

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 805**

51 Int. Cl.:

B28B 3/02 (2006.01)

B28B 11/24 (2006.01)

C04B 28/12 (2006.01)

C04B 40/02 (2006.01)

C04B 28/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2018 PCT/JP2018/013373**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018 WO18181779**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2018 E 18777613 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023 EP 3603911**

54 Título: **Cuerpo moldeado utilizando cal hidráulica y procedimiento para producirlo**

30 Prioridad:

29.03.2017 JP 2017065446

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

28.02.2024

73 Titular/es:

**KUSUNOKI SEKKAI CO. LTD. (100.0%)
Room 303 Tokyo Metropolitan Industrial,
Technology Research Institute, 2-4-10 Aomi Koto-
ku
Tokyo 135-0064, JP**

72 Inventor/es:

IKEDA, KATSUTOSHI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 959 805 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

Cuerpo moldeado utilizando cal hidráulica y procedimiento para producirlo

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un cuerpo moldeado en donde se utiliza cal hidráulica y a un procedimiento para producirlo.

10 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Que existe un material de construcción conocido como cal hidráulica y que se solidifica tras disolverse en agua, dejarse reposar y secarse es algo conocido desde la época de la antigua Roma (siglo II a.C.). Dentro de la cal hidráulica, existe la cal hidráulica natural obtenida por cocción de caliza natural silícea y apagado mediante adición de agua y la cal hidráulica artificial en donde se mezcla una sustancia puzolánica o un material que expresa la hidraulicidad con cal apagada. La cal hidráulica no se disuelve en agua después de endurecerse y, por tanto, cuando se utiliza en un material compuesto que incluye barras de refuerzo, tiene la excelente característica de que las barras de refuerzo no se oxidan fácilmente, pero actualmente no se utiliza como elemento estructural de construcción porque su resistencia a la compresión es extremadamente pobre en comparación con, por ejemplo, el hormigón.

Mientras tanto, se ha revelado que si un molde se llena con una mezcla de cal hidráulica con agua y la mezcla se restringe de esta manera, y se somete a un curado de gas de dióxido de carbono, cuando los cristales de hidróxido de calcio y el hidrato $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ en la cal hidráulica se unen al dióxido de carbono y se convierten en cristales de carbonato de calcio, los enlaces entre los cristales se vuelven firmes debido a la expansión de volumen que es restringida por el molde y se exhibe una excelente resistencia (Documento de Patente 1).

El Documento de Patente 2 divulga un cuerpo moldeado y un procedimiento para producir un cuerpo moldeado a partir de una mezcla de cal hidráulica y agua.

[Documento de Patente 1] JP 5175165 B
[Documento de patente 2] WO 2013/079732

SUMARIO DE LA INVENCION

35 PROBLEMA TÉCNICO

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un cuerpo moldeado que comprenda cal hidráulica, un cuerpo moldeado y un miembro.

SOLUCIÓN AL PROBLEMA

Con las técnicas convencionales, hay problemas tales como requerir un paso molesto de restricción en un molde o una mayor fuerza que se requiere como miembro estructural del edificio o material de construcción. Como resultado de la investigación de diversos procedimientos de producción, los presentes inventores encontraron que un cuerpo moldeado con resistencia mejorada puede producirse sin requerir un paso de sujeción a un molde mediante el moldeo a presión de una mezcla de cal hidráulica y agua a una presión de 5 N/mm² o mayor y sometiendo el cuerpo moldeado a presión obtenido a un curado con gas de dióxido de carbono y lograron la presente invención.

La presente invención, que resuelve los problemas mencionados, se describe en las reivindicaciones adjuntas.

EFFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un procedimiento para producir un cuerpo moldeado a partir de una mezcla que comprende cal hidráulica, un cuerpo moldeado y un miembro.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[Figura 1] Dibujo que muestra un esquema del mecanismo de endurecimiento de la cal hidráulica.

[Figura 2] Dibujo que muestra la relación entre la presión de moldeo y la resistencia a la flexión.

[Figura 3] Dibujo que muestra la relación entre el período de curado con gas carbónico y la resistencia a la flexión cuando el agregado es arena de sílice No. 8.

[Figura 4] Dibujo que muestra la relación entre el período de curado con gas carbónico y la resistencia a la flexión cuando el agregado es carbonato de calcio.

5 [Figura 5] Dibujo que muestra los efectos del tamaño de partícula y el tipo de agregado en la relación entre el período de curado con gas carbónico y la resistencia a la flexión.

[Figura 6] Dibujo que muestra el tamaño de partícula del agregado mediante la relación entre el diámetro de la partícula y la permeabilidad.

10 [Figura 7] Dibujo que muestra los efectos del periodo de curado en la relación entre la presión de moldeo y la resistencia a la flexión.

[Figura 8] Dibujo que muestra los efectos de la concentración de dióxido de carbono de curado en la relación entre la presión de moldeo y la resistencia a la flexión.

15 [Figura 9] Dibujo que muestra la relación entre la presión de moldeo y la resistencia a la flexión para una probeta de cal hidráulica sola.

[Figura 10] Dibujo que muestra la relación entre la presión de moldeo y la densidad del cuerpo moldeado.

20 [Figura 11] Dibujo que muestra el procedimiento de producción de un miembro de cal hidráulica natural en donde circula gas dióxido de carbono.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES

25 A continuación, se explicará en detalle la presente invención.

El procedimiento para producir un cuerpo moldeado de una realización de acuerdo con la presente invención comprende (a) un paso para moldear a presión una mezcla que comprende cal hidráulica y agua a una presión de 5 N/mm² o superior y (b) un paso para someter el cuerpo moldeado a presión obtenido en (a) a un curado con gas de dióxido de carbono.

[Procedimiento de Moldeo]

35 El procedimiento de producción en la presente realización comprende un paso para moldear a presión una mezcla que comprende cal hidráulica y agua a una presión de 5 N/mm² o superior.

(Mezcla)

40 La mezcla de la presente realización comprende cal hidráulica y agua.

(Cal hidráulica)

45 La línea hidráulica en la presente realización incluye la cal hidráulica natural (NHL) y la cal hidráulica artificial (HL) en donde una sustancia puzolánica o un material que exprese hidraulicidad se mezcla con cal apagada.

Cal hidráulica natural

50 La cal hidráulica natural en la presente realización significa cal obtenida por cocción de piedra caliza arcillosa o silícea (también llamada marga) y se define por la norma europea como "cal producida por cocción de piedras calizas más o menos arcillosas o silíceas con reducción a polvo por apagado con o sin molienda. Todas las NHL tienen la propiedad de fijar un endurecimiento bajo agua. El dióxido de carbono atmosférico contribuye al endurecimiento"

55 Los principales componentes de la cal hidráulica natural son el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), el carbonato de calcio (CaCO₃), el silicato dicálcico (2CaO-SiO₂, belita, en adelante C₂S) y el dióxido de silicio (SiO₂).

60 Como se muestra en la Tabla 1, los resultados del análisis químico son que el NHL contiene aproximadamente un 60% de CaO y un 10-20% de SiO₂, que causan la hidraulicidad. El índice de cementación C.I. de la Tabla 1 es un parámetro que muestra el grado de hidraulicidad y se calcula con la siguiente fórmula.

$$C.I. = \frac{2,8 \times SiO_2 + 1,1 \times Al_2O_3 + 0,7 \times Fe_2O_3}{CaO + 1,4 \times MgO}$$

[Tabla 1] Resultados del análisis químico de la cal hidráulica natural

Estándar	Color	Área de producción	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	HCl-CO ₂	C.I.
NHL2	Marrón	A	60,14	11,46	2,83	0,90	1,73	-	0,57
NHL2	Blanco	B	63,06	10,86	1,45	0,54	0,82	4,86	0,50
NHL3.5	Blanco	B	60,17	16,33	1,57	0,53	0,53	4,60	0,74
NHL3.5	Gris	B	60,17	18,73	2,18	0,74	1,83	5,77	0,88
NHL5	Gris	B	56,64	19,26	2,71	0,82	2,54	7,75	0,95

5 Se entiende que cuanto mayor sea el índice de cementación C.I. en la cal hidráulica natural, mayor será la resistencia definida y mayor la proporción de SiO₂. La cal hidráulica natural es la cal que históricamente ha servido de base para la invención del cemento y es un material con mayores componentes de hidrato. Los componentes químicos del cemento son aproximadamente equivalentes a los de la cal natural, pero además de C₂S, se incluyen clinker como silicato tricálcico (3CaO·SiO₂ o alita, en adelante C₃S), aluminato cálcico (3CaO·Al₂O₃ o aluminato, en adelante C₃A), aluminoferrita cálcica (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ o ferrita, en adelante C₄AF) y sulfato cálcico (CaSO₄·2H₂O o yeso).

10 Tanto C₃S como C₂S son sales de silicato y se denominan colectivamente "fase de silicato". Además, la C₃A y la C₄A están presentes en los intersticios de la fase de silicato del clinker, por lo que se denominan colectivamente "fase intersticial". Propiedades TALES como la velocidad de reacción de hidratación, la expresión de la resistencia y el calor de hidratación difieren en cada mineral de clinker. Cambiando la composición de dichos minerales de clinker con diferentes propiedades y, además, cambiando la cantidad de yeso añadido, el grado de finura del cemento (valor de la superficie específica), etc., se pueden producir diversos cementos con diferentes propiedades físicas.

15 La proporción de los hidratos ocupados por el clinker en la cal hidráulica natural siendo extremadamente pequeña y la mayoría de la fase de silicato siendo C₂S son características químicas de la cal hidráulica natural. Las proporciones de clinker son de aproximadamente 10-25% en NHL2, de aproximadamente 25-40% en NHL 3,5 y de aproximadamente 40-50% en NHL5. En el caso de NHL5, no sólo se incluye C₂S, sino también C₃S.

20 La cal apagada se compone principalmente de hidróxido de calcio, tiene muy pocas impurezas, tales como SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y MgO, en comparación con la cal hidráulica natural, y en ella no se producen reacciones de hidratación.

Cal hidráulica artificial

25 A diferencia de la cal hidráulica natural, la cal hidráulica artificial es el llamado cemento romano o cemento antiguo y se define en la norma europea EN459-1 como "cales compuestas principalmente de hidróxidos de calcio, silicatos de calcio y aluminatos de calcio producidos mediante la mezcla de materiales adecuados. Tienen la propiedad de fraguar y endurecerse bajo el agua. El dióxido de carbono atmosférico contribuye al procedimiento de endurecimiento" La cal hidráulica artificial en la presente encarnación significa piedra caliza a la que se ha añadido posteriormente un material puzolánico [minerales tales como ácido silícico (SiO₂), alúmina (Al₂O₃) y óxido ferroso (Fe₂O₃)] y se distingue de la cal hidráulica natural.

