

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 911 302**

51 Int. Cl.:

G01N 30/00 (2006.01)

G01N 15/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2013 PCT/FI2013/050572**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13175077**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2013 E 13730286 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.01.2022 EP 2856141**

54 Título: **Método y sistema para el análisis de líquidos que contienen materia sólida y monitorización o control de procesos que contienen dichos líquidos**

30 Prioridad:

25.05.2012 FI 20125560

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

18.05.2022

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Energiakatu 4
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**VÄHÄSALO, LARI;
SAARI, EIJA;
JOENSUU, IIRIS y
PIIRONEN, MARJATTA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 911 302 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

Método y sistema para el análisis de líquidos que contienen materia sólida y monitorización o control de procesos que contienen dichos líquidos

Campo de la invención

5 La invención comprende tecnología de medición y/o monitorización de líquidos industriales que contienen materia sólida. En particular, la invención se refiere al muestreo de líquido que contiene materia sólida, como suspensiones acuosas o filtrados de la industria forestal, industria petrolera y minera y procesos de tratamiento de aguas, y la medición posterior de las muestras. Más detalladamente, la invención se refiere a un método y sistema de análisis en línea que utiliza tecnología de fraccionamiento de un flujo de muestra.

10 Antecedentes de la invención

La monitorización de líquidos que contienen materia sólida en procesos industriales se puede realizar fuera de línea o en línea. Los métodos fuera de línea implican con frecuencia el muestreo por lotes y el análisis de laboratorio. Tienen la ventaja de proporcionar información precisa y versátil sobre la suspensión, pero adolecen de considerables retrasos de tiempo.

15 Los métodos en línea, por otro lado, brindan información instantánea o casi instantánea sobre la suspensión, pero los datos que se pueden obtener no son tan precisos como los que se pueden lograr en el laboratorio. Algunas propiedades de la suspensión no se pueden medir utilizando las técnicas en línea actuales.

Un ejemplo de un área notable en la que se necesitan mediciones de líquidos que contienen materia sólida es la industria forestal, en la que las muestras de pasta de madera o los filtrados, tales como, por ejemplo, los filtrados de agua de la tela metálica sinfín de la fabricación de papel o filtrados de espesantes deben ser monitorizados para poder controlar el proceso general. Además, por ejemplo, son de interés para medir los líquidos que contienen materia sólida de la industria petrolera y minera y la industria de tratamiento de agua, especialmente la reutilización del agua, el proceso de desalinización, especialmente los procesos de membrana y el tratamiento del agua de refrigeración. Muchas de estas suspensiones incluyen partículas, cuya cantidad y distribución de tamaño tienen un efecto considerable en las siguientes etapas del proceso. Por ejemplo, de hecho, se ha demostrado que la aglomeración es la principal amenaza para la deposición y los problemas de funcionamiento relacionados en las máquinas papeleras. Sin embargo, la pasta de madera y los líquidos y filtrados que se originan en la industria papelera tienen una fuerte tendencia a la floculación, lo que hace que el análisis de la materia sólida presente sea un desafío.

20 Algunas técnicas de monitorización de muestras o filtrado de pasta de la técnica anterior han utilizado el fraccionamiento de la muestra, por ejemplo, por filtración, centrifugación, sedimentación o columna de flujo. El único fraccionador continuo conocido es un fraccionador de flujo de columna, también denominado "fraccionador de tubo". Se analizan fraccionadores de tubos, por ejemplo, en los documentos WO 2007/122289 y WO 2010/116030.

Hasta la fecha, solo la denominada técnica de citometría de flujo ha demostrado tener éxito en la detección y evaluación, por ejemplo, de recuentos, tamaño y/o tipo de partículas en muestras de pasta o filtrados provenientes de la industria de fabricación de pasta y papel. Sin embargo, esa técnica es bastante sofisticada y requiere un pretratamiento manual de la muestra en el laboratorio antes de la medición. Además, no se puede utilizar para mediciones en línea. La ventaja de las mediciones de citometría de flujo radica en que las partículas en la muestra de líquido que contienen materia sólida se caracterizan de forma muy completa, por lo que también se pueden detectar sustancias perturbadoras.

40 Por otro lado, existen algunas técnicas ligeras que proporcionan información en línea sobre la magnitud de la cantidad de partículas pequeñas en, por ejemplo, la turbidez general de las muestras. Sin embargo, dicha información no es suficiente para todas las necesidades de control de procesos, ya que los métodos no pueden diferenciar diferentes tipos de partículas basadas, por ejemplo, sobre el carácter hidrófobo, el tamaño de las partículas y/o la naturaleza de las partículas, sin que se proporcione información detallada sobre las sustancias perturbadoras. Dichos métodos se discuten, por ejemplo, en los documentos WO 2012/010744 y WO 2012/010745.

El fraccionamiento de flujo de campo (FFF) representa un enfoque en la medición de partículas en muestras de procesos no industriales. El FFF fue descrito por primera vez por J. C. Giddings en 1966 y permite separar físicamente partículas que tienen diferentes propiedades físicas entre sí en una suspensión. En el FFF, se inyecta una muestra en la celda FFF donde las partículas se someten a un campo, por ejemplo, temperatura, electricidad, gravitación, por lo que, las partículas en la muestra sedimentan. Un flujo de líquido pasa a través de la celda perpendicular al campo de sedimentación y, como resultado, las partículas más pequeñas (más ligeras) se mueven más rápido en la dirección del flujo en comparación con las partículas más grandes (más pesadas). En una celda de flujo, las partículas viajan en un flujo laminar y las partículas pesadas sedimentan más rápido que las partículas ligeras y, por lo tanto, las partículas pesadas experimentan una fricción adicional al tocar las paredes de la celda de flujo en comparación con las partículas ligeras. Hay muchos sistemas FFF diferentes disponibles según la aplicación y, sobre todo, según el intervalo de tamaños de partículas que se desee fraccionar. Por ejemplo, existen sistemas de sedimentación FFF (SdFFF) disponibles en los que el campo gravitatorio se induce a través de la fuerza centrífuga.

En el FFF normal, la dimensión Z de la celda está en el intervalo de 100-500 μm . Para las muestras de pasta de papel o sus filtrados, estas dimensiones son demasiado pequeñas para lograr una separación notable. También es típico que un sistema SdFFF solo sea capaz de manejar cantidades muy pequeñas de muestra, que están por debajo de lo que se necesita para una muestra de una fábrica de papel, siempre que se use la turbidez como detector principal. El principal problema con las muestras que se originan en procesos industriales, por ejemplo, con muestras de fábricas de papel es la presencia de fibras y especialmente fibras finas que tienen una fuerte tendencia a flocular en la celda FFF y, por lo tanto, a bloquear la celda. Esto hace que el fraccionamiento sea un desafío, ya que los flóculos atrapan también partículas ligeras.

Por lo tanto, los métodos de la técnica anterior no son adecuados para separar partículas ligeras de las más pesadas en muchas muestras de importancia industrial.

Además de la floculación, otro problema es la adherencia mecánica o química de sustancias entre sí y la unión de sustancias pegajosas e hidrófobas a superficies de sistemas de fraccionamiento conocidos, en particular aquellos basados en filtros de flujo cruzado o técnicas de FFF conocidas. Por lo tanto, existe la necesidad de técnicas de análisis y fraccionamiento mejoradas, por ejemplo, para filtrados o muestras de pasta. Existe una necesidad particular de técnicas que adicionalmente permitan un control continuo en línea de procesos intensivos en agua.

Compendio de la invención

Es un objetivo de la invención proporcionar un nuevo método y sistema para medir/controlar líquidos que contienen partículas sólidas, que solucione al menos algunos de los problemas antes mencionados. Un objetivo específico es proporcionar una solución que permita medir muestras que tienen tendencia a flocular, es decir, que normalmente contienen partículas o sustancias mecánica y/o químicamente floculantes que provocan la floculación de materia sólida en la muestra. Por ejemplo, los filtrados de floculación de la fabricación de pasta y papel a menudo contienen finos. Otro objetivo es proporcionar un método que se adapte a un tamaño de partícula amplio y cantidades de muestra relativamente grandes y un intervalo amplio de tamaños de partículas para permitir una respuesta del detector suficiente.

Un objetivo particular es proporcionar una nueva solución que permita medir el tamaño de partículas y/o la distribución de masas de una muestra de filtrado o de pasta. Un objetivo particular es proporcionar una nueva solución que permita medir la distribución del tamaño de partículas de una muestra líquida industrial que contiene materia sólida, por ejemplo, muestra de filtrado, muestra de pasta de madera o un filtrado de un líquido que contiene fibra de madera.

Los objetivos se consiguen mediante el método y el sistema definidos en las reivindicaciones independientes.

Según un aspecto, el presente método de análisis de muestras que contienen partículas sólidas de diferentes tamaños o masas comprende fraccionar la suspensión de la muestra según el tamaño y/o la masa de las partículas para producir fracciones de muestra continuas, y medir al menos una propiedad física o química de las fracciones de la muestra. La invención se basa en la idea de que la etapa de fraccionamiento comprende conducir la muestra a un primer canal, denominado aquí también canal de disgregación, que tiene una o más depresiones. El canal de disgregación, en particular las depresiones en el mismo, están diseñados de manera que cuando se aplica un flujo de líquido que tiene un perfil de velocidad de flujo no constante a través del canal de disgregación, el flujo de líquido disgrega los flóculos potenciales en la muestra y gradualmente toma partículas de la muestra con el flujo de líquido desde dichas una o más depresiones. El flujo es conducido a un segundo canal, tal como un canal de fraccionamiento de flujo de campo (FFF) o un canal que funciona según el mismo principio que el canal FFF, en el que continúa la separación y finalmente se producen las fracciones para la medición.

