

7. Casos Especiales de Degradación de Materiales y sus Consecuencias

□ 7.1 Degradación de estructuras de hormigón armado

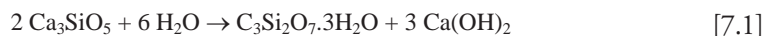
7.1.1 Introducción

El hormigón es uno de los materiales más importantes en la industria de la construcción actual. Su empleo va desde pequeñas reparaciones hasta las grandes obras civiles que comenzaron a construirse desde principios del siglo XX con el comienzo de la fabricación industrial del cemento Portland. Para tener una idea del consumo anual de este material, basta decir que es 5 veces mayor que el del acero. Esto se debe a su gran versatilidad en formas, acabados y tamaños; excelentes propiedades mecánicas; elevada durabilidad frente a determinados agentes que resultan agresivos para otros materiales; fácil disponibilidad y bajo costo relativo.

El hormigón está formado mayoritariamente por una mezcla de cemento, arena, agregado grueso (canto rodado, piedra granítica u otro tipo de áridos) y agua. Por su parte, el hormigón armado (o reforzado) es una matriz de hormigón que contiene barras de acero en su interior. Las excelentes propiedades de este material se deben a la combinación de la resistencia a la compresión, propia del hormigón, y a la alta resistencia a la tracción que le transfiere el acero.

Además de las ventajas estructurales que resultan de la combinación de ambos materiales, el hormigón actúa como barrera física de las armaduras respecto del medio ambiente y posee características químicas que le ofrecen al acero una apropiada protección contra la corrosión. No obstante ello, se comprobó que con el tiempo el hormigón armado se deteriora, tanto debido a procesos de degradación del propio hormigón, como por la corrosión de las armaduras.

El cemento (componente del cual depende mayoritariamente la química del hormigón) es una mezcla de minerales, principalmente silicatos de calcio, que cuando reaccionan con el agua se endurecen por hidratación de los distintos compuestos que lo constituyen. La reacción típica de hidratación es:



Durante este proceso de hidratación, denominado curado, ocurren, entre otros, los siguientes fenómenos:

- a) conformación de la red de silicatos (compuestos del tipo $C_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$), que determina la resistencia mecánica del hormigón;
- b) segregación de hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, originando una solución que, junto con los álcalis provenientes de las materias primas y otros presentes en pequeñas cantidades en los poros (NaOH y KOH) llevan al pH de la fase acuosa de los poros a valores extremadamente alcalinos (mayores que 13);
- c) evaporación del agua en exceso, agregada durante el amasado para hacer trabajables las mezclas, lo cual genera una red de poros y canales que llegan hasta la superficie del hormigón (**Figura 7.1**).

Estos procesos determinarán en gran medida el desempeño final del material por lo cual la formulación, ejecución y curado del hormigón deben ser cuidadosos. Por ejemplo, la cantidad de agua agregada tiene una gran influencia sobre la calidad del hormigón obtenido. Esto es debido a que la cantidad de agua añadida a la mezcla de áridos y cemento para obtener un hormigón de trabajabilidad conveniente es siempre superior a la necesaria para la hidratación completa del cemento anhidro (ecuación [7.1]). Sin embargo, se debe evitar su exceso porque aumentará la porosidad del hormigón endurecido y con ello disminuirá su resistencia a la compresión. Por otra parte, es de destacar que el agua constituye la fase contenida en los poros, donde los principales iones presentes son Ca^{2+} , OH^- , Na^+ , K^+ y SO_4^{2-} .

En cuanto al curado, es necesario que la mezcla contenga la cantidad de agua necesaria para que esté siempre disponible para que se lleve a cabo la reacción [7.1] hasta que el hormigón alcance la resistencia esperada. Para ello, es conveniente mantener la humedad en el hormigón, mojando adecuadamente la superficie durante los primeros días de curado. Posteriormente, la red de poros originada durante el curado hace que el hormigón sea relativamente permeable a líquidos y gases.

El tamaño de los poros puede variar desde unos pocos nanómetros hasta algunos milímetros. El volumen y su distribución dependerán, fundamentalmente, de la relación agua/cemento de la mezcla, la forma y el tiempo de curado, la introducción de aire en la mezcla, etc. Esta incorporación de aire está orientada a disminuir la permeabilidad, ya que el proceso de evaporación del agua en exceso culmina en las burbujas de aire, evitando la formación de canales en contacto con el medio externo. En una primera aproximación, puede decirse que la resistencia mecánica del hormigón es directamente proporcional al contenido de cemento e inversamente proporcional a la porosidad. Cualquier reducción en la relación agua/cemento mediante el uso de mezclas y granulometrías adecuadas, o agentes fluidificantes, repercutirá en una elevación de la resistencia mecánica y de la impermeabilidad. Las nuevas tecnologías aplicadas al hormigón se basan en reducir al máximo la porosidad.

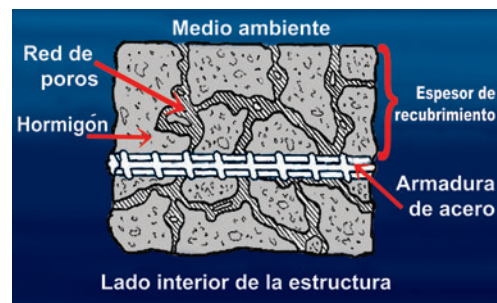


Figura 7.1. Red de poros en una estructura de hormigón armado.

7.1.2 Deterioro del hormigón armado

El hormigón armado puede sufrir varios procesos que conducen a su deterioro. Estos procesos pueden clasificarse en físicos, químicos y corrosión de las armaduras.

Dentro del deterioro físico, cabe destacar la fisuración provocada por esfuerzos mecánicos de distinta índole (terremotos, por ejemplo), erosión mecánica (acción de vientos o flujo de líquidos) y el denominado “ataque por escarcha”. Este último tipo de ataque se produce por la acción de bajas temperaturas (cercas a la de solidificación del agua) sobre el hormigón. Esto es frecuente en la Argentina en la zona cordillerana y patagónica ya que se presenta esta condición durante varios meses al año. Pero además, estas bajas temperaturas también se presentan en algunas estructuras industriales como cámaras frigoríficas, donde el hormigón puede estar sometido a temperaturas aún más rigurosas. El mecanismo exacto por el que la acción de las bajas temperaturas daña al hormigón es complejo, pero puede resumirse en que la causa principal está en el congelado del agua de los poros capilares del hormigón. Es sabido que el agua sólida ocupa un volumen casi 10% mayor que el del agua líquida y esto, cuando ocurre dentro de los poros, genera un aumento en la presión hidráulica provocada por su expansión, que conduce a la formación de fisuras. Este tipo de ataque puede ser reducido, o bien por la reducción del volumen de poros capilares en el hormigón empleando una relación agua/cemento más baja, o por la entrada deliberada de aire al hormigón. El uso de agentes de aireado conduce a la formación de una alta concentración de pequeñas burbujas de aire en el hormigón. Estas burbujas pueden servir para relevar la presión, que es el resultado de la formación del hielo dentro de los poros capilares, y de esta forma se previene la expansión y fisurado del hormigón. En aquellas zonas donde es habitual la formación de hielo sobre el pavimento, suelen utilizarse agentes anticongelantes a base de cloruro de calcio o de sodio que -si bien tienden a evitar o mitigar el deterioro por congelación y deshielo- aceleran el deterioro superficial del pavimento de hormigón por peladura y descascaramiento. También estas sales provocan la corrosión de armaduras (como se verá más adelante) afectando, sobre todo, a los tableros de puentes y losas de edificios de estacionamiento, estas últimas debido a la presencia de cloruros por el transporte y su posterior deposición a través de los neumáticos de los vehículos.

Dentro de los deterioros de origen químico cabe destacar al ataque por aguas blandas, al ataque por sulfatos, ataque ácido y a la reacción álcali-agregado, entre otros.

El agua blanda contiene muy bajas cantidades de iones calcio o magnesio disueltos, y generalmente son levemente ácidas (pH menor que 7). Su agresividad frente al hormigón depende del grado de dureza y de la cantidad de dióxido de carbono libre presente. El deterioro del hormigón sumergido en aguas blandas ácidas se produce primeramente porque el agua extrae del hormigón a las especies responsables del mantenimiento de su alto pH. Esto, a su vez, puede llevar a la descomposición de otros componentes del hormigón que sólo son estables a pH altos, tales como los silicatos hidratados, que se descomponen produciendo carbonato del calcio y una red llena de sílice (SiO_2), de muy pobres propiedades mecánicas. Este fenómeno no sólo ocurre en hormigones sumergidos, ya que también puede ser un problema en hormigones expuestos al agua de lluvia. La magnitud de la lixiviación en aguas blandas está influida

por muchos factores, entre los que se incluyen la dureza del agua (contenido en iones Ca^{2+} y Mg^{2+}), velocidad del flujo de agua, densidad del hormigón y el estado de su superficie.

El ataque por sulfatos, que ocurre en hormigones en contacto con aguas conteniendo altas concentraciones de este ion, o enterrados en suelos arcillosos, se debe a la presencia en el cemento de un componente denominado aluminato de calcio, que al reaccionar con el ion sulfato se descompone generando cristales de *etringita*, cuyo volumen es mucho mayor al del aluminato descompuesto. Estos cristales de *etringita* generan una expansión interna en la masa del hormigón que, al no soportar tensiones de tracción, termina fisurándose (**Figura 7.2**).