Mecanismo de endurecimiento de la cal hidráulica

30 La cal apagada obtenida por cocción/apilado de piedra caliza (CaCO₃ o carbonato de calcio) tiene la propiedad de reducirse a la piedra caliza original por unión al dióxido de carbono (CO₂) en el aire (en adelante, carbonización). La cal apagada es un material que se endurece al aire y, tras endurecerse al mezclarse con agua, los cristales de CaCO₃ generados no se unen entre sí y la resistencia no se manifiesta.

35 La cal hidráulica natural se obtiene por cocción/apagado de caliza silícica que comprende SiO₂, etc. y es una cal que tiene Ca(OH)₂ como componente principal y comprende hidratos tales como C₂S. En contacto con el agua, los hidratos se unen a cristales de Ca(OH)₂ y, además, el Ca(OH)₂ se transforma en cristales de CaCO₃ secuencialmente desde la capa superficial debido a la carbonización. Los cristales de CaCO₃ mantienen un estado de enlace debido a los hidratos y los hidratos también se transforman en cristales de CaCO₃ (cristalización del carbonato de calcio) debido a la misma acción de carbonización.

40 Al carbonizarse la capa superficial, los cristales de CaCO₃ forman una estructura particulada que incluye huecos y el gas de dióxido de carbono del aire se suministra al Ca(OH)₂ interior y la carbonización progresa lentamente.

45 Es decir, la cal hidráulica natural es un material que tiene tanto hidráulica como endurecimiento por aire y expresa resistencia después del endurecimiento por mezcla con agua. Su resistencia es la definida en la norma europea EN459-1.

La Figura 1 es un diagrama conceptual del mecanismo de endurecimiento de la cal hidráulica natural.

La cal hidráulica puede clasificarse según su resistencia a la compresión en los tres tipos siguientes definidos por la norma europea EN459-1 (resistencia a 28 días debida al curado con agua)

5	HL2, NHL2	2-7 N/mm ²
	HL3.5, NHL3.5	3.5-10 N/mm ²
	HL5, NHL5	5-15 N/mm ²

10 En una realización de la presente invención, se puede utilizar cal hidráulica tal como NHL2, NHL3.5, NHL5, HL2, HL3.5, y HL5, pero la cal hidráulica no está limitada a ello. Dependiendo de la zona de producción, hay variaciones en las cantidades de los componentes de la cal hidráulica natural, pero Ca(OH)₂, CaCO₃, C₂S, y SiO₂ pueden considerarse los principales componentes. La cal hidráulica natural francesa es famosa, pero la cal hidráulica natural puede ser tunecina, italiana o un producto de otra zona. La cal hidráulica tiene preferentemente un índice de cementación de 0,45-0,96, más preferentemente de 0,5-0,88, y aún más preferentemente de 0,5-0,75. Cuando el índice de cementación es inferior a 0,45 o superior a 0,96, el efecto de expresión de la resistencia debido al curado con gas carbónico no es tan elevado.

15 En algunas realizaciones, la mezcla que comprende cal hidráulica y agua contiene preferentemente un contenido de agua del 5-15% en masa con respecto a la cal hidráulica.

20 Como agua para mezclar con la cal hidráulica puede utilizarse agua en donde se haya disuelto gas carbónico.
(Moldeo a presión)

25 Moldeo a presión (moldeo por compresión) significa un procedimiento para obtener un cuerpo moldeado aplicando una deformación tal como compresión a un material mediante el uso de maquinaria de procesamiento y un molde, herramienta, etc. y ejemplos de formas de este moldeo incluyen embutición, embutición profunda, rebordeado, corrugado, rizado de bordes, punzonado, etc. Además, ejemplos de procedimientos de moldeo por prensado que pueden utilizarse en una realización de la presente invención incluyen procedimientos de prensado de moldes metálicos en los que se utiliza un molde para moldear, procedimientos de prensado de caucho (procedimientos de moldeo isostático), procedimientos de moldeo por rodillo, procedimientos de moldeo por extrusión, procedimientos de moldeo por fundición, etc. Entre los procedimientos de moldeo a presión anteriores, el moldeo mediante un molde metálico puede realizarse desde la perspectiva de la presión de moldeo.

35 En la presente realización, la resistencia a la flexión se mejora si la presión de moldeo a presión es de 5 N/mm² o superior, pero la presión de moldeo a presión es preferentemente de 10 N/mm² o superior, más preferentemente de 15 N/mm² o superior, y aún más preferentemente superior a 30 N/mm².

(Cuerpo moldeado a presión)

40 En la presente realización, cuerpo moldeado a presión significa un cuerpo moldeado obtenido por moldeo a presión de la mezcla que comprende cal hidráulica y agua.

(Agregado)

45 En algunas realizaciones, la mezcla puede comprender además un agregado. Los agregados naturales, los agregados artificiales y los agregados reciclados pueden usarse como el agregado usado en la presente realización, pero el agregado no está limitado a ello. Como ejemplos de agregados naturales cabe citar la arena de río, la grava de río, la arena de foso, la grava de foso, el carbonato de calcio, la zeolita, la vermiculita, la tierra de diatomeas, etc. Ejemplos de agregados artificiales son los agregados ligeros artificiales cocidos a altas temperaturas, como los agregados de escoria de alto horno y las cenizas volantes. Algunos ejemplos de agregados reciclados son los residuos de vidrio y los agregados extraídos de materiales de desecho del hormigón. La arena de sílice No. 5, la arena de sílice No. 6, la arena de sílice No. 8 y las arenas de referencia para ensayos de resistencia del cemento (JIS R 5201) que se utilizan como agregado de cemento pueden utilizarse como agregado y también puede utilizarse cal apagada. Dependiendo del tipo de agregado y cal hidráulica que se vaya a utilizar, la expresión de la resistencia puede mejorarse ajustando la proporción de mezcla del agregado con la cal hidráulica.

55 Cuando se utiliza un agregado, la relación de mezcla del agregado con la cal hidráulica es preferentemente una relación másica (cal hidráulica : agregado) inferior a 1:4, más preferentemente de 1:1 a 1:3, y aún más preferentemente de 1:1 a 1:2.

60 El tamaño de las partículas del agregado es preferentemente tal que el diámetro máximo es de 5 mm o menos, más preferentemente de 1 mm o menos, y aún más preferentemente de 150 µm o menos.

Además, el valor máximo de la distribución granulométrica del agregado es preferentemente de 30-1000 μm , más preferentemente de 30-500 μm , y aún más preferentemente de 30-150 μm .

(Otros componentes)

5 Además, en algunas realizaciones, la mezcla puede comprender un material de refuerzo interno en forma de rejilla, red o estado axial. Como material de refuerzo puede utilizarse una sustancia hecha de un metal como el hierro, una resina, fibras de vidrio, fibras de carbono o fibras vegetales en forma de rejilla, red o axial, pero el material de refuerzo no está limitado a ello.

10 Además, el procedimiento de producción del cuerpo moldeado de la presente realización no requiere un paso de calentamiento, por lo que la mezcla puede contener diversos componentes. Entre los componentes que puede contener la mezcla se incluyen fibras vegetales tales como fibras de celulosa o yeso; resinas naturales tales como goma arábica, caucho natural, caseína y celulosa; resinas sintéticas como acrílico y acetato de vinilo; materiales a base de carbono tales como fibras de carbono o carbono; metales con bajas temperaturas de fusión tales como zinc, indio, galio, estaño, bismuto, plomo, oro, plata y platino o aleaciones o compuestos de los mismos, etc. Por ejemplo, mediante la inclusión de un material adsorbente, tal como un material a base de carbono, puede obtenerse un cuerpo moldeado con acción desodorizante. Además, la coloración puede realizarse añadiendo un pigmento, tinte, etc.

20 [Procedimiento de curado con gas dióxido de carbono]

El procedimiento de producción en la presente realización comprende un paso para someter el cuerpo moldeado a presión a un curado con gas de dióxido de carbono.

25 El período de curado con gas de dióxido de carbono es un período necesario y suficiente para que el cuerpo moldeado a presión de la mezcla que comprende cal hidráulica y agua se endurezca. En una realización de la presente invención, el período difiere dependiendo del tamaño del cuerpo moldeado, la temperatura y la humedad del ambiente circundante, etc, pero generalmente es deseablemente dos días o más, más deseablemente tres días o más, y aún más deseablemente siete días o más.

30 En la presente realización, el cuerpo moldeado a presión no está restringido por un molde y tiene muchas superficies libres, por lo que el período requerido para el endurecimiento por el curado de gas de dióxido de carbono se acorta a menos que en un estado restringido por un molde.

35 Cuanto mayor sea la concentración de gas de dióxido de carbono de la cura de gas de dióxido de carbono por encima de la concentración atmosférica (aproximadamente 0,03%), más efectos de expresión de fuerza pueden esperarse y, por ejemplo, la concentración es deseablemente del 1% en volumen o superior. La alta resistencia puede expresarse en una fase temprana mediante el curado con gas de dióxido de carbono al 5% en volumen o superior y la alta resistencia puede expresarse en una fase temprana mediante el sometimiento a un curado con gas de dióxido de carbono de mayor concentración, tal como al 10% en volumen o al 20% en volumen.

40 Dependiendo del tamaño del material de construcción que se vaya a producir o del entorno circundante, se puede ajustar el procedimiento para llevar a cabo la cura del gas de dióxido de carbono. Por ejemplo, cuando se utiliza un cuerpo moldeado a presión de 100 x 100 x 10 mm, el cuerpo moldeado a presión se coloca en un estante dentro de una cámara de curado con gas de dióxido de carbono y, a continuación, se cierra la puerta y se hace hermético el interior. A continuación, se purga temporalmente el aire de la cámara de curado y se inyecta dióxido de carbono hasta alcanzar la concentración deseada. El dióxido de carbono se inyecta automática o manualmente, según convenga, para mantener la concentración de dióxido de carbono deseada. Cuando se utiliza un horno de curado con gas carbónico, este ajuste puede realizarse en un entorno presurizado. Cuando se instala en una obra, se puede inyectar gas de dióxido de carbono estableciendo una cámara de curado temporal de gas de dióxido de carbono alrededor del cuerpo moldeado a presión.

45 La resistencia a la flexión de un cuerpo moldeado que comprende cal hidráulica producido por el procedimiento de producción de la presente realización es el valor de tensión de flexión calculado dividiendo el momento máximo hasta que se fractura una probeta debido a una prueba de flexión en donde ambos extremos están apoyados y se aplica una carga a una parte central por el módulo de sección de la probeta. El cuerpo moldeado producido con el procedimiento de producción de la presente realización se caracteriza por tener una resistencia a la flexión de 7,5 N/mm² o mayor y más preferentemente una resistencia a la flexión de 8 N/mm² o mayor. En los procedimientos como en otras realizaciones, es posible producir cuerpos moldeados que comprenden cal hidráulica y que tienen una resistencia a la flexión de 10 N/mm² o mayor, 19 N/mm² o mayor, o, además, 23N/mm² o mayor ajustando la presión de prensado, el tamaño de las partículas y la proporción de mezcla del agregado, y las condiciones de curado con gas de dióxido de carbono.