La medición puede comprender uno o más de los siguientes: medición de dispersión, medición de turbidez, medición de fluorescencia, recuento de partículas, análisis de la formación de imágenes u otra medición preferiblemente óptica o acústica.

La muestra o sus fracciones también se pueden teñir en cualquier etapa del proceso, es decir, antes, durante o después del fraccionamiento, para ayudar a la medición óptica.

El sistema de acuerdo con la invención para medir suspensiones de muestra que contienen partículas sólidas de diferentes tamaños y/o masas que comprende medios para proporcionar una muestra por lotes a partir de una corriente de proceso o contenedor, medios para fraccionar la suspensión de muestra según tamaños de partículas y/o masas para producir fracciones de muestra, y medios para medir al menos una propiedad física o química de al menos algunas de las fracciones de muestra. De acuerdo con la invención, los medios para fraccionar comprenden un canal de disgregación que tiene una o más depresiones y medios para aplicar un flujo de líquido a través del canal de disgregación a una velocidad que produce cizallamiento hidrodinámico en la muestra cuando interactúa con dichas una o más depresiones.

En una forma de realización, las depresiones se forman en un canal mediante ensanchamientos consecutivos y uno o más estrechamientos del área de la sección transversal en un canal, de modo que se forman depresiones entre los estrechamientos en la región de los ensanchamientos. En una forma de realización, las depresiones están formadas por paredes sobresalientes que definen la depresión dentro de un canal.

En una forma de realización preferida, la muestra a analizar comprende materia sedimentable. En otra forma de realización, la muestra comprende materia sedimentable que tiene tendencia a flocular.

En una forma de realización, el primer canal está situado delante del segundo canal que fracciona aún más la muestra, que se disgrega y normalmente también se prefracciona, en el primer canal durante el análisis.

- 5 En una forma de realización, las depresiones y el perfil de velocidad del flujo de líquido están adaptados para provocar cambios locales en el campo o campos de flujo de líquido en el primer canal, pero dichos cambios no tienen lugar en el segundo canal, al menos a algunas velocidades de flujo.

10 Las depresiones y el perfil de velocidad del flujo de líquido pueden provocar cambios en la dirección local del flujo o en la velocidad local del flujo, o en ambos. El flujo puede ser temporalmente estable o inestable por naturaleza. En una forma de realización preferida, el flujo, sin embargo, no es turbulento, pero en general tampoco se excluye la existencia de movimiento turbulento a algunas velocidades de flujo.

En una forma de realización, el flujo es estable a algunas velocidades de flujo del proceso de fraccionamiento pero se vuelve inestable a velocidades de flujo más altas durante el proceso de fraccionamiento.

15 Como se mencionó anteriormente, las depresiones en el canal de disgregación están diseñadas para proporcionar cambios locales en la dirección y/o la velocidad del flujo y, por lo tanto, hacer que los flóculos experimenten fuerzas de cizallamiento. Las fuerzas de cizallamiento provocan un efecto de disgregación en el canal de disgregación. La magnitud de los cambios de flujo y las fuerzas de cizallamiento generalmente aumentan cuando aumenta la velocidad de flujo promedio en el canal. El flujo también puede ser inestable en algunos o en todos los puntos del canal, al menos a algunas velocidades de flujo.

20 Según una forma de realización, el fraccionamiento es un proceso continuo y dicha medición se realiza en línea a medida que avanza el fraccionamiento.

Estas y otras formas de realización ventajosas son objeto de las reivindicaciones dependientes.

25 La invención proporciona ventajas significativas. En primer lugar, por medio de la invención, es posible separar partículas más pequeñas de aglomerados en muestras floculantes de tal manera que puedan detectarse fácilmente. La invención no requiere instrumentación costosa, ya que una simple tubería con un perfil de sección transversal adecuado a lo largo de su longitud es la clave para un fraccionamiento eficiente. Los diseños adecuados se describen más adelante en este documento.

30 La invención se basa en el descubrimiento de que, debido al problema de la floculación, se debe aplicar un cizallamiento hidrodinámico sobre la muestra para disgregar los flóculos. El cizallamiento se logra convenientemente con varias formas de realización de la invención usando un canal de disgregación que provoca cambios en el campo de flujo local. Debido a cambios locales en el campo de flujo (es decir, cambios en la velocidad o dirección del flujo), se producen fuerzas de cizallamiento que disgregan los flóculos y separan las partículas. Más convenientemente, esto se logra mediante la provisión de las depresiones antes mencionadas que al principio retienen las partículas pero permiten que sean absorbidas gradualmente con el flujo de líquido a medida que aumenta el cizallamiento y se disgregan más y más flóculos.

35 Se logra un fraccionamiento particularmente eficiente dando forma y dimensionando el canal de disgregación y seleccionando el perfil de velocidad temporal de tal manera que esencialmente en todo momento, una parte de las partículas se sedimente en el fondo de las depresiones y una parte se eleve continuamente por el flujo de líquido desde las depresiones a una zona de paso en el canal de disgregación.

40 Las burbujas de aire son muy problemáticas ya que pueden dar una respuesta en el sensor, por ejemplo, sensor de turbidez, pero también interfieren con el fraccionamiento. Especialmente para aplicaciones en línea, una bomba que produzca presión podría fallar y ser una amenaza para la confiabilidad del sistema. Pueden surgir burbujas de aire si el flujo de líquido se acelera y desacelera repetidamente en ciclos cortos usando una bomba. Dado que en la presente invención la forma del canal de disgregación es la causa principal de la disgregación, el presente método puede implementarse usando cambios de velocidad de flujo relativamente lentos y/o reducidos, por lo que no se forman burbujas de aire.

45 Los resultados experimentales del presente método muestran una muy buena correlación entre la técnica de citometría de flujo existente y el sistema según la invención, con respecto a la distribución del tamaño de partículas de una muestra o parte seleccionada de la muestra. En estos experimentos se utilizaron como detectores de partículas un sensor de turbidez, un fluorómetro y un analizador de imágenes.

50 Sin embargo, la invención generalmente se puede aplicar para cualquier tamaño de muestra. El tamaño de la muestra puede variar, por ejemplo, entre 5 ml y 100 ml. El tamaño de partícula tampoco está limitado a partículas por debajo de aproximadamente 100 μm , tal como algunos métodos de la técnica anterior.

5 La invención permite construir sistemas de monitorización y/o control en línea en los que se toman muestras por lotes de una corriente de proceso o contenedor de proceso y se miden de forma repetida, por ejemplo, con una frecuencia de 0,5 veces/hora o más, en particular 1 vez /hora o más. Después de las mediciones, puede haber una etapa de determinar la necesidad de cambiar uno o más parámetros del proceso, tal como la velocidad de adición de uno o más agentes químicos, y la etapa correspondiente de cambiar dicho parámetro si surge tal necesidad.

El término "depresión" significa una estructura que tiene una zona con un nivel de la superficie de la pared más bajo que el nivel de la superficie de la pared de su entorno y colocada de tal manera en el canal de disgregación que la muestra líquida (y las partículas que contiene) pueden entrar allí bajo la fuerza de la gravedad.

10 El término "fraccionamiento de flujo de campo" (FFF) en este documento significa una técnica de separación en la que se aplica un campo a una suspensión o solución fluida bombeada a través de un canal de separación, perpendicular a la dirección del flujo, para provocar la separación de las partículas presentes en el fluido, dependiendo de sus diferentes movilidades bajo la fuerza ejercida por el campo. Aquí, el campo es típicamente un campo gravitatorio.

El término "perfil de velocidad temporal" en este documento significa una secuencia de al menos dos velocidades de flujo diferentes que se aplican una tras otra durante el proceso de separación.

15 A continuación, se describen con más detalle formas de realización y ventajas de la invención con referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra un diagrama de flujo del método según una forma de realización de la presente invención.

20 La Fig. 2 muestra un diagrama de bloques de varios elementos del presente sistema de medición según una forma de realización.

La Fig. 3 muestra una ilustración esquemática de un sistema de medición según una forma de realización de la invención.

La Fig. 4 muestra un ejemplo de una muestra de pasta de TMP procesada a través de la misma celda fraccionadora de flujo de campo sin un canal de disgregación (superior) y con un canal de disgregación (inferior).

25 La Fig. 5 muestra un gráfico comparativo de los resultados obtenidos con un fraccionador según la invención.

La Fig. 6 muestra una comparación del tamaño de partículas por citometría de flujo y el fraccionador de flujo de campo asistido por el canal de disgregación.

Las Figs. 7a-7f muestran varias formas de realización de un canal de dispersión provisto de depresiones.

30 Las Figs. 8a-8d muestran como gráficos ejemplos de medición obtenidos en una muestra utilizando a) sensor de turbidez y b-d) analizador de imágenes.

La Fig. 9 muestra un ejemplo de medición gráfica de otras dos muestras llevada a cabo usando un sensor de turbidez y un sensor de fluorescencia.