La acción de los ácidos sobre el hormigón genera la conversión de los compuestos de calcio (hidróxido de calcio, silicatos y aluminatos de calcio hidratados) en las correspondientes sales de calcio, generalmente solubles. Como resultado de esas reacciones, se destruye la estructura del hormigón. La velocidad de la reacción de los diferentes ácidos con el hormigón está determinada no tanto por la agresividad del ácido, sino más bien por la solubilidad de la sal de calcio resultante. A mayor solubilidad de la sal, mayor será el grado de deterioro. De los ácidos minerales más comunes (clorhídrico, nítrico y sulfúrico), el ácido sulfúrico es el que más frecuentemente se encuentra en aguas subterráneas. Puede ser generado por la acción oxidante de ciertas bacterias sobre compuestos de azufre. El ácido producido reaccionará con el hormigón degradándolo. Este tipo de deterioro es muy frecuente en estructuras de hormigón enterradas. También ocurre este tipo de ataque en cañerías de hormigón de sistemas cloacales ya que, cuando su contenido queda estancado o fluye muy lentamente, la acción de ciertas bacterias puede producir sulfuro de hidrógeno gaseoso que se disuelve en la superficie del agua, donde otras bacterias lo oxidan convirtiéndolo en ácido sulfúrico. Es por ello que resulta esencial mantener un flujo permanente de aguas cloacales de modo tal que estas bacterias no tengan tiempo de actuar.

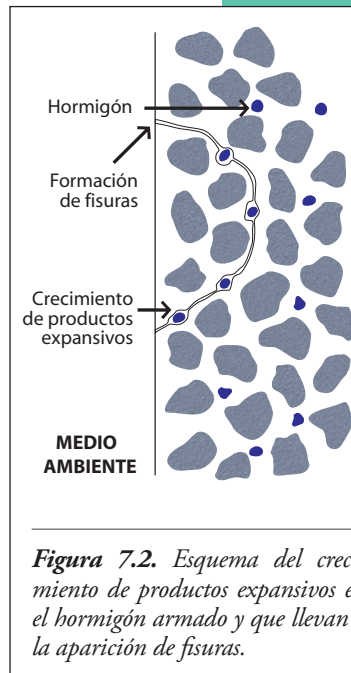


Figura 7.2. Esquema del crecimiento de productos expansivos en el hormigón armado y que llevan a la aparición de fisuras.

Por su parte, la reacción álcali-agregado se produce debido a que los agregados silíceos porosos finamente divididos (arenas, por ejemplo) son muy reactivos debido a que tienen un área específica muy grande. En contacto con álcalis (los hidróxidos presentes en el agua de los poros) puede ocurrir una reacción de la cual el producto es un gel rico en silicato de sodio o potasio que es capaz de absorber cantidades grandes de agua y que causan la hinchazón del gel. Este gel completamente hinchado produce un aumento de la presión que culmina con la fisuración del hormigón, similar a lo explicado en el ataque por sulfato (**Figura 7.2**).

La corrosión de las armaduras de acero en el hormigón armado es la causa más frecuente del deterioro de estructuras construidas con este material. La corrosión del acero (que químicamente se lo puede considerar como hierro) en el hormigón es un proceso electroquímico, en el cual el electrolito es la humedad presente. Las reacciones electroquímicas involucradas son la disolución u oxidación del hierro, dando lugar al denominado proceso anódico:

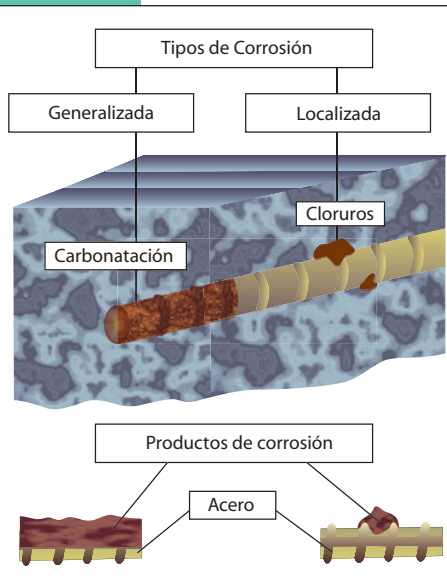


Figura 7.3. Tipos de corrosión más frecuentes en estructuras de hormigón armado, origen y consecuencias.

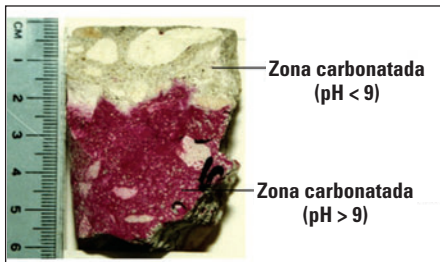


Figura 7.4. Determinación del espesor de la zona carbonatada por medio del rociado con fenolftaleína de la estructura a analizar.



y la reducción del oxígeno presente sobre las armaduras, dando lugar al proceso catódico:



Es importante resaltar que, sin la presencia simultánea de oxígeno y humedad la corrosión no es posible, y que por debajo de una cierta cantidad crítica de ambos, la corrosión se presenta de manera poco apreciable.

En las condiciones de pH existentes en un hormigón “sano” (entre 12,6 y 14), y en presencia de una cierta cantidad de oxígeno, el acero de las armaduras se encuentra “pasivado”, esto es, recubierto por una película de óxidos transparente, compacta y continua de aproximadamente 1 a 100 nanómetros de espesor, que lo protege de la corrosión por períodos indefinidos, aún en presencia de tenores elevados de humedad; siempre y cuando el hormigón sea de buena calidad, no esté fisurado y no cambien sus propiedades fisicoquímicas por agresiones externas. Por tal motivo, es necesario que el espesor del recubrimiento (capa de hormigón entre el medio ambiente y la primera fila de armaduras) sea el adecuado para cada ambiente al que esté expuesta la estructura.

No obstante todo lo expuesto, bajo ciertas condiciones, la película protectora se destruye originando determinados procesos corrosivos cuyas características dependen de cuál es el agente causante. Las principales causas de corrosión son: la disminución de la alcalinidad del medio que conduce a la corrosión generalizada de la armadura y la presencia de iones cloruro provenientes del medio externo o incorporados durante la etapa de amasado del hormigón, que conducen a la corrosión localizada del acero (**Figura 7.3**).

La corrosión generalizada se produce por un descenso en la alcalinidad del hormigón que puede ser debido al contacto con aguas blandas (mencionado más arriba), o por la reacción de los compuestos de carácter básico de la fase acuosa del hormigón, (NaOH,

KOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$) con los componentes ácidos de la atmósfera (CO_2 , SO_2 , etc.). El que más abunda es el CO_2 , por lo que a este proceso de reducción de la alcalinidad se lo conoce genéricamente con el nombre de *carbonatación*. Una característica de este proceso es la existencia de un frente de avance que se puede apreciar visualmente mediante el rociado con fenolftaleína, que produce una coloración rojo púrpura en la zona correspondiente al hormigón “sano”, pH mayor que 12,6, y se torna incolora en la zona carbonatada, pH menor que 9 (**Figura 7.4**).

Al disminuir el pH hasta valores por debajo de 9, la película pasiva deja de ser estable,

pasando a ser termodinámicamente posible la disolución del hierro, de forma tal que la armadura se disuelve en forma generalizada. Los productos de corrosión (óxidos, hidróxidos, óxidos hidratados, etc.) tienen un volumen más de 6 veces mayor que el del hierro del cual provienen (**Figura 7.5**), por lo cual ejercen presión sobre la cubierta del hormigón hasta provocar fisuras, descascaramientos y delaminaciones (**Figura 7.6, izquierda**).

La corrosión localizada es un tipo de corrosión en la que el ataque se produce en zonas muy pequeñas, en algunos casos imposibles de detectar, y la cantidad de material disuelto no guarda ninguna relación con el daño que puede ocasionar.

Para el caso del hormigón, hay varios agentes desencadenantes de la corrosión localizada, pero los más habituales son los iones depasivantes (que generan ruptura de la película pasiva) y que provienen de las materias primas, de aditivos o por la penetración desde el exterior. La situación más agresiva y la responsable del mayor número de casos de corrosión localizada en el hormigón armado es debida a la presencia de cloruros. Aunque los iones sulfuro y sulfato son también depasivantes, son mucho menos frecuentes y por ende, menos peligrosos que los cloruros.

Los iones cloruros tienen la propiedad de destruir en forma puntual la capa pasivante, lo que provoca un tipo de corrosión denominado *picado*. Los cloruros pueden estar en el hormigón, bien porque se añaden con sus componentes (aditivos, agua, etc.) o bien porque penetran desde el exterior a través de la red de poros. Esta última situación es la que se da en ambientes marinos o cuando se utilizan sales de deshielo en carreteras o puentes en climas fríos. El límite inferior de contenido de cloruros, por debajo del cual no existe la posibilidad de la aparición de picado, depende de varios factores como ser: el tipo de cemento, relación agua/cemento, contenido de humedad, etc. Es posible determinar, dependiendo de las condiciones, cuál es el límite de cloruros capaz de depasivar a las armaduras, pero un valor medio generalmente aceptado es de 0,4% en relación al peso de cemento.

Aunque el hormigón no contenga cloruros inicialmente, estos pueden llegar hasta la armadura a través de la red de poros si la estructura está situada en ambientes marinos, o si se añaden sobre la superficie del hormigón para evitar su helada. En estos casos, la cantidad de cloruros se va incrementando con el tiempo, pudiendo llegar a atacar toda la superficie de la armadura y provocar una corrosión muy peligrosa. En todos los casos, el efecto final es que una vez que se inicia el fenómeno de picado, éste no se puede detener y comienzan a acumularse productos de corrosión que expanden al hormigón, fisurándolo (**Figura 7.6, derecha**).