60 Además, el cuerpo moldeado preparado a partir de una mezcla que comprende cal hidráulica que se ha sometido a cristalización de carbonato de calcio de la presente realización tiene preferentemente una densidad de 1,5 g/cm³ o

65

mayor, más preferentemente 1,65 g/cm³ o mayor, aún más preferentemente 1,7 g/cm³ o mayor, y especialmente preferentemente 1,9 g/cm³ o mayor.

[Miembro]

5 El cuerpo moldeado en una realización de la presente invención se utiliza como un miembro por ser mecanizado. Algunos ejemplos de miembros son los de la construcción, como tejas, paneles y tableros, la vajilla, los artículos de primera necesidad, los componentes de maquinaria, los electrodomésticos, etc.

10 EJEMPLOS

[Ejemplo 1]

15 1 Fabricación de piezas de ensayo

1.1 Materiales

1.2 (Cal hidráulica natural)

20 La cal hidráulica utilizada en la fabricación de las probetas es NHL2 producida en la Localización A (este de Francia) y sus componentes químicos son los que se muestran en la Tabla 1.

(Agregado)

25 En la fabricación de las probetas se utilizaron arena de sílice No. 5 (arena de sílice de Mikawa), arena de sílice No. 6 (arena de sílice de Mikawa) y arena de sílice No. 8 (arena de sílice de Mikawa), que tienen diferentes distribuciones granulométricas, y carbonato de calcio (Hitachi Saiseiki) con un diámetro máximo de partícula igual o inferior a 250 µm y un valor pico de distribución granulométrica de 40-100 µm.

30 1.2 Cantidades de mezcla de cada componente en las piezas de ensayo

Los parámetros de las probetas producidas se muestran en la Tabla 2.

(Cantidad de agua)

35 No se obtuvo un cuerpo moldeado a presión cuando se añadió 55% en masa de agua con respecto a la cal hidráulica de acuerdo con las especificaciones de la norma europea EN459-2 y se realizó el moldeo a presión, por lo que la cantidad de agua que se mezcló al fabricar las probetas se fijó en 10% en masa con respecto a la cal hidráulica.

40 Tal y como se especifica en la norma europea EN459-2, se añadió 55% en masa de agua con respecto a la cal hidráulica a las probetas moldeadas sin compresión para curarse en moldes.

(Agregado)

45 Las proporciones de la cal hidráulica con respecto a la cantidad de agregado mezclado al fabricar las piezas de prueba se fijaron en 1:1, 1:2 y 1:4.

1.3 Procedimiento de fabricación de las piezas de ensayo

50 1.4 (Condiciones de moldeo a presión)

Mediante moldeo a presión se obtuvieron cuerpos moldeados a presión de 100 × 100 × 10 mm moldeando a presiones de 0 N/mm² (sin comprimir), 10 N/mm², 20 N/mm² y 40 N/mm² utilizando una prensa compactadora de polvo.

55 (Condiciones de curado)

Se realizaron pruebas con dos conjuntos de condiciones de curado, curado al aire (temperatura 20±1°C y humedad relativa 60±5%) y curado con gas de dióxido de carbono (temperatura 20±1°C, humedad relativa 60±5% y concentración de gas de dióxido de carbono 5%).

60 Se utilizaron los siguientes dos conjuntos de condiciones para las piezas de prueba moldeadas sin compresión: uno en donde, refiriéndose al Documento de Patente 1, una pieza de prueba que había sido curada con agua durante dos días (el molde se selló durante dos días con placas de plástico) se liberó del molde y se curó con gas de dióxido de carbono y el otro en donde una pieza de prueba se colocó en un molde abierto, se curó con gas de dióxido de carbono tal cual, se liberó del molde después de siete días y se curó con gas de dióxido de carbono una vez más.

65

[Tabla 2] Parámetros de la pieza de ensayo

Parámetro	Condiciones	
Cal hidráulica	NHL2 (Zona de producción A)	
Presión de moldeo	0 N/mm ² (sin comprimir), 10 N/mm ² , 20N/mm ² , 40 N/mm ²	
Agregado	Arena de sílice No. 5, arena de sílice No. 6, arena de sílice No. 8, carbonato de calcio	
Proporción de mezcla	Cal hidráulica : Agregado 1:1, 1:2, 1:4	
procedimiento de curado	Curado al aire	Curado al aire después del moldeo por compresión, curado a los 14 días, curado a los 21 días, curado a los 28 días
	Curado con gas carbónico 5% (moldeado por compresión)	Después del moldeo por compresión, 14 días de curado, 21 días de curado, 28 días de curado
	Curado con gas carbónico 5% (no comprimido)	2 días en el molde: Después de curar durante 2 días sellado en molde, liberado del molde, curado durante 14 días y 28 días
		7 días en el molde: Después de curar durante 7 días en molde abierto, desmoldeado, curado durante 14 días, 21 días y 28 días

2 Medición de la resistencia a la flexión de la probeta

5 (Procedimiento de medición)

Se fabricaron probetas de 100 × 100 × 10 mm y se realizó una prueba para medir la resistencia a la flexión. La resistencia a la flexión se midió con dos probetas como un conjunto y el resultado es el valor medio de las dos. La medición se realizó utilizando un probador universal de 20 kN (fabricado por Shimadzu Corporation). El procedimiento para aplicar una carga a las probetas se realizó mediante carga monotónica unidireccional con soporte en tres puntos y la velocidad de carga se controló de 1 a 10 N/seg, considerando la resistencia máxima.

10

La resistencia a la flexión después de la flexión en tres puntos se calcula de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$Q = 3PD/2bh^2$$

15

En donde Q es la resistencia a la flexión (N/mm²), P es la carga de fractura (N), D es la distancia del punto de apoyo (mm), y bh^2 representa las dimensiones de la probeta (anchura b (mm) y altura h (mm)) y D aquí se fijó en 90 mm.

3 Resultados de las pruebas de medición

20 3.1 Efectos de la presión de moldeo y de la proporción de mezcla de cal hidráulica y agregado

El moldeo a presión se realizó a presiones de 0 N/mm² (sin comprimir), 10N/mm², 20 N/mm² y 40 N/mm² y se investigaron los efectos de la presión de moldeo a presión sobre la resistencia a la flexión. Además, se investigaron los efectos de la relación de mezcla de la cal hidráulica y el agregado en la resistencia a la flexión para los casos en los que la relación de mezcla de la cal hidráulica y el agregado se fijó en 1:1, 1:2 y 1:4.

25

Como se muestra en la Figura 2, quedó claro que cuanto mayor era la presión al moldear, más aumentaba la resistencia a la flexión. Además, cuanto mayor era la proporción de mezcla del agregado con la cal hidráulica, menor era la resistencia a la flexión, pero quedó claro que el efecto de la caída de la resistencia a la flexión debido a la mezcla del agregado se suprime cuando la proporción de mezcla de la cal hidráulica con el agregado es 1:1 o 1:2.

30

Cuando la proporción de mezcla de arena de sílice No. 8 con la cal hidráulica se fijó en 1:1 y la presión de moldeo fue de 40 N/mm², se obtuvo una resistencia a la flexión de 19,47 N/mm² con 28 días de curado con gas de dióxido de carbono (Figura 2). Este valor era aproximadamente cuatro veces superior a la resistencia del resultado a los 28 días de las probetas no comprimidas en molde de siete días (resistencia a los 28 días: 3-5 N/mm²). De este resultado se

35

desprende que los casos en los que se aplica presión durante el moldeo favorecen la expresión de una mayor resistencia en contraste con los casos restringidos con un molde.

3.2 Efectos de las condiciones de curado

El curado con gas de dióxido de carbono utilizando un 5% en volumen de gas de dióxido de carbono y el curado con aire se realizaron durante 3 días, 7 días, 14 días, 21 días y 28 días y se investigó el efecto del número de días de curado con gas de carbono sobre la resistencia a la flexión.

Como se muestra en la Figura 3, cuando la presión de moldeo es de 40 N/mm², se obtuvo una resistencia a la flexión de 19,47 N/mm² cuando la relación de mezcla de la arena de sílice No. 8 con el agregado se fijó en 1:1. Este valor es aproximadamente cinco veces superior al resultado obtenido en la prueba de curado al aire (3,62 N/mm² cuando se utiliza una probeta fabricada en las mismas condiciones, como presión de moldeo, proporción de mezcla y período de curado) y puede confirmarse que la resistencia a la flexión puede aumentarse hasta aproximadamente cinco veces mediante el curado con dióxido de carbono.

Como se desprende de los resultados cuando se utiliza carbonato de calcio como agregado (Figura 4), excluyendo los casos en los que la presión de moldeo es de 40 N/mm², la resistencia máxima se expresa en un periodo de curado de 3 días. Mientras tanto, cuando la presión de moldeo es de 40 N/mm², la resistencia máxima se expresó a los 7 días. A partir de esto, se considera que la distancia intercrystalina se encoge con los aumentos de la fuerza de compresión al moldear y que es necesario un tiempo hasta que se exprese la resistencia porque el gas de dióxido de carbono no pasa fácilmente a través del cuerpo moldeado.

Debido a la confirmación de residuos alcalinos con ftalina de fenol en las secciones transversales después de las pruebas, se confirmó que la carbonización progresa ampliamente debido al curado con gas de dióxido de carbono durante al menos 7 días.

Mientras tanto, cuando se curó al aire, la resistencia a la flexión fue de 2 N/mm² o menos, por lo que se puede confirmar que el curado con gas de dióxido de carbono afecta al aumento de la resistencia.

3.3 Efectos del tamaño de partícula del agregado

Los efectos del tamaño de partícula del agregado que va a mezclarse con la cal hidráulica sobre la resistencia a la flexión se investigaron comparando los tres tipos de arena, arena sílice No. 5, arena sílice No. 6, y arena sílice No. 8, bajo condiciones de una relación de mezcla de la cal hidráulica con el agregado de 1:2 y una presión de moldeo de 10 N/mm².

Como se muestra en la Figura 5, mientras que el efecto del tamaño de partícula del agregado es pequeño, la mayor tendencia hacia el aumento de la resistencia fue mostrada por la arena de sílice No. 8, que tiene un tamaño de partícula pequeño.

Además, con respecto a los efectos del tipo de agregado, se entiende que los resultados de la relación de mezcla de la cal hidráulica con el agregado siendo 1:1 o 1:2 y la presión de moldeo siendo 40 N/mm² fueron equivalentes en los casos en que el agregado se colocó como carbonato de calcio y en los casos en que el agregado se colocó como arena silíceo No. 8. Por sus características, el carbonato de calcio tiene un pico de distribución de tamaño de partícula cercano a 40-100 μm, que se aproxima al de la arena de sílice No. 8, por lo que se puede confirmar que los efectos debidos al tipo de agregado son pequeños y que las características de tamaño de partícula del agregado afectan a la expresión de la resistencia.

