

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 452**

51 Int. Cl.:

A62B 19/02	(2006.01) B01J 37/06	(2006.01)
A62D 9/00	(2006.01) B01J 37/14	(2006.01)
B01D 53/62	(2006.01) B01J 37/18	(2006.01)
B01D 53/86	(2006.01)	
B01J 23/89	(2006.01)	
B01J 21/18	(2006.01)	
B01J 23/52	(2006.01)	
B01J 35/00	(2006.01)	
B01J 37/02	(2006.01)	
B01J 37/03	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2012 PCT/GB2012/052764**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13068737**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2012 E 12784663 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2776132**

54 Título: **Aparato para el tratamiento de aire**

30 Prioridad:

07.11.2011 GB 201119171
07.11.2011 US 201161556329 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.02.2021

73 Titular/es:

ANGLO PLATINUM MARKETING LIMITED
(100.0%)
20 Carlton House Terrace
London, SW1Y 5AN, GB

72 Inventor/es:

POULSTON, STEPHEN;
SMITH, ANDREW WILLIAM JOHN;
BENNETT, STEPHEN CHARLES y
ROWSSELL, ELIZABETH

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 804 452 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

Aparato para el tratamiento de aire

5 La presente invención se refiere a un aparato, en particular, pero no exclusivamente, a un filtro de gas que es adecuado para su uso en la purificación de aire para aparatos de respiración, como una máscara protectora de gas o un respirador, y a un catalizador usado en un aparato de tratamiento de gas para la oxidación de monóxido de carbono (CO).

10 Catalizadores conocidos y usados para la oxidación de CO en filtros de gas incluyen la hopcalita, que es una mezcla de óxidos de cobre y manganeso, y metales preciosos como oro y platino en materiales de soporte como alúmina y titanía. La hopcalita es útil para la oxidación de monóxido de carbono, pero su uso en filtros de máscara de gas se conoce por tener desventajas derivadas de su sensibilidad a la humedad y también a la reacción relativamente exotérmica que promueve, que provoca que el gas purificado que sale del filtro tenga una temperatura incómodamente
15 alta para respirar.

Los catalizadores descritos en el documento JP 57084744 consisten en platino o paladio soportado sobre un portador de alúmina disponible comercialmente por impregnación de la alúmina con una disolución de la sal de Pd o Pt seguida de la reducción de los compuestos metálicos usando una disolución de hidracina. El documento US 4623637 describe el uso como catalizador purificador de aire de un compuesto de paladio impregnado en un material de alúmina que se ha tratado con un compuesto de vanadio y calentado para producir pentóxido de vanadio. El documento JP01159058 describe un catalizador de retirada de monóxido de carbono en el que un soporte de alúmina que tiene una estructura de poros particular está dotada de al menos uno de Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Cr, Sn o Ce y también Pt o Pd. Se dice que el catalizador es altamente resistente a la humedad. El documento JP 602381848 proporciona un catalizador que
20 consiste en oro y un óxido seleccionado de Mn, Fe, Co y Ni. El documento EP 0129406 describe un dispositivo catalizador para purificar una atmósfera que contiene CO que contiene uno o más metales del grupo de platino en combinación con óxido de estaño (IV). En el documento US4536375, se purifica un gas respirable contaminado con CO usando un catalizador que comprende un catalizador de metal precioso soportado por óxido IV promovido en el que el promotor es uno o más metales del grupo 1b, 3b, 7b y 8 de la tabla periódica (especialmente cobre, níquel, manganeso, sílice o lantano) y el metal precioso es platino, paladio, rodio, iridio o rutenio. B. Qiao *et al* (Journal of Catalysis 261 (2009) 241 - 244) prepararon un catalizador de paladio soportado con hidróxido férrico para la oxidación de CO. Sin embargo, los autores concluyeron que el catalizador era menos activo que catalizadores de oro preparados por los mismos. Otro catalizador para la oxidación de CO se describe en el documento US 2011/0171076 A1.

35 Los filtros de máscara de gas normalmente contienen absorbentes como carbón activo a menudo impregnado con compuestos químicos para tratar y reducir o retirar compuestos nocivos que pueden estar presentes en el entorno. El carbón activo base se deriva normalmente de fuentes de carbón o coco. El carbón activo puede estar impregnado con diversos compuestos metálicos tales como compuestos de plata, cinc, cobre, cromo y/o molibdeno, compuestos inorgánicos tales como hidróxidos de metales alcalinos y compuestos orgánicos tales como aminas, fosfinas o ácidos para la retirada de gases tóxicos. Se encontró que la presencia en una máscara de gas de un carbón activo impregnado, particularmente un carbón que contiene una amina, tal como trietilendiamina y/o materiales que pueden liberar gases que contienen nitrógeno tales como amoníaco o aminas, pueden tener un efecto adverso sobre la actividad de un catalizador de oxidación de monóxido de carbono. Es importante que el catalizador de oxidación de CO sea estable y capaz de mantener su actividad en presencia del compuesto de amina.

45 Es un objeto de la invención proporcionar un material catalizador alternativo para la oxidación de CO y que sea útil en la fabricación de un aparato de tratamiento de aire que contiene tales materiales que contienen nitrógeno volátil.

50 Según la invención, se proporciona un aparato para el tratamiento de aire, en el que el aire que tiene una primera concentración de monóxido de carbono entra en el aparato y el aire respirable que tiene una segunda concentración de monóxido de carbono sale del aparato, siendo dicha primera concentración mayor que dicha segunda concentración, comprendiendo el aparato un medio de tratamiento de gas, que comprende:

- 55 i) un catalizador para la oxidación de monóxido de carbono que comprende paladio y óxido de hierro y
ii) una fuente de un compuesto que contiene nitrógeno volátil, la fuente de compuesto que contiene nitrógeno volátil que comprende un material absorbente impregnado con una amina o amoníaco.

60 El aparato comprende un aparato de tratamiento de gas, adecuado para la purificación del aire mediante la retirada de monóxido de carbono, que contiene un catalizador que comprende paladio y óxido de hierro.

65 El aparato puede adoptar muchas formas diferentes, incluyendo filtros de gas y depuradores de gas que se usan en una variedad de máscaras de gas, aparatos de respiración y equipos de purificación de aire, tanto si se usan para equipos de protección individual (EPI) o en sistemas de protección colectiva para la limpieza del aire dentro de un espacio definido como submarino u otro entorno cerrado. El aparato de la invención está destinado a incluir filtros de gas y unidades de filtración, así como unidades de depuración de gas activas. Ejemplos de aparatos de tratamiento

de gas a los que se aplica la invención incluyen sistemas autónomos de limpieza del aire, filtros de gas y cartuchos de filtro para máscaras de gas, autorrescatadores autónomos (SCSR), capucha de escape y otros tipos de aparatos de respiración que requieren la retirada de monóxido de carbono de las corrientes de gas.

5 Según la invención se proporciona un aparato de tratamiento de gas, según la reivindicación 1, adecuado para su uso en un aparato de purificación de aire para la producción de aire respirable, que comprende:

i) un catalizador que comprende paladio y óxido de hierro y

10 ii) una fuente de un compuesto que contiene nitrógeno volátil.