Descripción detallada de las formas de realización

Proceso general

35 Con referencia a la Fig. 1, según una forma de realización, el presente método comprende una secuencia de varias fases. En la fase 10, se proporciona una muestra de un proceso para ser monitorizado o controlado. Típicamente, la muestra es una muestra por lotes que se toma utilizando medios de muestreo automatizados. A continuación, en la fase 11, la muestra se alimenta a un canal de disgregación según la invención. Como se explicará más adelante con más detalle, se prefiere conducir la muestra relativamente rápido hacia el canal para que experimente aceleraciones locales rápidas que rompan los posibles flóculos en la muestra. Cabe señalar que la muestra preferentemente no debe ser alimentada de manera que parte de la muestra pase por el canal de disgregación, ya que la idea es retener la muestra en su totalidad en el canal y en particular en sus depresiones hasta el inicio de la siguiente fase.

45 En la fase 12, se conduce un flujo de líquido, típicamente flujo de agua, a través del primer canal desde donde se dirige a otro canal de fraccionamiento, que es preferiblemente un canal FFF con propiedades de flujo esencialmente o totalmente laminares. Esta fase se denota con el número de referencia 13. En primer lugar, solo las partículas más ligeras (como pigmentos dispersos en arena coloidal del filtrado de pasta) son llevadas primero por el flujo al canal FFF, pero a medida que pasa el tiempo y la velocidad del flujo de líquido aumenta, también se llevan partículas más pesadas (tales como los agregados). La velocidad se incrementa hasta un nivel que atrapa incluso las partículas más pesadas (o al menos los pesos de interés). Como consecuencia, la muestra se fracciona de forma efectiva.

Las propiedades deseadas de la muestra fraccionada se miden en la fase 14. Normalmente, la medición implica una medición óptica o acústica, pero también puede haber etapas de medición alternativas o adicionales.

5 También puede haber una o más etapas de pretratamiento, donde se preparan las fracciones para la medición. Dicho pretratamiento puede comprender, por ejemplo, tinción de la muestra o partículas de la muestra antes del primer canal o durante el fraccionamiento.

Las fases 12 y 13 de disgregación y fraccionamiento, y típicamente también la fase 14 de medición, se producen al menos parcialmente simultáneamente en una configuración continua. Sin embargo, también es posible recuperar las fracciones para mediciones separadas posteriores, si no se necesitan resultados en línea inmediatos.

10 Todo el proceso de fraccionamiento puede tardar, dependiendo de la naturaleza de la muestra, por ejemplo, de 2 a 120 minutos, normalmente de 5 a 30 minutos.

15 Con referencia a la Fig. 2, según una forma de realización, el sistema de medición comprende una parte de fraccionador 20, 21, 22, 23, 24, 25 y una parte de medición 26. La parte de fraccionador comprende una fuente de agua 20 y una fuente de muestra. 21. Se ha dispuesto una bomba 22 para impulsar la muestra 21 o el agua 20 hacia adelante en el sistema utilizando una ventilación adecuada (no mostrada). La bomba está conectada en dirección hacia adelante a un canal 23 de disgregación y luego a un canal 24 FFF. Las partes principales del sistema, como se describe en la Fig. 2, son 1) tubo de disgregación, 2) celda fraccionadora de flujo de campo y 3) tubo homogeneizador (25).

20 En la Fig. 3 se muestra una vista esquemática más ilustrativa de los bloques 23-26 de la Fig. 2. La corriente de entrada de muestra y agua se indica con el número 30 y la corriente de salida con el número 38. El canal 31 de disgregación ejemplo está provisto de ensanchamientos 31A y estrechamientos 31B de manera que se forman depresiones en la región de los ensanchamientos 31A. Las depresiones sirven como se describió anteriormente para disgregar los flóculos y liberar gradualmente partículas según su tamaño y/o masa al canal 33 FFF siguiendo al canal 31 de disgregación. El fraccionamiento continúa en el canal 33 FFF. El tubo homogeneizador 35, que es una parte opcional comprende un recipiente con un área transversal mayor que el canal 33 FFF y homogeneiza las poblaciones de partículas y los flóculos que salen del canal FFF en una sola población. Desde el tubo homogeneizador 35, la muestra fraccionada se conduce a través de un conducto 36 a un dispositivo 37 de medición, que está dispuesto para medir la propiedad física y/o química deseada de la muestra.

Canal de disgregación

30 Por ejemplo, la pasta de madera y los filtrados de pasta, como el agua de la tela metálica sinfín de la fabricación de papel, tienen una fuerte tendencia a la floculación. Esto hace que las técnicas convencionales de FFF sean inútiles ya que los flóculos atrapan también partículas ligeras. Por lo tanto, se debe aplicar un cizallamiento hidrodinámico sobre la muestra en un tubo de disgregación para disgregar los flóculos.

35 En el tubo de disgregación la muestra pasa por secciones con grandes cambios de dirección y/o velocidad y consecuentemente la muestra se dispersa. Las partículas grandes o pesadas salen del tubo más tarde en comparación con las partículas pequeñas o ligeras, por lo que el tubo de disgregación también produce un fraccionamiento previo de la muestra antes de que la muestra se alimente al fraccionador de flujo de campo.

Los cambios de dirección y/o velocidad necesarios y la "retención" de los flóculos y partículas grandes y no disgregados se consiguen por medio de depresiones en el canal. Las depresiones se pueden formar de varias maneras, algunas de las cuales se ilustran en las Figs. 7a-7f.

40 La Fig. 7a muestra un canal 71A de disgregación que tiene depresiones consecutivas 72A formadas por ensanchamientos y estrechamientos 73A, estando la parte inferior de las depresiones 72A a un nivel más bajo que la parte inferior de los estrechamientos 73A. La pared superior del canal 71A es plana.

45 La Fig. 7b muestra un canal 71B de disgregación que también tiene depresiones 72B y estrechamientos 73B consecutivos. En esta forma de realización, la pared superior del canal 71B en la zona de las depresiones 72B también se eleva con respecto a la zona de los estrechamientos 73A. Los ensanchamientos que forman depresión pueden extenderse simétricamente en ambas direcciones verticales (así como en direcciones horizontales, si se desea). Los ensanchamientos que se extienden hacia arriba pueden servir para ayudar a disgregar y/o retener los flóculos en el tubo 71B de disgregación.

50 La Fig. 7c muestra un canal 71C de disgregación en el que las depresiones 72C se han formado colocando paredes 74C que se extienden hacia arriba en el fondo de un canal de diámetro constante. Dos paredes 74C adyacentes definen una depresión 72C entre ellas y tienen el efecto de que se forman estrechamientos 73C locales en el canal.

55 La Fig. 7d muestra una variante de la forma de realización de la Fig. 7c. Además de las primeras paredes 74D en el fondo, también hay segundas paredes 75D en la pared superior del canal. Las depresiones 72D se forman entre las primeras paredes 74D y los estrechamientos 73D entre las paredes primera y segunda 74D, 75D alineadas. Las segundas paredes 75D pueden servir para ayudar a disgregar y/o retener flóculos en el tubo 71D de disgregación.

La Fig. 7e muestra una variante de la forma de realización de la Fig. 7e. Las segundas paredes 75E en la pared superior del canal no son adyacentes a las primeras paredes 74E sino que están intercaladas con ellas. Las depresiones 72E se forman entre las primeras paredes 74E y los estrechamientos 73E entre la primera y la segunda paredes 74D, 75D y las paredes del canal. Las segundas paredes 75D pueden servir para ayudar a desintegrar y/o reterner copos en el tubo de disgregación 71D.

La Fig. 7f muestra una variante de las Figs. 7a y 7b. En esta forma de realización, el canal 71F de disgregación es un canal serpenteante hacia arriba y hacia abajo, en el que las regiones bajas del meandro forman las depresiones 72F. Las regiones 73F que se extienden de manera opuesta pueden ayudar a disgregar los flóculos, en comparación con la configuración de pared superior plana de la Fig. 7a.

Para dar algunos ejemplos no limitativos, el área de la sección transversal interna del canal de disgregación puede variar de 1 a 500 mm² en la región de los estrechamientos a 3-1500 mm² en la región de las depresiones. El número de depresiones puede variar, por otro lado, entre 1 y 100, en particular entre 2 y 20. Por lo general, de 2 a 10 depresiones proporcionarán una disgregación suficiente.

La forma de la sección transversal del tubo de disgregación puede ser casi cualquiera, incluidas formas rectangulares, circulares y elípticas, en todas las realizaciones descritas anteriormente. Los ensanchamientos y estrechamientos del canal también pueden tener diferentes formas de sección transversal entre sí. También las transiciones entre las diferentes regiones del canal y las formas de la pared pueden ser diferentes a las ilustradas esquemáticamente en los dibujos. En particular, puede haber paredes de depresión no verticales en lugar de, o además de las paredes verticales ilustradas.

Como se describió de forma breve anteriormente, la operación de fraccionamiento comienza alimentando un tapón de muestra en el canal de disgregación del sistema fraccionador. Por esta razón, el volumen total del canal de disgregación supera preferiblemente al de la muestra. A continuación, se alimenta un flujo de agua detrás del tapón de muestra que empuja el líquido del tapón de muestra hacia adelante. De esta manera, la muestra se alimenta a través del canal de disgregación, donde, por ejemplo, se disgregan los flóculos de fibras y se procede a una mayor separación y detección.

De acuerdo con una forma de realización, en esta parte del sistema, el efecto de disgregación se logra forzando a la muestra a fluir a través de cambios de forma, como compresiones de volumen de la tubería que dan como resultado cambios de velocidad y/o dirección. En el canal de disgregación, se produce también algo de fraccionamiento previo porque las partículas de diferente masa sedimentarán a una velocidad de acuerdo con su masa en las depresiones. Además, las partículas con mayor masa experimentan más fricción cuando rebotan en el fondo del canal. Las sustancias disueltas y coloidales (DCS) avanzarán en la celda esencialmente sin sedimentarse y, por lo tanto, sin experimentar fricción.

