

DISPOSITIVO DE DESORCIÓN TÉRMICA ADAPTABLE A TUBOS PRECONCENTRADORES

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

SECTOR TECNOLÓGICO

10

La siguiente invención aporta una herramienta eficaz, económica y efectiva para el análisis de muestras desde diferentes áreas como: El monitoreo ambiental (detección de gases tóxicos), procesos agroindustriales (determinación de la calidad del producto), la salud (diagnóstico y detección de enfermedades a través de los compuestos emitidos por aliento, sangre, piel o la orina), entre otros.

15

Este dispositivo tecnológico soporta diferentes tubos pre-concentradores de vidrio o acero comerciales, y para el funcionamiento con métodos analíticos instrumentales (Ej.: Cromatografía de gases-espectrometría de masas) y sistemas de percepción sensorial como Narices Electrónicas.

20

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los tubos pre-concentradores son dispositivos fabricados en material de vidrio o acero, los cuales en la mayoría de los casos están acondicionados con un elemento calefactor o "Heater". Al interior del tubo se encuentra un material absorbente, el cual es depositado muy cerca o en forma adyacente al "Heater". Este material absorbente como su nombre lo indica debe atrapar o absorber de manera efectiva el compuesto químico de interés, analitos o un determinado conjunto de compuestos en un período de tiempo hasta el proceso de desorción. El tubo normalmente debe calentarse a través de una rampa (100 °C – 250 °C) o pulsos de temperatura (250

25

30

°C) con el fin de proporcionar una adecuada desorción de los compuestos a partir de los elevados niveles de concentración adquiridos por el pre-concentrador con el fin de posteriormente ser enviados a un sistema de detección como por ejemplo: Cámaras de sensores de gases o Nariz Electrónica, equipos analíticos instrumentales como los cromatógrafos de gases (GC) y espectrómetros de masas (MS), entre otros. Durante el proceso de desorción de los COV's se deben permitir que los analitos de interés sean desprendidos a partir de un flujo de aire puro ya sea con aire sintético o nitrógeno con el fin de que los COV's no sean contaminados y al mismo tiempo que este aire sirva de limpieza del absorbente del tubo pre-concentrador. De esta forma se logra que el tubo pueda ser reutilizado dependiendo del tipo de material ya sea de vidrio o acero, este último puede ser purgado con nitrógeno. Por lo tanto, los COV's pueden ser evacuados completamente desde el absorbente de manera correcta, con el fin de mantener así la efectividad del dispositivo y el nivel de detección.

Una forma de mejorar la capacidad de pre-concentración es fabricar un dispositivo capaz de albergar una gran cantidad de absorbente. Los pre-concentradores convencionales, aparecieron ya hace unas décadas para aplicaciones de muestreo en ambientes tóxicos. Generalmente comprenden de un tubo capilar de acero inoxidable, de 10 - 12 cm de largo y tienen un diámetro interior que va desde unos pocos milímetros hasta 1 centímetro (Fig. 1 y 2).

Estos dispositivos generalmente están empaquetados con uno o más materiales absorbentes granulares tales como Carboxen1000, Carbopack X, Carbosieve, Tenax, entre otros. Un alambre de metal es enrollado en el tubo para permitir el calentamiento de los adsorbentes durante la etapa de desorción. Sin embargo, estos dispositivos presentan un alto volumen muerto y eficiencia de calentamiento limitada debido a su gran masa térmica, lo que provoca la liberación de los compuestos a partir de un amplio ancho pulso.

Hoy en día, la tecnología ha llevado a la fabricación de dispositivos de bajo costo debido a su bajo consumo de energía como los microtraps. Los dispositivos de pre-concentración miniaturizados proporcionan volúmenes más pequeños con tiempos

de desorción más reducidos, con el fin de realizar un análisis con los sistemas de detección analítica miniaturizados, especialmente microcromatógrafos de gases y sensores de gas basados en sistemas microelectromecánicos (MEMS). Sin embargo, este tipo de microtraps se desarrollan solo en centros y laboratorios de investigación por lo que su aplicación a diferentes áreas es limitada debido a su poca demanda a nivel comercial y por lo tanto, el uso más frecuente se da principalmente en los sistemas convencionales.

A continuación, se relaciona la información sobre el estado de la técnica la cual se asocia con la invención propuesta. Aquí se relacionan dos trabajos desarrollados previos a la invención proponente.

- Thermal desorption pre-concentrator based system to assess carbon dioxide contamination by benzene

En este estudio se realizó un pre-concentrador de desorción térmica junto con una matriz de sensores de gas de óxido de estaño para evaluar la contaminación del dióxido de carbono por el benceno. Los resultados obtenidos mostraron que usando este tipo de pre-concentrador es posible detectar benceno a niveles de ppb incluso en presencia de otros contaminantes a niveles de ppm.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400507009902>

Aquí es bueno mencionar que lo que se hizo previamente no fue un dispositivo de desorción de VOC'S sino un pre-concentrador de vidrio con un material absorbente (Carbopack B), el cual fue provisto por un hilo calefactor para realizar la desorción térmica.

- Thermal Desorption System for Breath Samples Analysis from Colombian Patients with Gastric Cancer

En este trabajo se describe el desarrollo de un sistema de desorción térmica de bajo costo para analizar muestras de aliento exhalado de pacientes con cáncer gástrico previamente adquiridas y pacientes control (es decir, con gastritis y úlcera), que se concentraron utilizando tubos Tenax para eliminar la humedad y atrapar Los compuestos volátiles. El sistema propuesto permitió que los compuestos volátiles fueran atrapados dentro de los tubos para ser extraídos y enviados a una cámara de medición con una matriz de sensores de gases sensibles a estos compuestos. De este trabajo surgió la idea de innovar cada una de las etapas y componentes usados en el presente estudio.

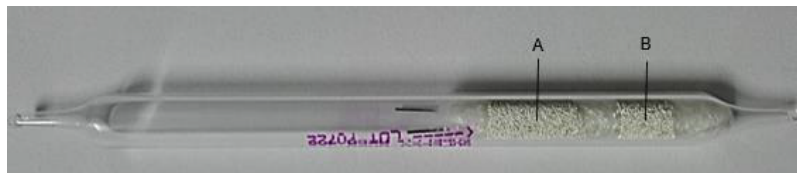
<https://www.cetjournal.it/index.php/cet/article/view/CET1868072>

De este trabajo realizado por los autores o inventores del dispositivo surgió la idea de innovar cada una de las etapas y componentes usados en el presente estudio.