La fuente del compuesto que contiene nitrógeno volátil es normalmente una amina, habitualmente impregnada en un absorbente que es normalmente un carbón activo. El absorbente puede estar presente en forma de partículas o una espuma o tejido. Normalmente, se proporciona un absorbente de carbón activo en forma de un lecho de partículas que tiene un tamaño y distribución de tamaño capaz de proporcionar un flujo pasante de gas con una caída de presión máxima especificada. Para su uso en un filtro para una máscara de gas o capucha de escape, un carbón activo impregnado normalmente se proporciona teniendo un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 300 - 1000 μm , especialmente 400 - 850 μm (malla 20 x 40). Grados especiales de carbón activo impregnado adecuado para su uso en un aparato de tratamiento de gas están disponibles comercialmente por diversos proveedores. Ejemplos de tales materiales son RESPCARB™ y ASZM-TEDA disponibles en Calgon Carbon Corporation o Chemviron.

Por tanto, en una realización preferida de la invención el aparato comprende un filtro de gas adecuado para su uso en un aparato de purificación de aire para la producción de aire respirable, que comprende:

25 i) un catalizador que comprende paladio y óxido de hierro y

ii) un carbón activo impregnado con del 1 - 10 % en peso, especialmente del 1 - 5 % en peso, de una amina, especialmente trietilendiamina.

30 Se conoce que los catalizadores de oro son activos para la retirada de monóxido de carbono y se venden comercialmente para su uso en máscaras de gas como alternativa a los catalizadores de hopcalita más antiguos. Sin embargo, según fuentes publicadas, un catalizador de oro debe protegerse del amoníaco y aminas, porque tienden a envenenar el catalizador y reducir la actividad catalítica. Por lo tanto, se recomienda que se usen catalizadores de oro en combinación con un lecho protector (que puede ser hopcalita) para retirar los venenos de catalizadores de una corriente de gas antes de que el gas entre en contacto con el catalizador. El uso de lechos protectores aumenta el coste, la complejidad y el volumen de un filtro de gas, que es un problema particular si el filtro está destinado a su uso en una máscara de gas o capucha de escape, por ejemplo, donde se requiere un filtro compacto. Es un beneficio particular del filtro de la presente invención que el catalizador es resistente al envenenamiento mediante compuestos que contienen nitrógeno. Por tanto, el filtro preferiblemente comprende el catalizador y un absorbente cargado con al menos un compuesto que contiene nitrógeno y opcionalmente otros compuestos de tratamiento de gas activos en ausencia de un lecho protector. La resistencia del catalizador de paladio- óxido de hierro al envenenamiento por compuestos que contienen nitrógeno permite que se mezcle el catalizador con la fuente de compuesto que contiene nitrógeno (por ejemplo, partículas de carbón activo impregnado con amina) si se requiere, aunque es más habitual que el catalizador se separe físicamente de la fuente del compuesto que contiene nitrógeno por una membrana, malla, gasa permeable a gas o barrera permeable a gas similar. Por ejemplo, el aparato de tratamiento de gas en forma de un filtro de gas puede comprender una primera capa que comprende un lecho de partículas de carbón activo impregnadas y una segunda capa que comprende un lecho de partículas de un catalizador que comprende paladio y óxido de hierro, estando separadas las capas primera y segunda por una gasa.

50 Preferiblemente el catalizador comprende del 0,5 al 10 %, más preferiblemente del 1 al 4 % de Pd, en peso. Preferiblemente el resto de la composición comprende hierro y oxígeno. En una realización de la invención el catalizador consiste esencialmente en paladio, hierro y oxígeno. En una realización preferida, el catalizador consiste esencialmente en del 0,5 - 10 % en peso de paladio, más preferiblemente del 1 al 4 % de Pd, siendo el resto esencialmente hierro y oxígeno. Por "consistir esencialmente en" se entiende que elementos distintos a paladio, hierro y oxígeno, si están presentes, están presentes en un nivel en el que no tienen ningún efecto material sobre la actividad del catalizador para la oxidación de monóxido de carbono.

60 El catalizador puede hacerse por métodos de coprecipitación. En un método de coprecipitación preferido, se mezcla una disolución de compuesto de paladio con una disolución de un compuesto de hierro y luego la disolución mezclada se añade lentamente, con mezcla, a una disolución de un precipitado alcalino, preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 25 - 100°C, especialmente 25 - 80°C. Cuando se completa la adición, la mezcla puede envejecerse durante un período de al menos 30 minutos, normalmente de aproximadamente 30 minutos - 2 horas, a una temperatura de aproximadamente 30 - 80°C. Compuestos de paladio adecuados incluyen nitrato de paladio, cloruro de paladio. Compuestos de hierro adecuados incluyen nitrato de hierro, cloruro de hierro, sulfato de hierro. La disolución de precipitante puede seleccionarse entre las conocidas en la técnica de preparación de catalizador, como

hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxidos de sodio o potasio, carbonatos y bicarbonatos, hidróxido de amonio y bases orgánicas tales como hidróxido de tetrametilamonio. El producto de oxihidróxido de metal mezclado precipitado se separa entonces del sobrenadante y se lava con agua para retirar restos de metales alcalinos, si están presentes. Preferiblemente se continúa el lavado hasta que el precipitado contenga <0,5 % de metal alcalino, más preferiblemente <0,2 % y especialmente <0,1 % de metal alcalino. Luego se seca y se somete a una etapa de reducción. Opcionalmente, el material seco se calcinará en aire a una temperatura elevada, por ejemplo, 300 - 600°C durante al menos 30 minutos. Se ha encontrado que la reducción es efectiva cuando se lleva a cabo mediante el contacto con una corriente de gas que contiene hidrógeno, por ejemplo, aproximadamente el 5 % de H₂ en N₂, a una temperatura superior a aproximadamente 50°C, pero normalmente inferior a aproximadamente 300°C, especialmente inferior a 150°C, por ejemplo, aproximadamente 70 - 100°C. Opcionalmente, puede usarse un proceso de precipitación continua o semicontinua, en el que el agente de precipitación alcalino y las disoluciones de sal de hierro y paladio se introducen en un recipiente de precipitación equipado con un medio de mezcla, como un impulsor, o bien en conjunto o bien, si es semicontinuo, en etapas separadas. En un método de precipitación continuo o semicontinuo, el tiempo de residencia en la etapa de precipitación es preferiblemente inferior a 1 minuto. La mezcla puede moverse a diferentes recipientes con el fin de proporcionar envejecimiento, calentamiento, lavado, filtración, secado y/u otras etapas de procedimiento.

Después del secado, el precipitado es un oxihidróxido de hierro-paladio con Pd en el estado de oxidación 2+. La muestra es amorfa a difracción de rayos X (DRX). Después de la reducción en hidrógeno, la muestra parece ser una mezcla de oxihidróxido de Pd/Fe y Pd/Fe₃O₄ como picos amplios de magnetita de baja cristalinidad tal como se ve mediante DRX. Parte del Fe³⁺ se ha reducido con el Pd²⁺ a Fe²⁺ y metal de Pd. Se refiere a esta especie como Pd-FeOx. Si la muestra se calienta primero a 500°C, se ve hematita en lugar de magnetita. En esta memoria descriptiva, cuando se refiere a "óxido de hierro" o "FeOx" en un catalizador para su uso en la oxidación de monóxido de carbono en aire, significa la forma reducida de las especies de óxido/hidróxido de hierro como se describe anteriormente, con o sin precalcificación. Cuando se refiere a "forma no reducida de Pd-FeOx" o "Pd-FeOx precipitado" o términos similares, significa el material después de precipitación, secado, etc. que no es la forma reducida descrita anteriormente, pero que es un precursor de la misma.