[Ejemplo 2]

1 Fabricación de piezas de ensayo

Usando los materiales usados en el Ejemplo 1, el contenido de agua se ajustó, según el caso, y piezas de prueba con dimensiones equivalentes a las del Ejemplo 1 fueron fabricadas y pruebas suplementarias de flexión de los efectos debidos a la presión de moldeo, concentración de curado del gas carbónico, y la presencia o ausencia de un agregado que va a mezclarse con la cal hidráulica se realizaron una vez más. Los parámetros de las probetas fabricadas se muestran en la Tabla 3.

A diferencia de la presión de moldeo de 10-40 N/mm² aplicada en el Ejemplo 1, el límite inferior se fijó en 5 N/mm² y el límite superior en 60 N/mm², y en el Ejemplo 2 se investigaron los efectos de la presión de moldeo.

También se adoptó una concentración de dióxido de carbono del 1% como condición de curado; sin embargo, la concentración del 1% sólo se utilizó cuando el periodo de curado se fijó en 2 días. El número máximo de días para el periodo de curado se fijó en 14 días, ya que no se observaron aumentos notables con periodos de curado de 14 días o más en el Ejemplo 1.

El agregado de carbonato de calcio de Hitachi Saiseiki con un pico de distribución de tamaño de partícula de 40-100 µm utilizado en el Ejemplo 1 se utilizó como agregado mezclado una vez más sobre la base del resultado de que el efecto del tipo de agregado es pequeño en el Ejemplo 1. Además, también se ensayaron probetas fabricadas únicamente con cal hidráulica y sin agregado.

El moldeo se realizó comprimiendo de tal manera que la presión de moldeo es triaxialmente isotónica utilizando un probador universal de 3000 kN (fabricado por Instron) y la forma de las probetas se hizo igual que en el Ejemplo 1, 100 × 100 × 10 mm.

[Tabla 3] Parámetros de la pieza de ensayo

Parámetro	Condiciones	
Cal hidráulica	NHL2 (Zona de producción A)	
Presión de moldeo	3 N/mm ² , 5 N/mm ² , 15 N/mm ² , 30 N/mm ² , 50 N/mm ² , 60 N/mm ²	
Mezcla de agregados	carbonato de calcio, sin agregados (cal hidráulica sola)	
Proporción de mezcla por masa	Cal hidráulica : Agregado 1:1, 1:0	
procedimiento de curado	Curado con gas carbónico 5% (moldeado por compresión)	Tras el moldeo por compresión, resistencia medida el día 2, el día 7 y el día 14
	Curado con gas carbónico 1% (moldeado por compresión)	Después del moldeo por compresión, resistencia medida el día 2

2 Medición de las probetas

2.1 Medición de la resistencia a la flexión de la probeta

El ensayo de medición de la resistencia a la flexión se realizó fabricando probetas de 100 × 100 × 10 mm, de forma similar al Ejemplo 1. El número de probetas se fijó en tres y la media entre ellas se convirtió en el valor del resultado de la prueba. El procedimiento para aplicar una carga a las probetas se realizó mediante carga monotónica unidireccional con soporte en tres puntos con un probador universal de 100 kN (fabricado por Shimadzu Corporation), y la velocidad de carga se controló a 10 N/seg. La resistencia a la flexión de acuerdo con la flexión en tres puntos se calculó con la misma fórmula que en el Ejemplo 1.

3 Resultados de las pruebas de medición

3.1 Efectos de la presión de moldeo y del periodo de curado

La Figura 7 muestra los resultados de la relación presión de moldeo-resistencia a la flexión cuando el agregado (carbonato de calcio) se mezcló en una proporción de 1:1 con la cal hidráulica y las probetas se curaron a una concentración de dióxido de carbono de 5%.

A medida que aumenta la presión de moldeo, cuanto más largo es el período de curado de la probeta, más aumenta la resistencia a la flexión, pero se confirmó que se mostraba una línea muy próxima al curado de siete días sometiéndola a un curado de dos días. Además, aumentando la presión de moldeo con un período de curado de siete días o más, se obtuvieron altas resistencias a la flexión de 20 N/mm² o superiores, superando los resultados del Ejemplo 1.

A medida que disminuye la presión de moldeo, el efecto del periodo de curado se hace menor, por ejemplo, a 5 N/mm² en el caso de curado de dos días, que es el periodo más corto, la resistencia a la flexión fue de 7,79 N/mm². Este valor de resistencia a la flexión cuando la presión de moldeo es de 5 N/mm² y el curado es de dos días es aproximadamente 1,5 veces la resistencia máxima a la flexión de 5,66 N/mm², que es el resultado de las pruebas con las piezas de ensayo moldeadas sin compresión (en adelante, moldeo sin compresión) descritas en el Documento de Patente 1 y se demuestra que, estableciendo la presión de moldeo en 5N/mm² o superior, la resistencia a la flexión mejora suficientemente con respecto a los casos de moldeo sin compresión.

En este caso, la carga de rotura por flexión de los pavimentos interiores/suelos de baño definida por la norma JIS A 5209 para baldosas cerámicas (5.1.6 carga de rotura por flexión) se define como 540 N o superior y, convertida a resistencia a la flexión para las dimensiones 100 × 100 × 10 mm, equivale a 7,53 N/mm². En contraste con ello, el valor de la resistencia a la flexión cuando la presión de moldeo es de 5 N/mm² y el curado es de dos días es de 7,79 N/mm², que satisface el valor especificado antes mencionado.

3.2 Efectos de la concentración de dióxido de carbono de curado y de la presión de moldeo

La Figura 8 muestra la resistencia a la flexión cuando la relación de mezcla de la cal hidráulica con el agregado de carbonato de calcio se establece en 1:1, la concentración de curado de dióxido de carbono se establece en 1%, y la presión de moldeo es de 3 N/mm² o 5 N/mm². Los resultados cuando la concentración de curado de dióxido de carbono se fija al 5% y la presión de moldeo se fija a 5 N/mm² (los mostrados en la Figura 7) se muestran como comparación, pero, con la misma presión de moldeo, la resistencia a la flexión era equivalente o ligeramente menor cuando la concentración de dióxido de carbono era del 1% y cuando la concentración de dióxido de carbono era del 5%. La media de las resistencias a la flexión cuando la concentración de dióxido de carbono era del 1% es de 8,13 N/mm² y es 1,4 veces el valor máximo de 5,66 N/mm² en el caso del moldeo sin compresión, y el valor era equivalente cuando la concentración de dióxido de carbono era del 5%.

Los resultados de la resistencia a la flexión cuando la concentración de curado con dióxido de carbono era del 1% y la fuerza de moldeo era de 3 N/mm² cayeron por debajo de la resistencia a la flexión en el caso del moldeo sin compresión, por lo que ha quedado claro que se obtiene una resistencia a la flexión suficiente fijando la presión de moldeo en 5N/mm² o superior. Además, a una presión de moldeo de 3 N/mm², el rendimiento de manipulación en las operaciones de desplazamiento disminuyó debido a una resistencia insuficiente inmediatamente después del moldeo.

A partir de los resultados anteriores, ha quedado claro que, estableciendo la presión de moldeo en 5 N/mm² y la concentración de curado de dióxido de carbono en 1% o superior, se obtiene una resistencia a la flexión superior a la del moldeo no compresivo y se pueden fabricar artículos moldeados que resultan prácticos en entornos de fabricación y uso.

3.3 Resultados de la prueba cuando sólo se utiliza cal hidráulica

La Figura 9 muestra la relación entre la presión de moldeo y la resistencia a la flexión cuando las probetas son moldeadas usando solamente cal hidráulica sin mezclar un agregado. La prueba se realizó con la presión de moldeo en el intervalo de 15, 30 y 50N/mm².

Como se muestra en la Figura 9, cuando se moldea utilizando sólo cal hidráulica, se demuestra una resistencia a la flexión equivalente o ligeramente superior a la de los casos en los que se incluye un agregado de carbonato de calcio.

En consecuencia, incluso cuando la proporción de mezcla del agregado mezclado se reduce en gran medida o la composición se establece como cal hidráulica sola, ha quedado claro que la alta resistencia a la flexión debido a la carbonización puede expresarse mediante la adición de presión de moldeo sin grandes efectos sobre la resistencia a la flexión.

3.4 Resultados de la medición de la densidad de la probeta

Los resultados de la medición de la densidad de los cuerpos moldeados producidos en una proporción de mezcla de cal hidráulica con un agregado de carbonato de calcio de 1:1 y cuerpos moldeados producidos a partir de cal hidráulica (sin agregado) bajo la condición de concentración de dióxido de carbono de 5% se muestran en la Figura 10.

Cuando el agregado fue carbonato de calcio (proporción de mezcla 1:1) y la presión de moldeo fue de 5 N/mm², se obtuvo un valor de 1,68 g/cm³.

En el caso en que la cal hidráulica sola que no comprende un agregado fue mezclada, cuando la presión de moldeo fue de 5 N/mm² y el curado con dióxido de carbono fue por dos días, la densidad fue de 1,5 g/cm³.

3.5 Efectos del grado de progresión de la cristalización del carbonato de calcio

La relación entre el grado de progresión de la cristalización del carbonato de calcio y la resistencia a la flexión se confirmó aplicando una solución de fenolftaleína a secciones transversales de cuerpos moldeados y observando. En las piezas de ensayo producidas con una presión de moldeo de 15 N/mm², la cristalización de carbonato de calcio debida al curado con dióxido de carbono durante dos días había progresado en toda la superficie. Además, en las piezas de prueba producidas con una presión de moldeo de 15 N/mm² o menos, se confirmó de forma similar que la cristalización del carbonato de calcio progresaba independientemente de la proporción de mezcla del agregado y que la carbonización progresaba en casi toda la superficie (al menos el 90% de la sección transversal) incluso cuando la concentración de dióxido de carbono era baja (1% en volumen).

En general, se cree que la progresión de la cristalización del carbonato de calcio se ralentiza en los cuerpos moldeados que se produjeron a una presión de moldeo elevada y no comprenden un agregado, por lo que se confirmó el grado de progresión de la cristalización del carbonato de calcio de las piezas de prueba producidas sin agregado y a una presión de moldeo de 50 N/mm². Como resultado, se observó que la cal hidráulica al menos a 3 mm hacia el interior de la superficie experimenta cristalización de carbonato de calcio y ha quedado claro que incluso los cuerpos moldeados en los que la cristalización de carbonato de calcio progresó a aproximadamente 3 mm de la superficie muestran resistencia.