Canal FFF y tubo homogeneizador

El propósito del canal FFF es ordenar las partículas según sus tamaños y/o masas. Por ejemplo, las fibras y los coloides se separan de pequeñas partículas. La separación se basa en el hecho de que las partículas grandes y/o pesadas experimentan una mayor resistencia al flujo, es decir, a la fricción, en el canal y se localizan en el fondo del canal. Sin embargo, cuanto más aumenta la velocidad del flujo de líquido, más partículas pesadas son absorbidas por la corriente. Como resultado, las partículas se separan físicamente unas de otras. Un requisito previo para una separación eficiente es que no haya grandes flóculos en el canal FFF, lo cual está garantizado por el canal de disgregación.

En una forma más simple, el canal FFF en el presente sistema puede comprender un tubo, por ejemplo, un tubo circular, elíptico o rectangular, que es largo en comparación con su diámetro mayor y tiene un perfil de sección transversal constante. La relación longitud-diámetro puede ser, por ejemplo, al menos 20, preferiblemente al menos 50, normalmente al menos 100. De acuerdo con una forma de realización, el área de la sección transversal del canal FFF es al menos la misma que el área de la sección transversal mayor del canal de disgregación. En la práctica, el área de la sección transversal del canal FFF puede ser, por ejemplo, de 1 a 2000 mm², típicamente 50 a 500 mm².

Puede producirse cierto grado de floculación de finos y fibras en la celda fraccionadora de flujo de campo. Sin embargo, esta floculación no atrapa las partículas más pequeñas ya que ya se ha logrado un fraccionamiento previo suficiente en el tubo de disgregación. Las poblaciones de partículas y los flóculos que salen de la celda de fraccionamiento de flujo de campo se homogeneizan en una población en el tubo homogeneizador. Especialmente, los flóculos de finos tienden a salir de la celda fraccionadora de flujo de campo con una diferencia de decenas de segundos entre sí. La idea con el tubo homogeneizador es mezclar estos flóculos o el mismo tipo de partículas en una población homogénea. Después del tubo homogeneizador, la muestra pasa a un detector.

Perfil de velocidad de flujo

Para obtener la mejor separación posible de las partículas, la velocidad del flujo de la muestra debe variar durante el análisis, es decir, el perfil de velocidad temporal del flujo no es constante. La velocidad inicial del flujo a menudo tiene que ser muy lenta para separar las partículas ligeras de las más grandes o pesadas. Para que las partículas más

grandes o pesadas pasen a través del sistema, la velocidad del flujo debe aumentarse hacia el final del recorrido de la muestra.

5 Se prefiere que la velocidad del flujo se ajuste de manera que las depresiones proporcionen al menos un movimiento localmente inestable del flujo de líquido al menos en alguna etapa del proceso. De acuerdo con una forma de realización, el perfil de velocidad comprende al menos una parte del perfil con una velocidad que aumenta de forma gradual o escalonada en función del tiempo, siendo la velocidad de flujo más alta en esa parte del perfil al menos 5 veces, preferiblemente al menos 10 veces, en particular al menos 25 veces mayor que la velocidad de flujo más baja en dicha parte del perfil.

10 Para dar algunos ejemplos, la muestra puede introducirse en el tubo de disgregación con un primer caudal (por ejemplo, 3 ml/s). Luego, el agua se alimenta a un caudal que al principio es considerablemente menor que el primer caudal (por ejemplo, 0,2 ml/s) y se eleva gradualmente hasta ser considerablemente mayor que el primer caudal (por ejemplo, 10 ml/s). En la etapa de flujo lento, solo las partículas más finas pasan al canal FFF y en el caudal alto, también las partículas más pesadas del sistema pasan al canal FFF y luego a la medición.

15 La secuencia completa puede durar, por ejemplo, de 2 a 20 minutos. Después de la secuencia, se puede analizar un nuevo lote de muestras, opcionalmente lavando el sistema de medición entre los análisis.

También es probable que diferentes tipos de muestras (por ejemplo, muestras de pasta, muestras de agua de la tela metálica sinfín de la fabricación de papel, muestras de papel fino, muestras de SC, muestras de LWC y diferentes tipos de muestras en otros campos de la industria) deban analizarse con diferentes parámetros de operación (velocidades de flujo y duración).

20 Medición

De acuerdo con una forma de realización, el dispositivo 37 de medición es un dispositivo de medición óptica, que incluye dispositivos capaces de generar imágenes. Según una forma de realización alternativa, el dispositivo 37 de medición comprende un dispositivo de medición acústica.

25 De acuerdo con una forma de realización, el dispositivo 37 de medición comprende un sensor de turbidez y/o un fluorómetro.

30 El dispositivo de medición óptica o acústica se puede configurar para medir cualquiera o más de los siguientes: dispersión de luz de partículas, turbidez de la muestra, fluorescencia de partículas, carácter hidrófobo de partículas basado en fluorescencia, inactivación, número o densidad de partículas, o una Imagen bidimensional o tridimensional óptica o acústica de la muestra donde se pueden distinguir al menos algunas de las partículas. Si se obtienen imágenes de la muestra, el sistema está preferiblemente equipado con una unidad de análisis de imágenes, configurada para medir al menos un parámetro que describe la masa, el tamaño y/o la naturaleza química de las partículas a partir de la imagen obtenida. La obtención de imágenes es una opción particularmente preferida si existe la necesidad de determinar la naturaleza química de las partículas en la muestra, ya que, por ejemplo, la transparencia, la densidad, el color y el tamaño de grano visibles en las imágenes son descriptivas de la naturaleza química.

35 Áreas de aplicación

40 La invención se puede utilizar para fraccionar y analizar cualquier muestra que contenga unidades de materia sólida libres o flóculos de materia sólida que se puedan disgregar. Ejemplos importantes son la suspensión de pasta o el filtrado de un proceso de fabricación de pasta o papel. Ejemplos adicionales son muestras de petróleo, minería o procesos de tratamiento de agua, en particular procesos de desalinización, procesos de membrana, tratamiento de agua de refrigeración, reutilización de agua.

En la industria, las dos principales áreas de aplicación de la invención son la monitorización de procesos y el control de procesos, en particular el control de la velocidad de adición de uno o más productos químicos de proceso.

45 "Controlar" comprende la decisión y acción de cambiar uno o más parámetros del proceso y la decisión de no cambiar los parámetros del proceso (= mantener los parámetros constantes). El control se puede llevar a cabo de forma manual, semiautomática o automática en base al análisis según la invención.

"Controlar la velocidad de adición de un agente químico" cubre controlar el flujo volumétrico por unidad de tiempo y/o controlar la concentración de un agente químico añadido al flujo del proceso. En particular, el agente químico puede ser uno que afecte a la propiedad física o química que se mide según la invención. Esto permite un control de calidad eficiente de los flujos de proceso.

50 Ejemplos

Un prototipo de laboratorio según la ilustración de la Fig. 3 se ha probado con éxito y se ha encontrado que puede producir una disgregación y un fraccionamiento previo aceptables de la muestra antes de alimentar la muestra a una segunda celda para un fraccionamiento adicional. El prototipo de laboratorio comprende un tubo de disgregación que se instala antes de la celda de fraccionamiento. El tubo de disgregación comprendía 4-5 tubos más anchos (9 mm de

diámetro interior) y 3-4 más estrechos (5 mm de diámetro interior) conectados secuencialmente entre sí. La longitud de cada sección era de 3-8 centímetros.

El área de la sección transversal del canal FFF, que aquí era una manguera circular, era de 133 mm² y la longitud era de 1,5 m.

- 5 El prototipo se usó para demostrar el efecto de la invención de acuerdo con los Ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

10 El efecto del tubo de disgregación es esencial para el éxito de la separación. La Fig. 4 muestra dos experimentos en la misma celda fraccionadora de flujo de campo con (gráfico inferior) y sin (gráfico superior) un tubo de disgregación. La muestra contenía principalmente finos de TMP. Sin la disgregación, los finos floculaban en la celda y, por lo tanto, las partículas de la misma masa no salían de la celda al mismo tiempo (gráfico superior). Sin embargo, cuando se usó la disgregación, todos los finos salieron de la celda como una población uniforme (gráfico inferior). Está claro que sin disgregación no se logra el nivel requerido de separación debido a la fuerte floculación.

El dispositivo de medición comprendía un sensor de turbidez en línea.

Ejemplo 2

15 La Fig. 5 ilustra los resultados del análisis de una muestra de agua de la tela metálica sinfín de la fabricación de papel procedente de una máquina de papel fino analizada según la invención. Estas muestras contienen partículas pequeñas y grandes.

20 Las partículas grandes en este caso son agregados de pigmentos y las partículas pequeñas son principalmente pigmentos dispersos y finos de madera. Se puede apreciar que los picos respectivos se muestran claramente en una medición de la turbidez siguiendo el presente proceso de fraccionamiento. Las partículas grandes eluyen a través del sistema mucho más tarde que las partículas pequeñas.

Se compararon los resultados y se evaluó la eficacia del fraccionamiento mediante citometría de flujo. La comparación indicó distribuciones de partículas similares y, por lo tanto, demostró que el presente sistema de fraccionamiento es capaz de separar las dos poblaciones de tamaños de partículas principales de manera muy fiable y precisa.