El aparato según la invención es capaz de reducir la concentración de monóxido de carbono en un gas que contiene oxígeno de 3600 ppm a menos de 500 ppm durante un período continuo de 10 minutos a 20°C (más preferiblemente a cualquier temperatura en el intervalo de 0 a 25°C) a un caudal lineal de gas de al menos 6 cm por segundo, más preferiblemente a un caudal lineal de al menos 9 cm por segundo. Preferiblemente cuando la corriente de aire que contiene dicha primera concentración de monóxido de carbono se pasa a través del medio de tratamiento de gas a 20°C durante 15 minutos, más preferiblemente durante una duración de hasta una hora, y dicha primera concentración de monóxido de carbono es al menos 3600 ppm el medio de tratamiento de gas es capaz de tratar el aire de manera que el valor instantáneo máximo de dicha segunda concentración de monóxido de carbono es inferior a 500 ppm. Preferiblemente, el aparato según la invención es capaz de reducir la concentración de monóxido de carbono en un gas que contiene oxígeno de 10000 ppm a menos de 500 ppm durante un período continuo de 10 minutos a 20°C (más preferiblemente a cualquier temperatura en el intervalo de 0 a 25°C) a un caudal de gas lineal de al menos 6 cm por segundo, más preferiblemente a un caudal lineal de al menos 9 cm por segundo. Preferiblemente, cuando la corriente de aire que contiene dicha primera concentración de monóxido de carbono se pasa a través del medio de tratamiento de gas a 20°C durante 15 minutos, más preferiblemente durante una duración de hasta una hora, y dicha primera concentración de monóxido de carbono es al menos 9000 ppm, el medio de tratamiento de gas es capaz de tratar el aire de manera que el valor instantáneo máximo de dicha segunda concentración de monóxido de carbono es inferior a 500 ppm.

El catalizador usado en el aparato de tratamiento de gas de la invención es eficaz para la oxidación de CO en un intervalo de temperaturas, de aproximadamente 0 a aproximadamente 50°C. Una medida de la eficacia de un catalizador de tratamiento de CO que se usa en la técnica se conoce como el número de CT, expresado en ppm minutos. La CT representa la concentración total acumulada (en ppm) de CO en la corriente de gas aguas abajo del lecho de catalizador durante la duración de la prueba (en minutos), para un caudal dado de aire que va a tratarse que contiene una primera concentración de CO dada. La concentración total acumulada de CO a lo largo de una duración particular de prueba puede calcularse como el área bajo un gráfico de concentración de CO aguas abajo en ppm frente al tiempo. El valor de CT se expresa como la concentración total acumulada en ppm multiplicada por el tiempo en minutos durante el que se mide esa concentración acumulada. Cuando la primera concentración de monóxido de carbono es de 3600 ppm y la corriente de aire se hace pasar a través del aparato de tratamiento de gas durante un período continuo de 15 minutos a una velocidad lineal de 9 cm por segundo, el valor de CT de CO en el aire aguas abajo del medio de tratamiento de gas es menor a 6000 ppm minutos. Un beneficio particular de la invención es que, en uso normal a aproximadamente 20°C, el gas tratado que sale del aparato tiene una temperatura menor a 45°C, de modo que puede respirarse sin molestias indebidas.

El catalizador puede estar presente en forma de partículas o una espuma o tejido. Cuando el material de catalizador se requiere en forma de gránulos, el precipitado puede formarse para dar partículas de tamaño y forma adecuadas para su uso en el aparato de filtro de gas en el que está destinado a usarse. Tamaños y formas de partícula adecuadas dependen de la aplicación prevista de las partículas de catalizador. Algunas aplicaciones de filtro de máscara de gas requieren un tamaño de partícula que tenga una dimensión máxima <2 mm, pero otras aplicaciones pueden requerir

un tamaño o distribución de tamaño diferente. Normalmente, el catalizador se proporciona en forma de un lecho de partículas que tiene un tamaño y distribución de tamaño capaz de proporcionar un flujo pasante de gas con una caída de presión máxima especificada. Para su uso en un filtro para una máscara de gas o capucha de escape, el catalizador está preferiblemente presente en forma de gránulos que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 300 - 1000 μm , especialmente 400 - 850 μm (malla de 20 x 40). Partículas más grandes pueden conducir a la formación de canales a través de un lecho del catalizador de modo que algo de gas pueda pasar a través del filtro sin tratarse adecuadamente. Cuando las partículas son demasiado pequeñas, la caída de presión a través del lecho de catalizador aumenta de modo que el aire se vuelve más difícil de inhalar a través del filtro. La especificación del tamaño de las partículas que forman lechos de filtro de gas se expone en las normas aplicables en relación a aparatos respiratorios y puede seleccionarse por el experto para adaptarse a la aplicación particular a la que está destinada el aparato de tratamiento de gas. Partículas dimensionadas y conformadas de manera adecuada pueden formarse moliendo y/o cribando el precipitado calcinado y/o secado o de otro modo mediante el uso de otros métodos de formación, como compactación en seco, granulación, prensado o extrusión sobre el precipitado seco o húmedo. En un método preferido, el catalizador se forma en partículas usando compactación en seco, por ejemplo mediante un método de compactación por rodillo, seguido, si es necesario, por la rotura del material compactado en partículas y luego el cribado de las partículas a la distribución de tamaño requerida. Se ha encontrado que partículas hechas por un método de compactación son resistentes al daño por desgaste. El catalizador se reduce normalmente, y opcionalmente se pasiva, después de la formación en partículas.

Preferiblemente, cuando el catalizador está presente como un lecho de partículas, el lecho de catalizador tiene un grosor máximo en la dirección del flujo de aire inferior a 10 mm, más preferiblemente no superior a 5 mm. Es un beneficio particular del uso del catalizador de la invención que su actividad para la oxidación de monóxido de carbono es relativamente alta de modo que la reducción requerida en concentración de CO puede lograrse usando un lecho de catalizador relativamente delgado. Esto permite que el aparato sea relativamente compacto.

Las partículas de catalizador formadas pueden comprender materiales adicionales como aglutinantes inorgánicos u orgánicos, lubricantes, etc. Sin embargo, actualmente se prefiere no incluir ningún aglutinante orgánico o inorgánico en la formulación porque se ha encontrado que los aglutinantes comúnmente usados perjudican la actividad de oxidación de CO del catalizador después del envejecimiento, particularmente después del envejecimiento en presencia de un compuesto que contiene nitrógeno volátil como una amina o amoniaco. También se ha encontrado que algunos aglutinantes producen partículas más suaves que tienen menos resistencia al daño causado por la manipulación mecánica. Por tanto, las partículas de catalizador preferiblemente no contienen aglutinantes orgánicos o inorgánicos como boehmita, sílice coloidal, cemento fundido, cemento, derivados de celulosa, goma xantana, acacia o polivinilalcohol.

El catalizador puede formularse alternativamente para dar una composición de recubrimiento que se usa para recubrir partículas de un material de soporte de catalizador, como, por ejemplo, un monolito, un minilito, una esfera, una espuma u otro soporte conformado. El recubrimiento puede aplicarse, alternativamente, directamente a una parte del aparato de tratamiento de gas de la invención.