Sin embargo, un gran elemento diferenciador de esta tecnología es su capacidad de adaptabilidad a diferentes tubos concentradores de diferentes proveedores, cuenta con diversos adaptadores que permiten esta funcionalidad.

DETALLES DE TUBO PRE-CONCENTRADOR CONVENCIONAL

Normalmente los volátiles se recolectan con un muestreador (p.e., Bio-VOC) y luego son transferidos al tubo pre-concentrador, los volátiles pueden ser atrapados con el objetivo de ser analizados inmediatamente o para ser almacenados a una temperatura específica y posteriormente hacer su análisis.



Tubo pre-concentrador de vidrio

En el tubo de pre-concentrador (7) se retienen los compuestos absorbidos los cuales posteriormente pueden ser desorbidos a temperaturas que oscilan entre los 150 y 250° C. En el caso de los tubos de vidrio en el interior tienen dos zonas de material polímero A/B (dos camas del mismo adsorbente) selectivos y separados por lana de vidrio o espuma, para el muestreo de gas o vapor. La construcción con doble capa permite que cualquier muestra pueda ser capturada en la zona más pequeña (B). Al igual que lo tubos pre-concentradores de vidrio pueden ser usados los tubos de acero inoxidable ya que son fácilmente adaptables ya sea en una unidad de desorción o en una capsula de calentamiento, tal y como se describe en la propuesta.

Así mismo, para el caso del tubo de acero necesario ajustar la temperatura deseada y los tiempos de desorción debido a la diferencia del material y variación térmica.



Tubo pre-concentrador de acero inoxidable

Aplicación para el sector de la salud:

El análisis de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) ha llamado la atención de las instituciones de educación superior y empresas en formular investigaciones que permitan dar soluciones a problemas relacionados a la salud humana. Es por esta razón que a partir de trazas de COV adquiridas en una persona, se han venido aplicando ampliamente a muestras biológicas (Ej: el aliento, el sudor, la orina) con el fin ya sea de realizar un diagnóstico de una enfermedad (Cáncer, enfermedades respiratorias) a partir de la identificación de los Biomarcadores, ya que es compatible con enfoques de muestreo no invasivos como espirado análisis del aliento y tiene un alto potencial diagnóstico.

Aplicaciones para el medio ambiente:

El monitoreo ambiental se ha vuelto, en los últimos años, más estricto desde que la sociedad ha tomado conciencia sobre la importancia de la presencia de trazas de contaminantes que afectan la salud humana y la seguridad ambiental. En el marco de la protección del medio ambiente y la salud humana, el nivel de esos contaminantes en el aire debe ser lo más bajos posible. Por lo tanto, se recomiendan sistemas eficientes para controlar la presencia de dichos contaminantes en el aire ambiente, especialmente en espacios industriales, donde puede amenazar la salud de los empleadores y las personas en general.

10 **Ventajas del sistema a comparación con otras tecnologías.**

Tal y como se indicó anteriormente, la principal ventaja del sistema electrónico de desorción es que se puede utilizar con tubos Tenax de vidrio estándar, como el ORBO TM 402 Tenax [®] TA (35/60), 100/50 mg, que se utiliza ampliamente para aplicaciones de análisis del aliento. Así mismo, el equipo puede ser usado con tubos Tenax-TA, APK de acero inoxidable entre otras referencias, y es posible acoplarlo con instrumentos de medida multisensorial como narices electrónicas y equipos analíticos de Cromatografía y Espectrometría de Masas (GC-MS).

El costo del equipo desarrollado por nosotros es de alrededor de 3 millones de pesos colombianos en comparación con las unidades de desorción comerciales que cuestan entre 60 y 100 millones de pesos colombianos, aproximadamente. La unidad de desorción se fabricó utilizando materiales de acero inoxidable y componentes electrónicos como una placa Arduino común y la electrónica básica. Como referencias de otras tecnologías a continuación se relacionan algunas marcas de equipos comerciales de desorción térmica los cuales corresponden al estado de la técnica:

TD400 fabricado por la empresa Pelkin Elmer, la desorción Unity-Xr fabricada por la empresa Markes y el Gerstel TDS fabricado por la empresa Gerstel.

En comparación con los dispositivos de extracción o desorción térmica actuales y comerciales, la novedad de la invención surge en aplicar el dispositivo para ser

usado no solo con tubos pre-concentradores de vidrio y con la alternativa de usar tubos en acero inoxidable. Además, el equipo cuenta con los parámetros necesarios para ser configurado y calibrado según sea necesario para su uso con los sistemas de percepción sensorial o narices electrónicas como también ser acoplado a equipos GC-MS, entre otros.

El dispositivo contiene una unidad de control de temperatura, algoritmos embebidos con control clásico y avanzado los cuales actúan sobre un compartimiento o capsula calefactora, la cual puede ser ajustada rápidamente y así mismo mantener la temperatura de la muestra durante el tiempo deseado por el usuario. La capsula de calentamiento es de material de acero inoxidable y está diseñada para albergar el tubo pre-concentrador de manera que sea fácilmente adaptable y que el usuario lo pueda ubicar de manera fácil.

Los componentes tanto eléctricos como electrónicos fueron desarrollados de manera compacta, con el fin de minimizar su tamaño y mejorar la portabilidad del mismo. El dispositivo puede usarse con una unidad de control de flujo (rotámetro o flujómetro) el cual que permite regular la velocidad de desorción de los VOC's, debido a que tiene fácil adaptación con gas portador como aire sintético o el nitrógeno para el arrastre de los analitos hacia el sistema de medición (GC-MS o E-nose).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El concepto de desorción térmica o termo-desorción consiste en atrapar (absorber) volátiles presentes en muestras gaseosas desde un dispositivo pre-concentrador, para luego desorberlas térmicamente y arrastrarlas a través de un gas portador hasta un instrumento de detección de compuestos orgánicos volátiles.

La presente invención se refiere a un dispositivo de desorción de compuestos orgánicos volátiles como mecanismo en la detección de diferentes tipos muestras a mayores concentraciones para luego ser analizadas por instrumentos de medida o equipos analíticos.