Otro tipo de deterioro relacionado con la corrosión de las armaduras es la corrosión por rendijas, que ocurre cuando en la superficie del metal existe un espacio lo suficientemente pequeño como para impedir la renovación del electrolito en contacto con el metal, donde el ataque progresa a altas velocidades, con un mecanismo similar al del picado. Este deterioro puede ocurrir cuando se emplean barras de acero recubiertas por pinturas, donde la adherencia entre el acero y el recubrimiento puede sufrir un daño mecánico (durante el doblado de las varillas, por ejemplo) o por otros procesos electroquímicos que pueden darse en el hormigón.

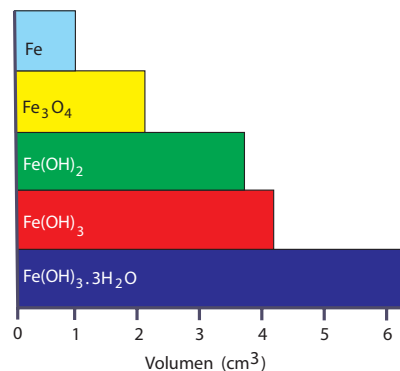


Figura 7.5. Comparación entre los volúmenes de distintos productos de corrosión del hierro, generados por la corrosión de 1 cm³ del metal.



Figura 7.6. Efecto de la corrosión de las armaduras sobre diferentes estructuras de hormigón armado (izquierda, techo de una vivienda que ha sufrido carbonatación; derecha, pilares de una ornamentación sobre una costa marina).

Es importante destacar que es necesaria la presencia de humedad para que todos estos fenómenos de corrosión tengan lugar, ya que el agua es imprescindible porque no sólo permite la movilidad de los iones a través del electrolito, sino que también interviene en el proceso catódico de reducción de oxígeno en medios neutros o básicos a través de la reacción [7.3]. Si los poros están saturados de humedad, las velocidades de corrosión serán moderadas o bajas porque el acceso de oxígeno hasta las armaduras (para que pueda ocurrir la reacción catódica) está dificultado por la presencia de agua. Por el contrario, si los poros están secos, el oxígeno tiene fácil acceso a la estructura, pero no hay agua disponible para que la reacción [7.3] pueda ocurrir. Las máximas velocidades de corrosión se manifiestan en hormigones con contenidos altos de humedad, pero sin saturación de poros. En este caso, el oxígeno llega libremente hasta las armaduras, y el contenido de agua es suficiente como para permitir altas velocidades de corrosión.

7.1.3 Efectos de la corrosión sobre las estructuras de hormigón armado y modos de evitarla

La corrosión se manifiesta sobre el acero disminuyendo su capacidad mecánica al disminuir su diámetro (y con ello su sección eficaz); sobre el hormigón, porque se fisura debido a la presencia de productos de corrosión más voluminosos que el acero que lo origina; y sobre la adherencia acero/hormigón, que impide que se ponga de manifiesto el efecto benéfico que tiene sobre las propiedades mecánicas de la estructura, el contacto íntimo entre el hormigón y el acero.

Existen diversas alternativas para evitar (o mitigar) la degradación de estructuras de hormigón armado cuando ésta es generada por la corrosión de las armaduras. Esta prevención se puede efectuar desde el punto de vista del hormigón mismo o desde el punto de vista de las armaduras.

Para el primer caso, es necesario seleccionar correctamente el tipo de cemento a emplear, utilizar una adecuada dosificación de la mezcla (particularmente la relación agua/cemento), realizar en obra una buena compactación y curado del hormigón y efectuando un adecuado mantenimiento de la estructura (por ejemplo, sellando grietas y fisuras en cuanto son detectadas). Por otro lado, es factible aplicar revestimientos o recubrimientos que retarden el ingreso de dióxido de carbono. Esta metodología es de relativamente fácil aplicación, se puede aplicar a cualquier estructura, pero debe ser realizada previo al ingreso de los agentes agresivos. Otra forma de prevención es agregar, durante el amasado del hormigón, agentes inhibidores de la corrosión del acero. Esta técnica también se está aplicando en estructuras ya existentes, induciendo a la difusión hacia el interior de la estructura, de agentes inhibidores que se pulverizan desde el exterior. Para que sean efectivos, hay que asegurar que en un corto tiempo, estos agentes alcancen las armaduras (es decir, atraviesen el espesor de recubrimiento) y las protejan adecuadamente.

En los últimos años, y particularmente en los países nórdicos, se están empleando técnicas electroquímicas a través de las cuales se elimina el cloruro que haya podido ingresar a la estructura y/o se realcaliniza el hormigón carbonatado, haciendo que su pH vuelva a los valores de un hormigón “sano”. Estas técnicas son costosas y aún no se han aplicado masivamente en nuestro país.

Desde el punto de vista de las armaduras, es posible efectuarles una protección catódica, ya sea por el empleo de ánodos de sacrificio o por la aplicación de una corriente externa. Esta técnica es posible de ser aplicada en casi cualquier estructura, es la única que detiene la corrosión una vez iniciada pero tiene la desventaja de necesitar personal especializado y tiene altos costos de mantenimiento, cuando se trata de corriente impresa. También es factible emplear barras de acero galvanizado o recubiertas por pinturas. Ambas técnicas son de fácil aplicación y no tienen costos de mantenimiento. Hay que ser muy cuidadosos en el manipuleo de estos materiales para evitar el deterioro de las capas protectoras (de galvanizado en el primer caso y de pintura en el segundo). Si bien el uso de este tipo de barras está muy extendido en los Estados Unidos y Europa, en nuestro país aún no han tenido aceptación y es casi imposible conseguir este tipo de refuerzos.

7.2 Degradación de biomateriales

□ 7.2.1 Introducción a los biomateriales

Previo al desarrollo del tema de degradación de biomateriales, es necesario primeramente presentar algunas definiciones de este término. Actualmente existen diferentes concepciones de lo que es un biomaterial. Por una parte, se postula que un biomaterial es “un material ideado para interactuar con los sistemas biológicos, para evaluar, tratar, aumentar o sustituir cualquier tejido, órgano o función del cuerpo”. Por otro lado, hay quienes definen a los biomateriales como “aquellos materiales de origen natural o sintético que se utilizan para dirigir, suplementar o reemplazar alguna función de un tejido

vivo” o como “una sustancia sistemáticamente y farmacológicamente inerte, diseñada para su implantación dentro de un sistema vivo o su incorporación a éste”.

En la actualidad se emplean materiales de diferente naturaleza para utilizarlos como biomateriales. Tales materiales son los metales y sus aleaciones, los polímeros naturales y sintéticos, biovidrios y cerámicos, además de algunas combinaciones entre ellos denominadas materiales compuestos. Algunas de sus aplicaciones se muestran en la **tabla 7.1**.

Además de las propiedades y exigencias de cada material según su destino y aplicaciones particulares, estos deben cumplir un número de requisitos que son comunes a todos los biomateriales. El principal requisito es la biocompatibilidad, que se define como “la habilidad de un material de actuar con una respuesta adecuada del tejido huésped, en una aplicación específica”.

ALGUNAS DE LAS APLICACIONES MÁS FRECUENTES DE LOS BIOMATERIALES. TABLA 7.1

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

Cualquier material aplicable en medicina tiene un amplio espectro de posibilidades de reaccionar bioquímicamente, al estar dentro del organismo. Este espectro de posibilidades puede dividirse en las siguientes categorías:

- a) materiales casi inertes: son materiales que presentan una mínima reactividad química. Son considerados muy poco reactivos debido a que son muy poco solubles cuando están dentro del cuerpo humano. La reacción fisiológica que ocurre en los alrededores de una prótesis fabricada con este tipo de materiales es la formación de cápsulas de tejido fibroso. Entre los materiales casi inertes están: cerámicas como la alúmina (Al_2O_3) y la zirconia (ZrO_2) y metales como las aleaciones Cr-Co-Mo y el acero inoxidable (aleaciones Fe-Cr-Ni).

- b) materiales bioactivos: este tipo de materiales recibe una respuesta biológica específica en la interfase con el medio biológico, formando enlaces químicos entre el material y el tejido que lo rodea. Dentro de este grupo de materiales se encuentran los cerámicos de fosfato de calcio, que son los únicos materiales que tienen una estructura similar al hueso. Estos están compuestos de un 60 a 70 % de mineral, casi todo fosfato cálcico, lo que les permite a estos cerámicos ser un material totalmente biocompatible;
- c) materiales reabsorbibles: estos materiales, también llamados simplemente bioabsorbibles, tienen la capacidad de ser compatibles con el tejido y de degradarse luego de un cierto tiempo posterior a ser implantados; dando lugar a productos que no son tóxicos y que pueden ser eliminados por el organismo o metabolizados por éste. Generalmente, este grupo está representado por los polímeros biodegradables, aunque existen ciertos materiales cerámicos los cuales también son reabsorbibles.

A su vez, los biomateriales también pueden ser clasificados según su naturaleza química en tres grupos principales: metales, polímeros y cerámicos. A continuación se especifican las características y aplicaciones de cada uno de ellos.

