QUINTO SEMINARIO DE ECAMAT

Ciencia de los Materiales. Aplicaciones de interés y antecedentes históricos en el país.

Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología
“Amílcar Argüelles”

QUINTO SEMINARIO DE ECAMAT

Ciencia de los Materiales. Aplicaciones de interés y antecedentes históricos en el país.

Seminario organizado por el Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología

“Amílcar Argüelles” y su Sección ECAMAT, de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, el 30 de junio de 2016

Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología
“Amílcar Argüelles”
Buenos Aires, 2016

Ferreri, Juan Carlos

Quinto Seminario ECAMAT : ciencia de los materiales : aplicaciones de interés y antecedentes históricos en el país / Juan Carlos Ferreri ; compilado por Cecilia Conti. - 1a ed compendiada. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, 2016.

Libro digital, PDF/A

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-537-146-0

1. Ingeniería. I. Conti, Cecilia, comp. II. Título.

CDD 620.11

Fecha de catalogación: 10/2016

Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires

Instituto de Estudios de Ciencia y Tecnología “Amílcar Argüelles”

Director: Dr. Fausto Tulio Gratton

El presente trabajo se encuentra disponible sólo en versión electrónica

© Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires

Av. Alvear 1711, 3º piso – 1014 Ciudad de Buenos Aires – Argentina

www.ciencias.org.ar

correo-e: info@ciencias.org.ar

La publicación de los trabajos de los Académicos y disertantes invitados se realiza bajo el principio de libertad académica y no implica ningún grado de adhesión por parte de otros miembros de la Academia, ni de ésta como entidad colectiva, a las ideas o puntos de vista de los autores.

ISBN 978-987-537-146-0

ÍNDICE

Ing. María Cecilia Conti: Apertura del Seminario.....	5
Dr. Ricardo M. Carranza: "Contribución del Profesor Galvele a la Ciencia y la Educación en Corrosión”.....	6
Dra. Silvia B. Farina: "Corrosión de biomateriales. Conexión entre las Ciencia de los Materiales y la Biología".....	28
Dr. Gustavo S. Duffó: “Bienes Culturales y Ciencia de los Materiales. Una colaboración insospechada.....	61
Dr. Mauricio Chocrón: Cierre del Seminario.....	83
Galería de Imágenes del evento.....	84

APERTURA

MARÍA CECILIA CONTI¹

Buenas tardes:

Hoy damos comienzo al Quinto Seminario de ECAMAT bajo la temática "Ciencia de los Materiales. Aplicaciones de interés y antecedentes históricos en el país". En esta oportunidad, nos acompaña el Dr. Ricardo Carranza, investigador de la Comisión Nacional de Energía Atómica quien se desempeña como Jefe de la División Corrosión Básica del Departamento Corrosión de la CNEA.

Contamos también con la presencia de la Dra. Silvia Farina, investigadora independiente del CONICET y que actualmente desarrolla sus actividades en el Departamento Corrosión de la CNEA. Y la presencia del Dr. Gustavo Duffo, Jefe de la División Corrosión Aplicada del Depto. de la Comisión Nacional de Energía Atómica y también investigador Principal del CONICET.

Agradecemos a los presentes por su participación y esperamos contar con ustedes nuevamente en la próxima actividad.

Muchas gracias.

¹ Ingeniera. CNEA. mconti@cnea.gov.ar

**IN MEMORIAM: PROFESOR JOSÉ RODOLFO GALVELE
CONTRIBUCIÓN DEL PROF. GALVELE A LA CIENCIA
Y LA EDUCACIÓN EN CORROSIÓN**

Prof. J. R. Galvele

Por RICARDO M. CARRANZA ¹

Resumen:

Estas líneas intentan describir al Profesor José Rodolfo Galvele en su carácter de investigador y docente, como participante activo en los foros internacionales de Corrosión y, su legado más importante, como un ser humano que inspiró a quienes estuvieron en contacto con él.

Abstract:

These few lines try to discuss Professor José Rodolfo Galvele as a scientist and a teacher, as an active participant in the international Corrosion forums, and most importantly, as a human being who inspired all who came in contact with him.

¹Dr. en Química, Jefe Div. Corrosión Básica – Depto. Corrosión – Gcia. Materiales - CNEA. Director Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales - Instituto de Tecnología Prof. J. Sabato - UNSAM/CNEA. carranza@cnea.gov.ar

Josesito con su madre.
Buenos Aires 1944

José Rodolfo Galvele, quien fuera Director de mi Tesis Doctoral y mi padre científico, nació en Buenos Aires el 10 de marzo de 1937. Se graduó en la Universidad de Buenos Aires (UBA) como Licenciado en Química en 1960. Ingresó a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) el 8 de Marzo de 1960 bajo la supervisión de Jorge A. Mazza. Eligió entre los temas disponibles, el más químico: Corrosión. Mazza era Ingeniero Químico de Santa Fe y había ingresado en el primer grupo de metalurgistas que comenzó a formar el Profesor Jorge Sabato, en la CNEA en

1955. Mazza había completado su formación metalúrgica en Inglaterra, y había participado activamente en la fabricación de elementos combustibles para el primer Reactor de Investigación de Argentina, el RA-1, inaugurado en enero de 1958. Además de trabajar en extrusión de metales, Mazza había comenzado a estudiar la corrosión del aluminio en agua a alta temperatura. En esa época muchas Comisiones de Energía Atómica estudiaban la corrosión del aluminio en agua, como una alternativa más atractiva que el circonio, para el envainado de elementos combustibles de reactores de potencia.

Allí Galvele realizó la investigación para su Tesis de Doctorado que presentó en 1962 en la UBA¹ y publicó en la revista internacional "Journal of Nuclear Materials".² Encontró que el aluminio

presentaba corrosión intergranular debido a burbujas de hidrógeno que difundían por

Galvele midiendo la corrosión del aluminio en autoclaves de confección casera. 1961

el límite de grano y que los aleantes, como níquel o hierro, permitían que el hidrógeno se eliminara aumentando la resistencia a la corrosión.

En esa época en CNEA se disponía de muy buena información sobre metalurgia, pero nadie sabía electroquímica, tema fundamental para estudiar corrosión. Por eso, Galvele entró en contacto con Alejandro J. Arvía, quien había formado en el Instituto Nacional de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), en La Plata, un excelente grupo de electroquímica. Esa relación fue muy provechosa para su formación.

Conoció a Thomas Percy Hoar (Sidney Sussex College, Cambridge, Reino Unido) en un curso que éste dictó en el IDIEM (Centro de Ingeniería y Tecnología dependiente de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile) en

Galvele en Cambridge 1964

1961. Hoar comenzó sus estudios en los mecanismos de corrosión con Ulick Richardson Evans (King's College, Cambridge, Reino Unido), considerado como el Padre de la corrosión y la protección de metales.

La publicación de ambos en 1932 fue una de las primeras en relacionar la velocidad de corrosión cuantitativamente con velocidades de reacción electroquímicas.³

En 1962 Galvele completó su formación metalúrgica en el Primer Curso Panamericano de Metalurgia (CPM) auspiciado por la Organización de Estados Americanos (OEA) y la CNEA.

En 1964 Sabato le consiguió una beca para ir a especializarse en corrosión en Cambridge, con Hoar. El sueño de Galvele por esos

años. Realiza allí su segunda Tesis Doctoral dirigido por Hoar,⁴ publicada luego en Corrosion Science.⁵ En esa estadía José conoció a quien fue su esposa y compañera de toda la vida, Aida.

De regreso en la Argentina, a fines de 1966, Sabato y Mazza le proponen que forme un grupo de corrosión. Stella M. de De Micheli, compañera de su carrera universitaria y que había quedado desocupada luego de la noche de los bastones largos de Onganía, ingresó en CNEA el 1° de marzo de 1967. Carlos Semino, otro compañero de la Universidad y que se había cansado de trabajar en la industria, ingresó a CNEA en marzo de 1968. Forman así una División Corrosión compuesta por tres profesionales en el área Química.

Primer Grupo Corrosión: J.R. Galvele, S. de De Micheli y C. J. Semino. 1968

La División Corrosión tenía tres problemas fundamentales a encarar: 1.- Responder a consultas del SATI (Servicio de Asistencia Técnica a la Industria), 2.- Equipar el laboratorio de corrosión, e iniciar líneas de investigación y 3.- Buscar fondos

para equipos y para tesis, tema al que le dedicó mucho esfuerzo.

El 28 de noviembre de 1966 comienza una licitación para la compra del primer potenciostato, equipamiento fundamental para investigar la corrosión electroquímica. A los pocos meses viaja a La Plata a visitar al Ing. Paús, para encargar este equipamiento. Paús había iniciado la construcción de Potenciostatos Industria Nacional por iniciativa del Dr. Arvía, quien los necesitaba para su laboratorio de electroquímica.

El 1° de marzo de 1969 comenzó a funcionar el Programa Multinacional de Metalurgia (PMM), patrocinado por la OEA

(Organización de Estados Americanos). El Departamento de Metalurgia de la CNEA fue Centro Sede del programa. El PMM fue fuente de alumnos del CPM y de fondos para equipamientos y para viajes que incluían las invitaciones a expertos que fueran de interés para los temas de trabajo del recientemente formado Grupo de Corrosión. Este apoyo económico dio gran impulso a la División Corrosión.

En investigación el grupo se dedicó a la Corrosión Localizada, por considerarla la forma de falla más frecuente en instalaciones de interés nuclear. El primer trabajo con S. de De Micheli combinaba la abundante información que había en el laboratorio sobre aleaciones envejecibles, con los conocimientos sobre corrosión por picado que había adquirido Galvele en Cambridge.⁶ Por este trabajo recibieron el premio "Pedro A. Pistocchi", de la Sociedad Argentina de Metales. El mismo era en efectivo.

De Micheli dedicó su mitad a la compra de una máquina de escribir para el grupo. Galvele usó la suya para hacer una reunión del grupo de corrosión en su casa.

C. Semino presentó en 1972 la primera tesis de doctorado que produjo este grupo de

corrosión, dirigida por Galvele, sobre corrosión bajo tensión de un acero inoxidable en agua de mar.⁷

Grupo Corrosión 1972. Delante: I. Alanis, S. de De Micheli, M. G. Álvarez, L. Muller, S. B. de Wexler, F. Pedraza. Detrás: G. Cragolino, C. J. Semino, J. R. Galvele.

En 1970 el grupo crece con el ingreso de: Lic. Irene Alanis, Lic Silvana B. de Wexler, Técnico Felix Pedraza y Lic. Gustavo Cragolino. En 1972 ingresan: Lic. Lourdes Müller y Lic. M. Graciela Álvarez.

Gracias al apoyo económico del PMM pudieron invitar expertos extranjeros en diferentes temáticas de corrosión para dictar cursos. Estos cursos y el contacto con corrosionistas del mejor nivel internacional fueron de primordial importancia para la formación de los integrantes del grupo corrosión que crecía constantemente. Además de cursos aislados dictado por los invitados en cualquier momento del año, Galvele organizó dos cursos postdoctorales que tuvieron gran cantidad de asistentes tanto del País como del resto de Latinoamérica: “Pasividad de Metales” (1977) y “Corrosión Bajo Tensión” (1983). Algunos de los expertos invitados para estos y otros cursos individuales anteriores y posteriores fueron: Prof. Dr. T. P. Hoar (1968); Prof. Dr. R. W. Staehle - Ohio State University experto en Corrosión Bajo Tensión (1970 y 1973 – El Prof. Staehle invitó después a Galvele como Prof. Visitante a la OSU, 1975 – 76 y dio asilo, a pedido de Galvele, a Gustavo Cragolino en 1976 quien era perseguido por la dictadura); Dr. J. C. Scully - University of Leeds - Mecanismos de Corrosión Bajo Tensión (1971); Prof. Dr. Klaus Vetter - Univ. of Berlin - Cinética Electroquímica (1974); Prof. Dr. Norio Sato - Hokkaido University, Japón - Pasividad de metales (1977); Jerome Kruger - National Bureau of Standards - Elipsometría para metales pasivos (1972 y 1977); Prof. Dr. Susan Smialowska - Fontana Corrosion Center, Ohio State University - Corrosión por picado de metales (1983); Neville Pugh - University of Illinois Urbana-Champaign, USA - Corrosión Bajo Tensión (1983); Prof. Dr. N. Wieling - Kraftwerk Union AG (KWU), Erlangen, Germany - Corrosión en la Industria Nuclear (1983); Prof. Dr. R. Oriani - University of Minnesota - Interacción hidrógeno/metal (1983); Prof. Dr. Markus O. Speidel - Swiss Academy of Materials Science - Corrosión de aceros de alta resistencia (1989).