5

Proceso de funcionamiento básico del dispositivo:

Inicialmente la muestra (aliento de una persona, gases tóxicos, muestras de alimentos, etc.) es recogida en un tubo pre-concentrador (7). El equipo de desorción térmica (0) se sincroniza con el computador (48) a través del puerto de comunicación serial (52), luego se ajustan los parámetros a través de una interfaz de usuario con el fin de ajustar la temperatura deseada y el tiempo de desorción de los volátiles. Una vez se estabiliza la temperatura requerida se inicia el proceso de calentamiento de la capsula mediante la aplicación de un voltaje y luego el tubo es ubicado en el equipo de desorción térmica (Ej.: cámara de sensores (50)) para la desorción de los compuestos. Al terminar el tiempo de calentamiento de la capsula se acciona la electroválvula interna del sistema de desorción (51) la cual va conectada a un cilindro de aire sintético o gas portador (45 y 46) con el fin de arrastrar los volátiles hacia el equipo de medición para el correspondiente análisis. Un flujómetro (47 y (10) es ubicado en línea con el sistema de desorción para controlar las variaciones o cambios de flujo, ya sea por perdidas de presión en el cilindro o para detectar posibles fugas en la tubería que va a la cámara de sensores de gases (50). Una etapa de purga del sistema es necesaria porque se debe limpiar el circuito de tuberías con gas portador o aire sintético. Lo anterior es necesario ya que impide que haya efecto memoria en la realización de las mediciones, y así mismo, se garantice que el análisis esté libre de artefactos que pueden alterar la medición con los sistemas de medición.

Una vez explicado el proceso general, se describen cada uno de los componentes que comprende el uso del sistema de desorción aplicado a sistemas de percepción sensorial (E-nose).

Componentes generales del dispositivo.

5 Se cuenta con un cilindro pre de gas portador (45) con su respectivo regulador de presión (46), flujómetro (49) y su conexión al mismo (47) hacia el equipo de desorción térmica (0), este conducirá la muestra química hacia un instrumento de lectura química (50) (cromatógrafo, espectrómetro, entre otros) por tubería (51) y controlado por un ordenador (48) por conexión USB (52) a un PC (48).

10 Equipo de desorción térmica

El equipo de desorción térmica (0) donde reposa el tubo pre concentrador (7) es un pequeño calentador para gases con un peso de 2.5 Kg, su dimensión es de 22x20x12 cm, elaborado en aluminio y acero Inoxidable 316, ofrece temperaturas de trabajo desde 30-300°C con 360 Watts y Voltaje nominal: 110V/220V -50/60Hz y
15 cuenta con las siguientes partes para su funcionamiento:

1. Entrada del tubo pre-concentrador.
2. Conexión al instrumento de detección.
3. Salida de ventilación.
- 20 4. Conexión 120 VAC.
5. Interruptor de encendido.
6. Ventilador 1.
7. Tubo pre-concentrador.
8. Ventilador 2.
- 25 9. Conexión al cilindro de gas portador.
10. Conexión USB.
11. Cápsula de calentamiento.
12. Aislante térmico 1.
13. Fuente de alimentación.

14. Electroválvula 12 VDC.
15. Tarjeta de circuito impreso (PCB)
16. Aislante térmico 2.
17. Mecanismo de apertura y cierre de la cápsula.
- 5 18. Servomotor 1.
19. Servomotor 2.
20. Mecanismo para el posicionamiento del tubo pre-concentrador.
21. Riel.
22. Patín.
- 10 23. Tapa de entrada.
24. Conexión a la válvula.
25. Pivote.
26. Slot.
27. Soportes separadores.
- 15 28. Tapa de salida.
29. Cápsula (bloque A).
30. Termopar 1.
31. Termopar 2.
32. Termopar 3.
- 20 33. Termopar 4.
34. Resistencia calefactora 1.
35. Resistencia calefactora 2.
36. Resistencia calefactora 3.
37. Resistencia calefactora 4.
- 25 38. Resistencia calefactora 5.
39. Resistencia calefactora 6.
40. Cápsula (bloque B).
41. Acople tapa de entrada (Acero Inoxidable 316).
42. O-ring (HT Septa 12.5mm) tapa de entrada.
- 30 43. O-ring (HT Septa 12.5mm) tapa de salida.
44. Acople tapa de salida (Acero Inoxidable 316).

Este equipo de desorción térmica (0) permite extraer los volátiles atrapados en tubos pre concentradores (7) y conducirlos hasta el instrumento de detección.

- 5 El tubo (7) se posiciona en la cápsula de calentamiento (11), las resistencias calefactoras (34-39) energizadas por la fuente de alimentación (13) calientan la cápsula (11) hasta alcanzar la temperatura de desorción (200-250°C). En la cápsula (11) se incorpora un conjunto de termopares (30-33) para medir y controlar la temperatura en lazo cerrado. El incremento de la temperatura libera los volátiles
- 10 atrapados en los absorbentes, para desorberlos del tubo (7) se abre la electroválvula (14) permitiendo el paso del gas portador (p.e., aire sintético o nitrógeno) a través de este. La presión (0-50 psi) y el flujo (50-500 ml/min) se controlan manualmente. El flujo del gas portador arrastra los volátiles conduciéndolos al instrumento de detección.
- 15 La tarjeta de circuito impreso (15) permite manipular los automatismos del sistema y establecer comunicación con una interfaz de supervisión y control en donde se configuran los tiempos y parámetros de desorción.



Debe tenerse claro que una de las grandes ventajas de este equipo de desorción térmica (0) es su capacidad de adaptar tubos (7) de diferentes dimensiones, para

5 lograr este propósito el dispositivo está diseñado para que el tubo de adsorción (7) se sitúa en el orificio de la tapa de entrada (23) rotatoria en posición 1 (figura 8) ejerciendo una leve presión para que encaje en esta tapa, donde el mecanismo de posición (20) activado por el servomotor (19) gira el tubo un ángulo de 90 grados llevándolo a la posición 2 (figura 9), el mismo mecanismo de biela (20) provoca el

10 desplazamiento del patín (22) sobre el riel (21) llevando el tubo a la posición 3 (figura 10). El desplazamiento del patín (22) sobre el riel (21) puede regularse a partir del posicionamiento del servomotor (19), ofreciendo la posibilidad de operar con tubos de diferente longitud. En la posición 3 el otro extremo del tubo (7) encaja en la tapa de salida (28), los O-ring elásticos (42-43) se expanden sobre el tubo (7) logrando

15 un sellado hermético entre las tapas (23-28) y el tubo (7), evitando las fugas y garantizando que el flujo del gas portador fluya libremente por el interior del tubo (7) arrastrando los volátiles a la salida y conduciéndolos al instrumento de detección. Los O-ring (42-43) pueden cambiarse fácilmente según sea el diámetro del tubo, ofreciendo la posibilidad de operar con tubos de diferente diámetro.

Configuración de parámetros y tiempos de desorción.