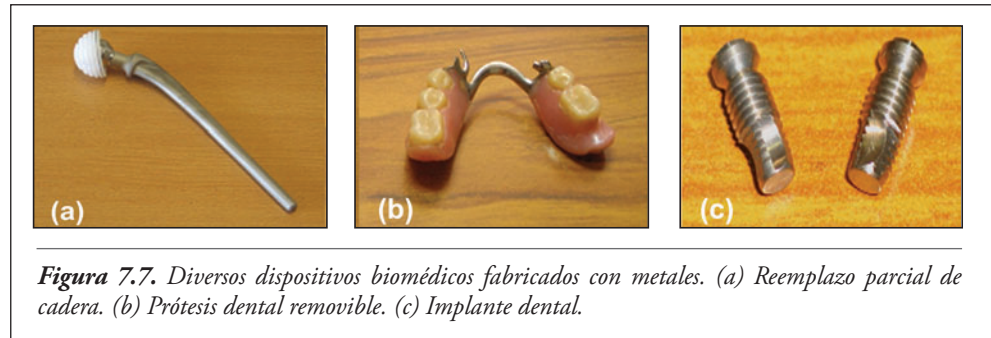
7.2.1.1 Metales

El principal empleo de los metales como biomaterial se debe a sus propiedades mecánicas. Sin embargo, los implantes metálicos presentan una resistencia mecánica mucho mayor que la del tejido que reemplazan (hueso), lo cual puede conducir a un estado de tensiones mecánicas que origina la ruptura del hueso. Otra desventaja de los materiales metálicos para aplicaciones como biomaterial es su facilidad para corroerse, lo cual también afecta su comportamiento biológico. La corrosión es un problema general en los metales, más aún si están inmersos en un medio tan hostil como lo es el organismo humano, que tiene altas concentraciones de iones agresivos (cloruro, principalmente) y temperaturas aproximadas a 37°C.

Sólo se utilizan unos pocos metales como biomateriales ya que deben satisfacer una serie de requisitos, tales como ser tolerados convenientemente por el paciente (sus especies químicas derivadas deben ser inocuas para los tejidos adyacentes), ser resistentes a la corrosión en presencia de los fluidos biológicos (que son muy agresivos), tener buenas propiedades mecánicas y compatibilidad con los huesos. Sus propiedades físicas y mecánicas permiten que puedan fabricarse formas complicadas mediante un extenso abanico de técnicas de conformación.

Los materiales metálicos más comunes utilizados en implantes son los aceros inoxidable tipo AISI 316L (67.5 % Fe, 18 % Cr, 12 % Ni, 2.5 % Mo, menos de 0.03 % C), aleaciones de cobalto del tipo ASTM F5758 (35 % Co, 35 % Ni, 20 % Cr y 10 % Mo); aleaciones de titanio, como por ejemplo la Ti6Al4V (90 % Ti, 6 % Al y 4 % V) o Titanio puro; y las aleaciones con memoria de forma, tal como la NITINOL (50 % Ti y 50 % Ni). A su vez, para aplicaciones odontológicas (prótesis, aparatos de ortodoncia, etc.) se emplean aleaciones de metales nobles (oro y plata), aleaciones Co-Cr, Ni-Cr, aleaciones de titanio y aceros inoxidables. Todos estos biomateriales metálicos son resistentes a la corrosión debido a la formación de una capa pasivante de óxido en la superficie, protegiendo al metal y evitando que la corrosión avance.

De entre los biomateriales metálicos de uso frecuente en implantes óseos, las aleaciones basadas en el titanio son las que presentan el mejor conjunto de propiedades (mecánicas y de resistencia a la corrosión). A su vez, las aleaciones “con memoria de forma” son utilizadas en alambres correctores de la posición dental (aparatos de ortodoncia) y en stents gástricos y vasculares.



Los empleos más frecuentes de los biomateriales metálicos son en aplicaciones ortopédicas, que incluyen sustituciones óseas (reemplazar parte de un fémur, una cadera o una rodilla), fijaciones de fracturas (en forma de clavos internos), fijadores externos, etc. En el campo odontológico también presentan muchas aplicaciones tales como puentes permanentes y removibles, prótesis parciales o totales, correctores dentales, etc. Muchos dispositivos implantables contienen partes metálicas tales como las prótesis vasculares, válvulas de corazón, electrodos de marcapasos, etc. La **figura 7.7** muestra algunos dispositivos biomédicos fabricados con metales.

7.2.1.2 Polímeros

Los materiales poliméricos tienen una amplia variedad de aplicaciones en el campo de la implantología médica, ya que presentan propiedades físicas, químicas y mecánicas más cercanas a las de los tejidos vivos que, en su mayor parte, están formados por polímeros naturales, como las proteínas y los polisacáridos. Además, son de fácil procesamiento y pueden obtenerse en diversas formas.

Actualmente existen numerosos polímeros utilizados en el campo biomédico. Algunos de ellos son bioestables (o sea, no biodegradables), y son utilizados para aplicaciones permanentes, como el polimetilmetacrilato (PMMA) o el polietileno (PE). En los últimos años se han comenzado a emplear a los polímeros biodegradables para aplicaciones temporales. En la década del 60 se introdujo el concepto de material bioabsorbible, y en las últimas dos décadas, se han comenzado a utilizar dispositivos bioabsorbibles que han sido empleados en muchas aplicacio-

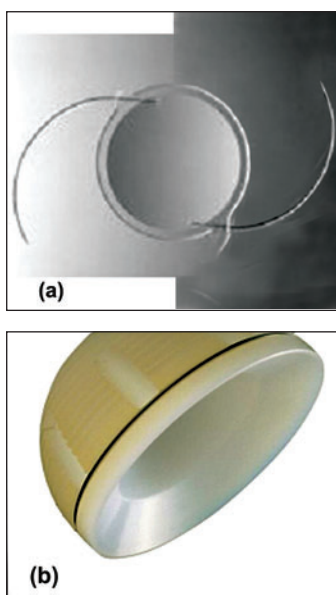


Figura 7.8. Diferentes tipos de dispositivos biomédicos fabricados con polímeros. (a) Lente de contacto intraocular de siliconas con asas de poliamida. (b) Cabeza de fémur de Polietileno de ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE).

nes de la cirugía ortopédica, incluyendo la fijación de fracturas, reemplazo óseo, reparación de hombros, cartílago y menisco, fijación de ligamentos y liberación de fármacos. Estos polímeros bioabsorbibles han sido utilizados en forma de tornillos, clavos y placas para cirugía ortopédica, oral y craneofacial, lentes intraoculares, lentes de contacto, etc. En la **figura 7.8** se muestran dos tipos de dispositivos biomédicos que han sido fabricados con polímeros.

7.2.1.3 Cerámicos

Los materiales cerámicos presentan enlaces químicos fuertes, tienen alto punto de fusión, baja conductividad eléctrica y térmica y buena estabilidad química. Los cerámicos son generalmente frágiles y casi siempre se fracturan frente a esfuerzos de tracción y presentan poca elasticidad. Presentan cierta porosidad, lo cual reduce la resistencia a los esfuerzos, debido a que los poros y otras imperfecciones microscópicas actúan como entallas o concentradores de tensiones. Tienen elevada resistencia a la compresión si se comparan con los metales, incluso a temperaturas altas (hasta 1.500°C). Bajo cargas de compresión, si hay fisuras incipientes éstas tienden a cerrarse, mientras que bajo cargas de tracción las fisuras tienden a separarse, dando lugar a la fractura de la pieza cerámica.

Los biocerámicos tienen propiedades muy particulares: son químicamente inertes en muchos ambientes, presentan elevada resistencia al desgaste (lo que los hace adecuados para aplicaciones ortopédicas y dentales), tienen alto módulo de elasticidad y elevada resistencia mecánica, son estéticamente adecuados para acabados dentales y excelentes como plataforma de crecimiento celular. Tienen la posibilidad de reparar o de sustituir partes del cuerpo dañadas y son inertes en el cuerpo (o bioactivos, según la clasificación).

Para aplicaciones biomédicas se pueden encontrar tres clasificaciones de los biocerámicos:

- a) reabsorbibles, entre los que se encuentran los fosfatos de calcio y los vidrios de fosfato de calcio;
- b) bioactivos, dentro de los que se encuentran los biovidrios, la hidroxiapatita y las vitrocerámicas;
- c) inertes o no bioabsorbibles, dentro de los que se encuentran la alúmina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2), dióxido de titanio en sus diversas formas (TiO_2) y el carbono.

En general, las biocerámicas son utilizadas en el campo clínico como implantes pequeños que no tengan que soportar altas cargas, como por ejemplo implantes para el oído medio; recubrimientos sobre metales, refuerzos en implantes dentales, implantes porosos sin cargas para estimular el crecimiento de hueso dentro del implante o como cementos que se implantan en estado pastoso y fraguan in vivo. La **figura 7.9** muestra ejemplos de dispositivos biomédicos fabricados con materiales cerámicos.

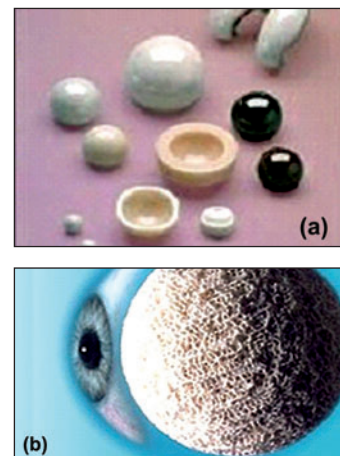


Figura 7.9. Dispositivos biomédicos fabricados con materiales cerámicos. (a) Distintos tipos de cabeza de fémur construidas con alúmina. (b) Prótesis ocular fabricada con hidroxiapatita.

