text{HAuX}_4$  se convierte a la forma de sal,  $[\text{Y}^{m+}][\text{AuX}_4]_m$ , en la que  $m$  es 1 o 2, dependiendo de si la base es un metal del Grupo IA o metal del Grupo IIA, respectivamente.

30 Con referencia a la FIG. 2A, una ciclodextrina ("CD") 207 se añade a la segunda solución de oro disuelto 206 para formar un precipitado 208. Una ciclodextrina preferida 207 incluye  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina y  $\gamma$ -ciclodextrina. El precipitado 208 incluye un complejo de oro con la ciclodextrina ("complejo de oro-ciclodextrina"). Más en particular, en algunos aspectos, el precipitado 208 incluye un complejo de oro-ciclodextrina tal como  $\text{KAuBr}_4 \cdot (\alpha\text{-CD})_2$  (" $\alpha$ -Br"), solo o en una  $n[\text{K}(\text{OH})_2]_n[\text{AuBr}_4] \cdot (\alpha\text{-CD})_2$  extendida, en la que  $n$  es igual o mayor que 1 (FIG. 1).

35 Haciendo referencia a la FIG. 2A, el precipitado 208 se aísla de la segunda solución de oro disuelto 206. Cualquier medio de aislamiento se puede usar para obtener precipitado 208, incluyen filtración, centrifugación y otros procedimientos de separación conocidos en la técnica.

40 En algunos aspectos de la aplicación del procedimiento de la FIG. 2A, no todos los materiales que contienen oro 201 se pueden disolver en una de la primera solución de oro disuelto 204 o la segunda solución de oro disuelto 206. Como resultado, algunos restos sólidos de los materiales que contienen oro 201 (incluyendo oro o no) pueden persistir. En tales aspectos, es deseable incluir una etapa de filtración para eliminar los restos sólidos antes del procesamiento posterior de la primera solución de oro disuelto 204 o la segunda solución de oro disuelto 206. El filtrado resultante se procesa como se describe anteriormente para obtener el oro aislado.

45 Haciendo referencia a la FIG. 2A, el precipitado 208 se puede tratar con un agente reductor 209 para producir oro elemental 210 ( $\text{Au}(0)$ ) no complejo a la ciclodextrina 207. Los ejemplos de agente reductor 209 incluyen  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , and  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , entre otros. El oro elemental 210 puede ser fácilmente aislado como un precipitado 211 y la ciclodextrina 207 puede recolectarse en la fase líquida 212 y reciclarse para su reutilización.

50 Un aspecto ejemplar del procedimiento descrito generalmente en la FIG. 2A se representa en la FIG. 2B. La primera solución de oro disuelto 204 incluye un material que contiene oro 201, que es uno o más restos de aleación de oro, HX 202 es  $\text{HBr}$ , y ácido 203 es  $\text{HNO}_3$ . La primera solución de oro disuelto resultante 204 también incluye  $\text{HAuBr}_4$  que se forma como un resultado de la reacción entre el oro en el material que contiene oro 201,  $\text{HBr}$  (HX 202) y  $\text{HNO}_3$  (ácido 203). La base 205,  $\text{KOH}$ , se añade a la primera solución de oro disuelto 204 para formar una segunda solución de oro disuelto 206 que tiene un pH en el intervalo de aproximadamente pH 2,0 a aproximadamente pH 7,0. A partir de entonces, se añade ciclodextrina 207 que tiene la estructura de  $\alpha$ -ciclodextrina a la segunda solución de oro disuelto

206 para formar un precipitado 208. La estructura de precipitado 208 es  $\alpha$ -Br. El precipitado 208 se filtra de la segunda solución de oro disuelto 206, cuya última solución típicamente incluye, en algunos casos, oro residual no complejado. Una ronda secundaria de exposición a una ciclodextrina 207 puede procesar en forma adicional el oro no complejado restante en la segunda solución de oro disuelto 206. El precipitado 208 se somete a reducción con un agente reductor 209 para formar oro elemental 210, en el que el agente reductor 209 es  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . El oro elemental 210 se puede separar de las aguas madres de la segunda solución de oro disuelto 206 por decantación, permitiendo de este modo que la ciclodextrina 207 sea reciclada para su uso después de la recristalización. Este aspecto se describe en detalle en los ejemplos.

La capacidad de la ciclodextrina 207 para formar complejos con  $\text{KAuBr}_4$  de la segunda solución de oro disuelto 206 para formar un precipitado 208 es específica para anión  $[\text{AuBr}_4]^-$ , dado que la ciclodextrina 207 no forma un precipitado 208 en una segunda solución de oro disuelto 206 que incluye  $[\text{AuCl}_4]^-$  anión en la forma de sal  $\text{KAuCl}_4$  (FIG. 3A). Además, la ciclodextrina 207 puede ser  $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina o  $\gamma$ -ciclodextrina para promover la formación de complejos con  $\text{KAuBr}_4$  de la segunda solución de oro disuelto 206 para formar un precipitado 208 (FIG. 3A).

Los experimentos de coprecipitación llevados a cabo por la adición de  $\alpha$ -CD en soluciones de  $[\text{AuBr}_4]^-$  (50 mM) de varios pH (1,4-5,9) indican una tendencia en la concentración residual de  $[\text{AuBr}_4]^-$  en el filtrado después de la filtración para eliminar los coprecipitados (FIG. 3B). Cuando el pH se aumenta de 1,4 a 2,5, la concentración residual de  $[\text{AuBr}_4]^-$  disminuye a ~6,8 mM, que es consistente con la solubilidad a granel de  $\alpha$ -Br en agua, y se mantiene constante en este valor hasta que se alcanza pH 5,9 (FIG. 3B). Este resultado revela que la coprecipitación de  $\alpha$ -CD con  $[\text{AuBr}_4]^-$  depende del pH, y que el intervalo de pH 2,5~5,9 es el adecuado para iniciar este procedimiento de coprecipitación. Este aspecto se describe en detalle en los ejemplos.