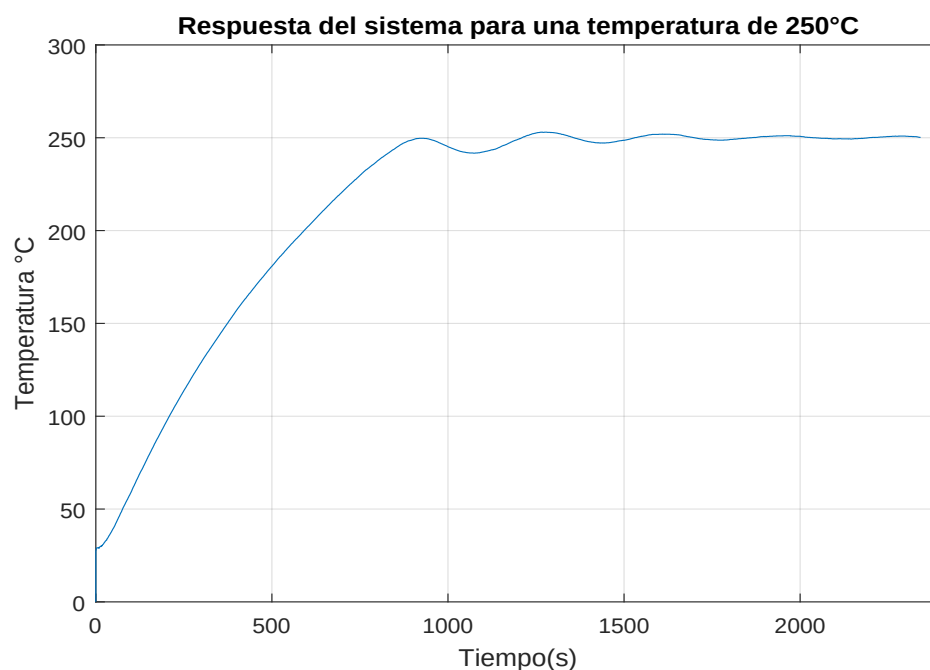
Los parámetros y tiempos de desorción se configuran en la interfaz gráfica, se puede definir la temperatura de desorción y los tiempos de cada una de las fases del proceso, una vez definidos se puede poner en marcha el programa.

Desorción térmica

La secuencia de trabajo ya se encuentra definida dentro del algoritmo que controla el sistema, este genera cuadros de dialogo indicando el inicio o terminación de cada una de las etapas del proceso. El proceso de desorción se divide en cuatro etapas:

1. Calentamiento de la cápsula

Una vez definidos los tiempos y temperatura de desorción el programa se puede ejecutar, la temperatura dentro de la cápsula (11) empieza a incrementar hasta alcanzar la temperatura deseada (p.e., 250°C). El panel de visualización indicara que la cápsula (11) se está calentando.



El tiempo requerido para que la temperatura alcance los 250°C es aproximadamente 20 minutos (1200s), cuando se llega a la temperatura de desorción la cápsula (11) se abre y se despliega un cuadro de dialogo indicándolo, esta etapa solo se ejecuta una vez después de encender el dispositivo, la temperatura es monitoreada y controlada en todo instante de tiempo.

2. Desorción de los volátiles

Al activar la pestaña “analizar nueva muestra”, se abrirá una caja de dialogo solicitando que ingrese el tubo pre-concentrador (7), el tubo se ingresa por el orificio superior (1) y se introduce en el agujero de la tapa de entrada (23). El servomotor 2 (19) activa el mecanismo (20) para el posicionamiento del tubo (7), el mecanismo gira y traslada el tubo posicionándolo en la cápsula de calentamiento (11), los acoples y los O-ring ubicados en la tapa de entrada (23) y tapa de salida (28) logran un cierre hermético, evitando que la muestra sea contaminada o diluida por agentes externos.

El servomotor 1 (18) activa el Mecanismo (17) y este cierra la cápsula (11), el tubo (7) se calienta y permanece dentro de la cápsula (11) por el tiempo definido, el panel de visualización indicara que el proceso se encuentra en fase de desorción.

3. Conducción de los volátiles al instrumento de detección.

Transcurrido el tiempo de desorción, los volátiles liberados a causa del incremento de la temperatura pueden ser conducidos hasta el instrumento de detección para su análisis, la válvula (14) se abre permitiendo el paso del flujo (100mL) de gas portador, el flujo arrastra y conduce los volátiles liberados hasta el instrumento de detección. El panel de visualización

indicará que el gas portador está conduciendo los volátiles hacia el instrumento de detección.

4. Limpieza:

5

Finalizada la fase anterior, se cierra la válvula (14), el mecanismo (17) abre cápsula (11) y el mecanismo (20) gira y posiciona el tubo (7) para que pueda ser retirado. El tubo se retira con la ayuda de una pinza para evitar quemaduras con altas temperaturas (250°C).

10

Después de retirar el tubo (7), se procede a introducir un tubo vacío (sin adsorbentes) en la cápsula de calentamiento (11) y permite cerrar el circuito para realizar la limpieza, un flujo constante de gas fluye por los conductos expulsando los volátiles que pudiesen haber quedado atrapados. El panel de visualización indicara cuando el proceso se encuentre en la última fase. Finalizada la fase de limpieza el sistema queda listo para proceder con la desorción de una nueva muestra.

15

20 Descripción de las características novedosas de la invención

25

En comparación con los dispositivos de extracción o desorción térmica actuales, la novedad de la invención surge en aplicar el dispositivo para el uso con tubos preconcentradores de vidrio y tubos en acero inoxidable de diferentes dimensiones.

30

El dispositivo contiene una unidad de control de temperatura, algoritmos embebidos con control clásico y avanzado, los cuales actúan sobre un compartimiento o capsula calefactora, la cual puede ser ajustada rápidamente y así mismo mantener la temperatura de la muestra durante el tiempo deseado por el usuario. La capsula es de material de acero inoxidable, la cual está diseñada para albergar el tubo preconcentrador de manera que sea fácilmente adaptable, y para que el usuario lo pueda ubicar de manera fácil.

Los componentes tanto eléctricos como electrónicos fueron desarrollados de manera compacta, con el fin de minimizar su tamaño y mejorar la portabilidad del mismo. El dispositivo se puede usar con equipos de percepción sensorial (ejemplo: Nariz Electrónica o E-nose) y métodos analíticos instrumentales (GC-MS) ya que

5 tienen la opción de acoplarse con cualquiera de ellos. Además, contiene un control de flujo que permite regular la velocidad de desorción de los VOC's, debido a que tiene fácil adaptación con gas portador como el CO₂ o el nitrógeno para el arrastre de los analitos hacia el sistema de medición (GC-MS o E-nose).