Gracias a estos cursos llegaron varios extranjeros Latinoamericanos quienes se quedaron en la División Corrosión para hacer sus tesis doctorales con Galvele: Ing. I.L. Muller, Brasil; Ing. M.A. Couto de Castro, Brasil; Ing. J.I. Gardiazábal, Chile; Ing. S. Weinstein, Chile; Ing. E. López Pérez, México; Ing. R.M. Schroeder, Brasil.

También gracias a la visibilidad que dieron estos cursos, los integrantes de la División Corrosión fueron invitados para dictar cursos en Iberoamérica: Brasil, Colombia, Chile, España y Venezuela.

De las fuerzas armadas, la marina es la que suele tener más problemas de corrosión. Con el apoyo del SENID (el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo), en 1972 se hizo un estudio interinstitucional sobre corrosión marina durante el cual se determinó el estado del conocimiento en el tema en aquel momento, posibilidades de estudio en la Armada Argentina, y problemas de interés para la Armada. El mismo llevó a la edición del libro Estudio sobre Corrosión Metálica que se publicó en 1973.⁸ Participaron 10 investigadores de CIC (Centro de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires), CNEA, INIFTA y LEMIT (Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica – La Plata). El Dr. Galvele fue coordinador del estudio y coautor del capítulo: “Ataque localizado de metales en agua de mar”. Este trabajo fue usado como guía por el SENID, durante los 10 años siguientes, para definir sus líneas de investigación y desarrollo en el campo de la corrosión y dio lugar al Programa Interinstitucional de Estudio de Corrosión Marina ECOMAR.

Entre 1986 y 1988 se lanzó el Programa Latinoamericano de Lucha contra la Corrosión. Fue un Programa Interinstitucional organizado y coordinado por CNEA y auspiciado por la OEA, con participación de investigadores de: CNEA – División Corrosión, Buenos Aires; INIFTA – División Corrosión Microbiológica, La Plata; INTEMA (Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales) – División Corrosión, Mar del Plata;

CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas), La Plata; con la colaboración de investigadores de Brasil, Chile y México.

Desde sus comienzos y hasta la actualidad el Grupo Corrosión desarrolló y desarrolla una gran variedad de líneas de Investigación, las cuales a grandes rasgos son las siguientes: “Mecanismos de Corrosión Localizada: Dealeado, Picado, Rendijas, Intergranular y Bajo Tensión”, “Ánodos para Protección Catódica”,

Fig. 1. Unidirectional pit model

TOP 100 2009
Most Cited Papers from JES

CORROSION 2016
Collaborate. Educate. Innovate. Mitigate.

Symposium:
Mechanisms of Localized Corrosion:
In Memoriam of Professor J.R. Galvele

Sponsoring Committee: TEG 407X
Chair: Mariano Iannuzzi | Vice Chair: Ajit Mishra
Vancouver – Canada
6 – 11 March 2016

Modelo de picadura unidimensional desarrollado por Galvele y publicado en 1976.⁹ En 2009 era uno de los 100 trabajos más citados en la historia de *Journal of the Electrochemical*

“Corrosión de Biomateriales”, “Corrosión en Condiciones de Alta Temperatura y Presión”, “Aplicaciones a la Industria. Análisis de Fallas”, “Corrosión de Hormigón Armado”, “Permeación de Hidrógeno en Metales”, “Corrosión Microbiológica”, “Corrosión de Aluminio en la Industria Nuclear”, “Corrosión de Aleaciones Resistentes para Contenedores de Residuos Radiactivos”, “Corrosión de Combustibles Nucleares: SCC por Productos de Fisión, Oxidación y Rotura Diferida Inducida por Hidruros (RDIH)”, “Corrosión de Componentes Internos de Reactores Nucleares: SCC Asistida por Irradiación, RDIH, Oxidación y Selección de Aleaciones para Generadores de Vapor”, “Corrosión de Aceros para la Industria del Petróleo”, “Electrodos para Celdas de Combustible de Baja Temperatura”.

Los trabajos de investigación realizados por el Dr. Galvele fueron coronados con premios nacionales e internacionales. A principios de los 70 comenzó a pergeñar un mecanismo de corrosión por picado de metales y en el año 1976 publicó, en la revista internacional de primera línea *Journal of the Electrochemical Society*, su mecanismo de picado por acidificación localizada.⁹ En el año 2009 los editores de esta revista le informaron que su publicación se encontraba entre las 100 más citadas en toda la historia de esta revista. Este año 2016 se cumplen 40 años de su icónica publicación y la Asociación Internacional de Corrosionistas *NACE International*, en su Congreso Anual realizado en Vancouver - Canadá, dedicó uno de sus Simposios (Mecanismos de Corrosión Localizada) a la memoria del Profesor J. R. Galvele. Un panel de destacados expositores de la industria y del mundo académico internacional, expuso trabajos relacionados con la importancia del aporte al avance en el conocimiento de esos procesos realizado por la publicación de Galvele.

En el año 1981 publicó, en la revista inglesa *Corrosion Science*, la segunda parte de su modelo de picado en la cual tiene en cuenta la hidrólisis completa de los cationes metálicos.¹⁰ Por este trabajo recibió en 1982 el Premio Hoar a la mejor publicación de la revista *Corrosion Science* del año 1981. Se enteró del premio por Gustavo Cragolino en 1983. Era la época de la Guerra de Malvinas y no llegaban las cartas desde Inglaterra.

Este mecanismo de picado de metales fue el fruto de una serie de investigaciones realizadas sobre una gran variedad de metales y aleaciones las cuales fueron fuente de una gran cantidad publicaciones en revistas internacionales.¹¹⁻²³

Esquema de una fisura que se propaga por difusión superficial de los contaminantes en el modelo de Corrosión Bajo Tensión de Galvele.⁻³²

Hacia fines de la década del 70 Galvele ya estaba dedicado al estudio de la Corrosión Bajo Tensión de metales y aleaciones.²⁴⁻³⁰ En 1986 publica las bases de lo que sería su mecanismo de Corrosión Bajo Tensión.³¹ Un año después publica un nuevo mecanismo de corrosión bajo

tensión basado en movilidad superficial³² y le otorgan por segunda vez el premio Hoar a la mejor publicación del año en la revista *Corrosion Science*. Hasta ese momento era el único investigador en recibir ese prestigioso premio en dos oportunidades. De allí en más surge un gran número de publicaciones que afianzan su mecanismo no sólo en materiales de interés ingenieril sino en aleaciones de metales nobles nunca antes ensayadas en busca de fisuración.³³⁻⁵⁶

El año 1999 es el año de los grandes premios internacionales para José. Recibe el *W. R. Whitney*

Award otorgado por *NACE International, The Corrosion Society*,

Izquierda: Recibiendo el premio Whitney de *NACE International*. Derecha: recibiendo el premio U. R. Evans de *Institute of Corrosion*. Ambos en 1999-

USA,⁵⁷ en reconocimiento a las destacadas contribuciones a la ciencia de la corrosión.

También recibe en ese mismo año el *U. R. Evans Award: Evans Sword, Institute of Corrosion* – Inglaterra, por los trabajos de investigación sobre mecanismos de picado y de corrosión bajo tensión de metales. Y la misma Institución lo nombra *Honorary Fellow of the Institute of Corrosion*, Inglaterra, autorizándolo a usar el título: FICorr (Hon).

En Argentina, asciende a Investigador Superior del CONICET en 1989 y la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales lo designa como Académico Titular el 29 de junio de 2001. El 20 de octubre de 2002 resulta electo como Miembro de la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS). En el año 2003 recibe el premio Konex de Platino en Ciencia y Tecnología por la Contribución más distinguida 1993-2003 en el área de Ingeniería Civil, Mecánica y de Materiales. El 10 de junio de 2008 fue nombrado por la Universidad Nacional de San Martín como Profesor Honoris Causa.

Dirigió 22 tesis doctorales,^{7,58-77} y publicó más de 160 trabajos en revistas, libros, capítulos de libros y revisiones temáticas. Fue miembro de comités editoriales de revistas científicas

2003- Ceremonia de entrega del Premio Konex de Platino

internacionales.

Desde 1993 a 2007 fue el primer Director del Instituto de Tecnología Prof. Jorge Sabato, creado en 1993 por medio de un Convenio entre la Universidad Nacional de San Martín y la Comisión Nacional de Energía Atómica.⁷⁸ Tuvo entonces la responsabilidad del perfil científico tecnológico del Instituto. Creó allí las Carreras de “Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales” (1994), “Ingeniería en Materiales” (1996), “Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención Materiales” (1997), “Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención Física” (1999) y “Especialización en Ensayos No Destructivos” (2004).

Las características del Instituto Sabato fueron y son: Docentes en su mayoría investigadores/tecnólogos de la CNEA; becas para dedicación exclusiva al estudio para la carrera de Ingeniería y Maestría;

2008 Autoridades Instituto de Tecnología Prof. J. Sabato:
Sec. Académico Luis Quesada, Directora Maestría Alicia Sarce, Decano José Galvele, Coord. Ingeniería Liliana Roberti, Director Ingeniería Luis De Vedia

pocos
estudiantes
seleccionados
rigurosamente
(hasta 20

alumnos por carrera y por año); muy baja deserción; equipamientos modernos disponibles para los alumnos en los laboratorios de CNEA; intensa actividad temprana de los alumnos en los laboratorios de CNEA; estudiantes de todo el País y de Latinoamérica (apoyo de CNEA, IAEA, OEA, Empresas Privadas, etc.). Por supuesto, en grado y posgrado se incluyeron cursos de Corrosión y de Degradación de Materiales con una intensidad y profundidad únicas en las Universidades Argentinas.⁷⁹

En la actualidad la División Corrosión creada por Galvele en 1966 se ha transformado en el Departamento Corrosión integrado por más de 30 profesionales y técnicos distribuidos en tres Divisiones: “Corrosión Básica”, “Corrosión Aplicada” y “Asistencia Técnica en Corrosión”.

Festejo de los 50 años de Galvele en la CNEA y 44 años del Grupo Corrosión

Grupo Corrosión noviembre 2015

José Galvele falleció el 31 de mayo de 2011 a la edad de 74 años siendo Investigador Emérito de CNEA y miembro del Comité Académico del Instituto Sabato, en plena actividad.

Su legado como educador transformador, como científico audaz e imaginativo, como director de investigación motivador y, sobre todo, como un ser humano extraordinario, permanecerá para siempre.

Bibliografía

- 1- Corrosión del aluminio en agua a alta temperatura, J. R. Galvele. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 1962
- 2- Corrosion of super pure aluminum in distilled water at high temperature, J. Mazza and J. R. Galvele, J. Nuclear Materials, 13, 92 (1964).
- 3- The Velocity of corrosion from the electrochemical standpoint. Part II, U. R. Evans and T. P. Hoar, Proc. Roy. Soc., 1932, A137. 343.
- 4- Anodic behaviour of mild steel during yielding, PhD Thesis, University of Cambridge, England, 1966.
- 5- Anodic behaviour of mild steel during yielding in nitrate solutions, T. P. Hoar and J. R. Galvele, Corrosion Science 10, 211 (1970)
- 6- Mechanism of intergranular corrosion of aluminium-copper alloys, J. R. Galvele and S. M. de De Micheli, Corrosion Science 10, 795 (1970).
- 7- Corrosión bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua de mar, C. J. Semino, Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1972. Publicación PMM/T-87.
- 8- Estudio sobre corrosión metálica, SENID, 1973.
- 9- Transport processes and the mechanism of pitting of metals, J. R. Galvele, J. Electrochem. Soc. 123, 464 (1976).