7.2.2 Formas de degradación de los biomateriales

La degradación de un biomaterial supone la modificación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas por la acción de los organismos vivos. Es de destacar que el medio fisiológico es muy agresivo para la mayoría de los materiales, debido a la conjunción de una serie de factores tales como la presencia de ciertos iones (Cl^- , Ca^{2+} , etc.), proteínas y determinados productos metabólicos; modificaciones en el pH; presencia de oxígeno; ciclos de carga-flexión, abrasión, desgaste, etc.

Los componentes fabricados con polímeros son generalmente confiables durante toda la vida útil estimada para dicho dispositivo. Sin embargo, no existe ningún polímero que sea totalmente inmune a los procesos químicos y mecánicos a los que pueda estar sometido en el cuerpo, y estos pueden ocurrir directamente a través de una respuesta del huésped o indirectamente a través de factores externos (radiación, por ejemplo). El tipo de degradación que predominará en los polímeros dependerá de si se trata de un polímero de condensación o de adición (para estas definiciones, ver capítulo 5).

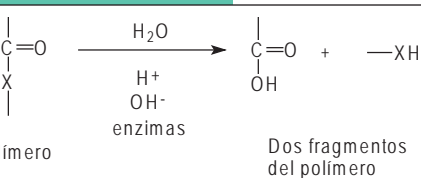


Figura 7.10. Mecanismo de hidrólisis de un polímero que presenta grupos susceptibles ($\text{X}=\text{O}$ corresponde a un éster; $\text{X}=\text{NH}$ corresponde a una amida).

Si se trata de polímeros que resultan de procesos de condensación, estos tienden a degradarse en presencia de agua como resultado de un proceso de hidrólisis, aunque también pueden degradarse por la presencia de enzimas. Luego de la implantación de estos materiales, se producen procesos de adsorción de compuestos proteínicos y de compuestos solubles en agua. Esto conduce al inicio de un proceso de deterioro aunque, sin embargo, existen muy pocas referencias sobre los mecanismos de degradación de polímeros bajo condiciones in-vivo y la única forma de analizar el efecto del medio biológico sobre el polímero es analizando los implantes luego de que estos son extraídos del cuerpo.

El mecanismo más frecuente de degradación encontrado en los polímeros que han estado implantados en un cuerpo es la hidrólisis. Se define a este término como la rotura generada por el agua, fenómeno que ocurre sobre moléculas susceptibles y que contienen grupos funcionales específicos como ser ésteres o amidas. Estos grupos son atacados por el agua bajo ciertas condiciones, rompiéndose su estructura y generando dos nuevos fragmentos (con la consiguiente disminución del peso molecular del polímero). Para que esta reacción ocurra, es necesaria la presencia de catalizadores tales como H^+ , OH^- o enzimas específicas. La **figura 7.10** muestra un mecanismo simplificado de hidrólisis de un polímero que lleva a su fragmentación en cadenas más pequeñas.

Un polímero será más fácilmente hidrolizable cuanto más grupos susceptibles contenga, cuando presente grupos cargados eléctricamente (que atraen al agua), cuando tengan baja cristalinidad y sus cadenas tengan poco entrecruzamiento, cuando haya una alta relación área expuesta/volumen de fluido y en presencia de tensiones mecánicas. A su vez, cuando presenten pocos grupos hidrolizables, alto entrecruzamiento de cadenas, alta cristalinidad debido a la presencia de cadenas ordenadas, bajos niveles de tensiones mecánicas y se utilizan para fabricar dispositivos compactos, la velocidad de hidrólisis disminuye a valores despreciables.

Por su parte, los polímeros de adición son más estables que los de condensación, pero pueden degradarse como resultado del ataque por radicales libres, presentes en los tejidos biológicos o como resultado de agentes externos. Esta última posibilidad es un factor a tener en cuenta previo a la implantación del dispositivo en el cuerpo, ya que jugará un rol importante en la vida útil del implante. Por ejemplo, la esterilización con radiación gama del polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) que se emplea en los reemplazos totales de cadera, genera radicales libres que dan origen, posteriormente, a reacciones indeseables de oxidación y acortamiento de cadenas, derivando en una pérdida de sus propiedades mecánicas.

Los metales también se degradan en el cuerpo humano liberando iones u otros productos de corrosión. La presencia del medio biológico no genera la aparición de nuevos mecanismos de corrosión; los mismos mecanismos de corrosión metálica mostrados en el capítulo 3 se ponen de manifiesto en los medios biológicos. Los fenómenos particulares que pueden ocurrir en el medio son que las moléculas biológicas modifiquen el tipo y la velocidad de las reacciones que habitualmente ocurren sobre los metales, que el pH del medio modifique las características de las películas pasivantes (en el caso de infecciones, por ejemplo), que la estabilidad de dichas películas dependa de la disponibilidad de oxígeno (hay tejidos donde esta disponibilidad es alta mientras que en otro está limitada), etc.

La aplicación de metales nobles como el oro y el platino, en los cuales la corrosión es un fenómeno prácticamente inexistente, está limitada no sólo por su alto costo, sino también por sus pobres propiedades mecánicas. Es por ese motivo que se emplean como biometales a aquellos en los que la resistencia a la corrosión se basa en la formación de una película pasiva. Éste es el caso de los aceros inoxidable, aleaciones Ni-Cr, Co-Cr y aleaciones base Ti. El uso del Al, pese a que presenta buenas propiedades mecánicas, está descartado porque sus iones son tóxicos para el organismo.

A pesar del esmero que se aplica en la selección de los materiales metálicos más adecuados para cada función, en algunos casos se produce una corrosión inesperada de los mismos, y a continuación se mencionarán dos ejemplos. La **figura 7.11** muestra el detalle de un aparato de ortodoncia (fabricado en acero inoxidable) que permaneció en boca poco menos de 2 años. Se puede apreciar la aparición de ataque corrosivo en forma de picaduras que conducirán a la ruptura del mismo en el corto plazo. El diagnóstico fue que se utilizó un inadecuado procedimiento de soldadura del dispositivo, que condujo a la aparición de zonas susceptibles al ataque por cloruros.

En la **figura 7.12a** se muestra una placa de fijación de fracturas construida en acero inoxidable, conjuntamente con sus tornillos de fijación. La **figura 7.12b** muestra el aspecto de una placa similar que ha sido extraída de un paciente luego de pocos meses de uso, donde se aprecia la presencia de ataque localizado (corrosión en rendijas) en los orificios de la placa por donde pasan los tornillos. Esto se ha debido a un problema de diseño, que deja resquicios entre la placa y el tornillo, donde se aloja el medio corrosivo.

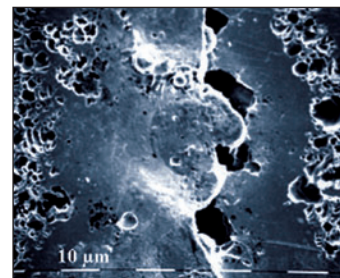
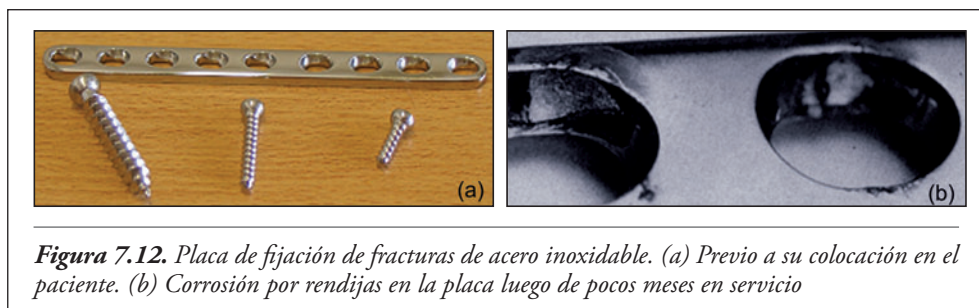


Figura 7.11. Detalle de un aparato de ortodoncia fabricado en acero inoxidable donde se aprecia la aparición de picaduras.



Finalmente, dentro de los biomateriales, las cerámicas son los materiales más resistentes al medio biológico y no se degradan, a menos que estén sometidas a cierto estado de tensiones mecánicas que pueden conducir a la fractura frágil de los dispositivos fabricados con ellas.

Como corolario, hay que destacar que la degradación de los biomateriales no interesa únicamente porque acortan la vida útil de los dispositivos, sino también porque los productos de su degradación pueden producir procesos inflamatorios y complicaciones inmunológicas que pueden poner en riesgo la salud del paciente y frecuentemente requieren de la extracción del implante.

□ 7.3 Degradación de obras de arte



Figura 7.13. Análisis composicional de pinturas utilizando un equipo portátil de fluorescencia de Rayos X. Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía “Manuel del Castillo Negrete”, México.

Las obras de arte se realizan utilizando una amplia variedad de materiales: maderas, piedras, metales, plásticos, telas, vidrios, cerámicas, morteros, pinturas, barnices, colorantes, pigmentos, etc. Como se ha visto en los capítulos anteriores, todos ellos son susceptibles de degradarse. Cuando ello ocurre se debe realizar un estudio integral de los materiales que componen la obra de arte y determinar las causas que han ocasionado su deterioro. Luego, se procederá a la restauración, que es la recuperación de la apariencia estética de la obra de arte respetando las pérdidas ocasionadas por el paso del tiempo, lo cual requiere del restaurador un respeto absoluto por la integridad del autor, creador de la obra.