25 En la Fig. 6, se presenta la misma muestra que se ha mostrado en la Fig. 5 como distribuciones de tamaño de partícula de las diferentes muestras del fraccionador de 50 ml. Durante el proceso de fraccionamiento, la muestra que pasaba por el sistema se introdujo en tubos de muestra de 50 ml que luego se analizaron mediante citometría de flujo para determinar el tamaño de las partículas. A partir de los resultados resulta evidente que puede apreciarse el fraccionamiento, sin superposición de las partículas pequeñas en las fracciones con los agregados grandes.

Ejemplo 3

30 Las Figs. 8a-8d muestran un ejemplo de una muestra que se ha procesado a través del sistema que incluye un sensor de turbidez en línea y un analizador de imágenes. La muestra era una muestra de agua de la tela metálica sinfín de la fabricación de papel. La tendencia de turbidez muestra que el sistema separa las partículas de la muestra en dos poblaciones (Fig. 8a). Los resultados del análisis de imágenes muestran (Figs. 8b y 8c) que las partículas más ligeras/pequeñas provienen primero de los canales de disgregación y de FFF. El diámetro medio de las partículas detectadas es de ~25 µm en la primera población. El diámetro medio de las partículas en la segunda población es de 50 µm. Los factores de forma (redondez y tamaño de grano) de las partículas cambian en función del tiempo (véase la Fig. 8d), lo que indica que el tipo de partículas en estas dos poblaciones es diferente. El valor medio de la redondez de las partículas es mayor en la primera población, lo que significa que son más esféricas. El valor del tamaño de grano de las partículas es mayor para la segunda población.

Este ejemplo muestra usando una pluralidad de diferentes técnicas de medición y parámetros observados que el presente método de fraccionamiento es capaz de ordenar bien las partículas de acuerdo con sus propiedades físicas y químicas.

Ejemplo 4

45 La Fig. 9 muestra un ejemplo de los resultados obtenidos para dos muestras de agua diferentes (agua de la tela metálica sinfín de la fabricación de papel). Las muestras se hicieron pasar por el sistema de medición equipado con un sensor de turbidez en línea y con un sensor de fluorescencia en línea. El primer pico de turbidez (a los 200-350 segundos) muestra la presencia de partículas ligeras/pequeñas y el segundo pico de turbidez (a los 350-500 segundos) muestra la presencia de partículas más pesadas/grandes. La medición de la fluorescencia muestra el nivel de fluorescencia de las partículas.

También este ejemplo evidencia claramente que el presente método funciona bien.

REIVINDICACIONES

1. Un método para analizar una muestra líquida que contiene materia sólida, comprendiendo el método
 - fraccionar la muestra de acuerdo con el tamaño de las partículas y/o las masas de la materia sólida, para producir fracciones de muestra,
- 5 - conducir la muestra a un canal de disgregación (23, 31, 71A-F) que tiene depresiones (72A-F) para retener la muestra en dicho canal de disgregación (23, 31, 71A-F), y una zona de paso de flujo,
 - aplicar un flujo de líquido (30) que tiene un perfil de velocidad temporal no constante a través del canal de disgregación (23, 31, 71A-F), para liberar gradualmente partículas sólidas de la muestra con el flujo de líquido (30) de dichas depresiones (72A-F) a la zona de paso de flujo en el canal de disgregación (23, 31, 71A-F), donde el
- 10 flujo de líquido se aplica a una velocidad que produce cizallamiento hidrodinámico en la muestra cuando interactúa con dichas depresiones (72A-F);
 - medir al menos una propiedad física o química de al menos una de dichas fracciones de muestra.
2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas de la muestra se toman gradualmente con el flujo de líquido de dichas depresiones (72A-F) a medida que se varía la velocidad del flujo.
- 15 3. El método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el flujo de líquido y las depresiones (72A-F) provocan que el cizallamiento hidrodinámico de la muestra disgregue flóculos en la muestra retenida en dichas depresiones (72A-F).
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las depresiones (72A-F) están formadas por ensanchamientos y estrechamientos anteriores y posteriores en el área de la sección transversal del
- 20 canal de disgregación (23, 31, 71A-F), a lo largo de la dirección del flujo.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el número de depresiones (72A-F) en dicho canal de disgregación (23, 31, 71A-F) es de al menos 2, en particular de al menos 5.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las depresiones (72A-F) están definidas al menos parcialmente por paredes, preferiblemente paredes esencialmente verticales, en el canal de
- 25 disgregación (23, 31, 71A-F).
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho fraccionamiento es un proceso continuo y dicha medición se lleva a cabo en línea a medida que transcurre el fraccionamiento.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas sólidas en la muestra tienen tendencia a flocular mecánica o químicamente.
- 30 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la muestra es conducida al canal de disgregación (23, 31, 71A-F) a una velocidad que provoca la disgregación inicial de la muestra debido a las fuerzas de cizallamiento.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que después de conducir la muestra al canal de disgregación (23, 31, 71A-F), el flujo de muestra se detiene antes de aplicar el flujo de líquido.
- 35 11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dichas depresiones están adaptadas para proporcionar un movimiento al menos localmente no estacionario del flujo de líquido al menos a algunas velocidades del perfil de velocidad temporal.
12. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el perfil de velocidad comprende al menos una parte del perfil con una velocidad temporal que aumenta de forma gradual o escalonada en
- 40 función del tiempo, siendo la velocidad de flujo más alta en dicha parte del perfil al menos 5 veces, preferiblemente al menos 10 veces, en particular al menos 25 veces mayor que la velocidad de flujo más baja en dicha parte del perfil.
13. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el flujo de líquido, con partículas tomadas del canal de disgregación (23, 31, 71A-F), son conducidas desde el canal de disgregación (23, 31, 71A-F) a un canal de fraccionamiento de flujo de campo (FFF) (24, 33).
- 45 14. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el flujo de líquido es conducido desde el canal de disgregación (23, 31, 71A-F) a un canal homogeneizador que tiene un diámetro promedio mayor que el diámetro promedio del canal de disgregación (23, 31, 71A-F) y, opcionalmente, a un canal de fraccionamiento de flujo de campo (FFF) (24, 33) subsiguiente al canal de disgregación (23, 31, 71A-F).
- 50 15. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicha medición de al menos una propiedad física o química comprende medir la turbidez, el carácter hidrófobo de al menos una de las fracciones

de muestra, el tamaño de partícula de las fracciones de muestra y/o la respuesta óptica, en particular la respuesta de fluorescencia o dispersión, de las partículas sólidas en al menos una de las fracciones de muestra, u obtener una imagen de al menos una de las fracciones de muestra.

5 16. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la muestra líquida es una muestra de pasta cruda o tratada o un filtrado, tal como una muestra de aguas de vertido de fabricación de papel.

10 17. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se lleva a cabo automáticamente con fines de monitorización en línea para muestras tomadas secuencialmente de una suspensión del proceso de fabricación de pasta papelera, proceso de fabricación de papel o cartón, proceso de tratamiento de aguas residuales, proceso de desalinización, proceso de membrana, o proceso de petróleo o minería, o control de tales procesos.

18. Un sistema para medir una muestra líquida que contiene materia sólida, comprendiendo el sistema

- medios para proporcionar una suspensión de muestra;

- un canal de disgregación (23, 31, 71A-F) que tiene

- una zona de paso de flujo,

15 - depresiones (72A-F) para retener la muestra en dicho canal de disgregación (23, 31, 71A-F), y

- medios para aplicar un flujo de líquido que tiene un perfil de velocidad temporal no constante a través del canal de disgregación (23, 31, 71A-F) a una velocidad que produce cizallamiento hidrodinámico en la muestra al interactuar con dichas depresiones (72A-F), para elevar partículas de las depresiones (72A-F) a la zona de paso de flujo en el canal de disgregación (23, 31, 71A-F), para fraccionar la suspensión de muestra según tamaños de partículas y/o masas para producir fracciones de muestra;

20 - medios para medir (26, 37) al menos una propiedad física o química de al menos algunas de las fracciones de la muestra.

25 19. El sistema según la reivindicación 18, caracterizado por que cada una de las depresiones (72A-F) está formada por ensanchamientos y estrechamientos anteriores y posteriores en el área de la sección transversal del canal de disgregación (23, 31, 71A-F), a lo largo de la dirección del flujo.

20. El sistema según cualquiera de las reivindicaciones 18 - 19, caracterizado por que las depresiones (72A-F) están definidas al menos parcialmente por paredes, preferiblemente paredes esencialmente verticales, en el canal de disgregación (23, 31, 71A-F).

30 21. El sistema según cualquiera de las reivindicaciones 18 - 20, caracterizado por que comprende medios para conducir la muestra al canal de disgregación (23, 31, 71A-F) a una velocidad que provoca un flujo de muestra temporalmente inestable.

35 22. El sistema según cualquiera de las reivindicaciones 18 - 21, caracterizado por que los medios para aplicar el flujo de líquido están adaptados para alimentar dicho flujo de líquido con un perfil de velocidad temporal no constante donde el perfil comprende preferiblemente al menos una parte del perfil con una velocidad que aumenta de forma gradual o escalonada en función del tiempo, siendo la velocidad de flujo más alta en dicha parte del perfil al menos 5 veces, preferiblemente al menos 10 veces, en particular al menos 25 veces mayor que la velocidad de flujo más baja en dicha parte del perfil.