- 10- Transport processes in passivity breakdown. II: full hydrolysis of the metal ions, J. R. Galvele. *Corrosion Science* 21, 551 (1981).
- 11- Anodic behavior of aluminum straining and a mechanism for pitting, S. B. de Wexler and J. R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.* 121, 1271 (1974).
- 12- Passivity breakdown of high purity iron and AISI 4340 steel in 0.5M NaCl solution, C. J. Semino and J. R. Galvele. *Corrosion Science*, 16, 297 (1976).
- 13- Pitting of high purity zinc and pitting potential significance, M. G. Alvarez and J. R. Galvele. *Corrosion* 32, 285 (1976).
- 14- Pitting potential of high purity binary aluminium alloys -I. Al-Cu alloys. Pitting and intergranular corrosion, I. L. Muller and J. R. Galvele, *Corrosion Science* 17, 179 (1977)
- 15- Pitting potential of high purity binary aluminium alloys -II. Al-Mg and Al-Zn alloys. I. L. Muller and J. R. Galvele. *Corrosion Science* 17, 995 (1977)
- 16- Effect of molybdenum on the pitting potential of high purity 18% Cr ferritic stainless steel. J. R. Galvele, J. B. Lumsden and R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.* 125, 1204 (1978).
- 17- Localized corrosion on slip steps of aluminum straining, I. A. Maier and J. R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.* 125 1594 (1978).
- 18- Mechanism of passivity breakdown of high purity cadmium. M. G. Alvarez and J. R. Galvele. *J. Electrochem. Soc.* 127, 1235 (1980)
- 19- Pitting and pitting inhibition of iron in sodium sulphate solutions, A. D. Keitelman and J. R. Galvele. *Corrosion Science* 22, 739 (1982).
- 20- Pitting corrosion. J. R. Galvele. *Treatise on Materials Science and Technology* (J. C. Scully ed.). Academic Press, London, Inglaterra, 1983, vol. 23, pp. 1-57.
- 21- The mechanism of pitting of high purity iron in NaCl solutions, M. G. Alvarez and J. R. Galvele, *Corrosion Science* 24, 27 (1984).

- 22- Transport processes in passivity breakdown-III. Full hydrolysis plus ion migration plus buffers. S. M. Gravano and J. R. Galvele. *Corrosion Science* 24, 517 (1984).
- 23- Localized acidification as the cause of passivity breakdown of high purity zinc, A. D. Keitelman, S. M. Gravano and J. R. Galvele, *Corrosion Science* 24, 535 (1984).
- 24- Film rupture mechanism for stress corrosion cracking of AISI 304 in HCl solutions, J. R. Galvele, S. B. de Wexler and I. Gardiazábal. *Corrosion* 31, 352 (1975).
- 25- Stress corrosion cracking and anodic behavior of AISI 304 stainless steel, Inconel 600, and Incoloy 800 straining in boiling NaOH solutions, Y. S. Park, J. R. Galvele, A. K. Agrawal and R. W. Staehle, *Corrosion* 34, 413 (1978).
- 26- Straining metal electrode technique as a scc test-Type 304 stainless steel in NaCl+H₂SO₄ solutions, I. Maier and J. R. Galvele. *Corrosion* 36, 60 (1980).
- 27- Straining metal electrode as a scc test. Type 304 stainless steel in MgCl₂, CaCl₂ and LiCl solutions, I. A. Maier, E. López Pérez and J. R. Galvele. *Corrosion Science* 22, 537 (1982).
- 28- Anodic rate-controlling steps in transgranular stress corrosion cracking of alpha-brass in NaNO₂ solutions, M. G. Alvarez, C. Manfredi, M. Giordano and J. R. Galvele, *Corrosion Science* 24, 769 (1984).
- 29- The stress corrosion cracking of an austenitic stainless steel in HCl+NaCl solutions at room temperature, I. A. Maier, C. Manfredi and J. R. Galvele. *Corrosion Science* 25, 15 (1985).
- 30- Susceptibility to transgranular and intergranular SCC of type AISI 304 stainless steel in 40% MgCl₂ solution at 100°C, C. Manfredi, I. A. Maier and J. R. Galvele. *Corrosion Science*, 27, 887 (1987)
- 31- Enhanced surface mobility as the cause of stress corrosion cracking, J. R. Galvele. *J. Electrochem. Soc.* 133, 953 (1986).
- 32- A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility, J. R. Galvele. *Corrosion Science* 27, 1 (1987).

- 33- Embrittlement of copper by the surface mobility mechanism, G. L. Bianchi and J. R. Galvele. *Corrosion Science* 27, 631 (1987).
- 34- Repassivation kinetics in stress corrosion cracking. Part I: type AISI 304 stainless steel in chloride solutions, R. M. Carranza and J. R. Galvele. *Corrosion Science*, 28, 233 (1988).
- 35- Repassivation kinetics in stress corrosion cracking. Part II: alpha-brass in non-ammoniacal solutions, R. M. Carranza and J. R. Galvele. *Corrosion Science*, 28, 851 (1988).
- 36- SCC of silver alloys due to surface mobility, G. S. Duffó and J. R. Galvele, *Corrosion Science*, 28, 207 (1988).
- 37- The influence of temperature on the susceptibility of type AISI 304 stainless steel to transgranular and intergranular stress corrosion cracking in LiCl solutions, G. S. Duffó, I. A. Maier and J. R. Galvele. *Corrosion Science*, 28, 1003 (1988).
- 38- The stress corrosion cracking mechanism of alpha brass in NaNO_2 solutions, R. B. Rebak, R. M. Carranza and J. R. Galvele. *Corrosion Science*, 28, 1089 (1988).
- 39- Stress corrosion cracking of alpha-brass in phosphate, triphosphate and pyrophosphate solutions, R. B. Rebak and J. R. Galvele. *Corrosion Science*, 29, 1003 (1989).
- 40- Evaluation of stress corrosion cracking susceptibility of alpha-brass in non-ammoniacal environments, M.G.Alvarez, M. Giordano, C. Manfredi and J. R. Galvele. *Corrosion-NACE*, 46, 717 (1990).
- 41- Experimental confirmation of the surface mobility-stress corrosion cracking mechanism. Ag-15Pd, Ag-15Au and Ag-30Cd alloys in halide and sulphate containing solutions, G. S. Duffó and J. R. Galvele. *Corrosion Science*, 30, 249 (1990).
- 42- Passivity breakdown, its relation to pitting and stress-corrosion-cracking processes, J. R. Galvele, R. M. Torresi and R. M. Carranza. *Corrosion Science*, 31, 563 (1990).

- 43- Surface mobility-stress corrosion cracking mechanism of steels for steam turbine rotors, J. R. Galvele. *Corrosion Science*. 30, 955 (1990).
- 44- Surface mobility in dealloying of Ag-Cd alloy in halide solutions, M. C. Giordano, G. S. Duffo and J. R. Galvele, *Corrosion Science*, 30, 1149 (1990).
- 45- Surface mobility mechanism for stress corrosion cracking, J. R. Galvele, *Corrosion Science*, 35, 419 (1993).
- 46- Stress corrosion cracking of pure copper and pure silver in gaseous environments, G. L. Bianchi and J. R. Galvele, *Corrosion Science*, 34 1411 (1993).
- 47- Stress corrosion cracking of Ag-20Au in HClO₄, AgClO₄, and KCl solutions by surface mobility, G. S. Duffó and J. R. Galvele, *Metallurgical Transactions A*, 24A, 425 (1993).
- 48- The surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd alloy in Na₃PO₄, Na₃P₂O₇ and NaOH solutions, G. S. Duffó and J. R. Galvele, *Corrosion Science*, 34, 79 (1993).
- 49- Stress corrosion cracking of silver alloys in gaseous environments. Bromine vapour, G. L. Bianchi and J. R. Galvele, *Corrosion Science*, 36, pp. 611-619 (1994).
- 50- Coments on "Notes on the surface mobility mechanism of stress-corrosion cracking", by K. Sieradzki and F. J. Friedersdorf, J. R. Galvele, *Corrosion Science* , 36, pp. 901-910 (1994).
- 51- Stress corrosion cracking of Ag-30Cd in silver nitrate solutions, M.L.Montoto, G.S.Duffó and J.R.Galvele, *Corrosion Science*, 36, pp.1805-1808, (1994).
- 52- The stress corrosion cracking of Ag-Au alloys - I. 1M perchloric acid solution, I.A.Maier, S.A. Fernández and J.R.Galvele, *Corrosion Science*, 37, pp. 1-16, (1995).
- 53- Stress corrosion cracking of silver-gold alloys in 1 M potassium chloride, potassium bromide and potassium iodide solutions, J.R. Galvele, I. A. Maier and S. A. Fernandez, *CORROSION,NACE*, vol. 52, No. 5, 326 (1996).

- 54- Application of the surface-mobility stress corrosion cracking mechanism to nuclear materials, J. R. Galvele, Journal of Nuclear Materials, 229, pag. 139 (1996).
- 55- Calculation of the surface self-diffusion coefficient, D_s , induced by the exchange current density, i_0 . Application to stress corrosion cracking, J. R. Galvele and G. S. Duffó, Corrosion Science, 39, pp.605-608, (1997).
- 56- The effect of Cu^{2+} concentration on the stress corrosion cracking susceptibility of α -brass in cupric nitrate solutions, C. M. Giordano, G. S. Duffó and J. R. Galvele, Corrosion Science, 39, pp. 1915-1923, (1997).
- 57 1999 W.R. Whitney Award Lecture: Past, Present, and Future of Stress Corrosion Cracking Past, present and future of stress corrosion cracking, J. R. Galvele, CORROSION-NACE, Vol. 55, No. 8, 723-731 (1999).
- 58- Comportamento anodico do aco inoxidavel AISI 308L durante a deformacao plastica em solucoes cloretadas, Manoel A. Couto de Castro, Tesis de Maestrado en Ciencias, Departamento de Física e Química de ITA, Sao José dos Campos, Brasil 1972.
- 59- Efecto de los aleantes sobre el potencial de picado de aluminio. I. L. Muller. Tesis de Doctorado en Ingeniería. Universidad Nacional de Rosario, 1974. Publicación PMM/T-139.
- 60- Etapas iniciales de la corrosion bajo tensiones. Su estudio mediante microscopia electronica, I. A. Maier Rutemberg. Tesis de Doctorado en Física, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1975.
- 61- Corrosión de aluminio y sus aleaciones. Aplicaciones a problemas de desalinizacion, S. Weinstein W. Tesis de Doctorado en Ingeniería, Universidad Nacional de Rosario, 1975. Publicación PMM/T-181.
- 62- Corrosión bajo tensiones del circonio y de sus aleaciones en presencia de cloruros, G. A. Cragnolino. Tesis de Doctorado

- en Química, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1975-1984. Publicación PMM/T-192.
- 63- Mecanismo de disolución de aleaciones binarias, I. Gardiazabal. Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de La Plata, 1977.
- 64- Picado de metales, M. G. Alvarez, Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1978.
- 65- Fenómenos de transporte iónico en la corrosión bajo tensión de los metales, S. M. Gravano, Tesis de Doctorado en Física, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 1986.
- 66- Cinética de repasivación en la corrosión bajo tensión de metales y aleaciones, R. M. Carranza, Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1986.
- 67- Mecanismo de picado de metales, A. D. Keitelman, Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1990.
- 68- Corrosión en repositorios nucleares, Roberto Cassibba. Tesis de Doctorado en Ingeniería Nuclear, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 1989.
- 69- Efecto de la composición del medio sobre el potencial de picado del aluminio y sus aleaciones, Isabel Raspini. Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1990.
- 70- Movilidad superficial en la corrosión bajo tensión, Gustavo Duffó. Tesis de Doctorado en Química, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1990.
- 71- Corrosión bajo tensión en medios gaseosos, Gustavo L. Bianchi. Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, 1992.
- 72- Comportamiento electroquímico del zirconio y sus aleaciones en soluciones de hidróxido de litio, Liliana A. Lanzani. Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1993.

- 73- Mecanismo de disolución selectiva de aleaciones cadmio-magnesio, Rafael Mizrahi, Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires, 1994.
- 74- Mecanismos de corrosión bajo tensión de aleaciones, María Liliana Montoto, Tesis de Doctorado en Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1998.
- 75- Corrosión bajo tensión de aceros para hormigón pretensado, Roberto Schroeder. Tesis de Doctorado en Ingeniería, Fac. de Ingeniería, U. Federal de Rio Grande do Sul, 1999.
- 76- Efecto de la deformación sobre la corrosión bajo tensión, Santiago Serebrinsky, Tesis de Doctorado en Física, Centro Atómico Balseiro, U.N. de Cuyo, 2000.
- 77- Corrosión bajo tensión de circonio y aleaciones en soluciones de halogenuros. Silvia Beatriz Farina. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales. Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2001.
- 78- <http://www.isabato.edu.ar/>
- 79- Degradación de materiales - I. Corrosión, J. R. Galvele y G. S. Duffó, Monografía tecnológica N° 3, Jorge Baudino Ediciones. Buenos Aires, 2006

CORROSIÓN DE BIOMATERIALES.