#### *Especificidad de $\alpha$ -ciclodextrina para formar $\alpha$ -Br*

La alta selectividad de los anillos de  $\alpha$ -CD para atrapar aniones  $[\text{AuBr}_4]^-$  también es eficaz en la presencia de otros complejos de metales nobles cuadrados-planos, por ejemplo,  $[\text{PtX}_4]^{2-}$  y  $[\text{PdX}_4]^{2-}$  (X = Cl, Br). Para determinar una estimación de la eficiencia de separación,  $\alpha$ -CD (0,2 mmol x 2), se añadió por separado a (i) una solución (3 ml) que contiene  $\text{KAuBr}_4$  (33 mM),  $\text{K}_2\text{PtBr}_4$  (26 mM, saturado) y  $\text{K}_2\text{PdBr}_4$  (33 mM) (Mezcla 1), y también a (ii) otra solución (3 ml) de  $\text{KAuBr}_4$  (33 mM),  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (24 mM, saturado) y  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  (33 mM) (Mezcla 2), respectivamente. Como se muestra en la FIG. 4, se forman precipitados de color marrón pálido en ambas soluciones inmediatamente después de la adición. Ambos precipitados se filtraron, y los filtrados se diluyeron y sometieron a análisis elemental de espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para determinar las cantidades residuales de Au, Pt, y Pd que permanecen en el agua madre. Los porcentajes de separación para Au, Pt y Pd en ambas mezclas se definen mediante la comparación de los contenidos de Au, Pt, Pd y en las dos mezclas antes y después de la adición de  $\alpha$ -CD. Los resultados del análisis ICP-OES muestran que 78,3% de Au en la Mezcla 1 y 77,8% de Au en la Mezcla 2 se separaron de la solución, mientras que <3% de Pt y Pd se eliminó de ambas mezclas, valores que están dentro del límite de error del experimento (FIG. 4). Estos resultados revelan que la captura de iones  $[\text{AuBr}_4]^-$  por  $\alpha$ -CD para formar  $\alpha$ -Br en la Mezcla 1 y la Mezcla 2 es un procedimiento altamente selectivo incluso en presencia de otros metales nobles y es prometedor para el desarrollo de un procedimiento de bajo costo y ambientalmente benigno para la separación de oro de mezclas complejas de sales de metales similares. Este aspecto se describe en detalle en los ejemplos.

#### *Aplicaciones de procedimiento para recuperar oro de materiales que contienen oro.*

El procedimiento para aislar y recuperar oro de materiales que contienen oro tiene varias aplicaciones. En un aspecto, el procedimiento se puede aplicar al aislamiento de oro de un material que contiene oro, en el que el material que contiene oro se selecciona de una mena, una mezcla de metal, un componente del cuerpo humano, o un producto de posconsumo. Los ejemplos de un mineral incluyen venas de minerales, depósitos de minerales y similares obtenidos de los cursos de agua, calzadas, minas, y otras fuentes terrestres conocidas en la técnica. Los ejemplos de mezcla de metal incluyen dos o más elementos de los Grupos IA, IIA, IB a VIIIB, la serie de los lantánidos y la serie de los actínidos de la tabla periódica, tal como una mezcla de metal que incluye Au y Pt. Los ejemplos de un componente del cuerpo humano incluyen los dientes, los huesos, el corazón, los músculos, las articulaciones, las piernas, los brazos, las manos, los dedos, las rodillas, los pies, entre otros. Los ejemplos de componentes del cuerpo humano que brindan soporte a o refuerzan la forma de vida humana incluyen sistemas y dispositivos de soporte vital, tal como una máquina de diagnóstico, un dispositivo médico (por ejemplo, una máquina de diálisis), un implante médico (por ejemplo, un marcapasos), empastes, esmaltes o incrustaciones dentales, prótesis dentales, y una articulación, miembro o apéndice artificial, entre otros. Los ejemplos de productos posconsumo incluyen un artículo de joyería, un artículo electrónico, productos y monedas de metales preciosos, entre otros. Los ejemplos de un artículo de joyería incluyen un anillo, una pulsera y un collar, entre otros. Los ejemplos de un artículo electrónico incluyen un ordenador, un monitor, una fuente de alimentación, un amplificador, un preamplificador, un conversor de señal digital a analógica, un conversor de señal analógica a digital y un teléfono, entre otros. Los ejemplos de un metal precioso incluyen un polvo, lingote, o barra de oro, plata, platino, entre otros. Los ejemplos de monedas incluyen monedas de divisas circulantes. Los ejemplos anteriores para aislar oro de materiales que contienen oro no se limitan a los materiales anteriores. El procedimiento específico de decapado y lixiviación para disolver oro de materiales que contienen oro resulta en la formación de un compuesto de oro-haluro específico que puede recuperarse en forma de un complejo

con ciclodextrina, haciendo de este modo el procedimiento adecuado para recuperar oro de cada una de estas aplicaciones particulares, así como de otros materiales que contienen oro.

### Ejemplos

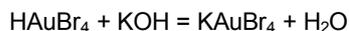
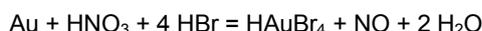
#### Ejemplo 1. Materiales

- 5 Los productos químicos se adquirieron como de grado reactivo de Aldrich y se usaron sin purificación adicional. El agua de alta pureza se generó por un aparato Milli-Q (Millipore).

#### Ejemplo 2. Procedimientos de lixiviación de bromo para disolver oro de materiales que contienen oro

- 10 Una solución de bromuro en conjunción con un agente oxidante adecuado (tal como HNO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>, electrólisis, NaOH y Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BrO<sup>-</sup>, u O<sub>3</sub>) se puede usar para disolver el oro. Los siguientes procedimientos proporcionan cinco formas de ejemplo para disolver oro metálico en KAuBr<sub>4</sub>.

##### (a) Ácido Nítrico/Ácido Bromhídrico



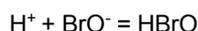
- 15 Se disolvió oro (0,25 g) en una mezcla (4 ml) de HBr concentrado y HNO<sub>3</sub> (3/1, V/V) para formar HAuBr<sub>4</sub>. Después, la solución de oro disuelto se neutralizó a pH 2~7 con KOH para dar una solución de KAuBr<sub>4</sub> después de la filtración para eliminar el bromuro de plata insoluble. Cuando se añadió α-CD (1,44 g) a la solución, la coprecipitación del complejo supramolecular α•Br se produjo inmediatamente. El α•Br coprecipitado – es decir, oro recuperado – se separó por filtración. El oro residual en el filtrado puede reciclarse con el siguiente procedimiento. α•Br en estado sólido se dispersó en agua, y después se redujo con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (300 mg) para dar el metal de oro recuperado como un precipitado.
- 20 El metal de oro recuperado se recogió por la decantación de la fase acuosa, y la α-CD restante en la fase líquida se recicló por recristalización.

##### (b) Bromo/Bromuro



- 25 Una solución de decapado de bromuro-bromo se fabricó por la mezcla de bromuro de potasio (5,0 g) y bromo (2,9 g) en agua (10 ml). Después, se disolvió oro (0,2 g) en esta solución de bromuro-bromo (2 ml) tras pocas horas para formar una solución KAuBr<sub>4</sub>. Se puede usar un procedimiento de extracción de ciclodextrina similar al del Ejemplo 2(a) para dar oro puro.