[Tabla 4] Grado de progresión de la cristalización del carbonato de calcio en las superficies de las probetas

Número de días de curado con dióxido de carbono	curado en 2 días	curado en 7 días	curado en 14 días
Presión de moldeo igual o inferior a 15 N/mm ² Todas las mezclas	Completamente carbonizado	Completamente carbonizado	Completamente carbonizado
Presión de moldeo de 50 N/mm ² . Sólo cal hidráulica mezclada (proporción de mezcla 1:0)	3,0 mm	4,5 mm	Completamente carbonizado
Presión de moldeo de 60 N/mm ² . Mezcla de agregados de carbonato de calcio (proporción de mezcla 1:1)	3,3 mm	4,0 mm	4,5 mm

Conclusión

5 Se ha confirmado que un cuerpo moldeado en donde una mezcla de cal hidráulica y agua se moldeó a presión y sometida a curado con gas de dióxido de carbono expresa una resistencia mejorada con respecto a un cuerpo moldeado en donde un molde se llenó con una mezcla de cal hidráulica y agua, y la mezcla fue entonces contenida de esta manera y sometida a curado con gas de dióxido de carbono.

10 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

La aplicación a la fabricación de diversas formas de materiales es posible mediante el uso de una técnica de refuerzo por medio de la carbonización de un artículo moldeado por compresión de cal hidráulica. Es posible su aplicación en lugar de productos cerámicos, productos de madera y diversos elementos, como elementos secundarios de cemento y elementos secundarios metálicos.

15 Como procedimiento de producción, se considera un procedimiento en donde la cal hidráulica sola o mezclada con un agregado en un espacio sellado con una concentración de gas carbónico del 5% o superior se somete a moldeo por compresión y se promueve el endurecimiento.

20 Por el contrario, la carbonización no avanza fácilmente en las estructuras que tienen cemento como materia prima, por lo que es difícil recuperar el dióxido de carbono en poco tiempo.

25 Además, al absorber el gas de dióxido de carbono, se obtiene el efecto de recuperar el dióxido de carbono, procedente de la descarbonatación, liberado del mineral al producir cal hidráulica natural. El dióxido de carbono procedente de la descarbonatación representa el 60-70% del liberado cuando se produce cal hidráulica natural y se produce un ciclo de dióxido de carbono como el que se muestra en la figura 10.

30 Fijando la proporción de CaO contenido de acuerdo con el análisis químico (Tabla 1) en 60%, la tasa de recuperación de dióxido de carbono CO₂ de la cal hidráulica natural puede calcularse como en la siguiente fórmula.

$$\text{Peso molecular de CO}_2 \text{ 44,0095 C/Peso molecular de CaO 56,0074 C} \times 0,60 \text{ tasa de contenido de CaO en NHL} = 0,47$$

Es decir, utilizando esta técnica por medio de la carbonización, se pueden recuperar cerca de 470 (kg) de dióxido de carbono por tonelada (una (t)) de cal hidráulica natural.

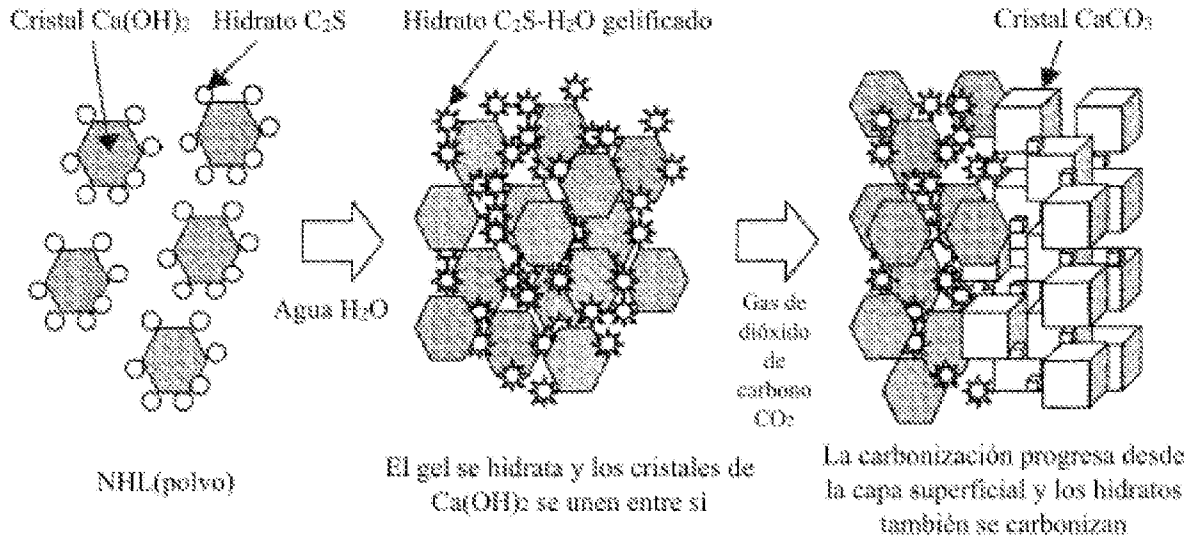
35 Estableciendo una proporción de mezcla adecuada de cal hidráulica, cal apagada, arena de sílice y carbonato de calcio en un artículo moldeado por compresión producido, tras la recuperación, es posible reciclar en cal hidráulica la materia prima mediante procedimientos de producción como la cocción y el apagado. Al producir un artículo moldeado por compresión con la cal hidráulica reciclada como materia prima, se pueden conseguir procedimientos de producción de miembros que hagan uso del reciclado.

40

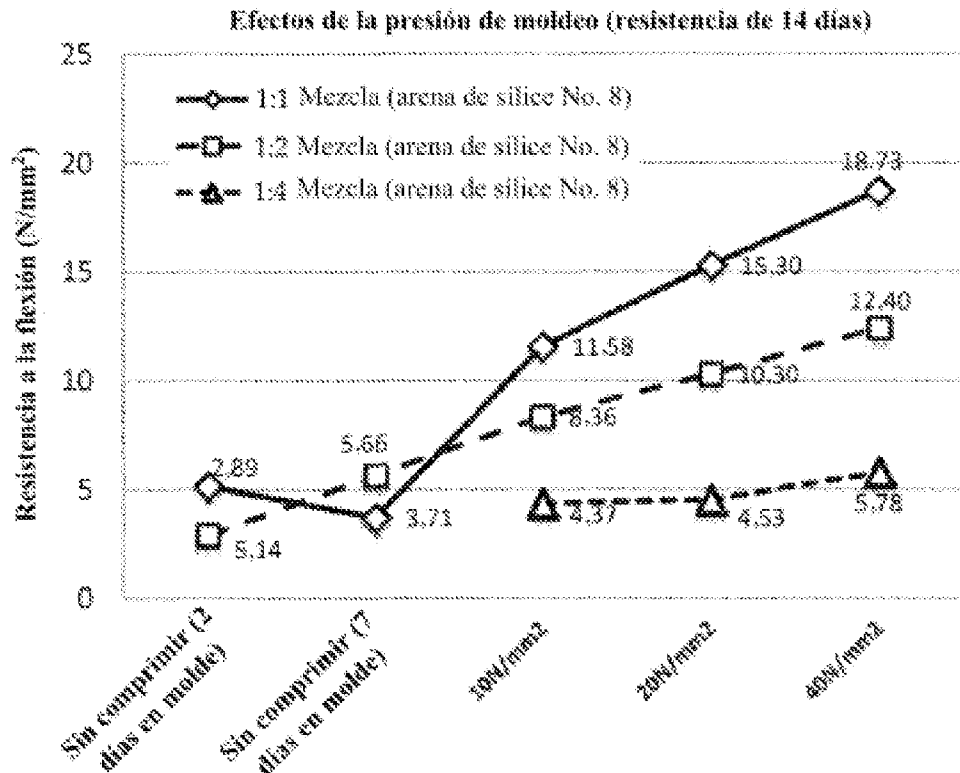
REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir un cuerpo moldeado que comprende (a) un paso para moldear a presión una mezcla que comprende cal hidráulica y agua a una presión de 5 N/mm² o superior y (b) un paso para someter el cuerpo moldeado a presión obtenido en (a) al curado con gas dióxido de carbono.
- 10 2. El procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el moldeo a presión se realiza a una presión de 15 N/mm² o superior.
- 15 3. El procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el curado con gas de dióxido de carbono se realiza durante 2 días o más a una concentración de gas de dióxido de carbono del 1% en volumen o superior.
- 20 4. El procedimiento de producción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde un agregado se incorpora a la mezcla en una proporción en masa respecto a la cal hidráulica (cal hidráulica : agregado) inferior a 1:4.
- 25 5. El procedimiento de producción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el índice de cementación de la cal hidráulica es de 0,45-0,9.
6. Un cuerpo moldeado producido por el procedimiento de producción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Un miembro formado procesando el cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 6.

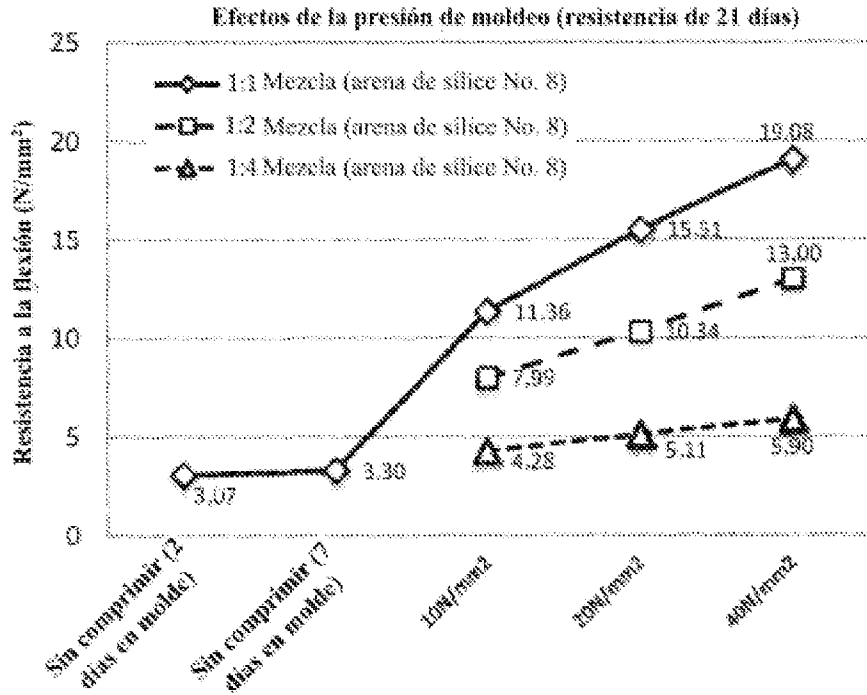
[Figura 1]