Alternativamente, el catalizador de oxidación de CO puede prepararse mediante métodos de impregnación. Un método de impregnación adecuado usa la bien conocida técnica de impregnación por humedad incipiente, en la que un volumen de disolución que contiene los compuestos metálicos se impregna en un material de soporte poroso pulverizándose o haciéndose dar vueltas, calculándose el volumen para llenar el volumen de poros del material de soporte, normalmente con menos del 10 % de exceso. En este método, el metal precioso y el compuesto de hierro se impregnan o bien juntos en una disolución mezclada o bien por separado en un soporte adecuado. Un beneficio del uso de un método de impregnación es que puede seleccionarse un material de soporte que tenga propiedades adecuadas para la formación para dar el filtro de gas o medio depurador. Pueden obtenerse propiedades tales como dureza, tamaño y forma de partícula y también porosidad del catalizador final mediante la selección de un material de soporte adecuado. Por ejemplo, se cree que una partícula de área de superficie alta de <2 mm de dimensión es deseable para su uso en la fabricación de filtros de máscara de gas. Además, las partículas deben ser duras y resistentes a la formación de finos y polvo durante la preparación, manipulación y carga de catalizador. Se ha encontrado que la alúmina, en particular partículas de alúmina gamma, es particularmente adecuada para su uso como soportes de catalizador. La cantidad de hierro en el catalizador formado por impregnación es preferiblemente del 1 - 10 %, por ejemplo, del 1 - 5 %.

El catalizador de oxidación de CO puede utilizarse en el filtro de gas, o bien como lecho de catalizador independiente, por ejemplo, como una capa de catalizador en una disposición de múltiples capas, o alternativamente mezclado con otros componentes del sistema de purificación de aire, como materiales de carbón activo, opcionalmente absorbentes impregnados con un compuesto que contiene nitrógeno.

La invención se describirá, además, en los siguientes ejemplos, con referencia a los dibujos adjuntos, que son:

Figura 1: Un diagrama de concentración de CO y CO₂ frente a tiempo usando el catalizador de invención;

Figura 2: Un diagrama de concentración de CO y CO₂ frente a tiempo usando catalizadores comparativos;

Figura 3: Un diagrama de concentración de CO y CO₂ frente a tiempo usando un catalizador comparativo;

Figura 4: Un diagrama de concentración de CO frente a tiempo usando un catalizador de la invención;

Figura 5: Una diagrama de concentración de CO frente a tiempo usando un catalizador de la invención.

Ejemplo 1: Preparación de catalizador de Pd-FeOx por precipitación

Se disolvieron 1577,86 g de K₂CO₃ en 5 l de agua desmineralizada en un recipiente de vidrio de 10 l equipado con un agitador superior y un condensador de reflujo y la disolución se calentó a 60°C con el agitador establecido a 300 rpm. Por separado, se disolvieron 2529,90 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O y 152,44 g Pd(NO₃)₂ en 5 l de agua. La disolución de Pd/Fe se añadió por debajo de la superficie de la disolución de K₂CO₃ por medio de una bomba durante 60 minutos. Después de haber añadido todo el Pd/Fe, la suspensión marrón resultante se mantuvo a 60°C durante 1 hora antes de que el sólido se recogiera por filtración. Se lavó a fondo el sólido con porciones de 2 l de agua desmineralizada a 60°C hasta que la conductividad fue <50 μS. Después del lavado, se secó el catalizador sólido sobre el filtro para dar un sólido marrón gelatinoso que luego se secó en un horno de aire a 105°C durante 48 horas. El sólido seco se trituró y cribó entre 425 y 850 μm y luego se dividió en dos porciones. Se calcinó una porción de las partículas secas en aire a 500°C durante 2 horas (rampa de calentamiento de 10°C/minuto, mantenimiento de 2 horas a 500°C, seguido de enfriamiento a 30°C/minuto hasta 80°C) y luego se redujo en una corriente del 5 % de H₂ en N₂ a 80°C durante 3 horas. Después, la muestra se enfrió a < 30°C y se pasivó mediante la introducción gradual de un gas que contiene oxígeno. La segunda porción no se calcinó sino que solo se redujo a 80°C, tras una velocidad de rampa de calentamiento de 2°C/minuto, y se pasivó como se ha descrito anteriormente. En el análisis de una porción de las partículas calcinadas mediante DRX, se encontró que la muestra era de baja cristalinidad. Después de la reducción, el análisis por DRX muestra algunos metales de Pd y algunos picos de magnetita, aunque el material tiene baja cristalinidad. El análisis elemental del material por ICP- AES encontró que el material contiene el 2,35 % de Pd y el 0,08 % de K. Todos los demás elementos metálicos estuvieron presentes en menos del 0,1 %.

Ejemplo 2 (comparativo) Preparación de catalizador de Pt-FeOx

Se hizo un catalizador según el método descrito en el ejemplo 1, usando nitrato de platino en lugar del nitrato de paladio. Se disolvieron 47,39 g de K₂CO₃ en 500 ml de agua desmineralizada en un matraz de fondo redondo de 2 l equipado con un agitador superior y un condensador de reflujo. Después se calentó la disolución resultante a 60°C con el agitador establecido a 300 rpm. Por separado, se disolvieron 75,90 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O y 2,45 g de Pt(NO₃)₄ en 500 ml de agua. Se añadió la disolución de Pt/Fe por debajo de la superficie de la disolución de K₂CO₃ por medio de una bomba durante 60 minutos. Después de haber añadido todo el Pt/Fe, la suspensión marrón resultante se mantuvo a 60°C durante 1 hora antes de que el sólido se recogiera por filtración. Se lavó a fondo el sólido con porciones de 2 l de agua desmineralizada a 60°C hasta que la conductividad fue <50 μS. Después del lavado, se secó el catalizador sólido sobre el filtro para dar un sólido marrón gelatinoso que luego se secó en un horno de aire a 105°C durante 48 horas. El sólido seco se cribó entre 425 y 850 μm, se redujo a 80°C, tras una velocidad de rampa de calentamiento de 2°C/minuto, y se pasivó como se describió en el ejemplo 1. El análisis elemental del material por ICP- AES encontró que el material contiene 2,39 % de Pt y 0,08 % de K.

Ejemplo 3 (comparativo): Preparación de catalizador de Au-FeOx

Se hizo un catalizador según el método descrito en el ejemplo 1, usando ácido tetracloroáurico en lugar del nitrato de paladio. Se disolvieron 47,55 g de K₂CO₃ en 500 ml de agua desmineralizada en un matraz de fondo redondo de 2 l equipado con un agitador superior y un condensador de reflujo. Se calentó la disolución resultante a 60°C con el agitador establecido a 300 rpm. Por separado, se disolvieron 75,90 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O y 0,78g de HAuCl₄ en 500 ml de agua. Se añadió la disolución de Au/Fe por debajo de la superficie de la disolución de K₂CO₃ por medio de una bomba durante 60 minutos. Después de haber añadido todo el Au/Fe, la suspensión marrón resultante se mantuvo a 60°C durante 1 hora antes de que el sólido se recogiera por filtración. El sólido se lavó a fondo, se secó, se trituró y se cribó como se describió en el ejemplo 2. Un análisis elemental del material por ICP- AES encontró que el material contiene el 2,22 % de Au y el 0,06 % de K.