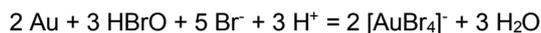
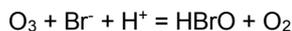
##### (c) Hipobromito/Bromuro



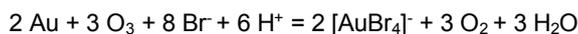
- 30 
$$2 \text{Au} + 3 \text{HBrO} + 5 \text{KBr} + 3 \text{H}^+ = 2 \text{KAuBr}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{K}^+$$

Una solución acuosa se fabricó por la mezcla de bromuro de potasio (3,0 g) e hipobromito de potasio (0,2 g) en agua (10 ml). Después, el valor pH de esta solución se ajustó al intervalo de 1-7 con HBr concentrado. Se disolvió oro (0,2 g) en esta solución (2 ml) tras pocas horas para formar una solución de KAuBr<sub>4</sub>. Se puede usar un procedimiento de extracción de ciclodextrina similar al del Ejemplo 2(a) para dar oro puro.

##### (d) Ozono/Bromuro



----



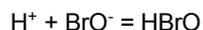
- 40 Se inyectó ozono (O<sub>3</sub>) en una solución acuosa (10 ml) que contiene ácido bromhídrico (1,0 g) así como oro (0,2 g). Una vez que el oro estaba totalmente disuelto, se usó hidróxido de potasio para ajustar el pH de la solución al intervalo de 2-7 y dio una solución de KAuBr<sub>4</sub>. Se puede usar un procedimiento de extracción de ciclodextrina similar al del Ejemplo 2(a) para dar oro puro.

##### (e) Bromo e Hidróxido de Potasio

- 45 El hidróxido de potasio se usa comercialmente para inactivar gas de bromo y la solución resultante es hipobromito de potasio que está disponible comercialmente. Este material se puede usar como en el Ejemplo 2(c).

*(f) Generación in situ de hipobromito de sodio o hipobromito de potasio*

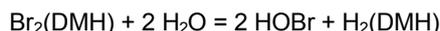
5



Una celda electrolítica que puede incluir un material de grafito; una segunda placa de electrodo que incluye una segunda superficie que puede incluir un material de grafito opuesto a la primera superficie; una zona de reacción electrolítica entre la primera superficie y la segunda superficie; y una entrada a y una salida de la zona de reacción electrolítica. La primera placa de electrodo y la segunda placa de electrodo pueden incluir grafito impregnado. La electrólisis de una solución de bromuro de sodio genera in situ hipobromito de sodio para su uso como se describe anteriormente. Alternativamente, a partir de una solución de bromuro de potasio se genera in situ hipobromito de potasio para su uso como se describe anteriormente. Típicamente, se preparó una solución de electrolito acuoso (1 L) que contiene 0,7 mol/L de KBr. El valor del pH se controló a un valor de pH de aproximadamente pH 2,0 a aproximadamente pH 7,0 mediante la adición de un ácido, incluyendo, pero no limitado a, HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o una base, incluyendo, pero no limitado a, NaOH o KOH. La solución se agitó y se condujo durante un total de 20 horas. La corriente promedio fue de 0,5 A y la tensión fue de 10 voltios. Al final del experimento, la solución que contiene hipobromito se generó en la celda. Esta solución se puede usar tal como se describe anteriormente para formar la primera solución de oro disuelto.

*(g) 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (Br<sub>2</sub>(DMH))/Bromuro*

20



Reacción global:  $4 \text{ Au} + 3 \text{ Br}_2(\text{DMH}) + 10 \text{ KBr} + 6 \text{ H}^+ = 4 \text{ KAuBr}_4 + 3 \text{ H}_2(\text{DMH}) + 6 \text{ K}^+$

Una solución acuosa se preparó por la disolución de 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína (1 g) en agua (10 ml). La solución se ajustó a aproximadamente pH 1 con HBr concentrado. Se disolvió oro (0,1 g) en esta solución. Se usó hidróxido de potasio para ajustar el pH de aproximadamente pH 2 a aproximadamente pH 7 de la solución. Se puede usar un procedimiento de extracción de ciclodextrina similar al del Ejemplo 1 para dar oro puro.

*Ejemplo 3. Formación y caracterización de α•Br.*

Se añadió una solución acuosa de KAuBr<sub>4</sub> (25 mM, 1 ml) a una solución acuosa de α-CD (50 mM, 1 ml) a temperatura ambiente. Se formó una suspensión de color marrón pálido brillante tras unos minutos de agitación. La filtración centrífuga y secado bajo vacío de la suspensión permite el aislamiento del complejo α•Br como un polvo de color marrón pálido en ~70% de rendimiento. La pureza de fase de este complejo se confirmó por PXRD. La suspensión tal como se sintetiza se aplicó por rotación sobre una oblea de silicio y se secó al aire. Se obtuvieron imágenes de SEM usando un Hitachi S-4800 FS-SEM. Se obtuvieron imágenes de TEM en un TEM Hitachi H-2300 operando a 80 kV. Se tomaron patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) con un instrumento Hitachi H-8100 a una temperatura de -160,15°C (113 K). Se recogieron datos de difracción de rayos X en polvo en un difractómetro de rayos X Rigaku ATXG usando radiación Cu-K<sub>α</sub> (λ = 1,54178 Å, 50 kV, 240 mA) a temperatura ambiente. Las intensidades observadas concuerdan muy bien con el patrón de difracción calculado en base a los datos del cristal único.

40 *Cristalizaciones y análisis de rayos X para todos los complejos*

Para α•Br: Las soluciones acuosas de KAuBr<sub>4</sub> (3,33 mM, 1 ml) y α-CD (6,67 mM, 1 ml) se mezclaron en conjunto.

Para α•Cl, β•Br, β•Cl, γ•Br, y γ•Cl: Las soluciones acuosas de KAuX<sub>4</sub> (20 mM, 1 ml) y CD (26,7 mM, 1,5 ml) se mezclaron en conjunto y se pasaron a través de un filtro de jeringa Pall (tamaño de poro de 0,45 μm) en tubos de cultivo (6 Å~50 mm).

45 Los tubos se dejaron reposar a temperatura ambiente en un vial de centelleo de 20 ml, cerrado, que contiene EtOH o MeOH (5 ml). Después de aproximadamente una semana, los cristales, que aparecieron en los tubos, se seleccionaron y montaron usando aceite (Infineum V8512) en una fibra de vidrio y se transfirieron a la corriente de gas frío enfriada por N<sub>2</sub> líquido sobre Bruker APEX-II CCD con radiación monocromática Mo-K<sub>α</sub> o Cu-K<sub>α</sub> con grafito. Las estructuras se resolvieron por procedimientos directos y después se refinaron usando el software OLEX2. Estos datos se presentan parcialmente en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. datos cristalográficos para todos los complejos.