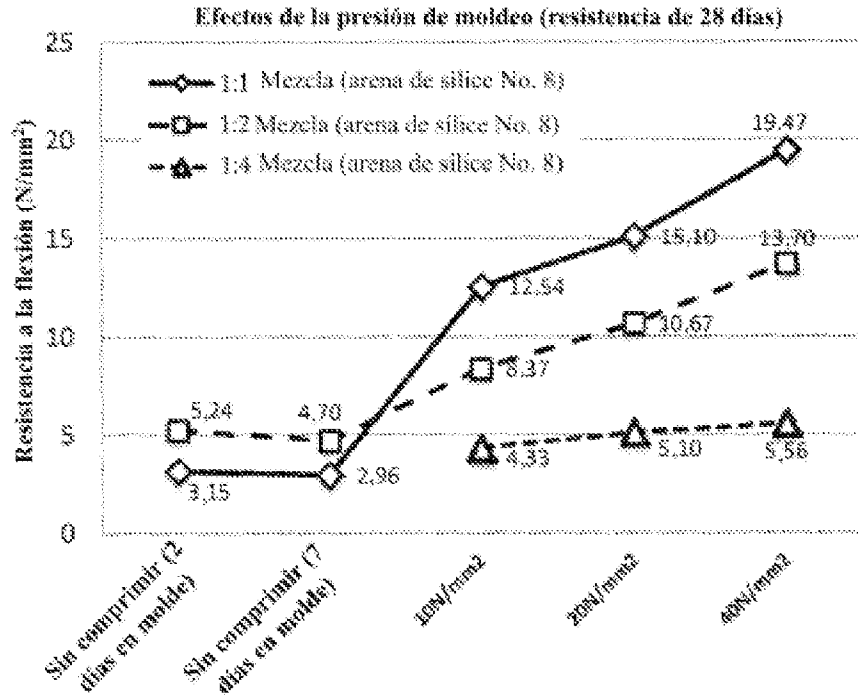
[Figura 2-1]



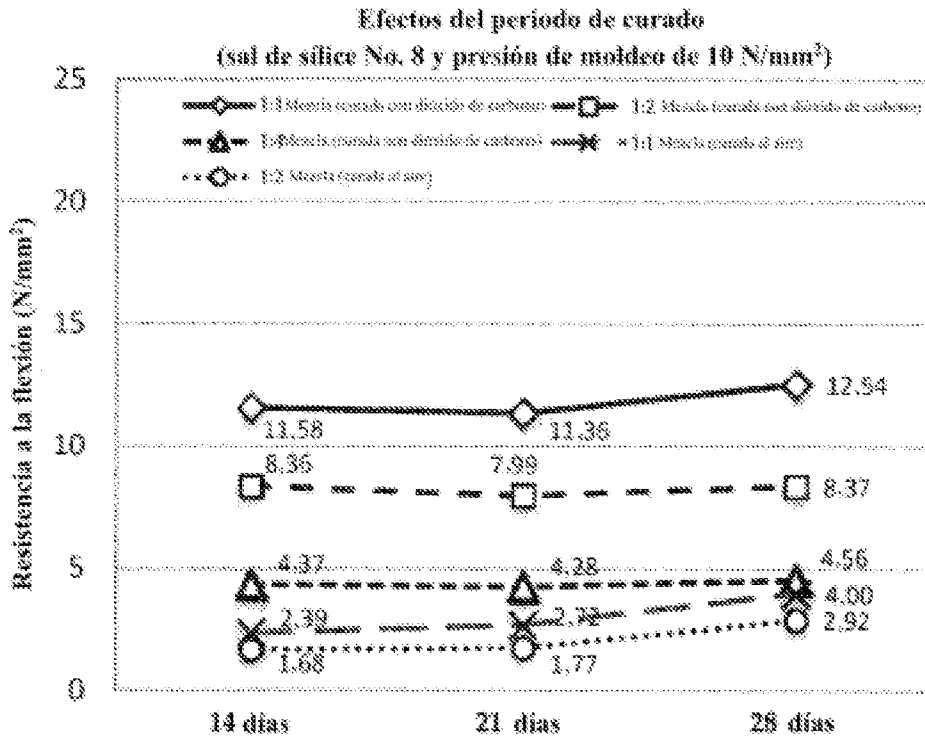
[Figura 2-2]



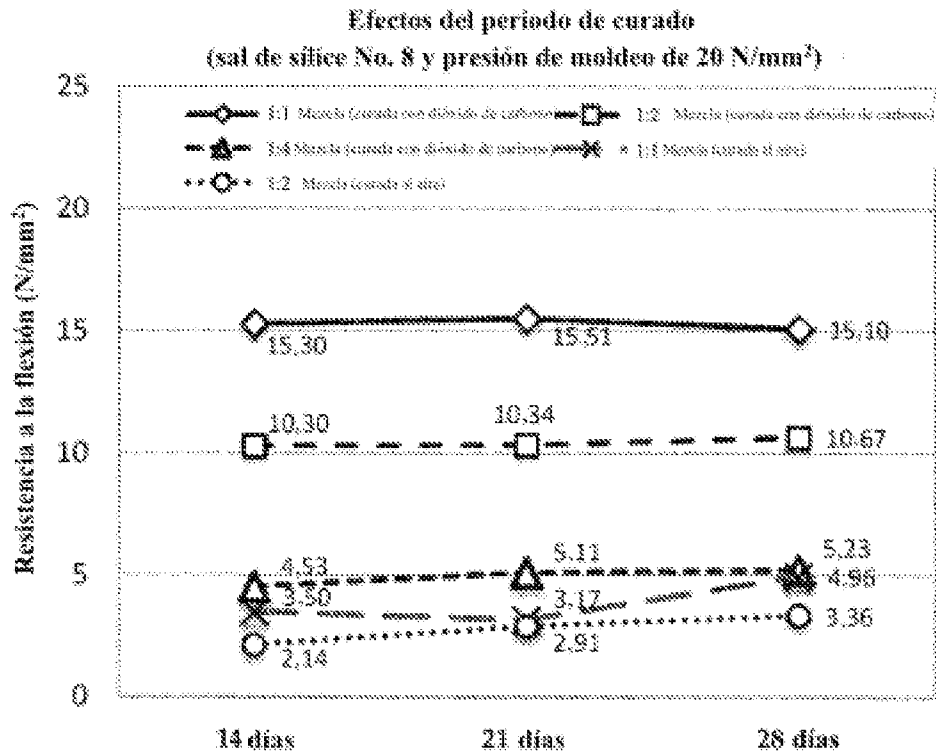
[Figura 2-3]



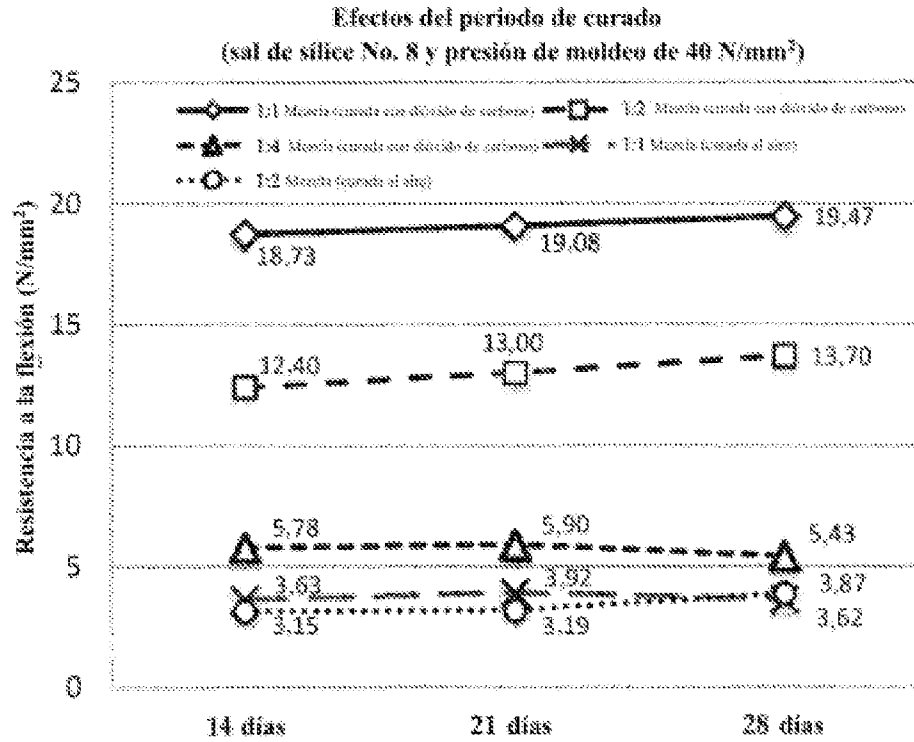
[Figura 3-1]



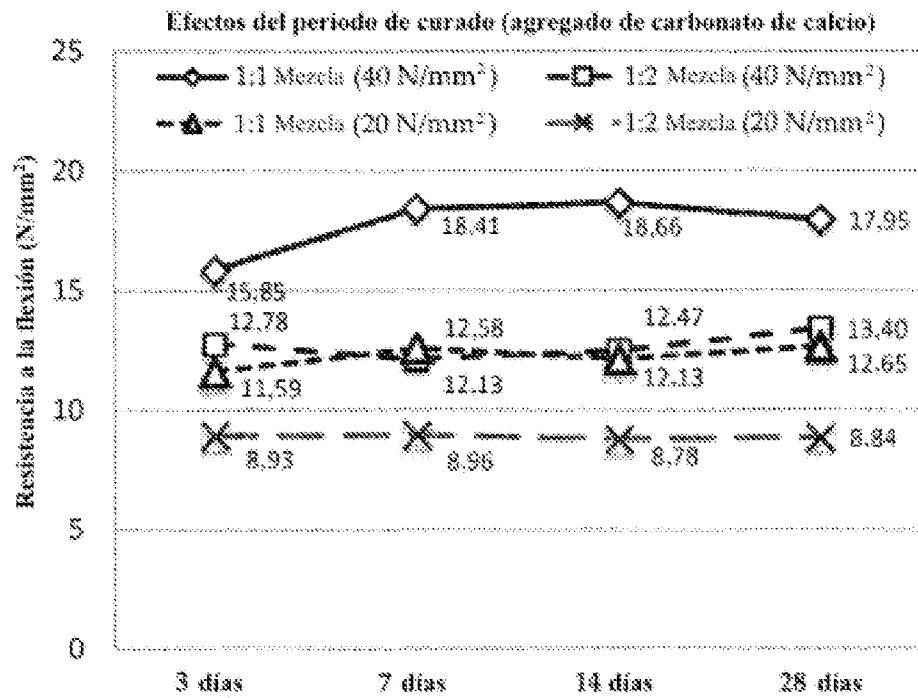
[Figura 3-2]