CONEXIÓN ENTRE LA CIENCIA DE LOS MATERIALES Y LA BIOLOGÍA

Por SILVIA B. FARINA¹

Resumen

Los biomateriales metálicos son muy útiles en aquellas aplicaciones que requieran soportar carga y se emplean como componentes estructurales a fin de reemplazar determinadas partes del cuerpo humano. Los biomateriales metálicos encuentran múltiples aplicaciones en ortopedia, en odontología, y también se los encuentra formando parte de dispositivos mixtos, como ser los dispositivos anticonceptivos intrauterinos. Una de las principales desventajas de este tipo de biomateriales es que son susceptibles de sufrir corrosión. En los últimos años, se han venido efectuando estudios relacionados con la susceptibilidad a la corrosión y la biocompatibilidad de diversos biomateriales metálicos. En el presente trabajo ejemplificaremos lo dicho a través de tres sistemas que han sido estudiados en nuestro laboratorio. Estos son: la susceptibilidad a la corrosión de materiales de uso dental, la susceptibilidad a la corrosión de dispositivos intrauterinos y la factibilidad del uso de ciertos metales y aleaciones para la fabricación de implantes permanentes, desde el punto de vista de la biocompatibilidad y la resistencia a la corrosión.

Abstract

Metallic biomaterials are particularly useful in those applications that require mechanical strength and they are used as structural components to replace certain body parts. Metallic biomaterials find multiple applications in orthopaedics, odontology, and they are also found as part of mixed devices such as contraceptive intrauterine devices. One of

the main disadvantages of these types of materials is that they are prone to undergo corrosion processes. In last years, some studies related to the corrosion susceptibility and biocompatibility of certain metallic biomaterials have been performed. In the present work, three systems studied in our laboratory are discussed. They are: the corrosion susceptibility of dental alloys, the corrosion susceptibility of intrauterine devices, and the viability of using certain metals and alloys for the fabrication of permanent implants, from the biocompatibility and corrosion resistance point of view.

1. Biomateriales

Un biomaterial es un material utilizado en un dispositivo médico, pensado para interactuar mutuamente con sistemas biológicos. Obviamente que no cualquier material puede ser empleado como biomaterial. Para ello, debe tener una característica muy especial, ser *biocompatible*. La biocompatibilidad es la habilidad de un material para ser aceptado por el cuerpo del paciente y que, además, no irrite a los tejidos circundantes, no provoque una respuesta inflamatoria, no produzca reacciones alérgicas y que no tenga efectos carcinogénicos. El estudio de los biomateriales es un tema que tiene un auge indiscutible en la actualidad y que ha experimentado un espectacular avance en los últimos años, motivado fundamentalmente por el hecho de que la esperanza de vida de la población aumenta de forma considerable^[1-3].

Los biomateriales son empleados en distintos contextos y cada uno de ellos asociado a algún tipo de aplicación particular. Algunas posibilidades son:

- a) Para reemplazo de partes dañadas, enfermas o faltantes: máquina para diálisis renal, reemplazo de la articulación de la cadera, implantes y prótesis dentales, etc.
- b) Para asistir en cicatrizaciones y curaciones: suturas quirúrgicas, placas y tornillos para fijación de fracturas óseas, etc.

- c) Para mejorar funciones: marcapasos cardíaco, lentes de contacto, etc.
- d) En correcciones estéticas: modificación de labios, pechos, barbilla, etc.
- e) Como ayuda para diagnósticos y tratamientos: catéteres, electrodos específicos, drenajes, etc.

En la Tabla 1 se ejemplifica el tipo de material más frecuentemente usado para cada aplicación. El tipo de material a emplear en la construcción de un determinado dispositivo biomédico depende de los factores químicos, físicos y mecánicos a los que se verá sometido. Actualmente existen biomateriales construidos con metales, polímeros, cerámicos o materiales compuestos.

Tabla 1: Material frecuentemente empleado para cada aplicación específica.

Aplicación	Material frecuentemente empleado
Sistema óseo	
Reemplazo de articulaciones	Aleaciones de titanio, acero inoxidable, polietileno
Placas para la fijación de fracturas	Acero inoxidable, aleación cobalto-cromo
Cemento para huesos	Polimetilmetacrilato
Reparación de defectos óseos	Hidroxiapatita
Ligamentos y tendones artificiales	Teflón [®] , Dacrón [®]
Implantes dentales	Titanio, alúmina, fosfato de calcio
Sistema cardiovascular	
Prótesis vasculares	Dacrón [®] , Teflón [®] , poliuretano
Válvulas de corazón	Tejido reprocesado, acero inoxidable, Dacrón [®]
Catéter	Goma de silicona, Teflón, poliuretano
Órganos	
Corazón artificial	Poliuretano
Placas para reparación de la piel	Materiales compuestos de silicona-colágeno
Riñón artificial (hemodiálisis)	Celulosa, poliacrilonitrilo
Respiradores artificiales	Goma de silicona
Sentidos	
Lentes intraoculares	Polimetilmetacrilato, goma de siliconas
Lentes de contacto	Silicona-acrilato, hidrogeles

En el presente trabajo se hará particular hincapié en los biomateriales metálicos. Los metales y aleaciones se emplean, básicamente, como componentes estructurales, a fin de reemplazar determinadas partes del cuerpo humano. Los biomateriales metálicos son muy útiles en aquellas aplicaciones que requieran soportar carga. Además pueden ser conformados o sea, darle diversas formas por medio de una gran variedad de técnicas. Todo esto explica su frecuente empleo como biomateriales. Los metales y las aleaciones encuentran múltiples aplicaciones en ortopedia, especialmente como materiales estructurales en dispositivos para la fijación de fracturas y en sustitución total o parcial de articulaciones (Figura 1). En el ámbito de la odontología se emplean para aplicaciones en ortodoncia para prevenir el desplazamiento de la dentadura, en la construcción de puentes dentales y coronas y en la realización de implantes y prótesis (Figuras 1 y 2). Además, también se los encuentra formando parte de dispositivos mixtos, como ser los dispositivos anticonceptivos intrauterinos (Figura 3), que poseen un alma de plástico alrededor del cual se enrolla un alambre de cobre.

Figura 1.- Implantes: (a) coxofemorales; (b) dentales.

Figura 2.- Distintas aplicaciones de materiales para uso dental.

Figura 3.- Dispositivos intrauterinos de cobre.

2. Corrosión de biomateriales

Salvo algunas excepciones, como lo son los metales preciosos tales como el platino, el oro y la plata, los metales son susceptibles de sufrir un tipo particular de degradación denominada *corrosión*. Corrosión es la destrucción o deterioro que sufre un material como consecuencia de una reacción con el medio que lo rodea. Este proceso puede ocurrir bajo diferentes formas y a diferentes velocidades, dependiendo de múltiples factores (temperatura, pH, etc.)^[4]. Algunos metales o aleaciones son estables debido a la formación de una película superficial protectora de óxido o compuestos afines que limitan la velocidad de disolución del metal a niveles muy bajos. A este tipo de metales se los denomina pasivables y entre ellos se encuentran los aceros inoxidable, el titanio y el circonio. Esta propiedad los convierte en materiales idóneos para la fabricación de implantes.

La corrosión de biomateriales debe ser analizada en un marco interdisciplinario, y es necesaria la participación de químicos, biólogos, físicos, ingenieros y médicos. En los últimos años, se han venido efectuando estudios relacionados con la susceptibilidad a la corrosión y la biocompatibilidad de diversos biomateriales. A continuación ejemplificaremos lo

dicho a través de tres sistemas que han sido estudiados en nuestro laboratorio. Estos son: la susceptibilidad a la corrosión de materiales de uso dental, la susceptibilidad a la corrosión de dispositivos intrauterinos y la factibilidad del uso de ciertos metales y aleaciones para la fabricación de implantes permanentes, desde el punto de vista de la biocompatibilidad y la resistencia a la corrosión.

3. Susceptibilidad a la corrosión de materiales de uso dental

Los requisitos mínimos que deben cumplir cualquier metal o aleación para ser usado en la boca son que no genere productos de corrosión dañinos y que la degradación de la aleación sea limitada para poder asegurar su vida útil.

Por otra parte, los alimentos generan variaciones transitorias pero importantes en la química bucal a través de un amplio rango de valores de pH, como así también por el hecho de que los restos de alimentos suelen quedar adheridos a las restauraciones metálicas. Todo esto hace que sea importante evaluar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de uso dental, y para ello el fluido más importante a considerar es la saliva. Si bien los ensayos deberían hacerse en saliva natural, esto es inadecuado a la hora de estandarizar las mediciones, y entonces se opta por usar salivas artificiales. En la literatura se encuentran varias soluciones de saliva artificial, que en general no poseen compuestos orgánicos en su composición. La duda que cabe es si efectivamente estas soluciones se comportan como la saliva natural. Además, también es importante conocer la resistencia a la corrosión de las aleaciones dentales en diversas bebidas o alimentos que suelen estar en contacto con ellas. Estos temas fueron abordados en nuestro laboratorio y a continuación se describen los principales resultados obtenidos de la investigación.

3.1. Desarrollo de una saliva artificial para estudiar la susceptibilidad a la corrosión de aleaciones dentales

En el presente trabajo se evaluó la susceptibilidad a la corrosión de una aleación de uso dental (bronce al aluminio) en distintas soluciones de saliva artificial y los resultados se compararon con aquellos obtenidos en saliva natural y en una solución estándar de cloruro de sodio^[5]. La evaluación se realizó a través del trazado de curvas de polarización, método electroquímico que permite caracterizar la resistencia al corrosión localizada (una de las formas más dañinas de corrosión) a través de la polarización del metal bajo estudio, usando electrodos de referencia y contraelectrodos que permiten obtener la respuesta del material en la forma de una curva de densidad decorriente circulada versus potencial aplicado.

En las Figuras 4-6 se muestran los resultados. Cuando se compara el comportamiento obtenido en saliva natural con el obtenido en cualquiera de las salivas artificiales (identificadas por el nombre del autor que las desarrolló) se observan importantes diferencias. Este hecho motivó la formulación de una nueva saliva artificial que reprodujera el comportamiento en saliva natural. A partir de la solución de Ericsson, que es la que mejor reproduce los resultados en saliva natural, se modificó dicha solución de manera de obtener una nueva saliva artificial. Entre las modificaciones realizadas, no sólo se varió el tipo y cantidad de compuestos usados si no que se agregó un compuesto orgánico: ácido cítrico. Esta nueva formulación fue posteriormente evaluada en forma comparativa con la saliva natural usando cuatro aleaciones dentales comúnmente utilizadas en odontología (una aleación de cobre-aluminio, un acero inoxidable, una aleación de cobalto-cromo y una amalgama con bajo contenido de cobre). Los resultados se muestran en las Figuras 7 y 8. Se puede observar que, con esta nueva formulación, las cuatro aleaciones dentales distintas muestran un comportamiento similar al obtenido con saliva natural. Por lo tanto se propone el uso de esta nueva saliva artificial a la hora de evaluar la susceptibilidad a la corrosión de materiales dentales.

Figura 4.- Curvas de polarización del bronce al aluminio en distintas soluciones de saliva artificial y en saliva natural.

Figura 5.- Curvas de polarización del bronce al aluminio en distintas soluciones de saliva artificial y en saliva natural.

Figura 6.- Curvas de polarización del bronce al aluminio en distintas soluciones de saliva artificial y en saliva natural.

Figura 7.- Curvas de polarización de distintos materiales de uso dental en saliva natural y en la saliva artificial desarrollada en el presente trabajo.

Figura 8.- Curvas de polarización de distintos materiales de uso dental en saliva natural y en la saliva artificial desarrollada en el presente trabajo.