	$\alpha$ •Br	$\alpha$ •Cl	$\beta$ •Br	$\beta$ •Cl	$\gamma$ •Br	$\gamma$ •Cl
Fórmula	C <sub>72</sub> H <sub>120</sub> AuBr <sub>4</sub> K	C <sub>72</sub> H <sub>115</sub> AuCl <sub>4</sub> K	C <sub>84</sub> H <sub>143</sub> AuBr <sub>4</sub> K	C <sub>84</sub> H <sub>134</sub> AuCl <sub>4</sub> K	C <sub>144</sub> H <sub>240</sub> AuBr <sub>4</sub> O	C <sub>144</sub> H <sub>240</sub> AuCl <sub>4</sub> O
(CD : [AuX <sub>4</sub> ])	O <sub>88</sub> (2 : 1)	O <sub>88</sub> (2 : 1)	O <sub>72</sub> (2 : 1)	O <sub>82</sub> (2 : 1)	1 <sub>24</sub> (3 : 1)	1 <sub>20</sub> (3 : 1)
<i>M<sub>r</sub></i>	2629,39	2446,51	2860,69	2993,78	4312,15	4230,13
<i>T</i> [°C]	-173,15(2)	-173,15(2)	-164,15(2)	-173,15(2)	-173,15(2)	-173,15(2)
Sistema cristalino	ortorrómbico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	tetragonal	tetragonal
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> 12	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> 12
<i>a</i> [Å]	23,7764(5)	16,2732(9)	15,8246(4)	15,7337(3)	23,6711(11)	23,6973(3)
<i>b</i> [Å]	14,2049(6)	14,1860(8)	24,5009(6)	24,3445(5)	23,6711(11)	23,6973(3)
<i>c</i> [Å]	16,3214(4)	23,6996(12)	$\beta$ =108,401(10)°	$\beta$ =108,748(1)°	22,7697(14)	22,8929(4)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	5512,4(3)	5471,1(5)	19,0924(5)	19,2645(4)	12758,3(10)	12855,8(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,584	1,485	1,353	1,392	1,122	1,093
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5,469	1,585	4,357	3,392	0,977	2,200
<i>F</i> (000)	2668	2514	2922	3024	4490	4422
Índices <i>R</i> finales	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1072 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2817	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0674 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1694	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0800 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2180	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0601 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1614	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0779 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1995	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0542 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1643
Índices <i>R</i> finales	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1097 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2835	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1064 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1867	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0829 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2225	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0618 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1630	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1852 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,2255	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0615 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1696
Bondad de ajuste en <i>F</i> <sup>2</sup>	1,129	0,987	1,032	1,058	0,836	1,061
Núm. CCDC	918412	918413	918414	918415	918416	918417

Tabla 2. Longitud (Å) de Au-X (X = Cl, Br) y ángulos (°) de X-Au-X de aniones  $[AuX_4]^-$  en todos los complejos.

Complejo	CD	Anión	Au-X	Longitud	Longitud Prom.	X-Au-X	Ángulo
$\alpha$ -Br	$\alpha$	$[AuBr_4]^-$	Au-Br1	2,414(3)	2,418	Br1-Au-Br3	89,7(2)
			Au-Br2	2,456(3)		Br2-Au-Br4	91,7(2)
			Au-Br3	2,420(5)		Br1-Au-Br4	89,3(2)
			Au-Br4	2,380(5)		Br2-Au-Br3	89,5(2)
$\alpha$ -Cl	$\alpha$	$[AuCl_4]^-$	Au-Cl1	2,277(3)	2,268	Cl1-Au-Cl2	89,9(1)
			Au-Cl2	2,271(2)		Cl2-Au-Cl4	89,2(1)
			Au-Cl3	2,251(3)		Cl1-Au-Cl3	89,9(1)
			Au-Cl4	2,271(3)		Cl3-Au-Cl4	91,0(1)
$\beta$ -Br	$\beta$	$[AuBr_4]^-$	Au-Br1	2,418(4)	2,414	Br1-Au-Br2	90,45(9)
			Au-Br2	2,415(2)		Br2-Au-Br3	91,32(5)
			Au-Br3	2,421(1)		Br3-Au-Br4	90,31(6)
			Au-Br4	2,403(2)		Br4-Au-Br1	87,8(1)
$\beta$ -Cl	$\beta$	$[AuCl_4]^-$	Au-Cl1	2,285(3)	2,277	Cl1-Au-Cl2	90,6(1)
			Au-Cl2	2,265(3)		Cl1-Au-Cl4	89,8(1)
			Au-Cl3	2,264(3)		Cl2-Au-Cl3	88,6(1)
			Au-Cl4	2,294(3)		Cl3-Au-Cl4	91,1(1)
$\gamma$ -Br	$\gamma$	$[AuBr_4]^-$	Au-Br1	2,374(3)	2,374	Br1-Au-Br1	89,5(2)
$\gamma$ -Cl	$\gamma$	$[AuCl_4]^-$	Au-Cl1	2,270(7)	2,270	Cl1-Au-Cl1	89,8(3)

*Experimentos de pH.*

Siete soluciones de  $[AuBr_4]^-$  (50 mM, 2 ml) con valores de pH de 1,4, 1,7, 1,8, 1,9, 2,5, 4,8, y 5,9 se prepararon mediante el ajuste de cantidades idénticas de  $HAuBr_4$  con diferentes cantidades de KOH en agua. El pH de estas soluciones se midió con un medidor de pH Hanna Checker. Cuando se añadió  $\alpha$ -CD (0,2 mmol x 7) a las siete soluciones anteriores, la coprecipitación se produjo inmediatamente (FIG. 3B). Los coprecipitados se retiraron por filtración, y después los filtrados se diluyeron y se analizaron por sus concentraciones residuales de  $[AuBr_4]^-$  por ICP-OES.

## Ejemplo 4. Procedimiento para la recuperación de oro de materiales que contienen oro.

Se emplearon una chatarra de aleación de oro rojo (58% en peso de Au y 42% en peso de Cu y Ag, % en peso Cu>Ag) y una chatarra de aleación de oro amarillo (58% en peso de Au y 42% en peso de Cu, Zn y Ag, % en peso Ag>Cu>Zn) como materias primas que contienen oro para explorar un procedimiento de recuperación de oro a escala de laboratorio. En un aspecto de ejemplo del procedimiento general (FIG. 2B), la materia prima que contiene oro (250 mg) se disolvió en una mezcla (4 ml) de HBr concentrado y  $HNO_3$  (3/1, V/V). Después, el pH de la solución de oro disuelto se ajustó a aproximadamente pH 2~7 con KOH y la solución resultante se filtró para eliminar el bromuro de plata insoluble. Cuando se añadió  $\alpha$ -CD (1,48 mmol, 1,44 g) a la solución, la coprecipitación de  $\alpha$ -Br se produjo inmediatamente.  $\alpha$ -Br coprecipitado – es decir, oro recuperado – se separó por filtración. El oro residual en el filtrado puede reciclarse con el siguiente procedimiento.