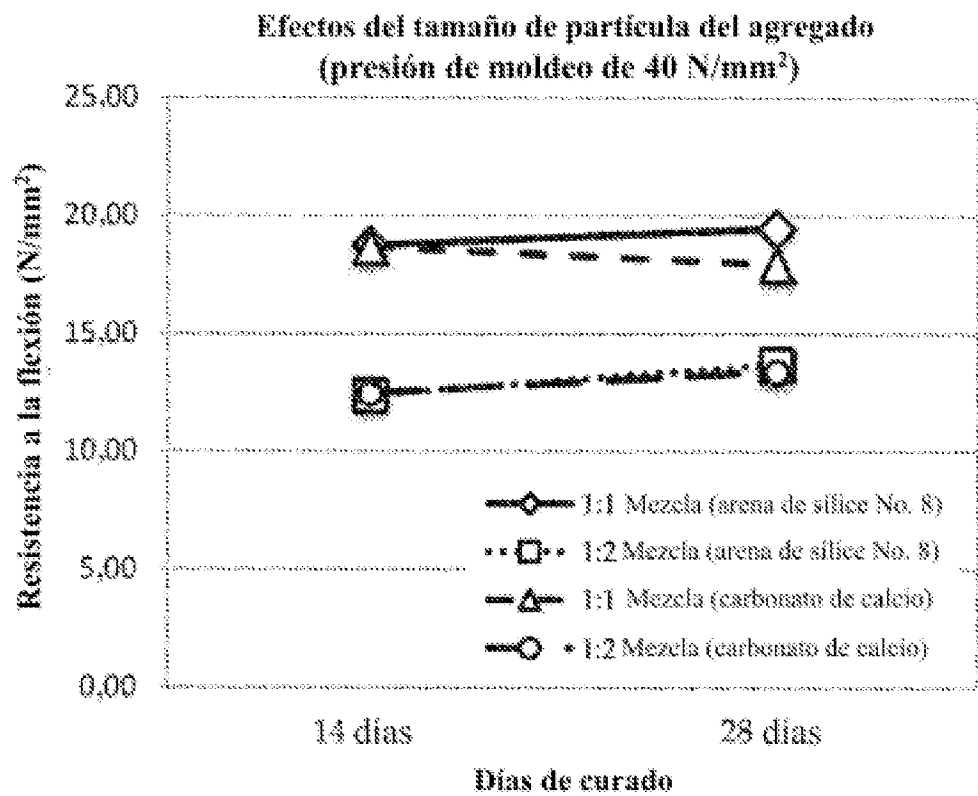
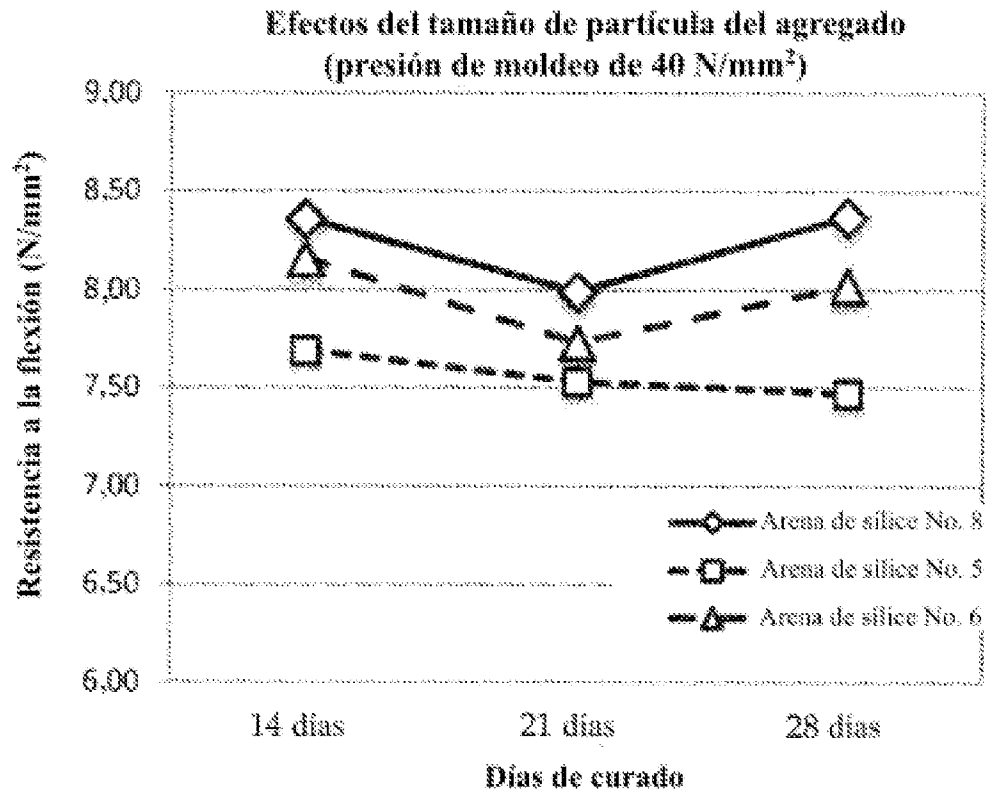
[Figura 3-3]



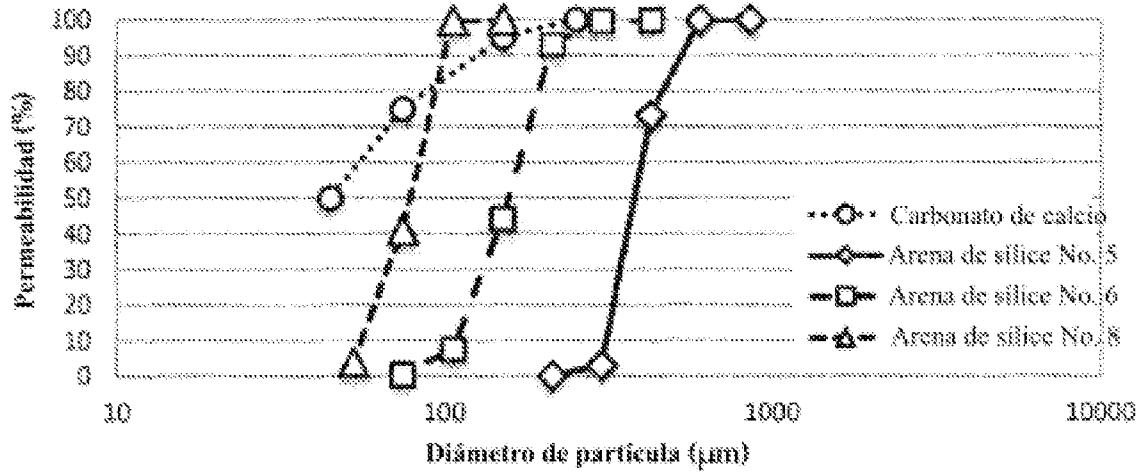
[Figura 4]



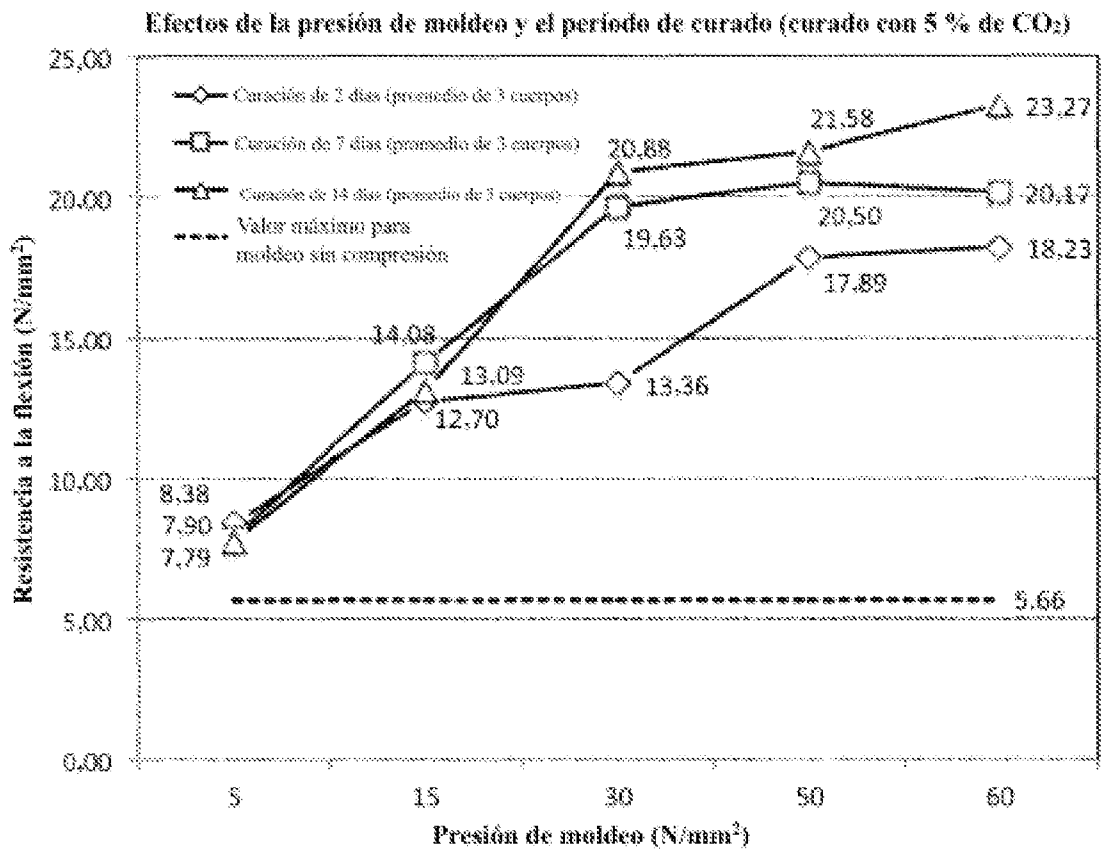
[Figura 5]