3.2. Susceptibilidad a la corrosión de una aleación de uso dental en diversas bebidas

En esta parte de trabajo se evaluó el comportamiento frente a la corrosión de una aleación de bronce al aluminio en diversas bebidas y alimentos (Tabla 2), y los resultados se compararon con los obtenidos en la saliva artificial previamente desarrollada y con los obtenidos en una solución estándar de cloruro de sodio^[6]. Nuevamente, la técnica electroquímica utilizada fue el trazado de curvas de polarización.

Tabla 2: Bebidas y soluciones utilizadas en el presente trabajo.

Sustancia	pH	Conductividad a 25°C (mS/cm)
1- NaCl 1M	5,6	18,57

2- Saliva Artificial	6,9	5,67
3- Vinagre	3,3	3,31
4- Vino Blanco	3,5	1,43
5- Vino Tinto	3,9	1,96
6- Jugo de Limón	2,8	4,13
7- Jugo de Naranja Artificial	3,1	1,17
8- Jugo de Naranja Natural	3,7	3,21
9- Leche	6,6	4,17
10- Cerveza	4,3	1,02
11- Gaseosa	2,9	0,88

Las curvas de polarización se muestran en las Figuras 9 y 10. La Figura 9 incluye aquellas curvas en las cuales la densidad de corriente alcanza valores altos al incrementarse el potencial, lo que pone de manifiesto que la susceptibilidad a la corrosión del material es alta ya que la corriente circulada se debe a un proceso electroquímico de disolución del metal. Corresponden a este grupo las curvas trazadas en cloruro de sodio, vino blanco, jugo de limón, vinagre y gaseosa. La Figura 10 muestra las curvas en las que se ha identificado una zona en la cual la densidad de corriente aumenta hasta un valor máximo y luego decrece. Corresponden a este grupo las curvas trazadas en leche, saliva artificial, cerveza, jugo de naranja natural, vino tinto y jugo de naranja artificial. En algunos casos (leche y saliva artificial) la zona de bajas corrientes es seguida de otra en la que la corriente aumenta abruptamente. Este aumento de corriente, que ocurre a partir del denominado potencial de ruptura, generalmente está asociado a un tipo particular de corrosión localizada muy dañina llamada *picado*, que se caracteriza por la aparición de pequeños agujeros o picaduras de pequeña área pero de gran profundidad en el metal. En cerveza, la densidad de corriente permanece baja en todo el rango de potenciales estudiado.

En los casos de jugo de naranja natural, vino tinto y jugo de naranja artificial se observa un incremento inicial de la corriente seguido de una zona en la que la densidad de corriente baja nuevamente.

Figura 9.- Curvas de polarización del bronce al aluminio en algunas bebidas y en una solución de cloruro de sodio.

Figura 10.- Curvas de polarización del bronce al aluminio en algunas bebidas y en saliva artificial.

Las curvas de polarización nos dan idea de la susceptibilidad del material a la corrosión en cada una de las bebidas (menores corrientes implican menor susceptibilidad). Sin embargo, a la hora de evaluar cuantitativamente la resistencia a la corrosión se requieren ensayos de pérdida de peso luego de la inmersión del material bajo estudio en las diferentes bebidas. A partir del peso inicial de una muestra y el peso de la misma al final de un determinado período de inmersión en las diferentes bebidas, se pudo evaluar la velocidad de corrosión en unidades de $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{día})$. Los resultados se muestran en la Figura 11 (el jugo de naranja natural y la leche fueron excluidos de estos ensayos debido a que la descomposición de estas bebidas era muy rápida; y las bebidas gaseosas también fueron excluidas debido a que la desgasificación de la solución era imposible de evitar, lo cual lleva a un cambio en el pH.).

Figura 11.- Velocidad de corrosión del bronce al aluminio en algunas bebidas, en una solución de cloruro de sodio y en saliva artificial.

A partir de los resultados obtenidos se pudo concluir que la agresividad de los diferentes líquidos no depende ni del pH ni de la conductividad de las bebidas o soluciones. Dado que los alimentos y bebidas contienen numerosos ingredientes (ácidos orgánicos, sulfatos, cloruros, nitratos, sulfuros, acetatos, urea, así como lípidos, carbohidratos, proteínas, vitaminas y minerales), y que las interacciones de todos estos compuestos son complejas y probablemente sinérgicas, es difícil asignar el efecto particular de cada ingrediente sobre el comportamiento de la aleación en una determinada bebida. Sin embargo, fue posible establecer un ranking de agresividad de las diferentes bebidas y soluciones estudiadas: Saliva artificial < jugo de limón < vinagre < NaCl < vino blanco < vino tinto < jugo de naranja artificial. A su vez, la bebida más agresiva (jugo de naranja artificial) genera una velocidad de corrosión que es tan solo 1 orden de magnitud mayor a la de la saliva. Esta diferencia no resulta relevante para el uso odontológico

considerando el poco tiempo que las bebidas están en contacto con las aleaciones dentales en la boca. La conclusión final resulta ser entonces que el efecto de diversas bebidas sobre la corrosión de aleaciones dentales de bronce al aluminio no es un factor limitante para su uso.

4. Susceptibilidad a la corrosión de dispositivos intrauterinos

El cobre es el constituyente principal de uno de los tipos de dispositivos intrauterinos (DIU). Los DIUs base cobre están conformados por un cuerpo de plástico inerte y flexible (polietileno) con un arrollamiento de alambre de cobre (0,3-0,5 mm de diámetro) alrededor del tallo (Figura 12). Su efecto anticonceptivo se atribuye a la liberación de los iones cobre al medio uterino como resultado de la corrosión del alambre de cobre. A pesar de que la vida útil del dispositivo se estima en 10 años de acuerdo a ensayos *in vitro* e *in vivo*, se han reportado casos de ruptura o fragmentación del alambre luego de un corto período de uso (2-3 meses). Se ha especulado que estas rupturas podrían asociarse a procesos de corrosión bajo tensión (CBT) de los alambres de cobre debido a la posible existencia de tensiones residuales producidas en el proceso de fabricación. La CBT ocurre cuando se somete a un material a la acción simultánea de tensiones de tracción y a un medio específico ocasionando fallas catastróficas en un periodo corto de servicio. Se caracteriza por la aparición de fisuras que se propagan a través del metal en dirección perpendicular a la tensión aplicada (Figura 13). Bajo este tipo de corrosión localizada se producen fracturas que ocurren a bajos niveles de tensiones y de manera frágil, en contraste con la ruptura dúctil de los metales en ausencia de CBT (Figura 14).

Figura 12.- Dispositivo intrauterino (DIU) de base cobre.

Figura 13.- Metal sometido a fuerzas de tracción que, en un medio corrosivo específico, desarrolla fisuras debido al fenómeno de corrosión bajo tensión (CBT).

Figura 14.- Materiales sometidos a esfuerzos de tracción. En ausencia de corrosión bajo tensión (CBT) la fractura es dúctil; en presencia de CBT la fractura es frágil.

La CBT del cobre y sus aleaciones se ha estudiado extensamente pero estos estudios se focalizan en ambientes industriales y las soluciones utilizadas difieren significativamente del fluido uterino. No hay estudios previos que consideren el efecto que podrían tener los componentes orgánicos e inorgánicos en concentraciones propias de los fluidos biológicos en la CBT del cobre. El objetivo de nuestra investigación ha sido estudiar si la CBT puede ser la responsable de la fragmentación prematura de los alambres de cobre de los DIUs. A tales efectos se analizó la susceptibilidad del cobre a la CBT en medios que simulan al fluido uterino a través de ensayos de tracción hasta la ruptura a velocidad lenta de deformación^[7]. Se utilizaron tres soluciones uterinas simuladas: una con los compuestos inorgánicos típicos encontrados

en los fluidos uterinos (cloruros, fosfatos, carbonatos, etc.) y glucosa como componente orgánico; otra con los mismos componentes más urea; y una tercera que contiene además proteínas en la forma de albúmina. La composición de las soluciones utilizadas se muestran en la Tabla 3, y sus concentraciones son típicas del fluido uterino. El pH de las soluciones se estableció entre 6 y 8 de acuerdo a las variaciones de los valores de pH encontrados en la cavidad uterina. También se investigaron menores valores de pH (pH 4) a fin de considerar el descenso del mismo debido a procesos infecciosos.

Tabla 3: Composición del fluido uterino simulado (g/L).

Soluc ión	NaH CO ₃	NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	Ca Cl ₂	KC l	Na Cl	Gluc osa	Ur ea	Albúm ina
G	0,25	0,072	0,1 67	0,2 24	4,9 7	0,50	-	-
GU	0,25	0,072	0,1 67	0,2 24	4,9 7	0,50	0,4 8	-
GUA	0,25	0,072	0,1 67	0,2 24	4,9 7	0,50	0,4 8	35

Luego de realizar los ensayos de CBT, en todos los casos, se encontró que las superficies de fractura eran dúctiles, con importante reducción de área y no se observaron fisuras (Figura 15). Estos resultados indican que no se ha producido CBT. Sin embargo, en algunos casos (cuando la solución contenía albúmina y el pH era bajo), se encontró una importante reducción en la sección del alambre de cobre, que originalmente tenía 460 μ m de diámetro (Figura 16). Este hecho fue asociado a una alta velocidad de corrosión uniforme que reduce la sección del alambre y lleva a la ruptura por sobrecarga del ligamento remanente. Por todo lo expuesto, se pudo concluir que las rupturas prematuras de DIUs de Cu se pueden explicar considerando la variación en la composición del fluido uterino a lo largo del ciclo menstrual (aumento de la concentración de albúmina en algunos períodos), y/o debida a procesos infecciosos que generan un descenso del pH en el fluido uterino. Bajo estas condiciones la velocidad de corrosión del cobre puede incrementarse, reduciendo la sección del alambre y llevando a la ruptura del mismo por sobrecarga.

Figura 15.- Superficie de fractura dúctil de un alambre de Cu en soluciones que simulan el fluido uterino (ausencia de CBT).

Figura 16.- Alambres de Cu antes (a) y después (b) de los ensayos de CBT en soluciones que simulan un fluido uterino. En (b) no se observan fisuras (ausencia de CBT) pero sí una importante corrosión uniforme.

5.Implantes permanentes: evaluación de la oseointegración y la susceptibilidad a la corrosión

Los materiales metálicos más utilizados en la actualidad para la fabricación de implantes son los aceros inoxidables, las aleaciones cobalto-cromo y el titanio puro o aleado con otros metales. Si bien las aplicaciones de los biomateriales metálicos son múltiples, el número de aleaciones metálicas que pueden soportar ese medio tan agresivo que es el organismo humano es muy reducido. Además, los implantes

realizados con estos materiales tampoco son enteramente satisfactorios, ya que en muchos casos se producen fallos en su aplicación tales como desgaste, corrosión, liberación de especies químicas al organismo, pérdida de la unión con los tejidos óseos y de la transmisión de esfuerzos a los tejidos circundantes. Dentro de las técnicas que tienden a mejorar su comportamiento en ese sentido, existen algunas expectativas interesantes por la vía de los tratamientos superficiales, e incluso se dispone de tecnologías que hacen que la superficie del sustrato metálico sea bioactiva, lo que posibilita su unión con los tejidos circundantes.

A mediados del siglo XX se descubrió accidentalmente que cuando el titanio puro está en contacto directo con el tejido óseo vivo, el hueso crece sobre el metal formando una adhesión biológica permanente. Este descubrimiento dio origen al término “oseointegración”, definido como la habilidad de un material de permitir que nuevo hueso crezca alrededor de él. Desde entonces se han reconocido varios metales oseointegrables y se han desarrollado técnicas para medir el grado de oseointegración de un determinado material. Una de estas técnicas (denominada *laminar implant test*⁽⁸¹⁾) consiste en implantar el material bajo estudio en la tibia de una rata y evaluar la formación de nuevo hueso luego de transcurridos 30 días de la implantación. Cuando el material implantado es oseointegrable se observa la aparición de hueso nuevo sobre el implante (Figura 17), mientras que cuando el material no es oseointegrable dicha formación de hueso nuevo no ocurre (Figura 18).

Figura 17.- Hueso nuevo crecido sobre un implante de titanio (material oseointegrable).

Figura 18.- Ausencia de hueso nuevo en un implante de cobre (material no oseointegrable).