$\alpha$ -Br en estado sólido se dispersó en agua, y después se redujo con  $Na_2S_2O_5$  (300 mg) para dar el metal de oro recuperado como un precipitado. El metal de oro recuperado se recogió por decantación de la fase acuosa, y la  $\alpha$ -CD restante en la fase líquida se recicló por recristalización. Para la muestra de chatarra de aleación de oro rojo, el oro recuperado se obtuvo con un rendimiento de 89% y pureza de 97% (ICP-OES). Para la muestra de chatarra de aleación de oro amarillo, el oro recuperado se obtuvo con un rendimiento de 92% y pureza de 95% (ICP-OES).

Todas las referencias, incluyendo publicaciones, solicitudes de patente, y patentes, citadas en la presente memoria se incorporan por referencia en la misma medida como si la incorporación de cada referencia se indicara individual y específicamente y se expusiera en su totalidad en la presente memoria.

- 5 Todos los procedimientos descritos en la presente memoria pueden realizarse en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en la presente memoria o se contradiga claramente por el contexto. El uso de cualquiera y todos los ejemplos, o terminología de ejemplos (por ejemplo, "tal como") proporcionados en la presente memoria, se pretende meramente para iluminar mejor la invención y no plantea ninguna limitación en el ámbito de la invención a menos que se reivindique lo contrario. Ninguna terminología usada en la memoria descriptiva debe interpretarse como una indicación de que algún elemento no reivindicado es esencial para la práctica de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para aislar oro de un material que contiene oro, que comprende:  
añadir HX y un ácido para el material que contiene oro para formar una primera solución de oro disuelto;  
añadir una base a la primera solución de oro disuelto para formar una segunda solución de oro disuelto;
- 5 añadir una ciclodextrina (CD) a la segunda solución de oro disuelto para formar un precipitado en la segunda solución de oro disuelto; y  
aislar el precipitado de la segunda solución de oro disuelto,  
en el que HX comprende un haluro de hidrógeno y el precipitado comprende un complejo de oro-ciclodextrina.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que X se selecciona del grupo que consiste en flúor, cloro, bromo y yodo, preferentemente bromo.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en HNO<sub>3</sub>, HCl, HBr, HI, y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la base se selecciona del grupo que consiste en LiOH, NaOH, KOH, RbOH y CsOH, preferentemente KOH.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la primera solución de oro disuelto tiene un pH menor que pH 2,0.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la segunda solución de oro disuelto tiene un pH de pH 2,0 a pH 7,0.
7. Un procedimiento para aislar oro de un material que contiene oro, que comprende:
- 20 generar una solución que comprende hipobromito de sodio o hipobromito de potasio;  
añadir la solución del material que contiene oro para formar una primera solución de oro disuelto;  
añadir una ciclodextrina a la primera solución de oro disuelto para formar un precipitado en la primera solución de oro disuelto; y  
aislar el precipitado de la primera solución de oro disuelto,
- 25 en el que el precipitado comprende un complejo de oro-ciclodextrina.
8. Un procedimiento para aislar oro de un material que contiene oro, que comprende:  
añadir una solución acuosa que comprende 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína y HBr al material que contiene oro para formar una primera solución de oro disuelto;  
añadir una base a la primera solución de oro disuelto para formar una segunda solución de oro disuelto;
- 30 añadir una ciclodextrina a la segunda solución de oro disuelto para formar un precipitado en la segunda solución de oro disuelto; y  
aislar el precipitado de la segunda solución de oro disuelto,  
en el que el precipitado comprende un complejo de oro-ciclodextrina.
- 35 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 7 u 8, en el que la ciclodextrina se selecciona del grupo que consiste en α-ciclodextrina, β-ciclodextrina, γ-ciclodextrina y sus mezclas, preferentemente en el que la ciclodextrina es α-ciclodextrina.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el precipitado es KAuBr<sub>4</sub>•(α-CD)<sub>2</sub> o en el que el precipitado tiene la siguiente estructura:  
$$\{[K(OH_2)_6][AuBr_4]C(\alpha-CD)_2\}_n,$$
- 40 en la que n es igual a o mayor que 1.
11. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el material que contiene oro se selecciona de una mena, una mezcla de metal, un componente del cuerpo humano, o un producto de posconsumo.

12. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, que comprende además reducir el precipitado con un reductor para producir oro elemental no complejo a la ciclodextrina, preferentemente en el que el agente reductor se selecciona del grupo que consiste en  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , y  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .
13. El procedimiento de la reivindicación 11, que comprende además aislar el oro como oro elemental reducido.
- 5 14. El procedimiento de la reivindicación 11, que comprende además reciclar la ciclodextrina tras la recristalización de la ciclodextrina.
15. Un complejo de oro-ciclodextrina que tiene la siguiente fórmula:



en la que n es igual a o mayor que 1.