40 23. El sistema según cualquiera de las reivindicaciones 18 - 22, caracterizado por que comprende un canal de fraccionamiento de flujo de campo (FFF) (24, 33) acoplado en secuencia con el canal de disgregación (23, 31, 71A-F), para el fraccionamiento adicional de la muestra.

24. Uso de un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-17 o un sistema según cualquiera de las reivindicaciones 18-23 para la monitorización y/o control de procesos industriales con una corriente que contiene partículas sólidas de diferentes tamaños y/o masas.

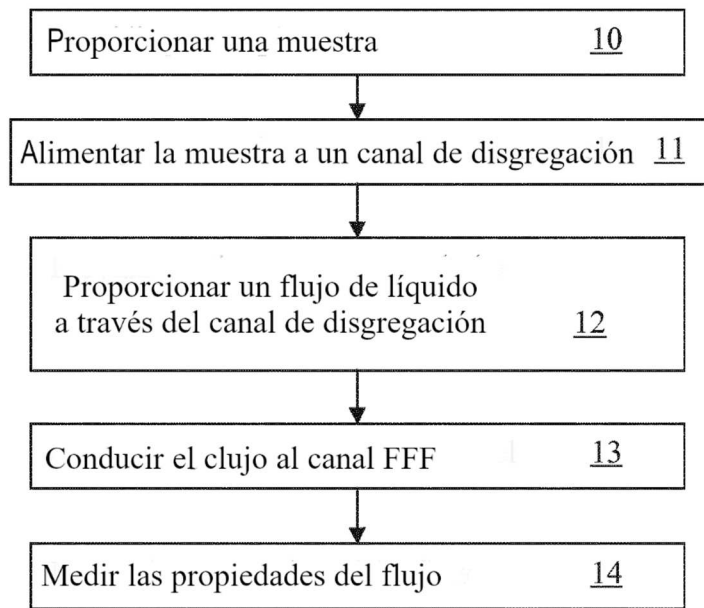


Fig. 1

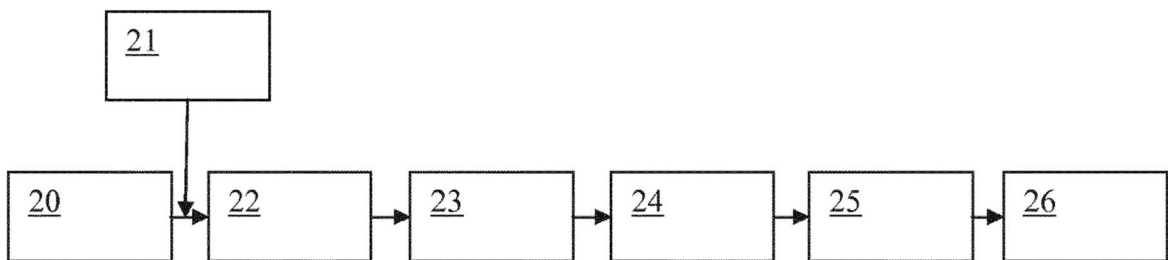


Fig. 2

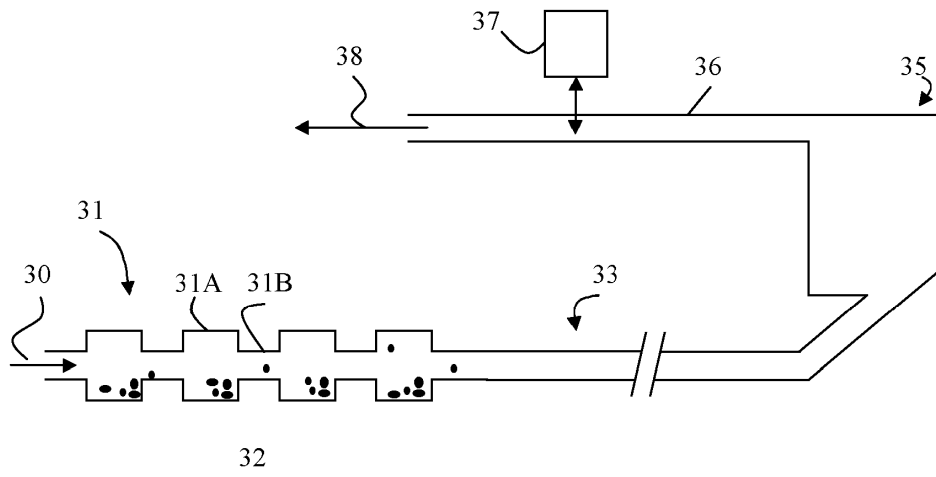


Fig. 3

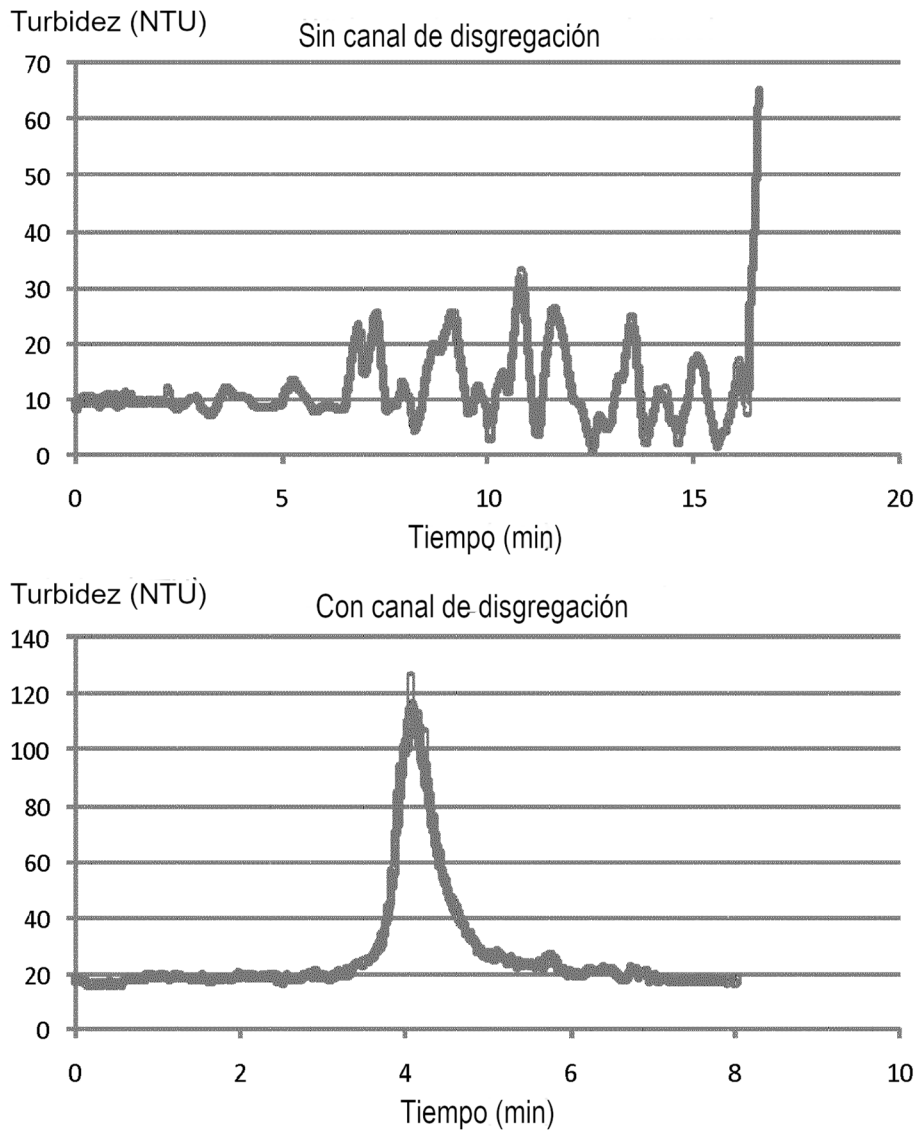


Fig. 4

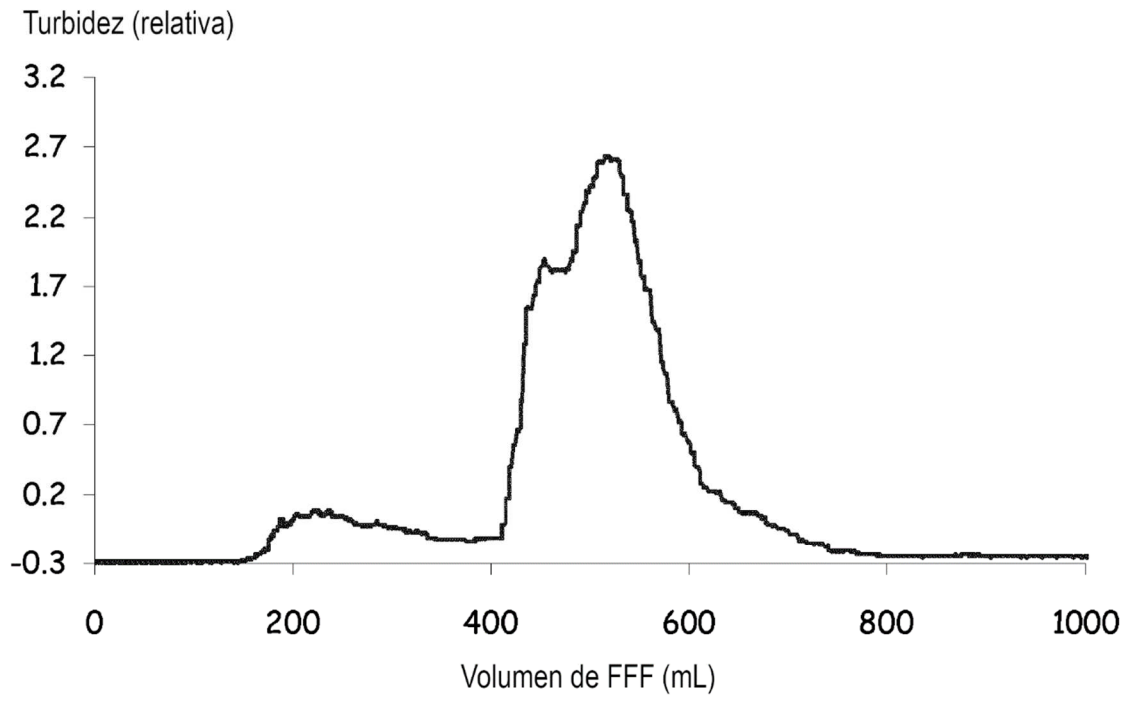


Fig. 5

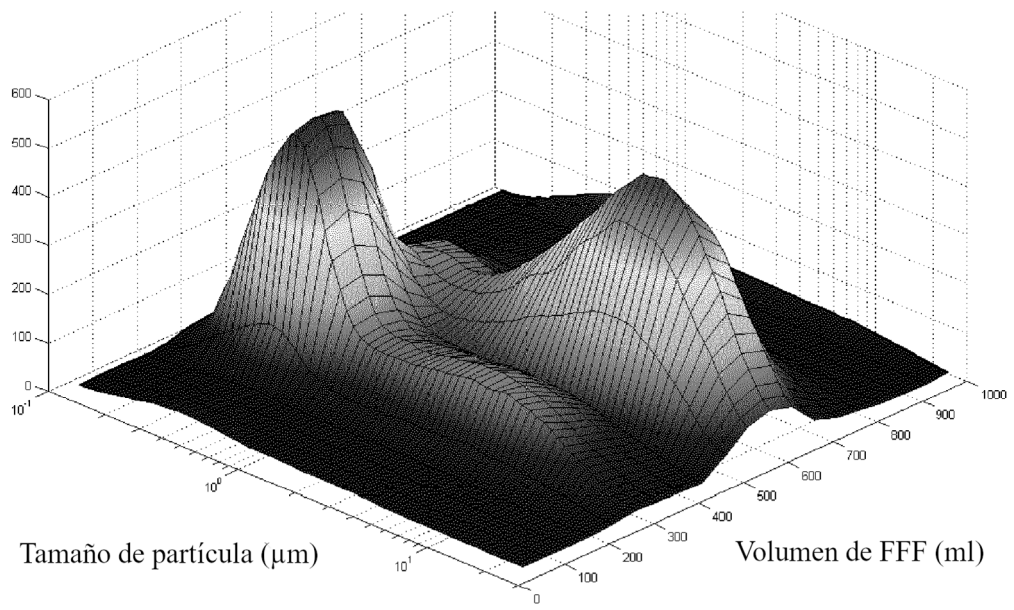


Fig. 6

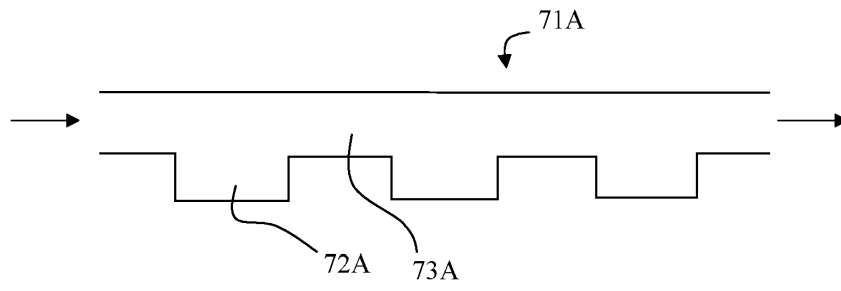