Por otra parte, aumentar la oseointegración mientras se mantiene un bajo nivel de corrosión es uno de los principales

objetivos de la mayoría de las investigaciones llevadas a cabo en materiales metálicos con el propósito de ser utilizados como implantes permanentes. Los estudios de los últimos años han determinado que un factor relevante a controlar es la superficie de un biomaterial, la cual al modificarse física, química o topográficamente es capaz de inducir una respuesta específica de las células circundantes. Entre los tratamientos superficiales utilizados para lograr estos objetivos, el anodizado es un tratamiento sencillo y reproducible que produce películas de muy buena adherencia. Durante el anodizado se incorporan en la capa de óxido diversas especies, y esta incorporación parece ser más efectiva cuando el proceso se lleva a cabo en medios ácidos que en medios alcalinos.

5.1. Oseointegración y susceptibilidad a la corrosión de circonio anodizado como biomaterial para la fabricación de implantes permanentes

Debido a su excelente resistencia mecánica, buena oseointegración y alta resistencia a la corrosión, el circonio se ha convertido en un potencial candidato para la fabricación de implantes quirúrgicos. El proceso de anodizado en electrolitos que contienen fosfatos es una alternativa para lograr la modificación superficial y además brindar las características requeridas de mejorar la oseointegración así como la resistencia a la corrosión de los materiales implantables. Es deseable obtener recubrimientos ricos en compuestos de Ca-P, ya que se cree que la oseointegración ocurre a mayor velocidad en superficies ricas en dichos compuestos. En la presente investigación nos hemos propuesto estudiar la resistencia a la corrosión (a través de ensayos electroquímicos en soluciones simuladas de fluido biológico) y la oseointegración (a través de ensayos de implantación *in vivo*) luego de tratamientos de anodizado en solución de ácido fosfórico a potenciales comprendidos entre 0 y 120V^[9-11]. La elección de ácido fosfórico como medio electrolítico en el cual realizar el anodizado obedece al hecho de que es deseable la incorporación de fósforo a la película de óxido anódica porque se estima que este elemento podría facilitar el crecimiento de hueso nuevo sobre la superficie del implante. En particular, es la

presencia de fosfatos de calcio lo que es deseable ya que se cree que estos compuestos son precursores de la formación de hueso nuevo. De esta manera, si el óxido posee fósforo en su estructura (producto del anodizado) y el implante está expuesto a medios que contienen calcio (como es el caso del fluido biológico) la formación de estos compuestos de Ca-P sería factible.

Con respecto a los ensayos electroquímicos, estos consistieron en el trazado de curvas de polarización de circonio anodizado a distintos potenciales, en una solución simulada de fluido biológico, cuya composición se muestra en la Tabla 4. Los ensayos *in vivo* consistieron en realizar implantes de circonio sin anodizar y anodizado a 30 y 120 V en ratas y medir, luego de 30 días de implantación, dos parámetros histomorfométricos que caracterizan el grado de oseointegración de los materiales: el volumen óseo periimplante y el porcentaje de contacto tejido óseo-implante (porcentaje de oseointegración). Las determinaciones histomorfométricas fueron realizadas sobre imágenes fotográficas y la evaluación de los parámetros histomorfométricos se realizó con un software *ad-hoc*. Para la determinación del volumen se estimó la cantidad de tejido óseo periimplante utilizando el software citado, que proporciona el valor del volumen a partir de la selección de una determinada área. Para medir el porcentaje de oseointegración, se tomó como 100% el perímetro del implante, y se consideró como tejido óseo oseointegrado a aquel que se encontraba en contacto directo con el implante. De esta manera se determinó el porcentaje de tejido óseo oseointegrado.

Tabla 4: Composición de la solución simulada de fluido biológico.

Compuesto	Cantidad (g/L)
NaCl	8,053
KCl	0,224
CaCl ₂	0,278
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305
K ₂ HPO ₄	0,174
NaHCO ₃	0,353
Tris(hidroximetil)aminometano	6,057

Luego de 24 horas y 30 días de inmersión en una solución potencialmente agresiva como es la solución simulada de fluido biológico, se trazaron las curvas de polarización (Figuras 19 y 20). Se puede observar que el “blanco” (material sin anodizar) presenta un potencial de ruptura (potencial a partir del cual la densidad de corriente aumenta abruptamente) y en consecuencia el material es susceptible de sufrir picado. Lo mismo ocurre con las muestras anodizadas a potenciales menores a 30V (no mostradas en las figuras). Sin embargo, el potencial de ruptura aumenta al aumentar el potencial de anodizado. Esto ocurre porque a medida que aumenta el potencial de anodizado, el espesor de la capa de óxido protectora aumenta y dificulta el picado, lo que se manifiesta como un aumento del potencial de ruptura. Cuando el potencial de anodizado es igual o mayor a 30V, la capa de óxido es lo suficientemente gruesa y protectora como para impedir el fenómeno de picado, y las corrientes permanecen bajas en todo el ámbito de potenciales estudiado. Además, el potencial de ruptura del “blanco” luego de 24 hs de inmersión en solución simulada de fluido biológico es menor al obtenido luego de 30 días de inmersión en esa solución. Esto pone de manifiesto el carácter agresivo de la solución y la incapacidad del material sin anodizar de mantener su estado pasivo. Por otra parte, las probetas anodizadas a potenciales iguales o mayores a 30V permanecen pasivadas en todo el rango de potencial, aún transcurridos 30 días en solución simulada de fluido biológico. Estos hechos ponen de manifiesto que el proceso de anodizado mejora sustancialmente la resistencia a la corrosión, particularmente cuando el anodizado se realiza a potenciales iguales o superiores a 30V.

Figura 19.- Curvas de polarización de circonio sin anodizar (blanco) y anodizado a distintos potenciales en solución simulada de fluido biológico luego de 24 hs de inmersión en la misma.

Figura 20.- Curvas de polarización de circonio sin anodizar (blanco) y anodizado a distintos potenciales en solución simulada de fluido biológico luego de 30 días de inmersión en la misma.

Algunas muestras de circonio anodizadas fueron inmersas en la solución de fluido biológico simulado durante 30 días y, posteriormente, las superficies fueron observadas con el microscopio electrónico de barrido con el objeto de evaluar la presencia de fosfatos de calcio. Si bien no se han encontrado compuestos de Ca-P (posibles precursores de la formación de hueso) luego de la inmersión, en los estudios *in vivo* se observó que todas las muestras (anodizadas y sin anodizar) presentaron hueso neoformado a su alrededor (Figura 21). En todos los grupos estudiados se observaron zonas de tejido óseo de tipo laminar en íntimo contacto con la superficie metálica (oseointegración) y zonas de mielointegración, donde el tejido medular contactaba directamente con la superficie metálica. De esta manera, el tejido neoformado estableció una

interfaz discontinua sobre la superficie del implante. En ningún caso se observó infiltrado inflamatorio.

El estudio histomorfométrico reveló que en relación con el volumen óseo peri-implante, se observó un mayor volumen óseo peri-implante estadísticamente significativo en el grupo de los animales implantados con las muestras anodizadas a 30V respecto a los grupos de animales implantados con muestras sin anodizar (control) y anodizadas a 120V (Tabla 5). Además, se observó un mayor porcentaje de oseointegración estadísticamente significativo en las muestras anodizadas respecto de las no anodizadas. A su vez, el porcentaje de oseointegración resultó mayor en la muestra anodizada a 30V respecto de la anodizada a 120V (Figura 22).

Figura 21.- Tejido óseo nuevo formado alrededor del implante de circonio.

Tabla 5: Volumen óseo peri-implante en función del potencial de anodizado.

Potencial de anodizado	Volumen óseo peri-implante [μm^2 de proyección]
0V (control)	38,000 $\pm$ 4,000
30V	42,000 $\pm$ 6,000
120V	34,000 $\pm$ 4,000

Figura 22.- Porcentaje de oseointegración (%OI) en función del potencial de anodizado.

Con el objeto de analizar a qué se debían los distintos porcentajes de oseointegración obtenidos, se midió la rugosidad de las distintas muestras y el contenido de fósforo P introducido en el óxido luego del anodizado. Los resultados se muestran en la Figura 23 y la Tabla 6. Con respecto a la rugosidad, se midieron 3 parámetros: altura promedio (Ra), rugosidad cuadrada media (Rq) y altura máxima pico-valle (Rt). En el análisis estadístico no se encontró diferencia significativa en los parámetros Ra y Rq para las muestras anodizadas. Sin embargo, sí hubo diferencia estadísticamente significativa para los parámetros Ra y Rq entre las muestras anodizadas y sin anodizar. En el parámetro Rt no se encontró diferencia estadísticamente significativa entre las muestras anodizadas y la muestra sin anodizar. Para detectar la eventual presencia de P en las películas anódicas se utilizó la técnica LIBS (Espectroscopía de plasma inducido por láser). Así, se identificó la presencia de este elemento en las probetas anodizadas y se confirmó su ausencia en la muestra sin anodizar o Blanco. La cantidad de P en cada muestra se cuantificó teniendo en cuenta las intensidades (alturas) de los picos de P y Zr y realizando el cociente entre ellos.

Figura 23.- Parámetros de rugosidad en función del potencial de anodizado.

Tabla 6: Cantidad de fósforo P obtenida para cada potencial de anodizado.

Potencial de anodizado (V)	Cociente de alturas de los picos de P y Zr
30	0,03
60	0,03
90	0,05
120	0,04

Los resultados muestran que no se puede establecer una relación directa entre el porcentaje de oseointegración y el grado de rugosidad superficial. Tampoco se ha podido relacionar el porcentaje de oseointegración con la cantidad de P introducido en el óxido

luego del anodizado a distintos potenciales. En cambio, la mayor oseointegración encontrada en la muestra anodizada a 30V se relacionó con la particular morfología de crecimiento de óxido de la misma (Figura 24). A diferencia de lo que ocurre en la muestra anodizada a un potencial mayor, en este caso el óxido no cubre totalmente la superficie y se especula que esta particular morfología podría servir de “anclaje” para el crecimiento y desarrollo del tejido óseo neoformado.

Figura 24.- Morfología de crecimiento del óxido a distintos potenciales de anodizado.

Como conclusión de la presente investigación podemos decir que el proceso de anodizado de Zr mejora no sólo su resistencia a la corrosión si no también su capacidad de oseointegración, medida a través del porcentaje de oseointegración. De los potenciales de anodizado evaluados en el presente trabajo se concluye que, si bien 30V es el que produce mayor porcentaje de oseointegración, este potencial es crítico desde el punto de vista de la corrosión. Por otra parte, anodizados a potenciales muy altos para asegurar una buena resistencia a la corrosión, no parece ser una alternativa favorable para obtener altos porcentajes de oseointegración. La existencia de este compromiso lleva a especular que se debería utilizar un potencial intermedio (por ejemplo 60V), tal que asegure una buena resistencia a la corrosión y brinde a su vez un alto porcentaje de oseointegración. Actualmente se está estudiando otro material potencialmente oseointegrable. Se trata de la aleación Zr-2,5Nb. En la literatura existen algunos antecedentes que indican que la combinación de Zr y Nb podría resultar interesante para desarrollar una estructura que presente una alta resistencia a la corrosión, y continúe teniendo las buenas propiedades mecánicas necesarias para los implantes^[12].

Finalmente, a lo largo del presente trabajo se ha pretendido demostrar la interesante conexión entre la ciencia de los materiales y la biología, o más explícitamente las ciencias de la salud. Dicha interacción es fundamentalmente interdisciplinaria y requiere del esfuerzo conjunto de profesionales de diversas áreas (química, biología, física, ingeniería y medicina), lo cual la convierte en un área muy interesante de investigación.

6. Referencias

- [1] Ratner B., Hoffman A., Schoen F., Lemons J., *Biomaterials Science. An introduction to Materials in Medicine*, San Diego, Academic Press, 1986.
- [2] Silver F., Christiansen D., *Biomaterials Science and Biocompatibility*, New York, Springer-Verlag, 1999.
- [3] Duffó G., *Biomateriales, una mejor calidad de vida*, Buenos Aires, Eudeba, 2005.
- [4] Galvele J.R., Duffó G.S., *Degradación de Materiales-Corrosión*, Buenos Aires, Editorial Baudino, 2006.