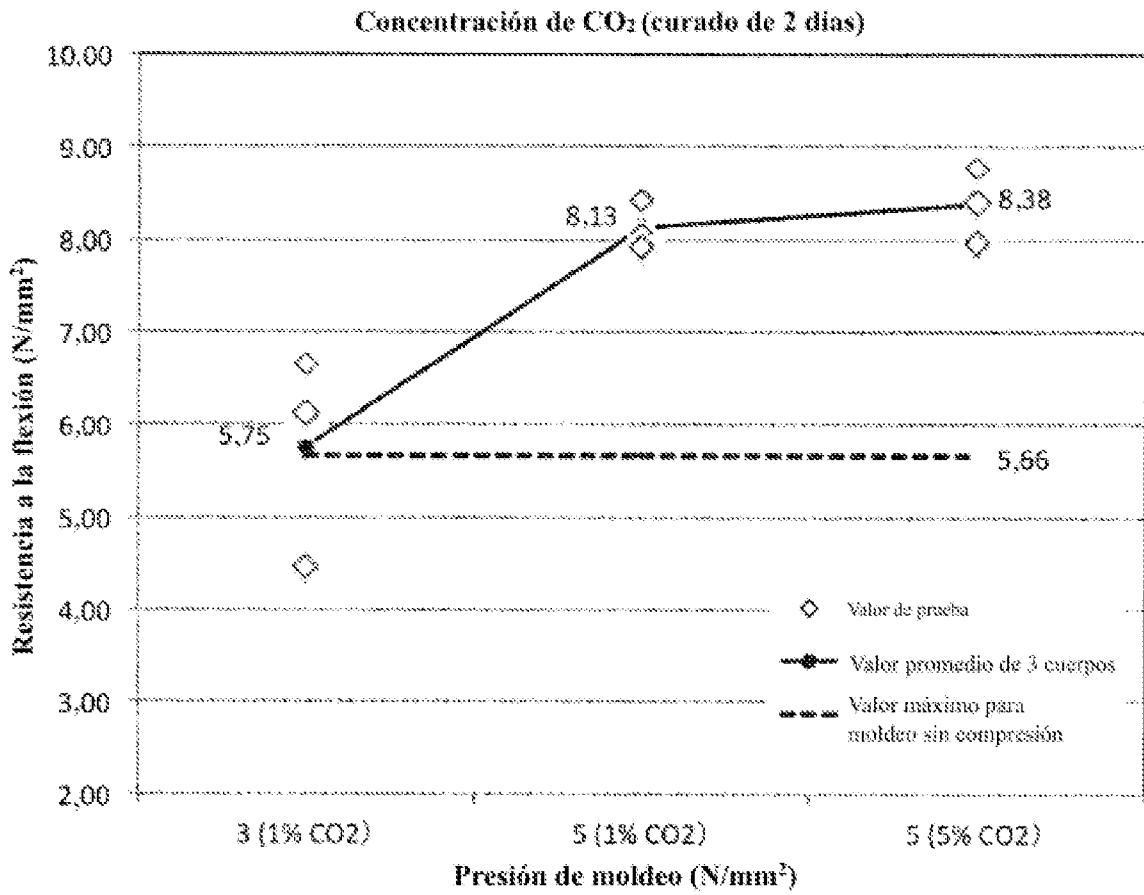
[Figura 6]



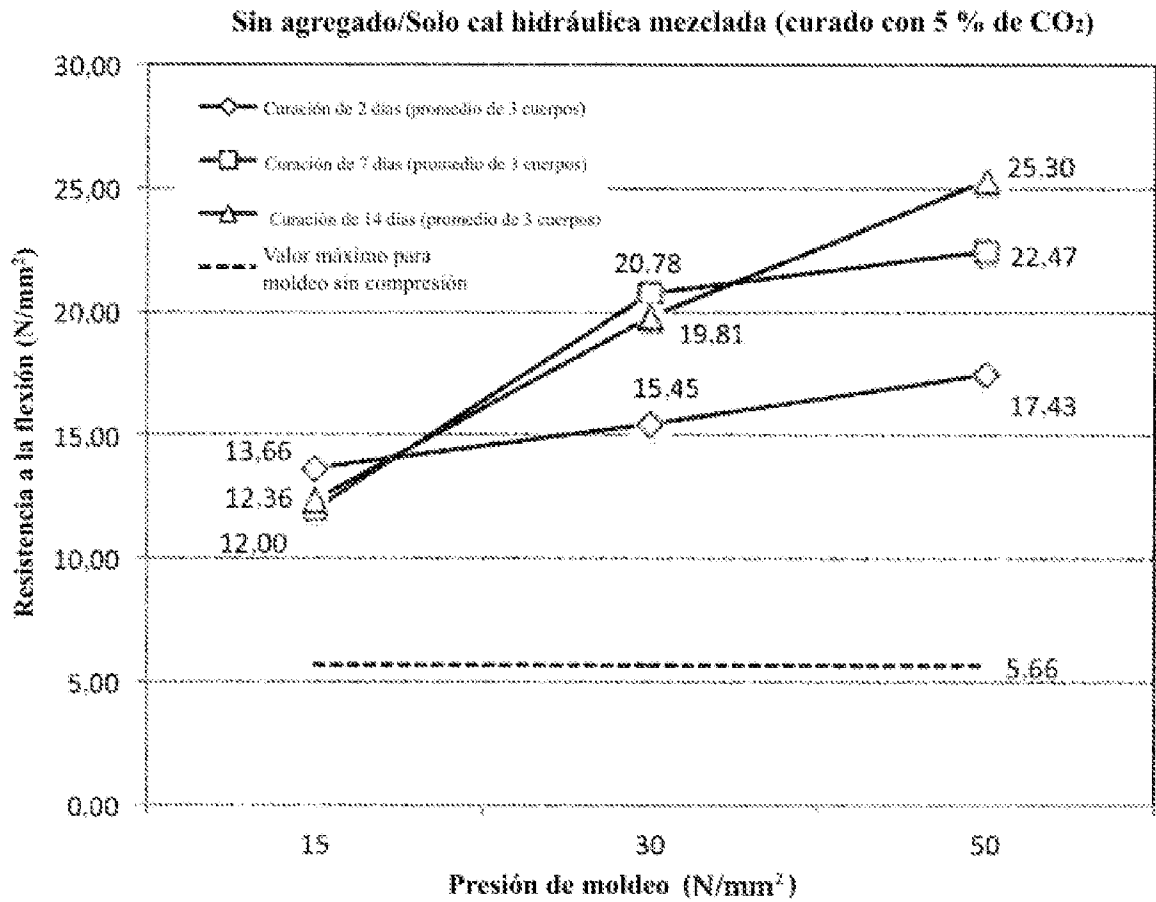
[Figura 7]



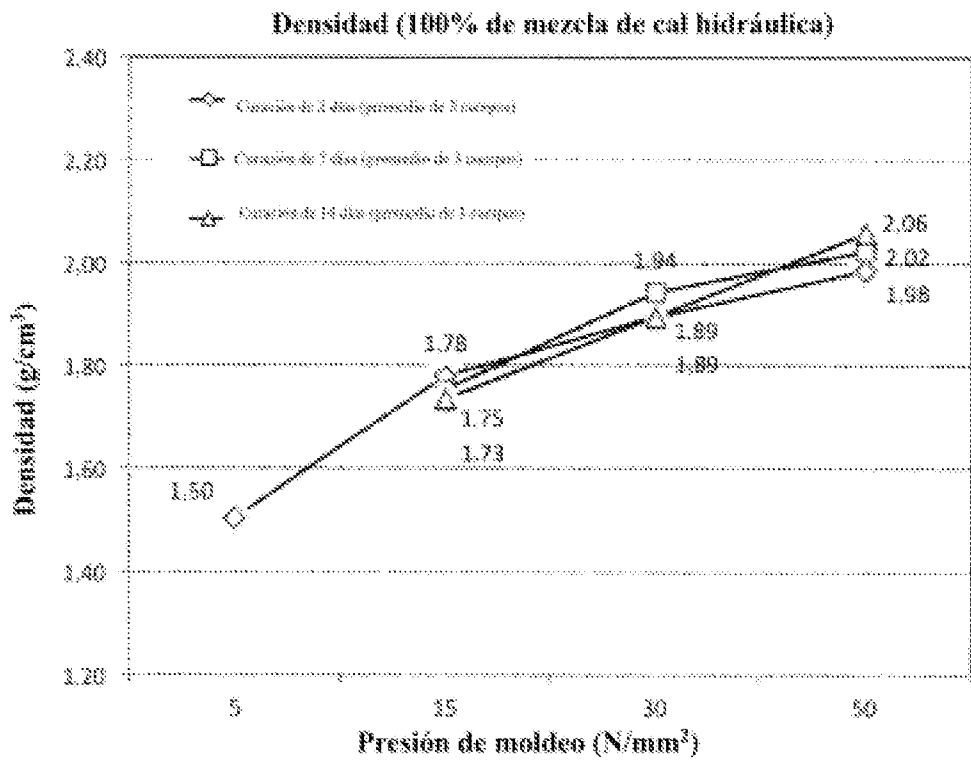
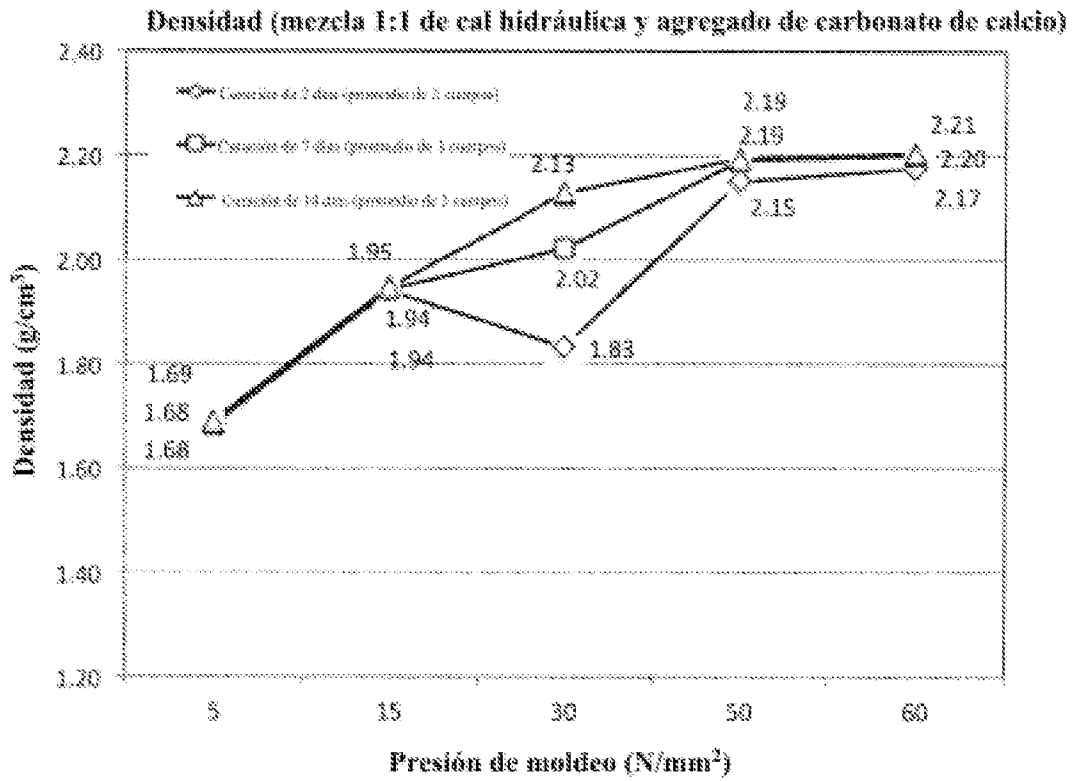
[Figura 8]



[Figura 9]



[Figura 10]



[Figura 11]