10

Descripción de figuras:

Figura 1: Dispositivo con el equipo accesorio

Figura 2. Explosionado del dispositivo

15 Figura 3. Vista externa

Figura 4. Componentes internos

Figura 5: Partes del sistema general de calentamiento #1

Figura 6. Partes del sistema general de calentamiento #2

Figura 7. Partes de la capsula de calentamiento

20 Figura 8. Capsula de calentamiento Posición 1.

Figura 9. Capsula de calentamiento Posición 2.

Figura 10. Capsula de calentamiento Posición 3

Figura 11. Explosionado capsula de calentamiento

Figura 12. Detalle Mecanismo servomotor - biela

25

30

FIGURAS

Figura 1.

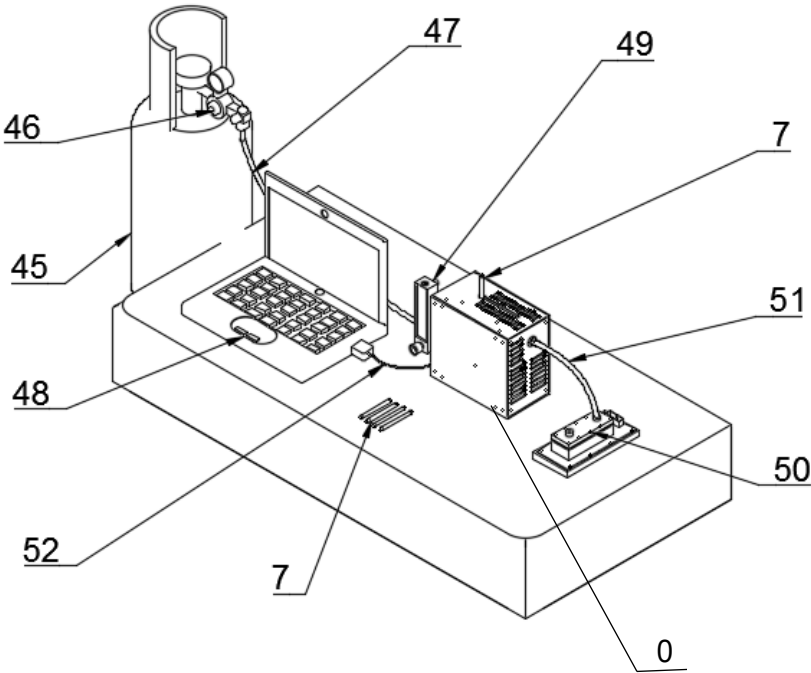
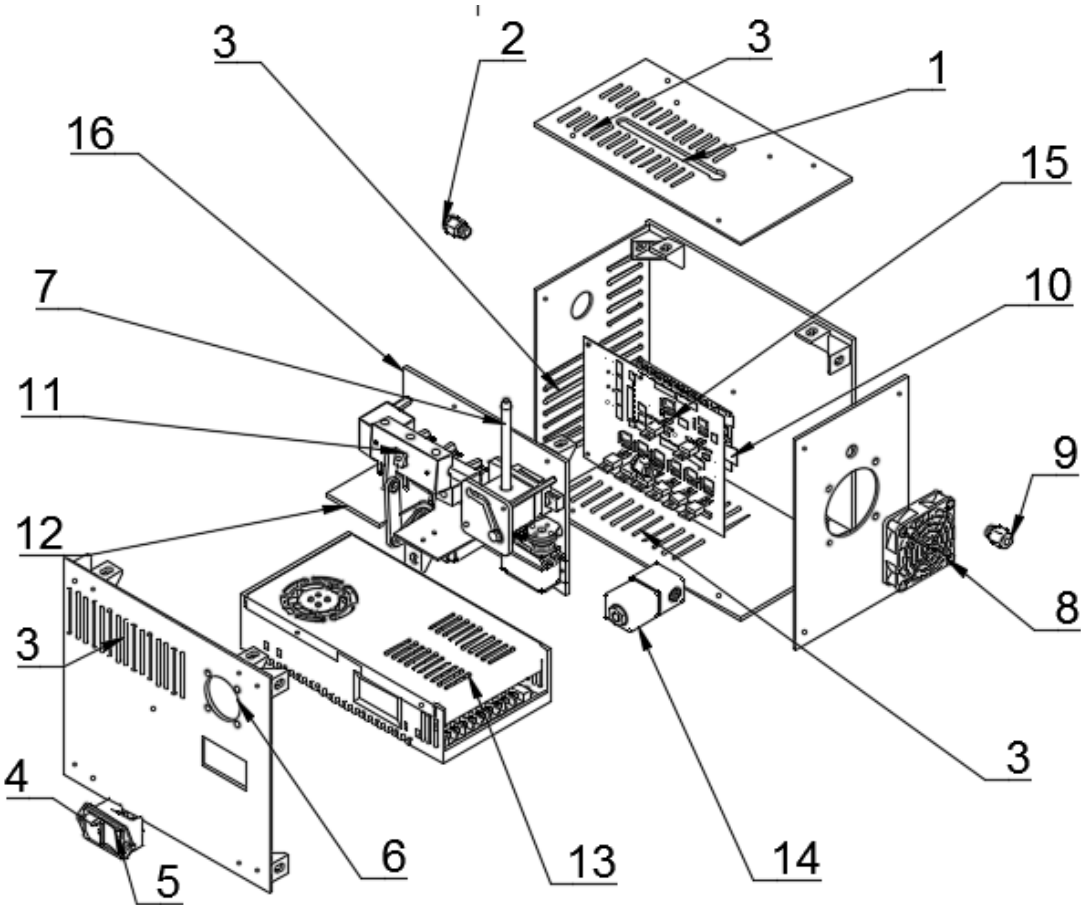


Figura 2.