Fig. 7a

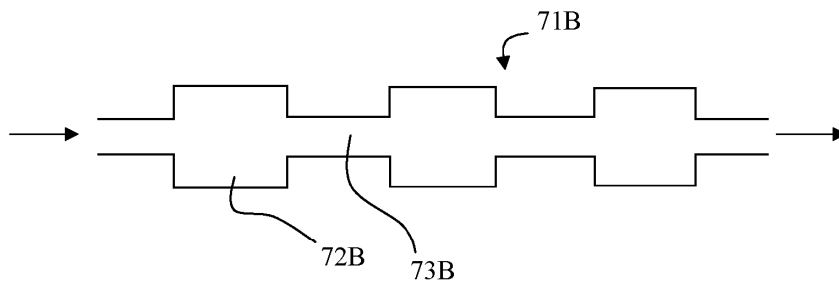


Fig. 7b

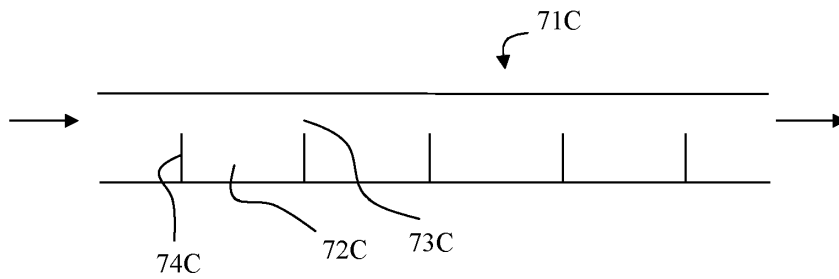


Fig. 7c

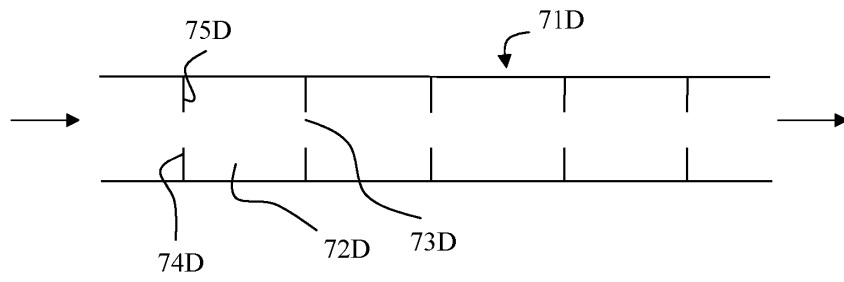


Fig. 7d

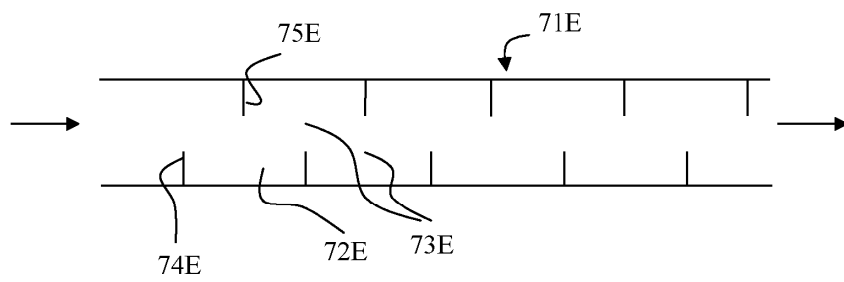


Fig. 7e

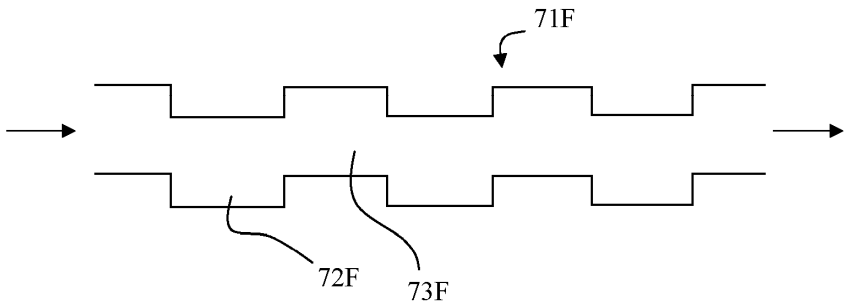
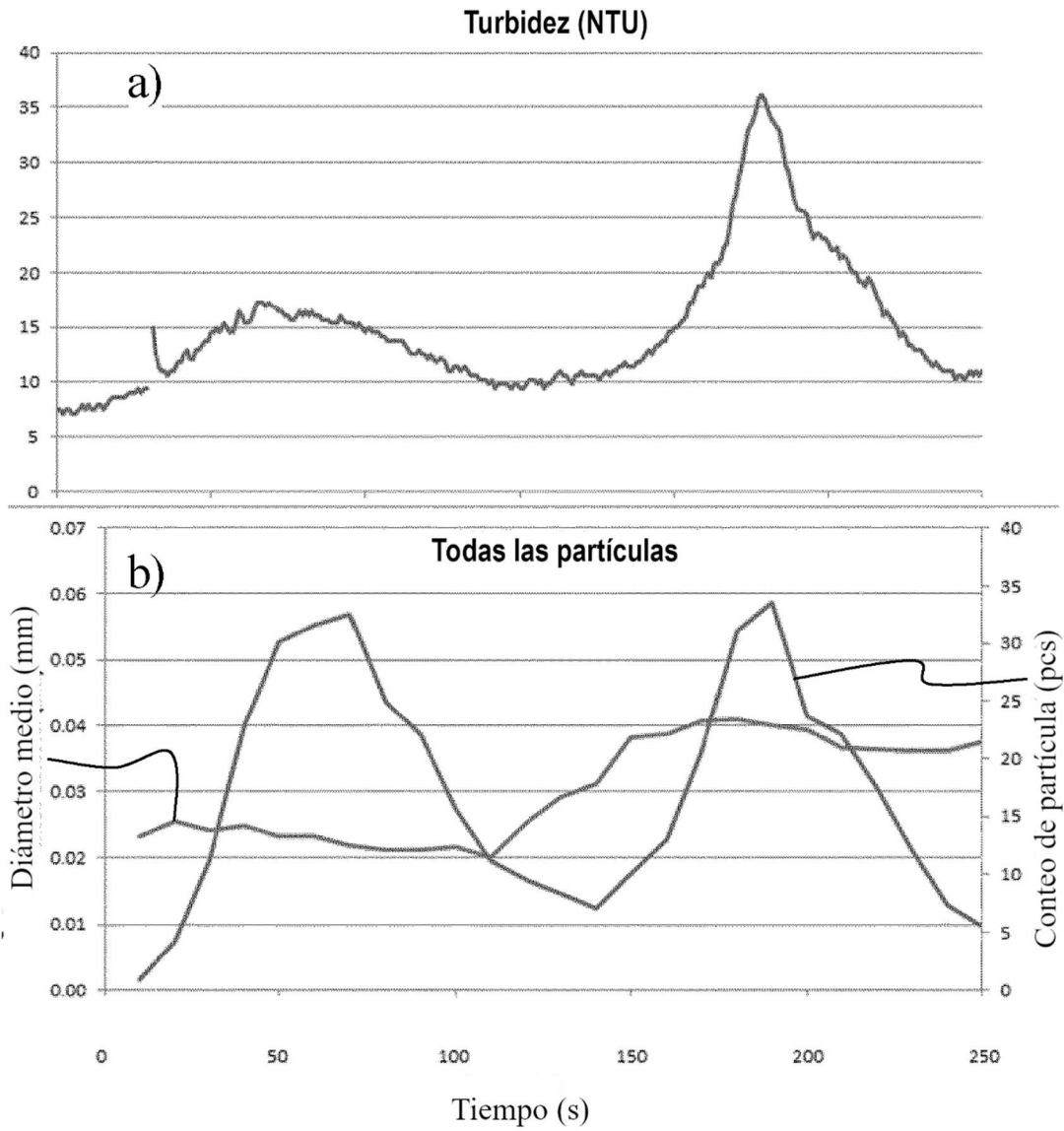
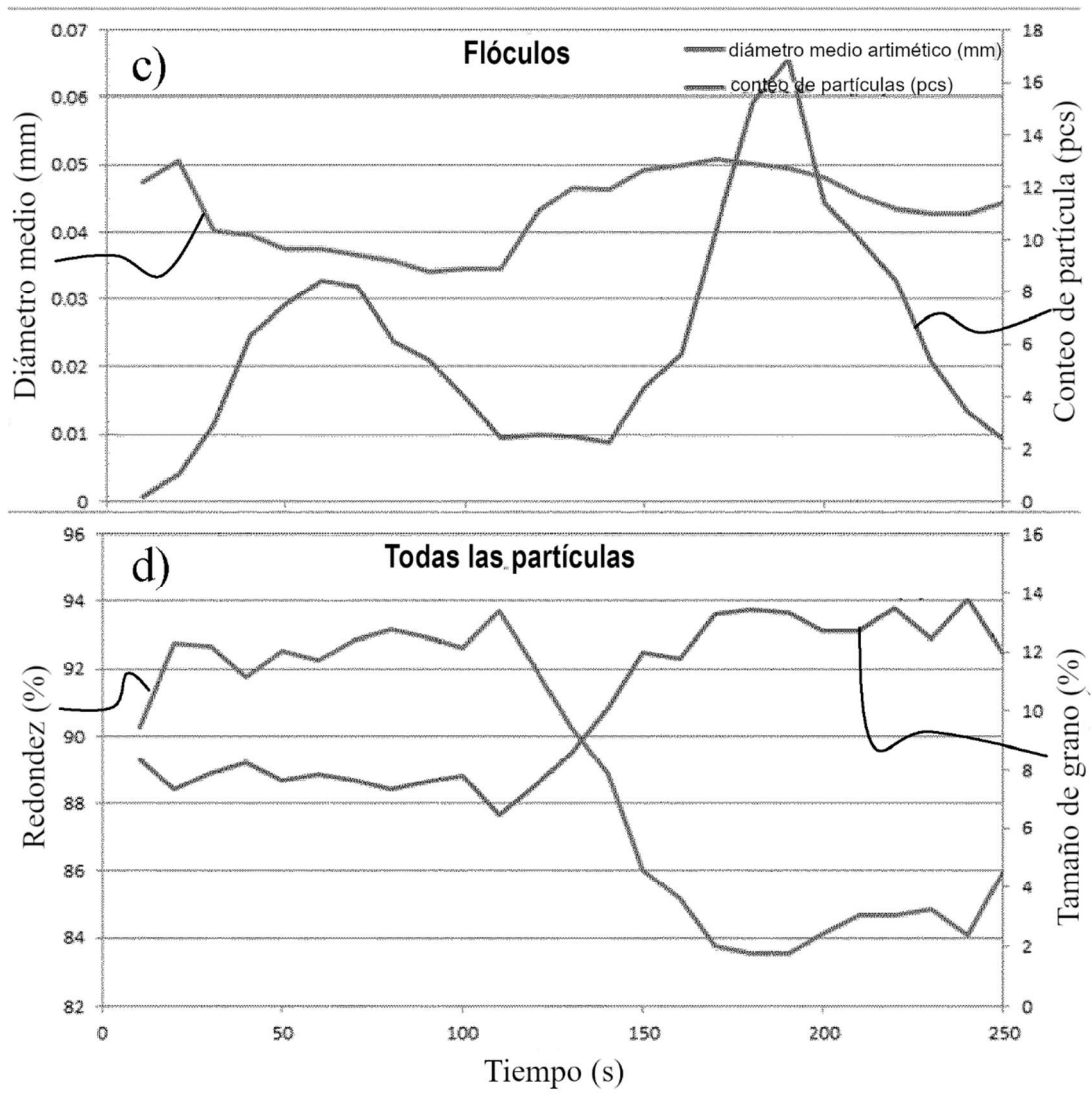


Fig. 7f



Figs. 8a y 8b



Figs. 8c y 8d

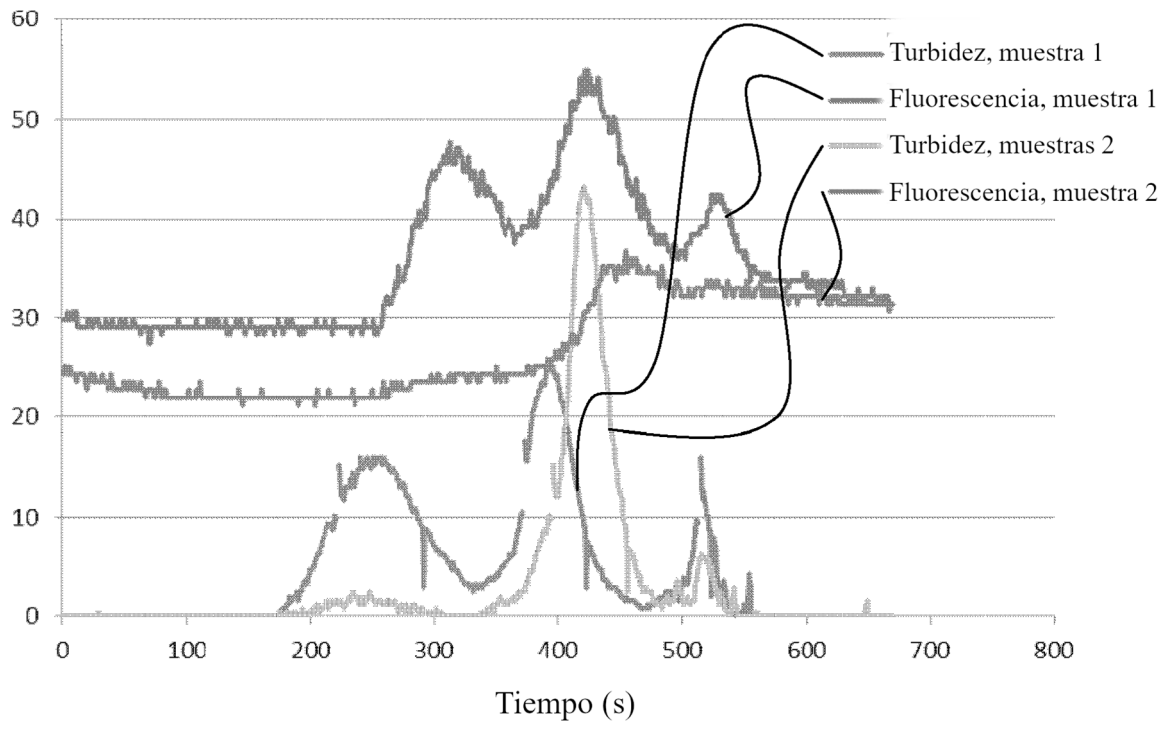


Fig. 9