En la actualidad la restauración de obras de arte es una acción interdisciplinaria. Por un lado tenemos el conocimiento científico dado por el químico y el físico y por otro, el conocimiento humanístico dado por el historiador y, en particular, el historiador del Arte. Diversas técnicas químicas y físicas nos permiten tanto identificar la composición de los materiales a través de ensayos que son en general destructivos, como realizar análisis para identificar distintos compuestos utilizando técnicas no destructivas. Algunas de estas técnicas requieren de la exposición de la obra de arte a radiaciones electromagnéticas de diferentes longitudes de

onda (infrarrojo próximo, visible, ultravioleta, rayos X) para conseguir una imagen que se tratará posteriormente (**Figura 7.13**). Tanto el historiador como el historiador de Arte intervienen en la toma de decisiones, informan sobre la evolución de los estilos, de la tipología y también de la historia de las técnicas. Finalmente, el restaurador, que funciona como nexo entre ambas ramas de la ciencia, proporciona los métodos especializados de aplicación; requiere estar siempre actualizado y poseer gran destreza manual y experiencia (**Figura 7.14** y **Figura 7.15**).

Entender los procesos de degradación de los materiales es esencial para la conservación de los mismos. A modo de ejemplo se tratarán a continuación algunos casos de degradación de obras de arte o de bienes del patrimonio cultural, así como los tratamientos de restauración y conservación que pueden realizarse en cada caso.

7.3.1 Libros y documentos infectados con hongos

Los libros o papeles de archivos pueden ser afectados por contaminación biológica de hongos o insectos, lo que conduce a su degradación. El papel, así como la madera, es un material celulósico y, tal como se vio en el capítulo de degradación de maderas, es susceptible al ataque de diversos hongos e insectos que se alimentan de la celulosa del que está compuesto. El tratamiento exitoso de recuperación de este tipo de objetos implica la eliminación de la contaminación biológica, sin afectar al objeto tratado. Una posibilidad para la decontaminación de material bibliográfico es la aplicación de radiación ionizante.

La radiactividad es el fenómeno mediante el cual el núcleo de un átomo inestable se transforma en otro más estable por medio de la emisión de energía bajo la forma de partículas u ondas electromagnéticas. Las radiaciones que poseen suficiente energía para separar electrones de los átomos se denominan radiaciones ionizantes. Estas interactúan con la materia que atraviesan mediante colisiones con los átomos. En la colisión, los electrones pueden ser separados de los átomos, dando lugar a iones positivos y electrones libres –ionización– o ser trasladados a órbitas de mayor energía, creando átomos o moléculas excitadas. Los iones positivos, electrones y especies excitadas son los que originan cambios químicos en el material irradiado.

El efecto biocida de las radiaciones es consecuencia de la interacción de la radiación con la materia. La interacción de las radiaciones ionizantes con los electrones de los átomos de los



Figura 7.14. Restauración de obras pictóricas. Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía “Manuel del Castillo Negrete”, México.



Figura 7.15. Restauración de policromías en madera. Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía “Manuel del Castillo Negrete”, México.

compuestos celulares produce cambios químicos en las células, produciendo una serie de eventos que conducen a cambios biológicos. Dependiendo de la severidad del daño, pueden llegar a causar modificaciones de la función celular hasta causar la muerte del organismo.

Recientemente, se ha comenzado a evaluar la aplicación de este tipo de técnica para descontaminar libros y objetos bibliográficos en general. La radiación gama se utiliza con fines de desinfección en casos de contaminación microbiana patogénica para proteger la salud de las personas; en casos de contaminación con insectos u hongos para preservar los libros; y en casos de desastre (inundación o incendio controlado con agua en bibliotecas o archivos) para prevenir el crecimiento de hongos.

7.3.2 Degradación atmosférica del mármol

Ya en el siglo VI a.C. el mármol era el material de construcción preferido, tanto en la sociedad griega como en la romana. Los mármoles, principalmente de color blanco (los griegos parecen haber preferido mármoles blancos, a diferencia de los romanos quienes usaron mármoles coloreados, o sea ricos en otros minerales) están compuestos casi exclusivamente de calcita $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ y excepcionalmente dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

El mármol se puede degradar por la acción del clima y los contaminantes presentes en la atmósfera y si bien hay una percepción general que la polución aérea es un problema moderno, se trata de un problema que data de la antigüedad (**Figura 7.16**).



Figura 7.16. Estatua de mármol de Helios del siglo III a.C. (Museo Arqueológico de Rodas, Grecia).

Existen tres tipos de ataque atmosférico que deterioran el mármol:

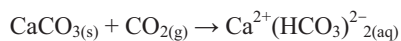
1. congelamiento del agua dentro de las fisuras, seguido por la rotura del mármol debido a la expansión del agua al congelarse;
2. ataque por lluvia ácida (NO_x , SO_x , CO_2 , agua), seguido por la disolución de la piedra;
3. ataque por dióxido de azufre (SO_2) seguido por la formación de yeso en la superficie del mármol (sulfatación).

El primer tipo de ataque es siempre posible, aunque es muy raro que ocurra en países de clima cálido, siendo más frecuente en países con habituales bajas temperaturas. No causa un deterioro relevante frente a otros tipos de ataque, y es posible minimizar su efecto ubicando las estatuas a cubierta o rociando la superficie de las estatuas con sustancias que bajen el punto de fusión del agua.

El término “lluvia ácida” es comúnmente utilizado para la deposición de componentes ácidos presentes en el agua de lluvia. El agua destilada, la cual no contiene dióxido de carbono, tiene un pH neutro igual a 7. El agua de lluvia “limpia” o sin contaminantes tiene una leve acidez

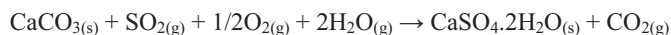
correspondiente a un pH de 5,6 producida por la reacción entre el dióxido de carbono atmosférico y el agua del aire para dar ácido carbónico. Si, además, existen en la atmósfera otros contaminantes como óxidos de azufre y nitrógeno, la acidez aumenta aún más como resultado de la reacción de estos óxidos con el agua del aire para formar los respectivos ácidos fuertes (como el sulfúrico o el nítrico).

Teniendo en cuenta sólo la presencia del dióxido de carbono atmosférico, la reacción que ocurre en el mármol es la siguiente:



causando la disolución del material. Este tipo de ataque sólo tiene lugar en presencia de agua; por ejemplo, en las zonas de estatuas o edificios que están en contacto directo con el agua de lluvia. Como consecuencia de ello se produce la disolución de los relieves y la caída de piezas de mármol por falta de cohesión. Sin duda, este tipo de ataque es el más agresivo de todos, y una forma de retrasar o anular sus efecto es evitando el contacto directo de las zonas más sensibles de los monumentos de mármol (estatuas, piezas ornamentales) con el agua de lluvia, poniéndolas a cubierto.

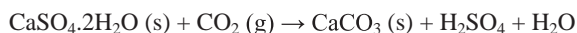
Cuando las superficies de los monumentos no están en contacto directo con el agua de lluvia, el tercer tipo de ataque se hace predominante y tiene lugar la sulfatación de las superficies de mármol:



conduciendo a la formación de yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En ocasiones, este proceso va acompañado de la aparición de densas cortezas negras cuyo origen es la presencia de partículas carbonosas, en particular ceniza suspendida en el aire. Pero dichas partículas no sólo son prisioneras pasivas en la corteza, sino que contienen óxidos metálicos que catalizan la oxidación del dióxido de azufre y por lo tanto, promueven la formación de la película de yeso.

Desde que se estudió el tema del deterioro de los edificios y las estatuas de mármol, se observó que los detalles artísticos de los mismos se mantenían en la superficie de yeso formada con el correr de los años. Es decir que los detalles de las estatuas o esculturas ornamentales se conservan en las capas de yeso, aún cuando estos han sido eliminados de la superficie del mármol. Antes que esto fuese descubierto, las películas de yeso que se formaban sobre los monumentos y estatuas eran destruidas como paso previo al tratamiento de la superficie de mármol con recubrimientos protectores, y para evitar intensas sulfataciones posteriores a causa del lavado con agua. Actualmente, se reconoce que la capa de yeso que se forma no debe ser destruida, con el propósito de evitar la pérdida de los detalles que caracterizan a cada uno de los monumentos y estatuas. Por lo tanto, para poder mantener los detalles, hay que consolidar la capa de yeso; y esto se logra, convirtiendo el yeso de nuevo en piedra caliza. Existen varias formas de lograrlo, a saber:

- poniendo en contacto a la pieza de mármol sulfatada con altas presiones (entre 2 y 4 atm) de CO_2 y altas temperaturas (entre 30 y 80 °C) en un autoclave. La reacción de conversión es la siguiente:



Antes de abrir el autoclave se enjuaga la pieza con un flujo de agua a presión. Este método es muy bueno y la conversión es rápida y completa. La caliza que se obtiene posee propiedades mecánicas similares a la del mármol original, pero resulta difícil, por un problema de tamaño, tratar a las estatuas y monumentos bajo las condiciones mencionadas;

- otro método consiste en utilizar una solución de K_2CO_3 a temperatura ambiente, con una concentración óptima de 0,3 M. La caliza producida por K_2CO_3 no tiene una dureza tan buena como la del propio mármol. Sin embargo, si se trabaja con una solución de K_2CO_3 saturada en CaCO_3 (agregado para facilitar la precipitación de CaCO_3), la dureza de la caliza formada alcanza valores cercanos a los del mármol;
- otra opción es utilizar una solución saturada, emulsión o pasta de óxido de calcio (cal). La cal hidratada reacciona lentamente con el anhídrido carbónico atmosférico produciendo piedra caliza. Lamentablemente, este método presenta tres desventajas: la carbonatación es extremadamente lenta; la carbonatación no es completa en el seno de la cal y, aunque la carbonatación fuese completa, las propiedades mecánicas de los productos son muy pobres. Sin embargo, agregando 6% de CaCO_3 a la cal hidratada y trabajando a una temperatura de 32-35°C se acelera la cinética de la reacción, obteniéndose un tamaño de grano más pequeño y mejores propiedades mecánicas en el producto final.