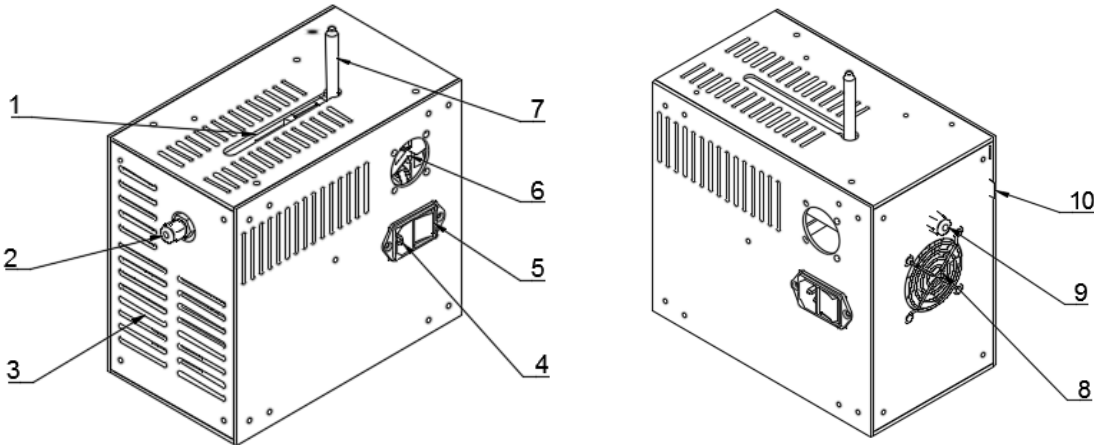


5

10

5

Figura 3.

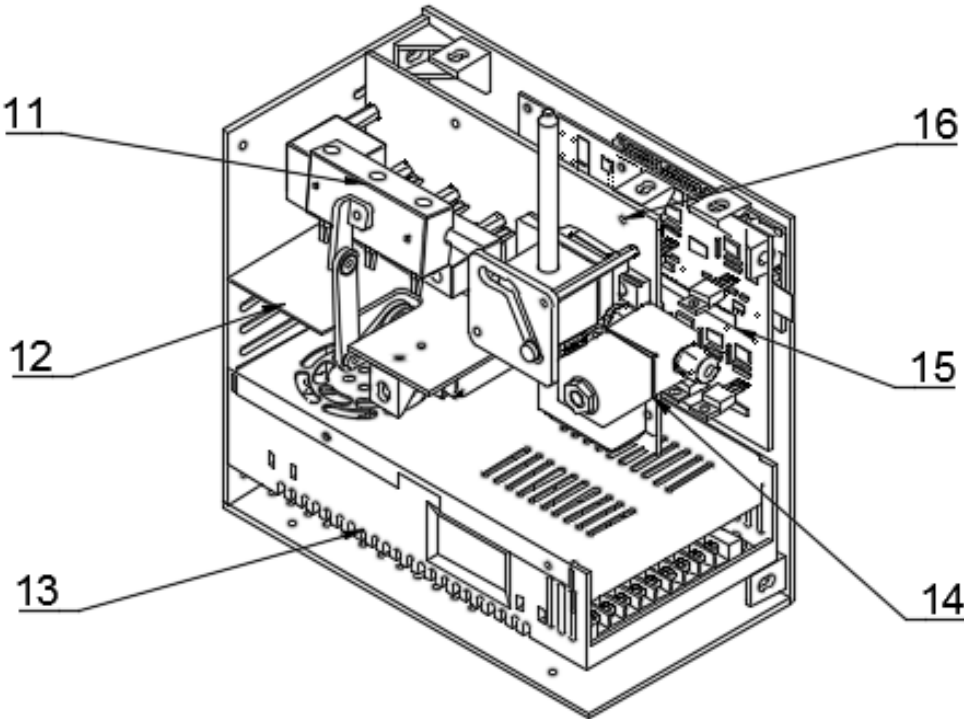


10

15

20

Figura 4.



5

10

15

Figura 5:

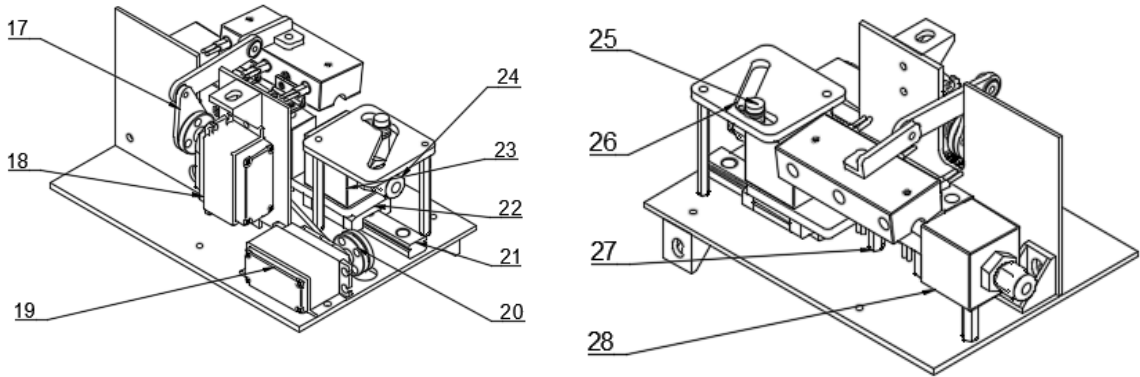
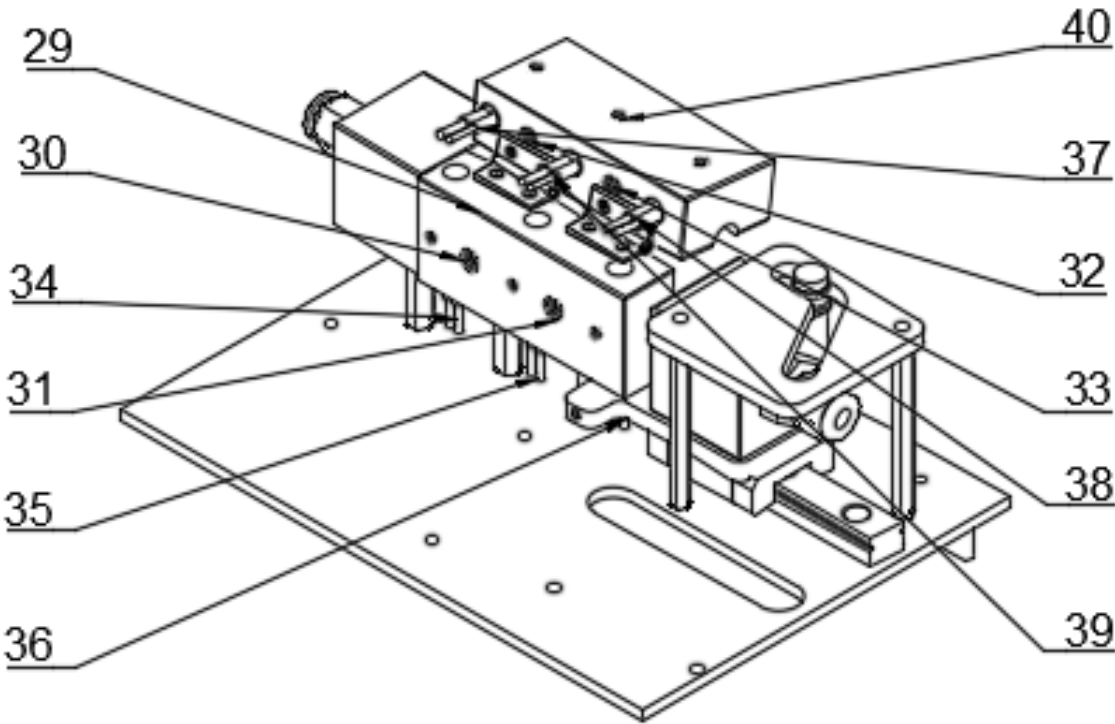