Ejemplo 4 Prueba de oxidación de CO

Se colocaron 0,05 g de gránulos cribados (tamaños de criba de 850 - 425 μm) hechos en el ejemplo 1 en un reactor de flujo de pistón tubular de 4 mm de diámetro interno a aproximadamente 21°C y aproximadamente el 90 % de humedad relativa. Después de 50 segundos se introdujo un flujo de gas compuesto por 3600 ppm de CO, 20 % de O₂ en N₂ y se mantuvo a través del reactor a 100 ml/min. Se analizó la composición de gas de salida usando un analizador de gas de infrarrojos y se registró un gráfico de la concentración de CO y CO₂ durante un período de 10 minutos. Los resultados se muestran en la figura 1 y no muestran ningún avance de CO durante la prueba de 10 minutos. En la

figura 1, la línea superior (continua) representa la concentración de CO₂ y la línea inferior (discontinua) representa la concentración de CO en el gas que sale del tubo de reactor.

Ejemplo 5 Prueba de oxidación de CO

5 Los catalizadores de Au y Pt descritos en los ejemplos 2 y 3 se sometieron a prueba como se describió en el ejemplo 4 con los resultados mostrados en la figura 2. Se evidenció un avance significativo de CO durante la prueba de 10 minutos, demostrando que Pd/FeOx es superior a estos otros dos catalizadores.

10 Ejemplo 6: (comparativo) Preparación de Au/TiO₂

15 Se disolvieron 4,05 g de HAuCl₄ en 4,5 l de agua desmineralizada y se añadió una disolución de NaOH 0,1 M a temperatura ambiente hasta que el pH de la disolución fue de aproximadamente 10,75. Una vez que el pH fue estable, se añadieron 100 g de Degussa P25 TiO₂ durante aproximadamente 5 minutos. La adición de TiO₂ provocó que el pH cayera a 7,81, por lo que se añadió algo más de una disolución de NaOH 0,1 M para aumentar el pH a 9 - 10. La mezcla resultante se agitó durante una hora y se añadió NaOH 0,1M según fue necesario para mantener el pH entre 9 y 10. En total se añadieron 78 ml de NaOH 0,1 M a la mezcla después de haberse añadido TiO₂.

20 Después de agitar durante una hora, el sólido se recogió por filtración. Se lavó el sólido con agua desmineralizada hasta que la conductividad del filtrado fue <10 μS. Luego se secó el sólido en un horno durante la noche a 105°C para dar 96,02 g del producto como polvo de color púrpura claro.

Procedimiento de envejecimiento de catalizador

25 Procedimiento de envejecimiento A: El envejecimiento del catalizador se llevó a cabo en presencia de un carbón activo impregnado con amina, del tipo que se encuentra normalmente en los filtros de máscara de gas. El carbono usado para los estudios de envejecimiento fue un carbón activo comercialmente disponible que contiene un 1 % en peso de trietilendiamina (TEDA). Se colocó el catalizador en un vial de vidrio con una cantidad de carbono que tiene un volumen aparente equivalente a tres veces el volumen aparente de catalizador. Se separó la capa de catalizador de la capa de carbono mediante algodón. Se selló el vial bajo presión reducida en una bolsa de papel metalizado que se había lavada con nitrógeno. La bolsa se mantuvo a 70°C durante 5 semanas. Después del envejecimiento, se retiró el catalizador (sin el carbón activo) del vial para su sometimiento a prueba.

35 Con el fin de identificar los efectos del carbono y el procedimiento de envejecimiento, se realizaron dos estudios comparativos:

C1: El procedimiento de envejecimiento descrito en A se llevó a cabo en ausencia del carbón activo.

40 C2: Se selló una muestra de catalizador en una botella de vidrio en aire y se almacenó a temperatura ambiente durante 5 semanas.

Ejemplo 7: (comparativo) Efecto del envejecimiento con carbón activo en Au/TiO₂

45 Se envejeció una muestra del catalizador de Au/TiO₂ preparado en el ejemplo 6 según el procedimiento descrito anteriormente. Se trataron muestras adicionales según los procedimientos comparativos C1 y C2. Tras el envejecimiento y los procedimientos comparativos, se sometieron a prueba los catalizadores para oxidación de CO usando la prueba como se describió en el ejemplo 4. También se sometió a prueba una nueva muestra de catalizador. Los resultados se muestran en la figura 3. Los resultados muestran que, aunque la nueva muestra y C2 casi no presentaron deslizamiento de CO, las muestras envejecidas a 70°C mostraron un deslizamiento considerable con el catalizador de procedimiento A, envejecido en presencia de carbón activo, mostrando casi ninguna actividad de oxidación de CO.

Ejemplo 8: Efecto de envejecimiento con carbón activo Pd/FeOx

55 Se preparó una serie de catalizadores que contienen diferentes cantidades de Pd usando el procedimiento de preparación descrito en el ejemplo 1 con variaciones para cambiar la carga de Pd. Se calcinó una muestra de cada catalizador antes de la reducción en aire a 500°C durante 2 horas (rampa de calentamiento de 10°C/minuto, mantenimiento de 2 horas a 500°C, seguido de enfriamiento a 30°C/minuto hasta 80°C). Se sometió a prueba una segunda muestra de cada catalizador sin calcinar, pero después de la reducción en hidrógeno, como se describió en el ejemplo 1. Se envejeció una muestra de cada uno de los catalizadores precalcinados y no calcinados siguiendo el procedimiento de envejecimiento A descrito anteriormente. Se sometió a prueba una nueva segunda muestra de cada uno. Se sometieron a prueba los catalizadores nuevos y envejecidos para la actividad de oxidación de CO según la descripción del ejemplo 4.

65 Se midió el deslizamiento de CO instantáneo máximo a través del catalizador en ppm y se muestra en la tabla 1. Las cargas de Pd mostradas son cargas nominales. Los datos muestran que a bajas cargas de Pd (<4 % en peso) los

catalizadores no calcinados muestran menos deslizamiento de CO que los catalizadores calcinados y por debajo del 2 % en peso de Pd los catalizadores envejecidos muestran considerablemente más deslizamiento de CO que el catalizador nuevo.

5

Tabla 1

% de PD de catalizador de Pd/FeOx	Calcinado antes de la reducción		No calcinado antes de la reducción	
	Envejecido	Nuevo	Envejecido	Nuevo
1	N/T	2127	1281	287
2	>3000	486	179	134
2,5	>3000	398	10	60
3	N/T	N/T	0	83
4	0	0	0	0
5	0	0	0	0
15	0	0	0	0