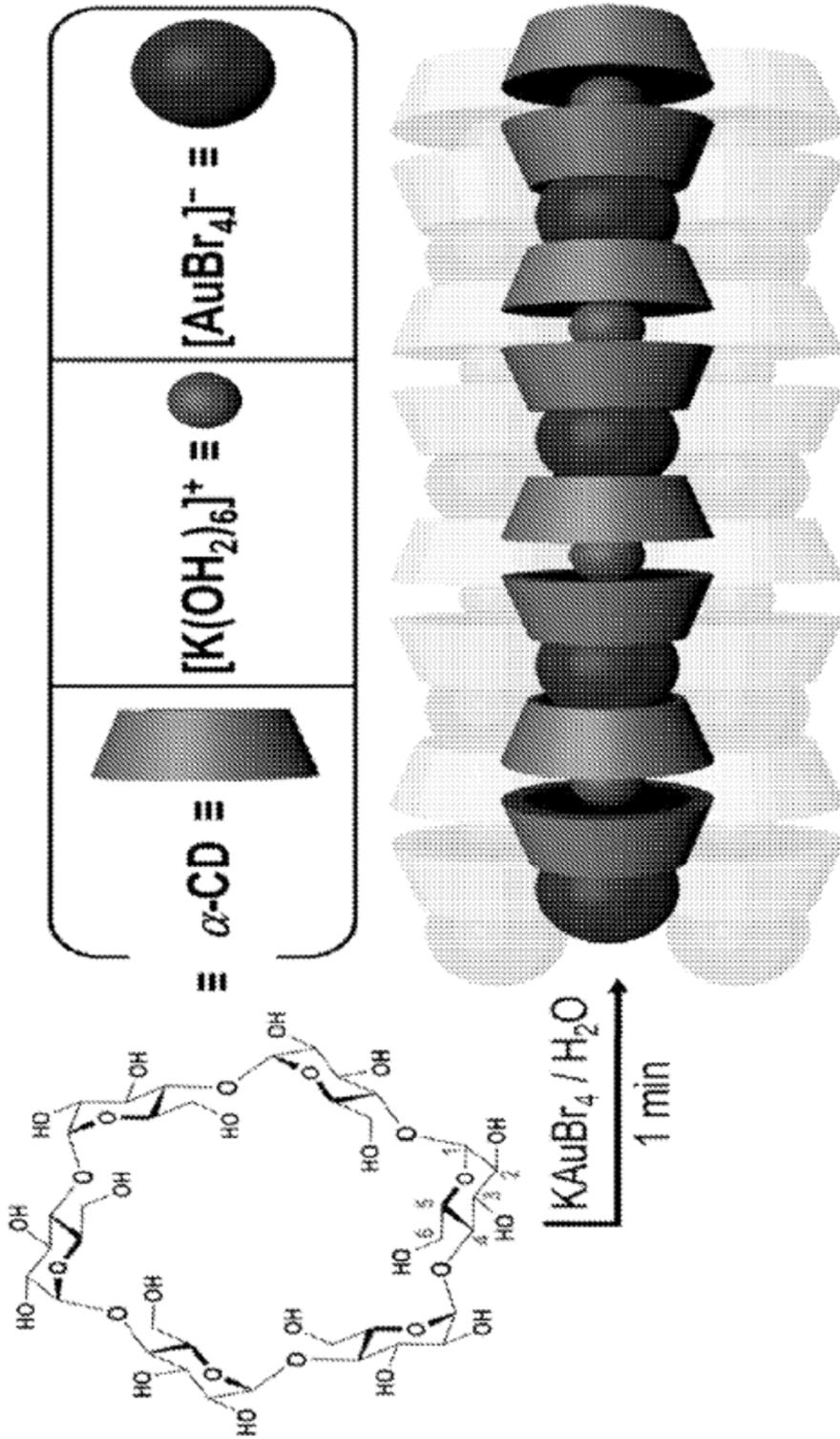


FIG. 1

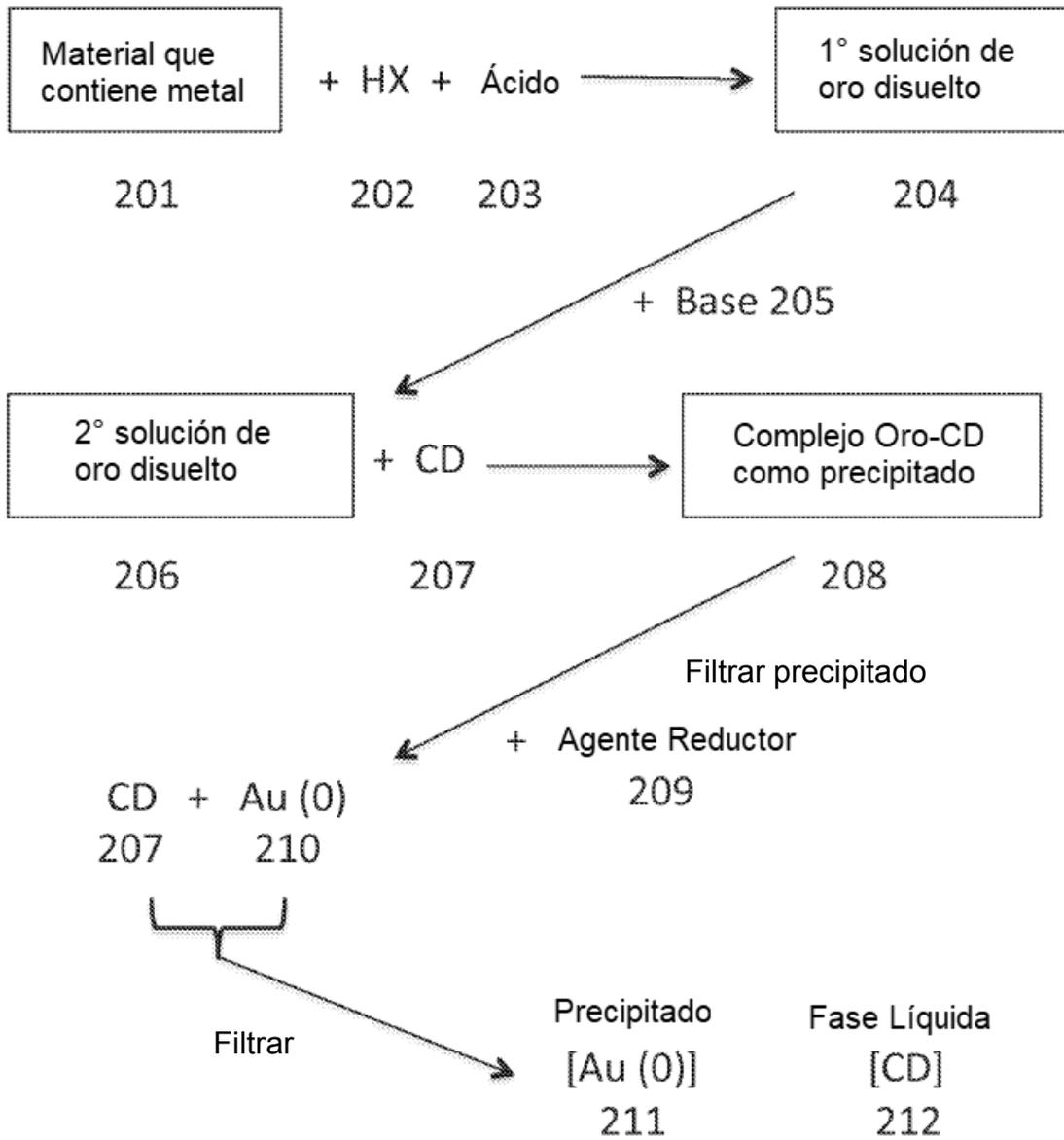


FIG. 2A