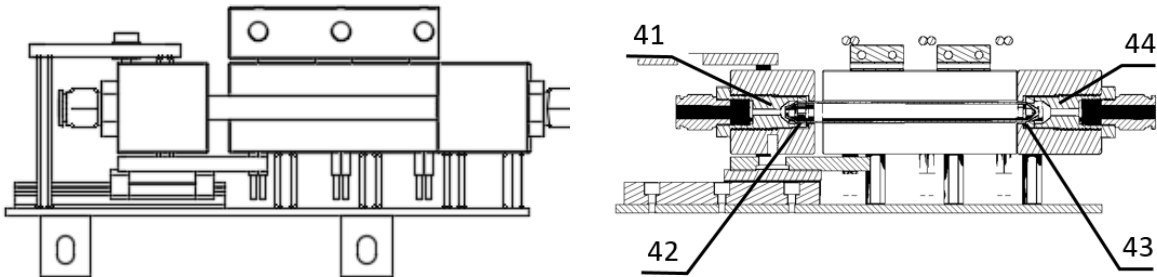
Figura 6.



5

10

Figura 7.



5

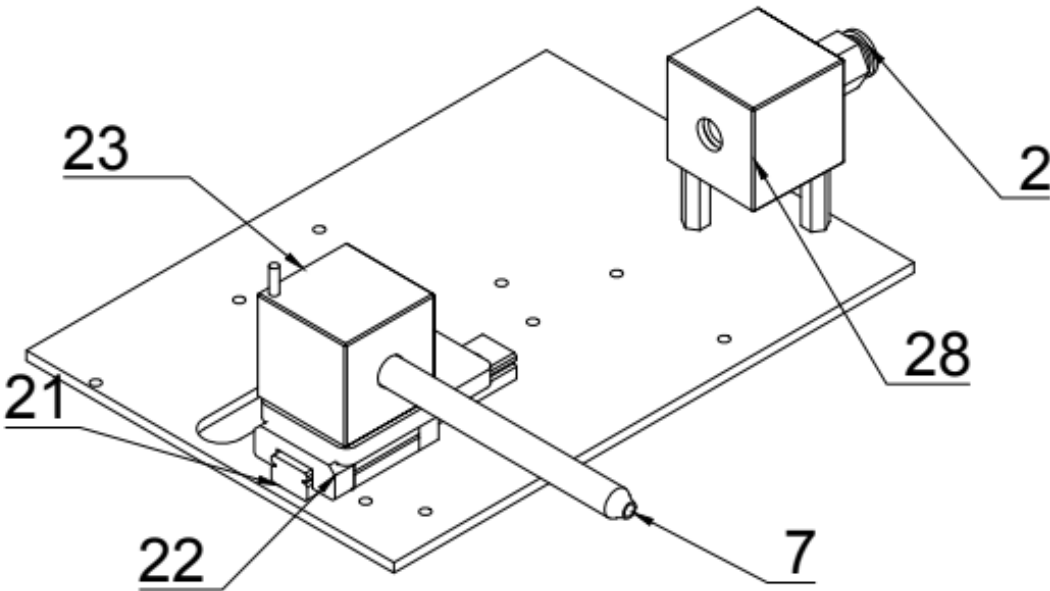
10

15

20

5

Figura 8.

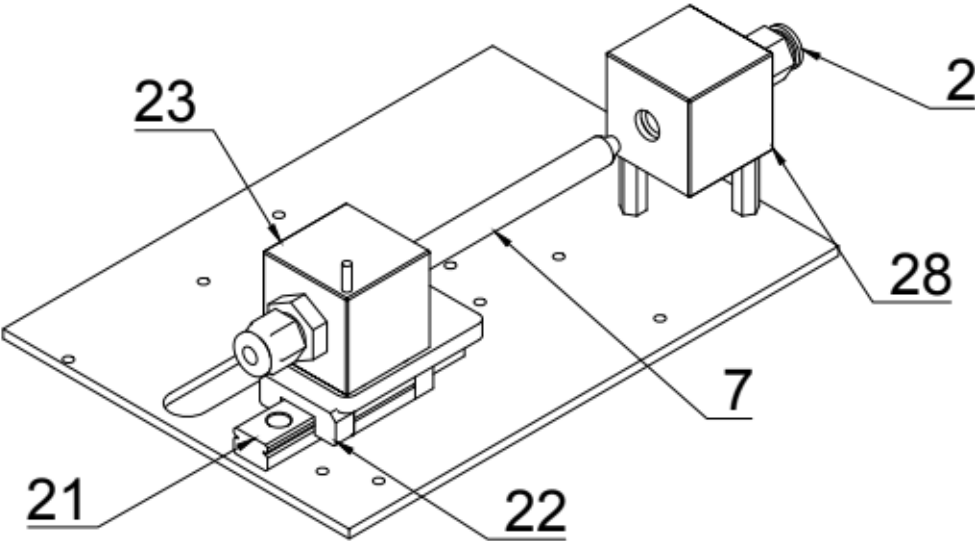


10

15

20

Figura 9.