- [5] Duffó G.S., Quezada Castillo E., "Development of an artificial saliva solution for studying the corrosion behavior of dental alloys", *Corrosion (NACE)*, 60, 2004, pp. 594-602.
- [6] Duffó G.S., Farina S.B., "Corrosion behavior of a dental alloy in some beverages and drinks", *Materials Chemistry and Physics*, 115, 2008, pp. 235-238.
- [7] Pereda M.D., Farina S.B., Fernández Lorenz M., "Is the early fragmentation of intrauterine devices caused by stress corrosion cracking?" *Acta Biomaterialia* 5, 2009, pp. 3240-3246.
- [8] Cabrini R.L., Guglielmonti M.B., Almagro J.C., "Histomorphometry of initial bone healing around zirconium implants in rats", *Implant Dentistry*, 2, 1993, pp. 264-267.
- [9] Gomez Sanchez A., Schreiner W., Duffo G., Cere S., "Surface characterization of anodized zirconium for biomedical applications", *Applied Surface Science*, 257, 2011, pp. 6397-6405.
- [10] Gomez Sanchez A., Ballarre J., Orellano J.C., Duffó G., Cere S., "Surface modification of zirconium by anodisation as material for permanent implants: in vitro and in vivo study", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 24, 2013, pp. 161-169
- [11] Katunar M.R., Gomez Sanchez A., Ballard J., Baca M., Vottola C., Orellano J.C., Schell H., Duffó G., Cere S., "Can anodised zirconium implants stimulate bone formation? Preliminary study in rat model", *Progress in Biomaterials*, 3, 2014, pp. 241-10.
- [12] Farina S.B., Gomez Sanchez A., Ceré S., "Effect of surface modification on the corrosion resistance of Zr 2.5Nb as material for permanent implants", *Procedia Materials Science* 8, 2015, pp. 1166-1173.

BIENES CULTURALES Y CIENCIA DE LOS MATERIALES UNA COLABORACIÓN INSOSPECHADA

Por GUSTAVO S. DUFFO¹

Resumen:

Las bellas artes y la ciencia parecen estar desconectadas. Sin embargo, el conocimiento de la composición, características y mecanismos de deterioro de objetos culturales es crucial para tomar decisiones correctas relacionadas con estrategias de conservación. La aplicación de la ciencia involucra los conocimientos y la tecnología que pueden aportar físicos, químicos, biólogos e ingenieros, trabajando en colaboración con conservadores, arqueólogos y antropólogos. Este trabajo tratará de convencer a los lectores de que existe una íntima unión entre las bellas artes y la ciencia de los materiales, mostrando que las llamadas “ciencias duras” tienen mucho para ofrecer al estudio y conservación de los bienes culturales.

Abstract:

Fine arts and science seems to be unconnected. However, the understanding of the material composition, characteristics, and decay mechanisms of heritage objects is crucial for making sound decisions about conservation strategies. The application of science encompasses the skills and technology of physicists, chemists, biologists, and engineers working in collaboration with conservators, archaeologists, and anthropologists. This work will try to convince the reader that an intimate link exists between fine arts and material science, showing that the so-called “hard science” has a lot to offer to the study and conservation of cultural properties.

Introducción

Arte y ciencias duras parecen ser dos mundos completamente diferentes, sin embargo, a poco de adentrarse en ambas temáticas, se encuentran una gran cantidad de temas que se entrelazan. En este trabajo se describirán algunos de los aportes

¹Doctor en Química. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Gerencia Materiales, Departamento Corrosión; Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Universidad Nacional de San Martín (UNSAM). Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina. duffo@cnea.gov.ar

que la ciencia de los materiales hace sobre la temática de los bienes culturales, de manera de proveer un conocimiento general de dicha interacción de manera de interesar a posibles candidatos a adentrarse en este fascinante mundo interdisciplinario.

Previo al desarrollo del tema, se hará una breve descripción de términos conocidos por todos los lectores, pero sobre los que, probablemente, no se tenga presente una definición académica precisa:

Bienes culturales: Muebles o inmuebles que tienen gran importancia para el patrimonio cultural de los pueblos, porque poseen interés histórico o artístico.

Arte: Acto o facultad mediante el cual el hombre expresa lo tangible o lo intangible; copiando o fantaseando; valiéndose de imágenes, sonidos o materiales (acá aparece por primera vez el término *materiales*).

Bellas artes: Cualquiera de las artes que tiene como objeto expresar belleza. Se da esta denominación a la pintura, la escultura, la arquitectura y la música (en este trabajo solo se hará referencia a las tres primeras).

Restauración: Devolver a una obra de arte la integridad perdida con el objeto de recuperar la contemplación del autor.

Conservación: Cualquier acción que tenga como fin prolongar la vida de un objeto de interés cultural. Esto se puede hacer sobre el objeto mismo (intervención o tratamiento) o sobre el medio que lo rodea (conservación preventiva).

La pregunta que cabe hacerse es ¿quién lleva a cabo estas tareas de restauración y conservación de bienes culturales? En la mayoría de los casos, son profesionales con títulos tales como “Licenciado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales” (título otorgado por el Instituto Universitario Nacional de Arte) o “Licenciado en Conservación y Restauración del Patrimonio Cultural” (carrera de la Universidad Nacional de San Martín), por mencionar a dos de ellas del ámbito nacional. Pero también en el

exterior hay carreras afines; por ejemplo: “Bachelor in Science for the Conservation and Restoration of Cultural Heritage” (Mathematical, Physical and Natural Sciences Faculty, University of Bologna, Italy) y “Conservator” (Institute of Fine Arts, New York University, U.S.A).

¿Se estudian en estas carreras ciencia de los materiales? La respuesta es SI y para ello basta consultar los programas de dichas carreras. Materias tales como “Ciencia de Materiales en Arte y Arqueología I y II” o “Ciencia de Materiales en Arte y Objetos Culturales”, ambas de la carrera de Conservador de la New York University y de la Johns Hopkins University, respectivamente, así lo atestiguan.

Para estudiar los bienes culturales se dispone de dos fuentes: (a) la documentación histórica, de la que se encargan principalmente los “Historiadores del arte” y (b) la caracterización de los materiales empleados, de la que se encargan fundamentalmente los científicos. En el primer caso el objetivo es la búsqueda a través de documentos de archivo, tratados de la época, contratos de obra, etc., a efectos de determinar la fecha, atribución de la obra y su iconografía, así como ciertos aspectos estilísticos o técnicos. En el segundo se trata de, a través del examen científico, completar los datos históricos investigando sobre la naturaleza de los materiales utilizados, la metodología empleada por el artista y el comportamiento de la obra a través el tiempo; para finalizar asesorando al conservador o al restaurador sobre las técnicas y/o productos a utilizar y, eventualmente, desarrollarlos. El examen científico aprovecha la restauración o conservación de una obra para documentarla en forma exhaustiva y contribuir a un diagnóstico preliminar, o para responder a una cuestión procedente de un historiador que investiga alguna atribución.

Los objetivos principales de la aplicación de las “ciencias duras” al estudio de los bienes culturales son: (a) Caracterizar los materiales y las técnicas de ejecución; (b) Diagnosticar alteraciones y sus posibles causas, distinguiendo las debidas a accidentes naturales, las generadas por el hombre y las ocasionadas por la exposición de los materiales a un entorno hostil (degradación de materiales), y (c) Asesorar sobre materiales y métodos de

restauración; realizar el seguimiento de dicho proceso y de estudios en el laboratorio respecto de la estabilidad, reversibilidad y efectos secundarios de los materiales empleados en los tratamientos.

La mayoría de los principales museos del mundo tienen su propio grupo de científicos dedicados a esta actividad: el Museo Nacional del Prado; el Museo del Louvre, el British Museum, el Instituto Nacional de Bellas Artes de México, etc. Quienes trabajan en dichos laboratorios son químicos, físicos e ingenieros de diversas orientaciones. A continuación se describirán brevemente las actividades que la ciencia de los materiales puede aportar al arte con algunos ejemplos ilustrativos y conclusiones obtenidas en cada caso.

Aporte de la ciencia de los materiales al arte y arqueología

Algunas de las actividades que la ciencia de materiales puede llevar a cabo relacionado con el análisis científico y restauración/conservación de bienes culturales son: (a) Exámenes globales de las superficies; (b) Análisis puntuales, (c) Determinación de las causas de alteración y asesoramiento en la restauración y/o conservación y (d) datación.

Exámenes globales de las superficies

Los exámenes globales de las superficies se basan en la utilización de ensayos no destructivos a partir del empleo de la radiación electromagnética. En este contexto, y dependiendo de la longitud de onda empleada y la tecnología aplicada se puede mencionar a la *Radiación Infrarroja* (a través del empleo de la fotografía, la reflectografía y la termografía); la *Luz visible* (utilizando la observación a simple vista con y sin iluminación tangencial, lupa y/o microscopio estereoscópico y colorimetría); la *Radiación Ultravioleta* (técnicas de Reflexión y Fluorescencia visible con radiación UV); *Rayos X* (Radiografía) y *Rayos Gamma* (Tomografía).

La reflectografía con radiación infrarroja permite encontrar información que se relaciona con el bosquejo original, arrepenimientos del autor y el estado general de la obra como consecuencia de actos de conservación o restauración (Figura 1).

Figura 1.- “La defensa de la Eucaristía” de autor anónimo de la Escuela de Cuzco (colección particular). A la derecha se observa la imagen obtenida con reflectografía con radiación infrarroja, que muestra que originalmente había dos ángeles en la parte superior y que el retrato de Carlos IV se pintó sobre el de Carlos III que había fallecido durante la realización de la obra.

El empleo de la luz visible con iluminación rasante permite obtener registros de la superficie pictórica y con ella establecer el estilo pictórico del autor, de manera de poder establecer atribuciones (Figura 2).

Figura 2.- “Puente de Rialto” de Pedro Figari. La figura de la izquierda se obtuvo con iluminación normal; la del centro y la derecha corresponden a iluminación rasante en el sentido de las flechas.

La fluorescencia por radiación ultravioleta permite determinar la realización de retoques o restauraciones en las pinturas, ya que los barnices naturales presentan fluorescencia mientras que las pinturas al óleo no (Figura 3). También permite, entre otras cosas, diferenciar entre distintos tipos de materiales al encontrar diferencias entre las tonalidades de la fluorescencia (Figura 4).

Figura 3.- Virgen y Niño Lactante, Escuela de Ferrara (Museo de Liverpool). En la imagen de la derecha se observan zonas oscuras (que no presentan fluorescencia) correspondientes a una pintura al óleo debida a un retoque. La fluorescencia del resto de la obra corresponde a barnices naturales.

Figura 4.- Afrodita de Frejus (Museo del Louvre). (Izquierda) Imagen obtenida con luz visible; (derecha) imagen obtenida por fluorescencia de radiación ultravioleta. Se observa en este último caso la presencia de distintos mármoles producto de una restauración.

La radiografía de Rayos X permite establecer modificaciones efectuadas sobre las obras, como así también permitir el desmontaje de obras empotradas, de manera de conocer la ubicación de bastidores y refuerzos (Figuras 5 y 6).

Figura 5.- Felipe II de Peter P. Rubens. La radiografía de Rayos X sobre la zona marcada en rojo revela que a la pintura original se le había añadido una parte. Fue restaurada recientemente devolviéndole a la capa pictórica su verdadero colorido y restituyendo su tamaño original, modificado en el siglo XVIII (abajo a la derecha).

Figura 6.- Radiografía de Rayos X de la obra “Lamentación sobre Cristo muerto”, Escuela Hipano-Flamenca Siglo XVII (colección privada) mostrando los bastidores de madera sobre la cual está montada.

La tomografía de rayos gamma, dada la penetración de esta radiación electromagnética, permite establecer la disposición de armaduras metálicas y refuerzos en monumentos y esculturas (Figura 7).

Figura 7.- Tomografía de rayos gamma realizada sobre una de las gárgolas de la Basílica de Lujan, mostrando la ubicación de las armaduras (<http://www.thasa.com/HOME2/home.htm>).

Análisis puntuales

Respecto de los análisis puntuales que se pueden realizar sobre los bienes culturales, estos pueden llevarse a cabo directamente sobre la obra (ensayos no destructivos) o por medio de la toma de muestras (ensayo destructivo pero altamente localizado). En este caso se toma una pequeña porción de la muestra a analizar (estratigrafía), la que se incluye en una resina especial, se pule el conjunto y se analiza mediante diversas técnicas la superficie resultante (Figura 8).