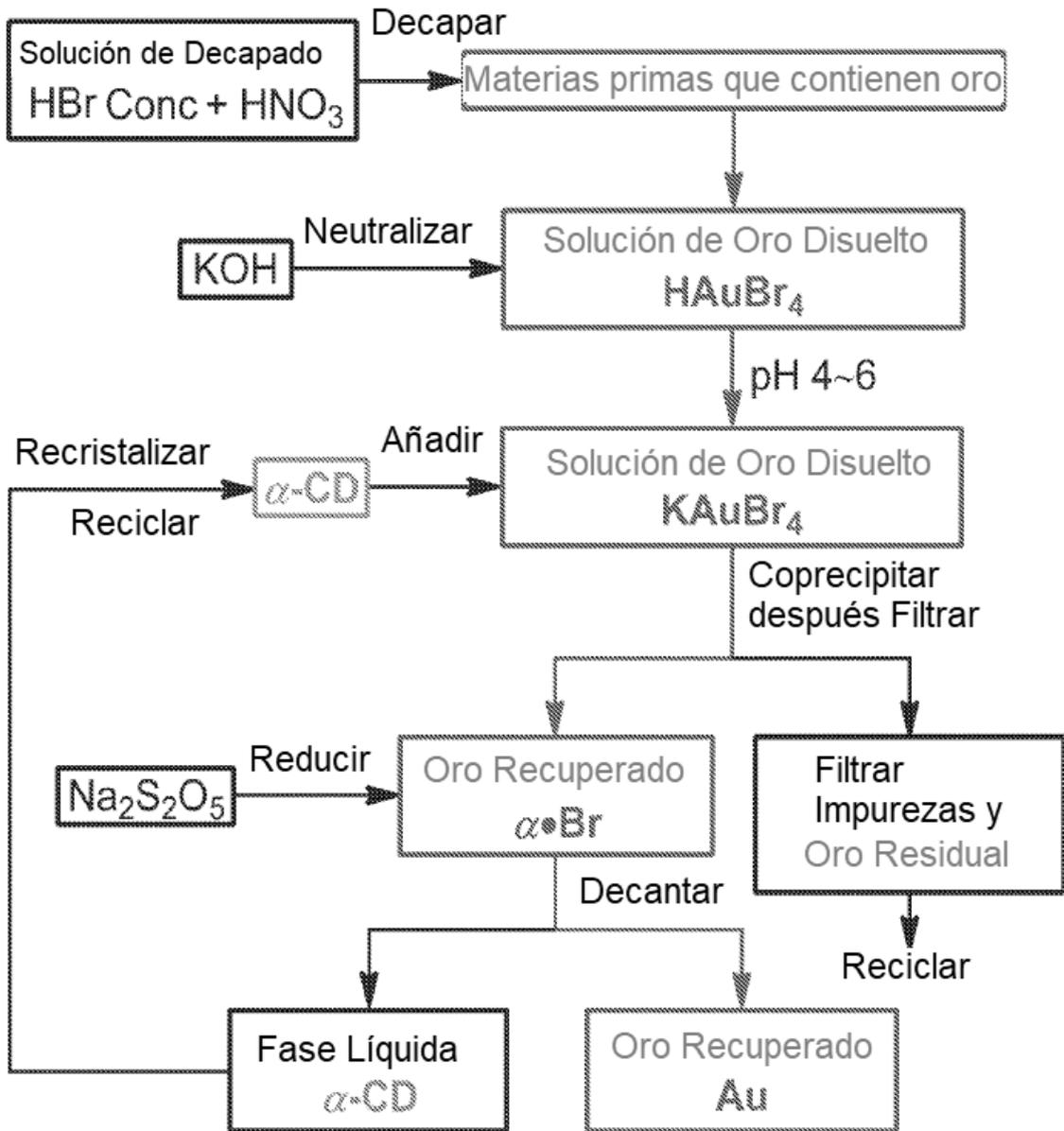


FIG. 2B

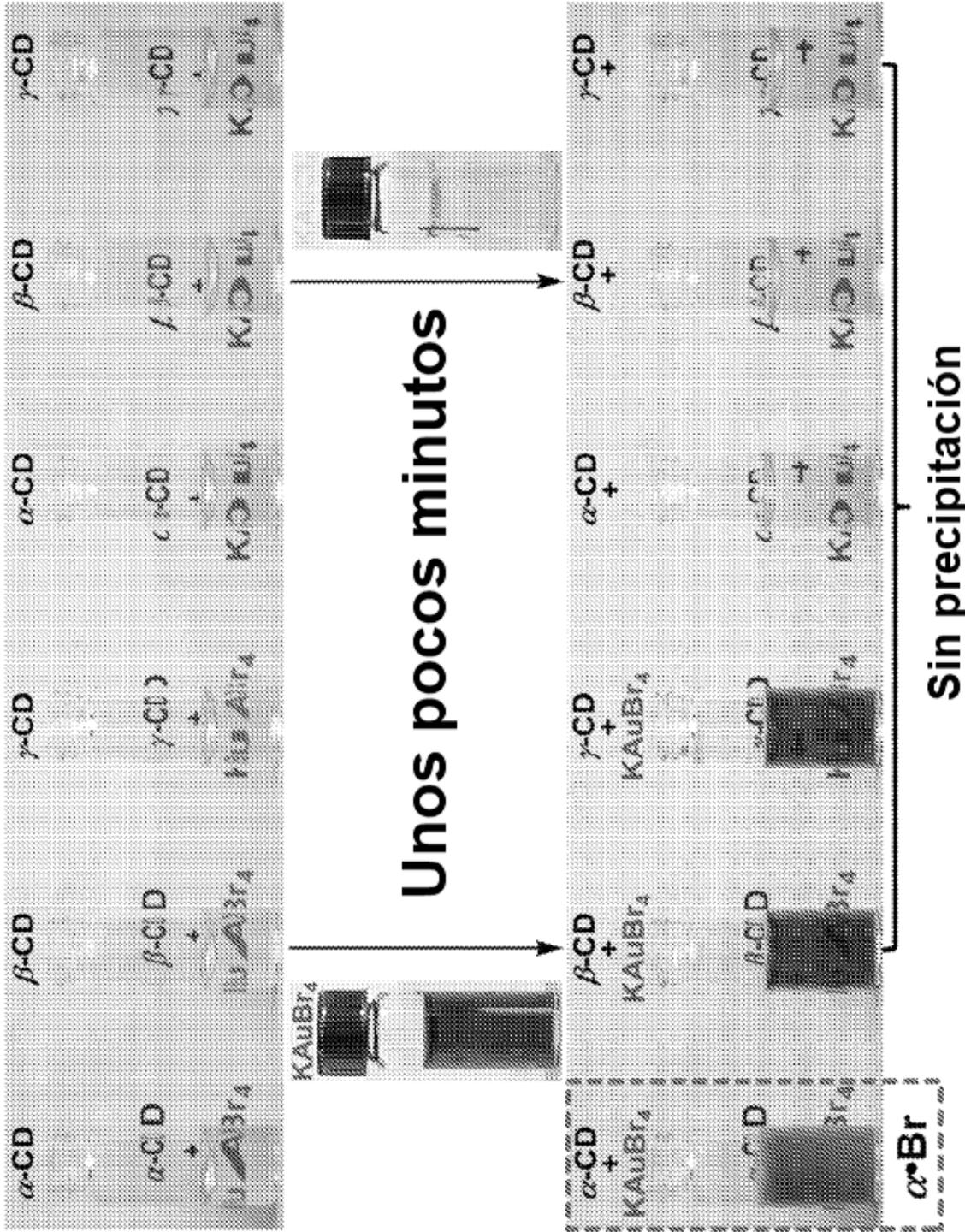


FIG. 3A