Al aplicar cualquiera de los métodos de reconversión del yeso en mármol a piezas que se encontraban en el exterior de los edificios, se observó que, a la vez que el yeso se transforma en CaCO_3 , la superficie se limpia. Esto ocurre porque gracias a la reducción del volumen molar, al transformar el yeso en calcita



las partículas suspendidas que manchan las superficies generando la corteza negra, se desprenden y pueden ser removidas. Entonces, luego de aplicar la solución en forma de spray sobre la superficie y secarla, ésta debe ser aireada.

El David de Miguel Ángel (**Figura 7.17**), monumental estatua de más de 5 metros de altura y 5 toneladas de peso, es una de las obras en mármol más célebres del mundo. Si bien actualmente se encuentra alojada en el interior de la Galería de la Academia en Florencia, Italia, ha estado sometida a las inclemencias climáticas desde su inauguración en 1504. En ocasión del quinto centenario de la inauguración de la estatua, celebrado en 2004, el David recibió una cuidadosa restauración durante la cual la obra fue limpiada con una mezcla de agua destilada y pulpa de celulosa, aplicada a través de papel japonés o papel de seda, lo cual le devolvió parte de su luminosidad original. También se rellenaron con estuco (pasta de yeso, yeso-cal o cal, sola o mezclada con otros materiales, que permite un acabado de tipo marmóreo) algunas grietas. Pero en el último año estos rellenos se reabrieron uno a uno y hoy se piensa en una restauración más cuidadosa y a fondo, con el agregado de un aislador sísmico. La responsabilidad es tanto de los turistas que llenan a toda hora la Galería de la Academia donde se encuentra la monumental es-

tatua, como de las enormes dimensiones del mármol único en que está esculpida la obra y por la escasa calidad de la piedra, inusual en el caso de Miguel Angel, quien viajaba personalmente a Carrara para elegir el material más adecuado.

7.3.3 Degradación de estatuas de bronce

El cobre puede encontrarse en la naturaleza como metal, así también como en varias formas minerales como la “*cuprita*” (óxido cuproso de color rojizo), “*calcocita*” (sulfuro cuproso), “*calcopirita*” (sulfuro de cobre-hierro) y los carbonatos básicos: “*malaquita*” (color verde) y “*azurita*” (color azul). El cobre metálico es atacado por sulfuros, formándose un film de sulfuro de cobre. También es muy sensible al ataque por oxígeno; oxidándose relativamente fácil al exponerse a la acción de este último.

El cobre es un metal relativamente resistente a la corrosión cuando no existen cloruros en el ambiente. En este caso las capas de óxido actúan como aislantes que protegen al metal de los agentes agresivos del medio. La malaquita y la azurita son productos de corrosión pasivos, son estables y no continúan promoviendo procesos de corrosión. Sin embargo, al encontrarse los objetos de cobre enterrados en el suelo (donde existen condiciones de humedad) las capas suelen ser voluminosas, irregulares y porosas, con inclusiones de tierra y arenillas que distorsionan el valor formal de los objetos e impiden apreciar los detalles de la superficie original.

Mediante los distintos estudios de los metales antiguos se ha notado que los bronce (aleaciones de cobre y zinc) han sobrevivido por miles de años, lo cual puede ser explicado mediante el hecho de que se ha logrado un equilibrio entre los bronce corroídos y el medio ambiente que los rodea (el suelo). Luego, las excavaciones han roto este equilibrio y al exponerse los objetos a condiciones ambientales distintas, se han provocando grandes cambios y el comienzo, nuevamente, del avance de los procesos de corrosión.

Es común encontrar en los objetos de cobre o bronce corroídos que proceden de ambientes donde existen cloruros y humedad, unos puntos de color verde pálidos (**Figura 7.18**). Esto se conoce como la “*enfermedad del bronce*” y los productos de corrosión formados son “*atacamita*” (cloruro de cobre de color verde oscuro) y “*nantokita*” (cloruro cuproso de color verde). Los cloruros de cobre atraen la humedad del ambiente y reaccionan con el agua para formar óxidos de cobre -cuprita y “*tenorita*” (óxido cúprico)- y ácido clorhídrico. Este último disuelve el metal sano que se encuentra debajo de las capas de productos de corrosión, para formar nuevamente cloruros de cobre. Este proceso es cíclico hasta completar la destrucción del metal. Por lo que es necesario que los objetos de cobre se encuentren en un ambiente seco con una humedad relativa de 40% o menos. Generalmente, a estos metales se les suele realizar un laqueado o encerado final para protegerlos de futuros ataques.



Figura 7.17. Réplica del *David* de Miguel Ángel realizado en mármol (Piazza della Signoria, Florencia, Italia).



Figura 7.18. *Caballo y jinete de Artemision encontrados en el mar. Estatua de bronce del siglo III a. C. (Museo Arquelógico Nacional de Atenas, Grecia).*

Con respecto a la restauración de obras de bronce se pueden utilizar reactivos químicos como sales de Rochelle alcalinas $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o glicerina para remover los carbonatos cúpricos básicos y ácido sulfúrico diluido para remover el óxido cuproso (cuprita), seguido de una reducción electrolítica para eliminar los cloruros cuprosos.

Sin embargo, cuando la pátina o las incrustaciones deben preservarse, el trabajo es más dificultoso. El objetivo es detener la corrosión mientras se conserva el carácter general de la obra. Existen tres métodos generales para esto, usando:

- *sesquicarbonato de sodio* $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: primero se realiza una limpieza mecánica y luego se moja con sucesivos baños en una solución al 5% de sesquicarbonato de sodio. Pueden existir problemas de formación de depósitos secundarios de malaquita, la cual se quita con un cepillado. El tratamiento puede durar varios meses debido a que el sesquicarbonato de sodio debe difundir a través de la incrustación hasta llegar al cloruro cuproso más profundo;
- *óxido de plata* Ag_2O : este tratamiento trata de exponer al cloruro cuproso y formar cloruros de plata. El cloruro cuproso reaccionará con el óxido de plata formando óxido cuproso y cloruro de plata, ambas son sales estables y aislarán al cloruro cuproso contra el ataque de la humedad. Si el tratamiento no está bien realizado se observarán puntos verdes brillantes y se deberá repetir el tratamiento;
- *benzotriazol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$: este compuesto orgánico se utiliza para estabilizar bronce. Se realiza una limpieza mecánica y se sumerge el objeto durante 24 horas en una solución al 3% de benzotriazol. Luego se observa si aparece algún punto de corrosión; si esto ocurre se vuelve a repetir el tratamiento.

Los broncees algunas veces se encuentran recubiertos con depósitos calcáreos. Una posible solución es utilizar ácido nítrico, pero en el caso de tratarse de trabajos finos o donde el metal sea muy delgado, se trata de evitar debido a que es muy drástico. Es preferible remover los depósitos sumergiendo los objetos en una solución al 5% de hexametáfosfato de sodio $(\text{NaPO}_3)_6$, el cual no pone en riesgo la remoción de la pátina.

Las decoraciones de oro que puedan poseer los objetos de bronce, en un principio, pueden no llegar a reconocerse debido a que éstas se cubren con los productos de corrosión del cobre. Si bien el oro no es soluble en los reactivos químicos que normalmente se emplean para limpiar los broncees, estos reactivos sí atacan el bronce corroído debajo de las capas de oro, entonces el oro podrá desprenderse. Si por una inspección previa se sospecha la presencia de oro, es preferible tratar al oro primero y luego al bronce localmente. Un reactivo útil para limpiar el oro es el ácido fórmico (30%), que actúa ablandando las incrustaciones de carbonatos.

Cuando los objetos de bronce se encuentran enterrados, son propensos a poseer abolladuras debido al peso de la tierra que los cubre. Antes de realizar cualquier intento de restaurar su forma, el metal debe ser ablandado mediante calentamiento y la inmersión dentro de agua fría.

□ 7.4 Degradación de contenedores de residuos radiactivos y preservación del medio ambiente

En casi todas nuestras actividades cotidianas necesitamos energía: para alimentarnos, movilizarnos, comunicarnos como así también para el funcionamiento de industrias y todos los emprendimientos más complejos de las civilizaciones.

La energía es sinónimo de vida. Cada actividad demanda distinta cantidad y tipo de energía. Hay energías no disponibles inmediatamente pero que la actividad humana convierte en disponibles y otras que están a nuestro servicio sin la intervención del hombre.

La energía del Sol por ejemplo, hace crecer los cultivos. El hombre está buscando concentrarla para hacerla disponible en otros usos como la calefacción de los hogares o del agua de usos domésticos, pero no se ha logrado concentrarla lo suficiente como para lograr mover una fábrica. No puede ser utilizada todavía para el uso industrial masivo.

La energías eólica, mareomotriz, geotérmica o por fusión están en etapa de desarrollo y todavía no se ha logrado explotarlas comercialmente.

¿De dónde proviene entonces la energía que utilizamos para la industria, la iluminación, el acondicionamiento de ambientes y el transporte? Fundamentalmente de las caídas de agua, del quemado de los combustibles fósiles y de la energía nuclear (**Tabla 7.2**).