Ejemplo 9: Preparación y ensayo mecánico de Pd/FeOx granulado

10

Se trituró previamente un catalizador de Pd/FeOx seco al 2,5 % que se había hecho según el ejemplo 1 en un rallador/triturador Alexanderwerk RAN 70 con una criba Conidur™ de 0,40 mm. Las partículas trituradas se pasaron luego a través de un compactador de rodillo (Alexanderwerk WP120) usando una fuerza de compactación entre 50 y 140 bar. Las partículas catalizadoras resultantes se cribaron a 0,4 - 0,8 mm de tamaño de partícula y se redujeron a 80°C como se describió en el ejemplo 1. Entonces, se selló el catalizador en un conjunto de filtro de máscara de gas, que tiene dimensiones de área de aproximadamente 108 mm x 75 mm, para dar un lecho de 4,5 mm de profundidad junto con un lecho de 12 mm de profundidad de carbón activo que contiene un TEDA. Después, se trató el conjunto de filtro para simular el requisito NIOSH de las capuchas de escape para acondicionamiento de vibración y la prueba de caída de manejo brusco descrita en el procedimiento de prueba estándar de NIOSH: CET-APRS-STP-CBRN-0411: "Laboratory Durability Conditioning Process for Environmental, Transportation and Rough Handling Use Conditions on Chemical, Biological, Radiological and Nuclear (CBRN) (Air-Purifying or Self-Contained) Escape respirator". Entonces, se sometió a prueba el conjunto de filtro para la oxidación de CO a 25°C con una composición de gas de 3600 ppm de CO en aire con una humedad relativa del 90 % a un caudal de 32 l/min a través del conjunto de filtro. La concentración de CO de salida muestra un avance de CO de solo 4 ppm. Si las partículas de catalizador se hubieran descompuesto durante la prueba, entonces se habría esperado que la aparición de vacíos y la canalización diera como resultado el paso del CO a través del filtro. Los resultados muestran que solo pasaron pequeñas cantidades de CO a través del filtro.

15

20

25

Ejemplo 10: Composiciones que incluyen aglutinantes orgánicos

30

Se convirtieron en gránulos 4 composiciones diferentes que contenían Pd/FeOx seco, no reducido y un aglutinante orgánico seleccionado a partir de acacia, goma xantana, polivinilalcohol (PVA) e hidroxipropil celulosa (HPC). Los aglutinantes se seleccionaron porque no requieren tratamiento a alta temperatura, que puede afectar negativamente al rendimiento de la muestra. Cada aglutinante se añadió como una disolución acuosa a una muestra independiente de polvo de catalizador de Pd-FeOx seco, no reducido que contenía el 2,5 % de Pd, en una cantidad suficiente para producir una composición granular que contenía el 2,5 % en peso del aglutinante cuando se secó. La disolución de catalizador y aglutinante se mezcló a 3000 rpm en un *Speed Mixer* durante un minuto para obtener un producto granular que luego se secó a 105°C, se cribó a 425 - 850 μm y se redujo a 80°C como se describió en el ejemplo 1 anterior. Se envejeció una muestra del material de catalizador granular resultante usando el procedimiento de envejecimiento A descrito anteriormente, durante 3 semanas. Tras el envejecimiento, se realizó la prueba de oxidación de CO. El deslizamiento de CO máximo equivalente para todos los aglutinantes después del envejecimiento se muestra en la tabla 2. Estos resultados muestran que el uso de un aglutinante para formar un gránulo es perjudicial para el rendimiento del catalizador después del envejecimiento en contacto con un carbón activo.

35

40

45

Tabla 2

Aglutinante	Ninguno	Acacia		Goma xantana		PVA		HPC	
	envejecido	nuevo	envejecido	nuevo	envejecido	nuevo	envejecido	nuevo	envejecido
Deslizamiento de CO máximo (ppm)	<50	83	1787	206	1777	322	2778	101	1316

Ejemplo 11: Composiciones que incluyen aglutinantes inorgánicos

50

Se formaron composiciones independientes que incorporan polvo de catalizador de Pd-FeOx seco, no reducido que

5 contenía 2,5 % de Pd, conteniendo el 2,5 % en peso de dos mezclas de aglutinante inorgánico diferentes cuando se secaron. Los aglutinantes se añadieron al catalizador en forma de suspensiones y se mezclaron, se secaron y se redujeron como se describió en el ejemplo 9. Las muestras se sometieron a prueba nuevas y después del envejecimiento durante una y dos semanas. El deslizamiento de CO máximo equivalente para las muestras se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

Aglutinante	Cemento Portland + coaglutinante Attagel™			Cemento fundido + coaglutinante Attagel™	
	nuevo	Envejecido 1 semana	Envejecido 2 semanas	nuevo	Envejecido 1 semana
Deslizamiento de CO máximo (ppm)	175	405	615	115	351

10 Ejemplo 12 Preparación de catalizador por impregnación

15 Se impregnaron 10 g de polvo de alúmina gamma que tiene un área de superficie $> 100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con una disolución de nitrato de paladio y nitrato de hierro mezclada que contenía 0,5 g de Pd equivalente y 0,25 g de Fe como nitrato de hierro con 2 ml adicionales de agua usando la técnica de humedad incipiente en la que el volumen de la disolución de impregnación se calcula para llenar el volumen de poro total de la alúmina $\pm 10 \%$. Se secó el polvo en un horno a 105°C durante 12 horas y se peletizó a 0,4 - 0,8 mm. Entonces, la muestra formada se redujo bajo H_2 al 5% en N_2 durante 2 horas. Finalmente, se pasivó el catalizador en aire. El catalizador resultante contenía el 5 % en peso de Pd y el 2,5 % en peso de Fe en alúmina gamma. Se sometió a prueba el catalizador para el rendimiento de oxidación de CO usando el método de prueba descrito en el ejemplo 4 anterior. No se evidenció ningún avance de CO durante una prueba de 10 minutos.

20 Ejemplo 13: Prueba de oxidación de CO a una concentración de entrada de CO más alta, después del almacenamiento

25 Se hizo un conjunto de filtro de máscara de gas como se describió en el ejemplo 9 usando un catalizador hecho según el ejemplo 1 pero con una temperatura de reducción de 90°C . Entonces, el conjunto se almacenó bajo N_2 en un envase de papel metalizado sellado durante 6 meses a temperatura ambiente. Después del almacenamiento, se abrió el envase y se extrajo el catalizador del conjunto. Se colocó una cantidad del catalizador en un reactor de flujo de pistón tubular de 4 mm de diámetro interno a temperatura ambiente (aproximadamente $21 - 25^\circ\text{C}$), y aproximadamente el 90 % de humedad relativa. La cantidad de catalizador usado fue suficiente para formar un lecho de 4 mm de largo en el reactor (0,05 g) o un lecho de 6 mm (0,075 g). Después de 50 segundos se introdujo un flujo de gas compuesto de 9600 ppm de CO en una mezcla de gas del 20 % de O_2 en N_2 y se mantuvo a través del reactor a una velocidad lineal de 13 cm/s. Se analizó la composición de gas de salida usando un analizador de gas de infrarrojos y se registró un gráfico de concentración de CO durante un período de una hora. Los resultados se muestran en la figura 4.

35 Ejemplo 14: Prueba de oxidación de CO después del almacenamiento

40 Se colocaron 0,05 g del catalizador extraído del conjunto de filtro de gas después de su almacenamiento en un reactor de flujo de pistón tubular de 4 mm de diámetro interno a temperatura ambiente (aproximadamente $21 - 25^\circ\text{C}$), y aproximadamente el 90 % de humedad relativa. Después de 50 segundos se introdujo un flujo de gas compuesto de 3600 ppm de CO en una mezcla de gas del 20 % de O_2 en N_2 y se mantuvo a través del reactor a una velocidad lineal de 13 cm/s. La composición de gas de salida se analizó usando un analizador de gas de infrarrojos y se registró un gráfico de la concentración de CO y CO_2 durante un período de una hora. Los resultados se muestran en la figura 5.