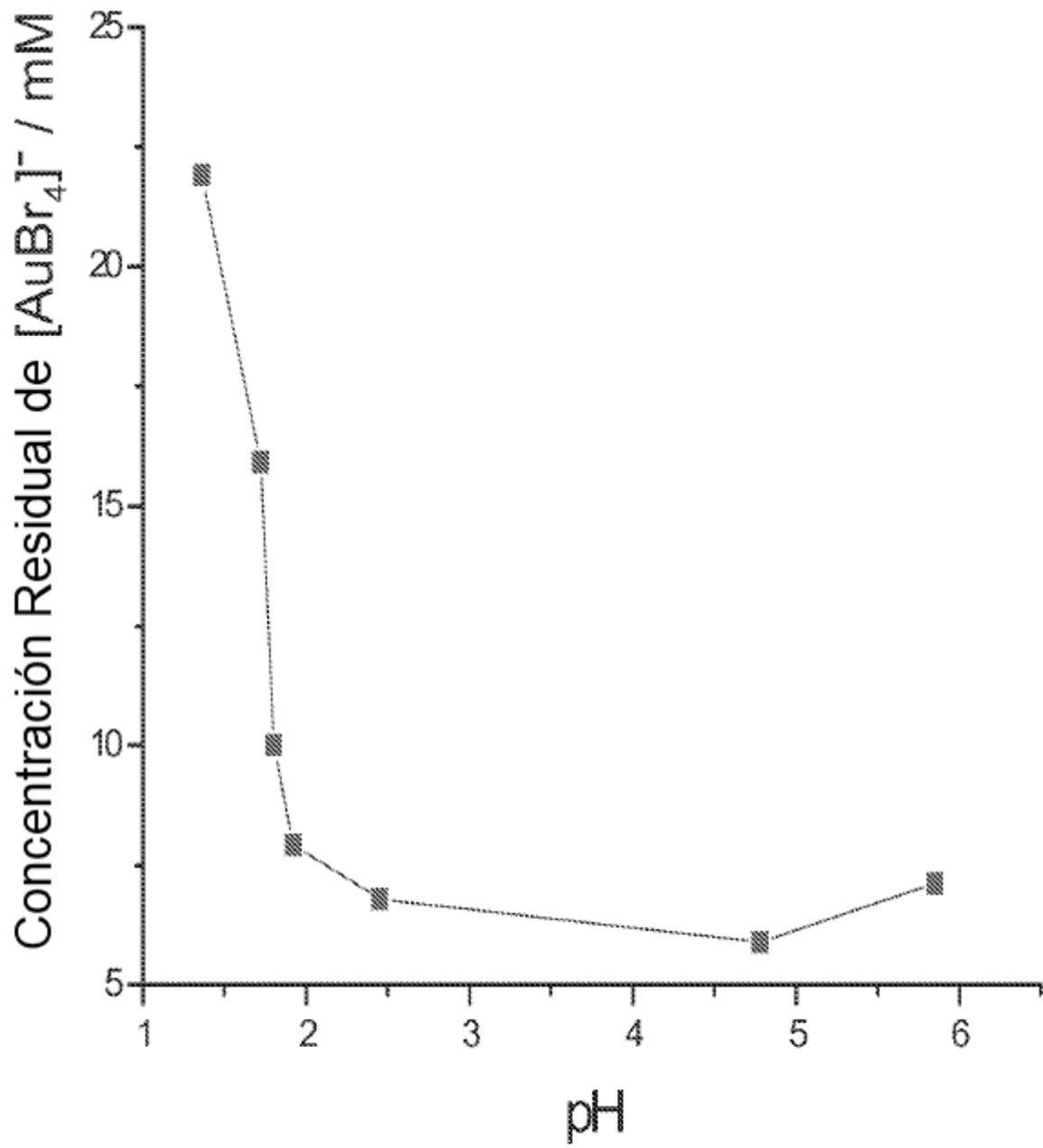


FIG. 3B

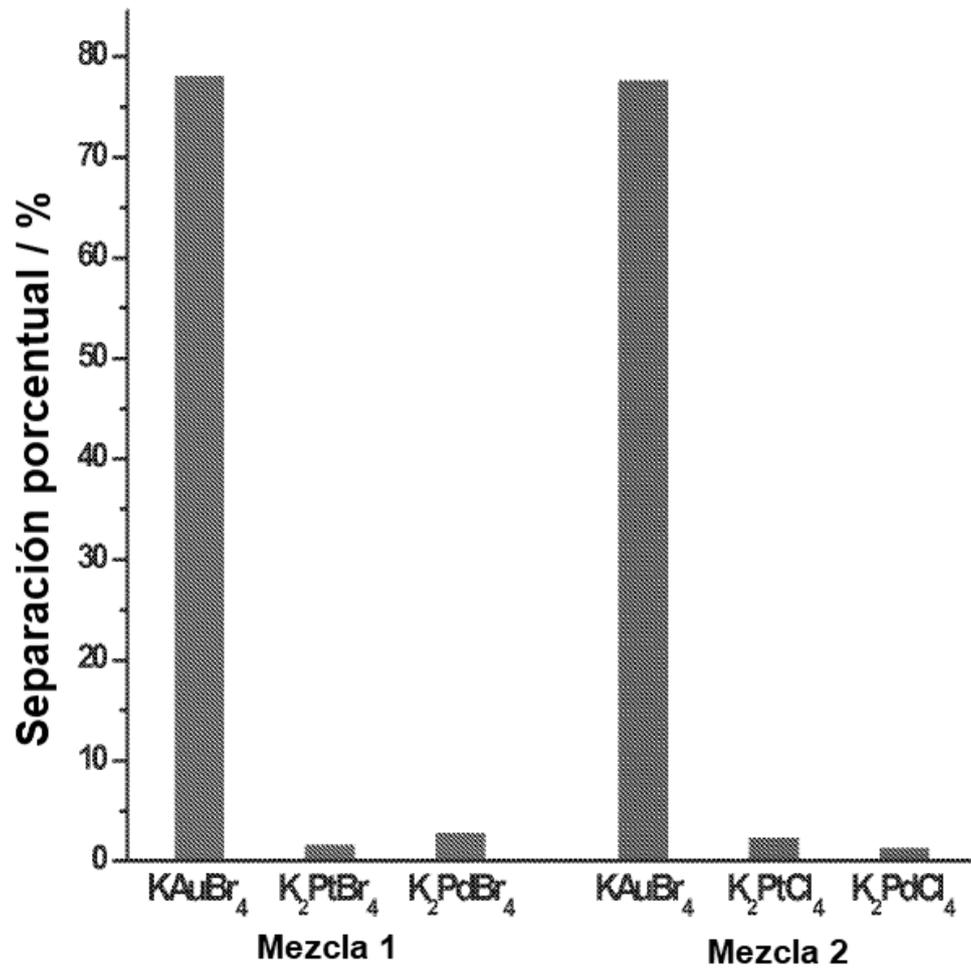


FIG. 4