Figura 8.- (Izquierda) Análisis realizado directamente sobre la obra. (Derecha) Toma de muestras para su posterior análisis en laboratorio.

Estos análisis pueden ser del tipo elemental (qué átomos componen la muestra) o molecular (cuáles son las sustancias que componen la muestra). En el primer caso, las técnicas más empleadas son Energía de Dispersión de Rayos X asociada a un Microscopio electrónico de barrido (SEM-EDAX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Activación neutrónica, Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) y Espectrometría por Retrodispersión de Rutherford (RBS), por mencionar alguna de ellas. En cuanto al análisis molecular, las técnicas más empleadas son Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Raman, Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), Cromatografía Gaseosa con Espectroscopía de Masa (GC + MS), Espectrofotometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) y análisis térmico. A continuación se mostrarán ejemplos de análisis llevados a cabo con algunas de las técnicas mencionadas.

El análisis por PIXE requiere de un acelerador de partículas, y pocos laboratorios en el mundo lo poseen. Entre ellos cabe destacar al AGLAE Tandem Accelerator (Palais du Louvre) y al Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. La Figura 9 muestra una foto del equipamiento empleado y la forma en la que se obtienen los resultados. Se puede apreciar que cada átomo da una señal distintiva en el espectro lo que permite establecer su presencia.

Figura 9.- Acelerador para análisis por PIXE y típico resultado obtenido.

El análisis por espectroscopía de plasma inducido por láser también muestra resultados de la composición elemental. Este equipamiento es similar al que fue empleado por la sonda Mars Exploration Rover, y que se utilizó para realizar análisis elemental de la composición del suelo marciano. La Figura 10 muestra análisis realizados sobre distintas zonas correspondientes a la pintura blanca del cuadro, donde se determinó la presencia de *Blanco de Plomo* ($PbCO_3$) correspondiente a la pintura original, y TiO_2 , correspondiente a un repinte.

En la Figura 11 se muestra una estratigrafía tomada de la pintura “Retrato de Dama”, atribuido a Revolver, y que pertenece a una colección privada; conjuntamente con un análisis por espectroscopía Raman de las capas presentes en la pintura. Se puede apreciar que con esta técnica es posible determinar cada uno de los componentes de dicha pintura.

Figura 10.- Análisis por LIBS de una pintura mostrando los componentes de las regiones blancas: PbCO_3 (*Blanco de plomo*) y TiO_2 .

Figura 11.- Estratigrafía de la obra “Retrato de Dama”, atribuida a Félix Revol (colección privada), con el análisis por espectroscopía Raman de cada una de las capas encontradas.

La ciencia de los materiales también participa en la determinación de autenticidades de diversas piezas históricas. En la Figura 12 se muestra el sable que se supone perteneció al Gral Belgrano (y que donó al Gral Güemes), y que se encuentra en el Museo Histórico Nacional. El trabajo consistió en el análisis químico de las distintas partes del sable, conjuntamente con la realización de radiografías de Rayos X, de manera de confirmar tanto la composición química del mismo como la técnica de fabricación, y contrastarla con los datos que se dispone de la época en la que se cree se fabricó.

Figura 12.- Sable del Gral. Manuel Belgrano (Museo Histórico Nacional) mostrando diversas zonas donde se realizaron análisis químicos.

En la Figura 13 se muestra una pintura atribuída a Della Valle (1855-1903), que pertenece a una colección privada, conjuntamente con un análisis por EDAX de las regiones correspondientes a pintura blanca. Este análisis reveló la presencia de TiO_2 como componente principal, lo que permitió concluir que la pintura era una falsificación ya que el TiO_2 comenzó a utilizarse en pinturas desde inicios del siglo XX, mientras que Della Valle vivió en el siglo anterior.

Figura 13.- Obra “El malón”, atribuida a Angel Della Valle (colección privada) y análisis por EDAX mostrando la presencia de TiO_2 en zonas correspondientes a pintura blanca.

Determinación de las causas de alteración y asesoramiento en la restauración y/o conservación

Los agentes que más frecuentemente generan alteración (o deterioro) de bienes culturales son las fuerzas físicas, robos y vandalismo, fuego, agua, plagas, luz visible, radiación ultravioleta e infrarroja, temperatura y humedad relativa incorrecta y contaminantes y medio ambiente. Sin importar con qué material se llevó a cabo la obra (papel, tela, piedra, metales, etc.) todos ellos tienden a deteriorarse con el correr del tiempo. Sobre este tema, la ciencia de materiales aporta soluciones para proceder a la restauración o conservación de estos objetos.

Un ejemplo es el trabajo realizado sobre los hilos dorados del traje de Protector del Perú del Gral. San Martín, que forma parte del inventario del Museo Histórico Nacional. Dichos hilos se encontraban deteriorados debido a la acción de agentes atmosféricos. El trabajo consistió en el desarrollo de una técnica no

destruictiva que permita devolver a dichos hilos su color original. Los resultados del desarrollo de pueden apreciar en la Figura 14.

Figura 14.- Izquierda: Traje del Protector de Perú del Gral. San Martín (Museo Histórico Nacional). Derecha: parte de los hilos metálicos dorados mostrando los efectos de la limpieza sugerida para su restauración.

En lo que respecta a obras provenientes de la arqueología, la Figura 15 muestra al Partenon en una de sus varias etapas de restauración y conservación. Dentro de las tareas llevadas a cabo, se destaca lo mencionado en el cartel de la derecha en dicha figura, donde se menciona que se van a emplear “Nuevas abrazaderas y pernos de titanio que reemplazan a las abrazaderas y pernos oxidados de intervenciones previas”. Esta modificación en el tipo de material utilizado, es un aporte proveniente de la ciencia de los materiales.

Figura 15.- Partenón griego (Atenas) en una de sus restauraciones y cartel mostrando las modificaciones sobre los materiales llevados a cabo durante la misma.

Otro aporte de la ciencia de los materiales en el asesoramiento en la restauración y conservación se muestra en la Figura 16, que corresponde a la obra Puerta del Paraíso, debida a Lorenzo Ghiberti y que se encuentra en el Battistero de Firenze. Dicha obra se encontraba cubierta de productos provenientes de la polución atmosférica (hollín, humo de combustión, etc.) por lo que se procedió a su limpieza. La misma fue realizada por pulsos Láser, de 70/100 ns de duración, de manera de producirle el mínimo calentamiento de la película de oro que recubre la obra y evitar su fusión.

Figura 16. Puerta del Paraíso Lorenzo Ghiberti Battistero de Firenze. La parte derecha de la obra ha sido limpiada con pulsos laser (<http://www.nortonsandblasting.com/laserconservation.html>).

Figura 17.- Busto de mujer, anónimo romano (25 AC.) (Museo Getty)
A la izquierda, antes de su restauración. A la derecha resultado de la restauración.

Como último ejemplo se muestra la intervención llevada a cabo sobre el bronce “Busto de Mujer” que se encuentra en el Museo Getty (Figura 17). Se puede apreciar la limpieza a la que fue sometida la obra, que eliminó los productos de corrosión y permitió que fuera expuesta de acuerdo a la contemplación del autor, como se define en el término *Restauración*.

Datación

Este tema es abordado por la ciencia de materiales para establecer la antigüedad de obras de arte, restos arqueológicos y antropológicos.

Tal vez el ejemplo más conocido es la datación del denominado “Santo Sudario” (o “Manto de Turín”, entre otros nombres con los cuales se lo conoce). Es una tela de lino que muestra la imagen de un hombre que presenta marcas y traumas físicos propios de una crucifixión y que se supone es la tela que se colocó sobre el cuerpo de Jesucristo en el momento de su entierro, y que el rostro que aparece es el suyo (Figura 18). La datación fue llevada a cabo en forma independiente por la Universidad de Oxford, la Universidad de Arizona y la Escuela Politécnica Federal

de Zúrich, empleando técnicas diferentes dentro del mismo método de datación (la denominada datación por ^{14}C) y los tres laboratorios coincidieron en fechar la tela entre los siglos XIII y XIV (1260-1390).

Figura 18.- Santo Sudario (o Manto de Turín).
Otra datación relevante fue la llevada a cabo sobre Ötzi,

“El hombre de hielo”. Se trata de la momia de un hombre, descubierta en septiembre de 1991 en los Alpes Italianos (Figura 19). La datación, por la misma técnica del ^{14}C mencionada anteriormente, fue efectuada por la Escuela Politécnica Federal de Zúrich, y las Universidades de Oxford, de Uppsala y de Viena, y permitió concluir que su muerte ocurrió aproximadamente entre 3350 y 3100 años AC, convirtiéndose de esa manera en el ser humano europeo más antiguo que se tenga historia.

Figura 19.- “Ötzi”, *El hombre de hielo* (<http://www.wired.com/2011/08/otzi-ambush>).

Otro aporte de la ciencia de los materiales a la datación, corresponde al estudio de “Tizona”, la espada del Cid Campeador (Figura 20). Para su datación se aplicó la denominada “Técnica del envejecimiento estructural natural” que se basa en el hecho de que los aceros cambian su estructura con el paso del tiempo debido a un proceso difusivo de envejecimiento estructural (que es muy lento a temperatura ambiente). La naturaleza de ese cambio está relacionada con la morfología inicial de las fases producidas en los procesos termomecánicos de conformación de las piezas y los cristales que forman parte de la estructura de la pieza metálica evolucionan a estructuras morfológicamente diferentes, especialmente de través de la segregación de carburos. A través de la aplicación de un modelo matemático empleando datos obtenidos del estudio metalográfico de la espada, se concluyó que la misma se fabricó y forjó hace aproximadamente 950 años, lo que lo sitúa en la época del Cid Campeador, con lo que se concluye que es probable que la espada Tizona haya pertenecido al Cid.

Figura 20.- Espada “Tizona” perteneciente al Cid Campeador.

Corolario

En función de todo lo expuesto, es posible concluir que la investigación científica en el campo del arte y la ciencia de los materiales nace cada vez que hay que resolver un problema específico y este problema está bien definido.

Hasta hace poco tiempo, había una falta de atención de la investigación en ciencia de los materiales aplicada al conocimiento del pasado y futuro de los bienes culturales. Sin embargo, en la actualidad, hay un creciente interés por parte de las instituciones culturales en disponer de profesionales especializados en ciencia de los materiales para decidir en temas relacionados con la conservación y restauración de bienes culturales. Se está apreciando únicamente “la punta del iceberg”, ya que la ciencia de los materiales tiene mucho para ofrecer en este campo, hecho que los restauradores y conservadores están esperando ansiosamente.

Bibliografía

Ciliberto, E. and Spoto, G., *Modern Analytical Methods in Art and Archeology*, New York, John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2000.

Jiménez, J.M.; Arias, D.; Bravo, E.; Martínez, J.A. y Criado, A., “Modelos para la datación de hierros y aceros antiguos aplicados a Tizona”, *Gladius XXI*, 2001, pp. 221-232.

Scott, D., *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants and Conservation*, Los Angeles, Getty Publications, 2002.

Odegard, N., Carrol, S. and Zimmt, W., *Material characterization tests for objects of art and archeology*, London, Archetype Publication, 2005.

Dillman, P., Béranger, G., Piccardo, P. and Mathhiesen, H., *Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction for long-term behavior*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2007.

Scorr, D. and Eggert, G., *Iron and Steel in Art: Corrosion, Colorant and Conservation*, London, Archetype Publications, 2009.

Barrios, N., *Documentación y registro para el examen de bienes culturales*, Seminario de Actualización, 3^{er} Congreso Argentino de Arqueometría y 2^{das} Jornadas Nacionales para el Estudio de los Bienes Culturales. Córdoba, 22 al 25 de septiembre de 2009.

PALABRAS DE CIERRE

DR. MAURICIO CHOCRÓN

Quisiera agradecerles al Dr. Carranza, a la Dra. Farina y al Dr. Duffo por haberse prestado a preparar un seminario en nuestro espacio ECAMAT en la ANCBA. El mismo resulto en una excelente combinación de conocimientos técnicos y culturales para los asistentes, habrán notado que hubo buena participación de personal recientemente ingresado, más la cálida evocación de un investigador y hacedor de la trayectoria del Dr. Galvele.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Haddad por haberlos convocado y como siempre al Dr. Gratton, al Ing. Ferreri y a todos el aprecio personal.

GALERÍA DE IMÁGENES DEL EVENTO