REIVINDICACIONES

1. Aparato para el tratamiento de aire, en el que aire que tiene una primera concentración de monóxido de carbono entra en el aparato y aire respirable que tiene una segunda concentración de monóxido de carbono sale del aparato, siendo dicha primera concentración mayor que dicha segunda concentración, comprendiendo el aparato un medio de tratamiento de gas, que comprende:
 - 5 i) un catalizador para la oxidación de monóxido de carbono que comprende paladio y óxido de hierro y
 - 10 ii) una fuente de un compuesto volátil que contiene nitrógeno, comprendiendo la fuente de compuesto volátil que contiene nitrógeno un material absorbente impregnado con una amina o amoniaco.
2. Aparato según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende del 0,5 al 10 % de paladio, en peso.
- 15 3. Aparato según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho catalizador se fabrica mediante un método en el que se precipita una mezcla de óxido e hidróxido que contiene hierro y paladio a partir de una disolución ácida que contiene compuestos de hierro y paladio solubles.
4. Aparato según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho óxido de hierro y paladio se soporta
 - 20 en un material de soporte poroso.
5. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador comprende partículas que tienen un tamaño en el intervalo de 300 - 1000 μm .
- 25 6. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador está presente como un lecho de partículas y dicho lecho de catalizador tiene un grosor máximo en la dirección del flujo de aire inferior a 10 mm.
7. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador está presente en un
 - 30 recubrimiento.
8. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho material absorbente comprende un carbón activo en forma de un lecho de partículas, un tejido o espuma.
- 35 9. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que no contiene hopcalita.
10. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que no está ubicado ningún lecho protector para la retirada de venenos de catalizador entre el catalizador y el material absorbente.
- 40 11. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en forma de conjunto de filtro.
12. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en forma de filtro de gas, cartucho de filtro, máscara de gas, autorrescatador autónomo, capucha de escape, aparato de respiración personal o sistema de
 - 45 depuración de aire.
13. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, capaz de reducir la concentración de monóxido de carbono en un gas que contiene oxígeno de 3600 ppm a menos de 500 ppm durante un período continuo de 10 minutos a 20°C a un caudal de aire lineal de 9 cm/segundo.
- 50 14. Método de tratamiento de aire para formar aire respirable que comprende la etapa de hacer pasar una corriente de aire que contiene una primera concentración de monóxido de carbono a través de un medio de tratamiento de gas que comprende:
 - 55 i) un catalizador para la oxidación de monóxido de carbono que comprende paladio y óxido de hierro y
 - ii) una fuente de un compuesto que contiene nitrógeno volátil, comprendiendo la fuente de compuesto que contiene nitrógeno volátil un material absorbente impregnado con una amina o amoniaco,

de manera que al menos una parte de monóxido de carbono contenido en dicho aire se oxida y que el aire

60 aguas abajo de dicho medio de tratamiento de gas contiene una segunda concentración de monóxido de carbono que es menor que dicha primera concentración.
15. Método según la reivindicación 14, en el que cuando se hace pasar la corriente de aire que contiene dicha
 - 65 primera concentración de monóxido de carbono a través de dicho medio de tratamiento de gas a 20°C durante 15 minutos y dicha primera concentración de monóxido de carbono es al menos de 3600 ppm, el valor máximo instantáneo de dicha segunda concentración de monóxido de carbono es menor de 500 ppm.

16. Método según la reivindicación 15, en el que, cuando la primera concentración de monóxido de carbono es de 3600 ppm y la corriente de aire pasa a través del aparato de tratamiento de gas durante un período continuo de 15 minutos a una velocidad lineal de 9 cm por segundo, el valor de CT de CO en el aire aguas abajo del medio de tratamiento de gas es menor de 6000 ppm minutos.
- 5
17. Método de tratamiento de aire para formar aire respirable que comprende la etapa de poner en contacto una corriente de aire que contiene una primera concentración de monóxido de carbono con un catalizador para la oxidación de monóxido de carbono que comprende paladio y óxido de hierro de manera que al menos una parte de monóxido de carbono contenido en dicho aire se oxida y que el aire aguas abajo de dicho medio de tratamiento de gas contiene una segunda concentración de monóxido de carbono que es menor que dicha primera concentración, en el que dicho aire también se pone en contacto con un compuesto que contiene nitrógeno volátil, comprendiendo la fuente del compuesto que contiene nitrógeno un material absorbente impregnado con una amina o amoníaco.
- 10
- 15