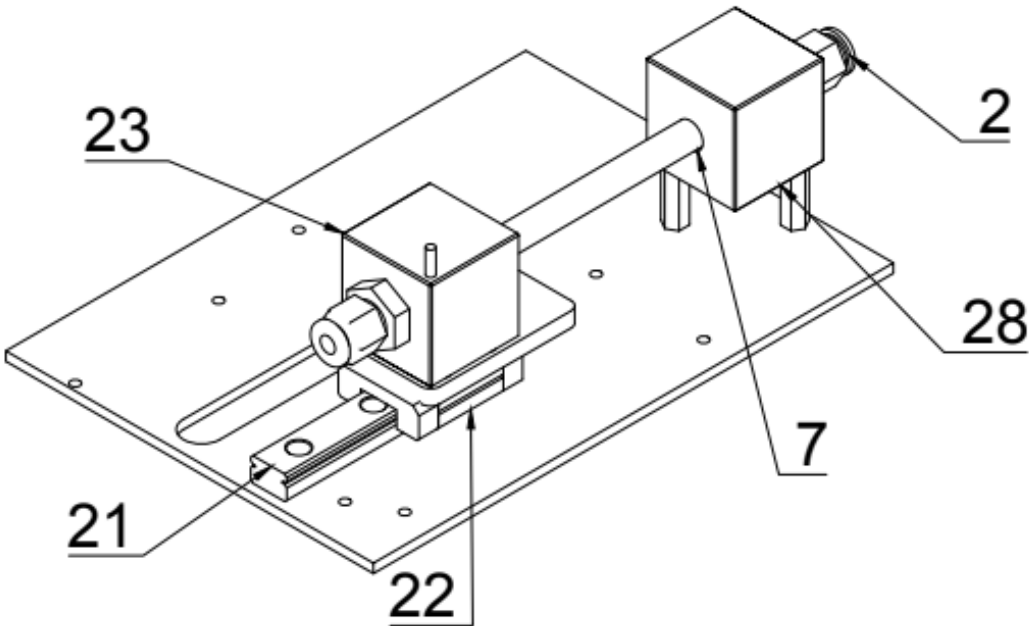
5

10

15

20

Figura 10.



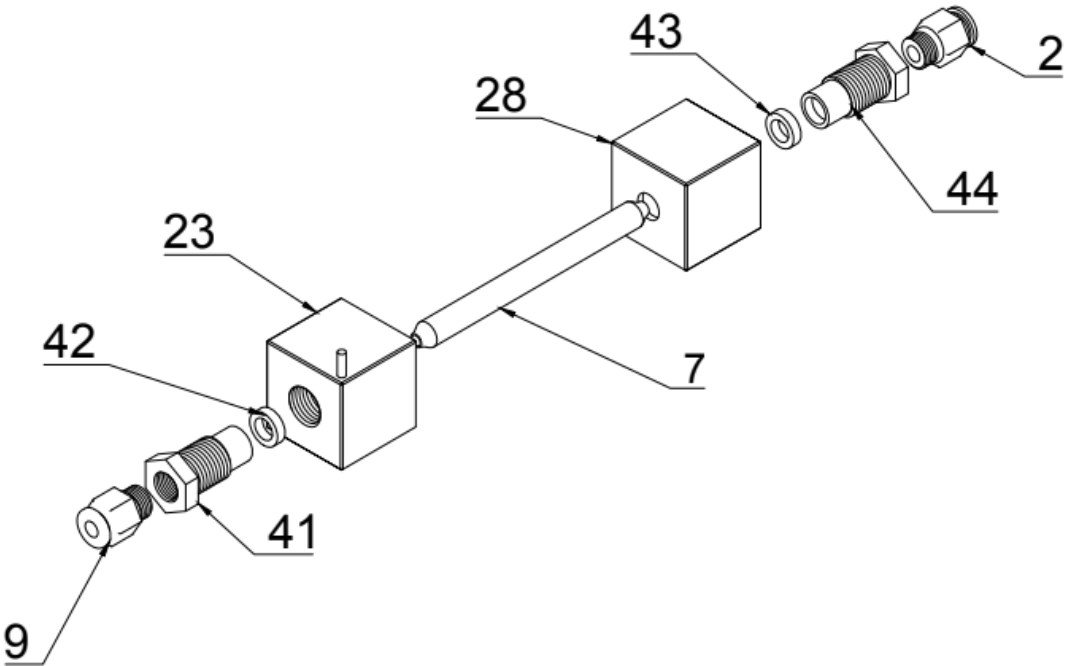
5

10

15

20

Figura 11.

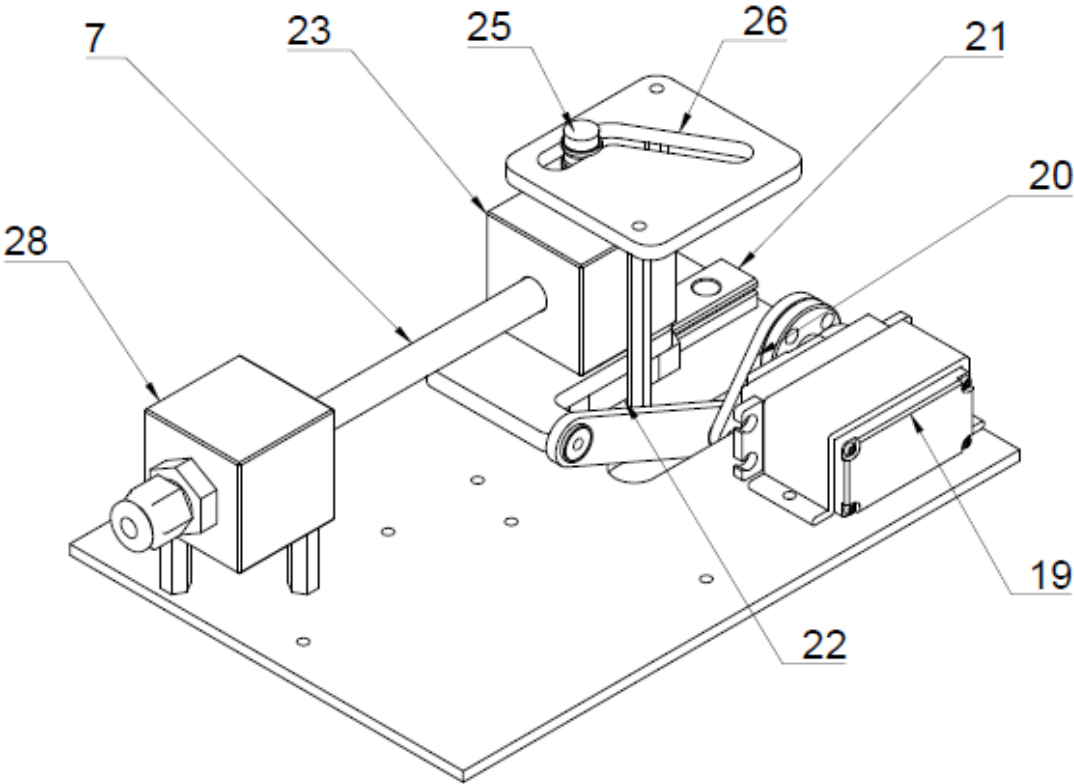


5

10

15

Figura 12



5

10

15