Figura 1

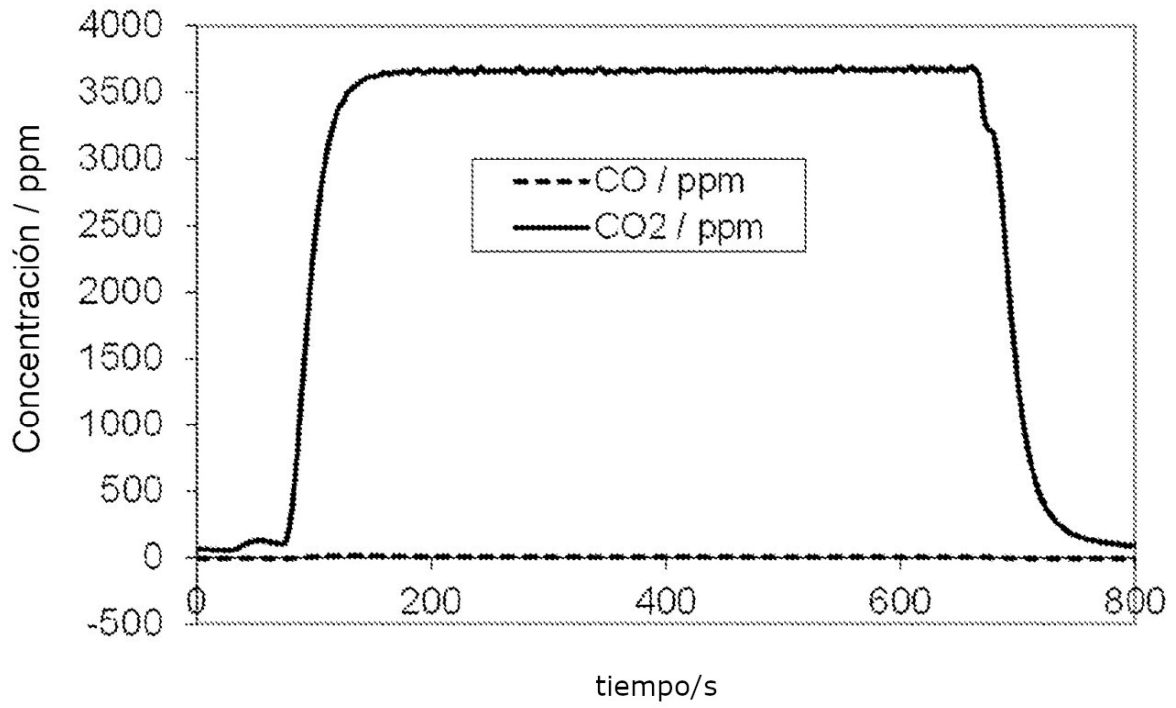


Figura 2

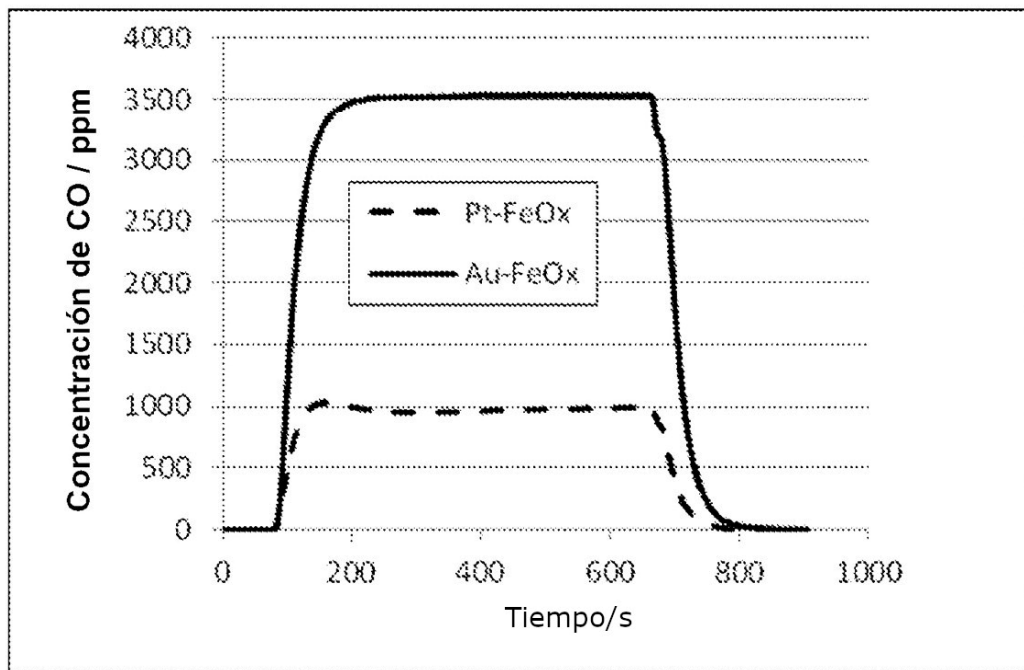


Figura 3

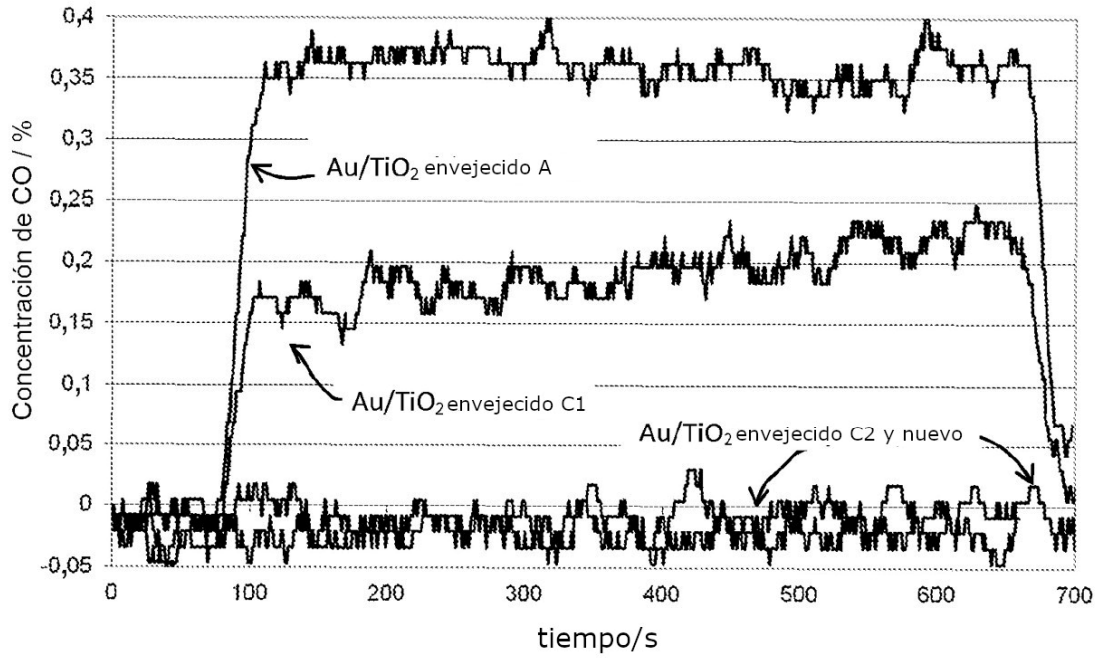


Figura 4

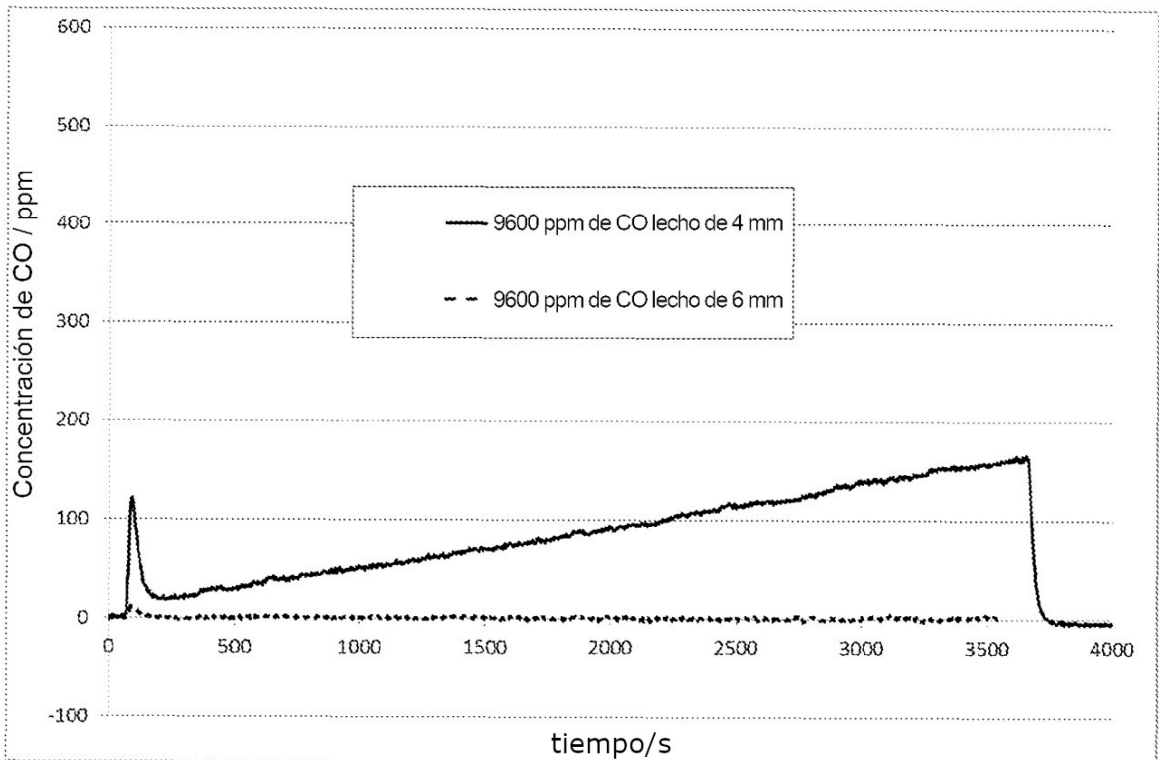


Figura 5