PRINCIPALES FUENTES DE ENERGÍA, SUS USOS PRINCIPALES Y SUS ASPECTOS POSITIVOS Y NEGATIVOS. TABLA 7.2

Tipo de Energía	HIDRÁULICA	TÉRMICA	NUCLEAR
Fuente	Salto de agua naturales o forzados	Quemado de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas)	Energía liberada durante la fisión del átomo de uranio
Usos principales	Energía eléctrica para consumo domiciliario e industrial	Movimiento de vehículos de todo tipo (autos, aviones, barcos), calefacción, etc.	Energía eléctrica
Aspectos positivos	Es renovable y económica, pero el caudal de los ríos depende del régimen de precipitaciones. No se puede depender únicamente de ella	Es la más barata	Limpia, confiable en el suministro, no contaminante

⇒



Aspectos negativos	Las represas modifican el ciclo del agua, alteran el ecosistema en algunos casos negativamente	No renovable (el petróleo se agotará eventualmente) y muy contaminante, contribuye al efecto invernadero	No renovable, produce residuos que tardan muchos años en perder su radiactividad, pero pueden ser almacenados sin que produzcan daño al medio ambiente
--------------------	--	--	--

En esta dirección hablaremos de la degradación de los contenedores de los residuos radiactivos de alta actividad. Se mostrará el esfuerzo que científicos y tecnólogos hacen para evitar que los residuos radiactivos resultantes de la producción de energía nuclear contaminen el medioambiente, y convertir a esta energía en una de las más seguras del planeta dentro de las energías de alto consumo.

Pero antes haremos una breve descripción de cómo funcionan las centrales nucleares y cómo es que se producen los residuos.

7.4.1 Centrales nucleares

Como sucede con la generación de energía hidráulica y térmica, la energía nuclear se basa en el movimiento de turbinas. En este caso (como también en las térmicas) es el vapor de agua el que mueve las turbinas. El vapor en una central nuclear se obtiene calentando agua con la energía liberada en la fisión del átomo de uranio en el Núcleo del Reactor Nuclear. Ese vapor es luego enfriado y condensado, de manera que puede reutilizarse.

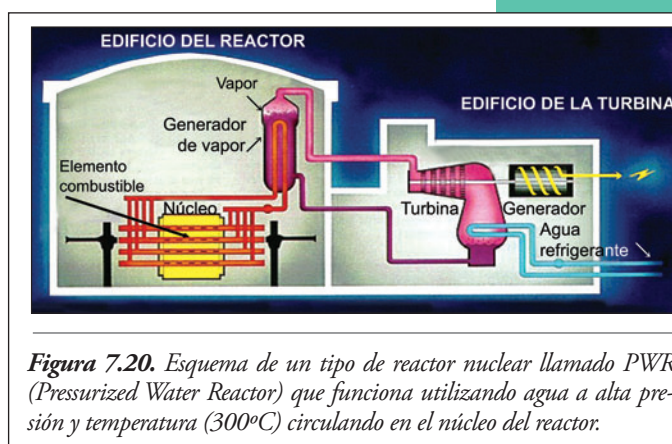
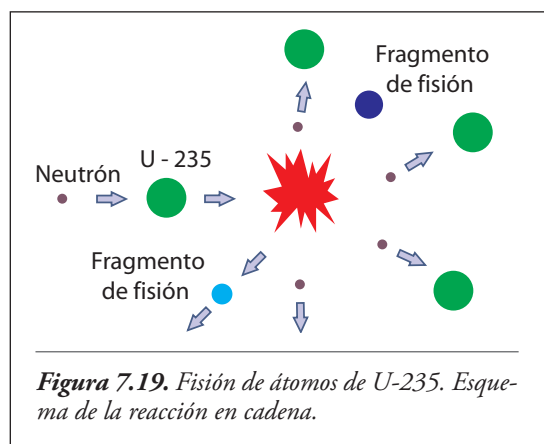
El núcleo de un átomo de Uranio 235 ($U-235$ ó ^{235}U) se puede partir o fisiónar y esa fisión produce una gran cantidad de energía. El $U-235$ es un isótopo radiactivo del uranio. Son isótopos los átomos que tienen el mismo número de protones (partículas elementales con carga positiva) en su núcleo, pero diferente número de neutrones (partículas elementales del núcleo que no tienen carga pero son las que le dan peso al átomo). En la Tabla Periódica de los Elementos el número atómico del uranio es 92. Eso significa que todos los átomos de uranio tienen en su núcleo 92 protones, por lo tanto el Uranio 235 tiene 143 ($235-92=143$) neutrones en su núcleo. El uranio natural está formado por tres tipos de isótopos: uranio-238 ($U-238$ ó ^{238}U), $U-235$ y uranio-234 ($U-234$ ó ^{234}U). De cada gramo de uranio natural 99,284 % de la masa es $U-238$, 0,711% $U-235$, y 0,0085% $U-234$. La relación $U-238/U-235$ es constante en la corteza terrestre, salvo ciertas excepciones. El $U-235$ se distingue por ser el único elemento que se encuentra en la naturaleza que es un isótopo fisil (que se puede partir). Aún con esa escasa cantidad de $U-235$ fisil un reactor nuclear puede funcionar y producir energía eléctrica alimentado con uranio natural.

El proceso de fisión de los átomos de uranio, que es la fuente de calor para obtener el vapor de agua, comienza cuando ex profeso se hace que un neutrón choque contra el núcleo de un átomo de $U-235$. Esto produce que su núcleo se parta formando núcleos más pequeños (fragmentos de fisión), liberando más neutrones que irán a chocar a otros

núcleos de U-235 que se partirán liberando también más neutrones y comenzando así una reacción en cadena con gran liberación de energía y de calor (**Figura 7.19**).

Esta reacción en cadena se produce en el núcleo del reactor. El U-235 se encuentra ubicado dentro del núcleo en los llamados *elementos combustibles*. Dentro del núcleo se colocan además, con el fin de poder detener la fisión a voluntad, unas barras de cadmio denominadas *barras de control*. El cadmio absorbe los neutrones y corta la reacción en cadena.

El agua que circula por un circuito cerrado a través del núcleo del reactor es calentada a muy alta temperatura y presión por la reacción en cadena y conducida hacia otro circuito cerrado en donde produce el vapor de agua (generador de vapor). Este vapor de agua se hace circular por las turbinas que están conectadas al generador de energía, y luego se enfría y condensa para ingresar nuevamente al generador de vapor (**Figura 7.20**).



7.4.2 Residuos nucleares

Como todo proceso industrial, la generación eléctrica produce residuos. En el caso de las centrales nucleares estos se producen por las radiaciones emitidas en la fisión del U-235. Los fragmentos de fisión pueden ser átomos radiactivos. Algunas de estas radiaciones son nocivas para la salud y, por lo tanto, se trata de minimizar al máximo el volumen de los residuos radiactivos y de almacenarlos en lugar seguro hasta que decaigan (pierdan radiactividad) a límites de radiación inocuos para la vida. Los residuos producidos por las centrales nucleares se dividen en dos grandes categorías según la actividad que posean y el tiempo que tardan decaer.

- 1 Residuos de actividad media y baja: estos se producen mayoritariamente como consecuencia de procesos de limpieza internos de la central, filtros de aire descartables, líquidos utilizados en distintas partes de la planta, y resinas empleadas en procesos de purificación química. La evacuación de estos desechos se produce mediante

un proceso de compactado y cementación en tanques de 200 litros. Estos son almacenados en repositorios o depósitos especialmente diseñados hasta que la actividad de los mismos disminuya a un nivel que permita su liberación como residuos convencionales.

- 2 Residuos de alta actividad: son, principalmente, los resultantes del procesamiento de los elementos combustibles quemados en el núcleo del reactor. Después de permanecer de 2 a 5 años (dependiendo del tipo de central nuclear) en el reactor, los elementos combustibles se extraen del mismo mediante un sistema de telemanipulación remota y son colocados en piletas de almacenamiento donde se enfrían y pierden parte de su radioactividad. Luego de 10 o más años de permanecer en las piletas, y en caso de que las mismas agoten su capacidad de almacenamiento, los elementos combustibles pueden ser almacenados en seco dentro de silos de hormigón armado o contenedores de acero especialmente contruidos. Estos contenedores almacenan de 20 a 80 elementos combustibles (dependiendo del tipo de central), y están herméticamente sellados para asegurar que no se libere material radiactivo al medio ambiente.

Si bien una solución para la disposición final de los combustibles aún no ha sido tomada en ningún país del mundo, los estudios más avanzados realizados en EE.UU., Francia, Alemania, Finlandia, etc. se inclinan por el almacenamiento directo en formaciones geológicas profundas, donde los combustibles quedaran aislados del medioambiente en contenedores especiales, o bien por el procesamiento de los mismos y su posterior almacenamiento profundo.

7.4.3 Degradación de los contenedores de residuos radiactivos de alta actividad

Los Residuos Radioactivos de Alta Actividad (RRAA) contienen isótopos radiactivos con períodos de semidesintegración superiores a 30 años (es el lapso necesario para que se desintegren la mitad de los núcleos de una muestra inicial de una sustancia radiactiva). Estos, además, suelen ser emisores de calor y pueden ser activos durante miles o decenas de miles de años y requieren sistemas de gestión (almacenamiento) definitiva que aseguren su aislamiento y confinamiento por períodos de decenas o centenas de miles de años. Los RRAA están contruidos por el combustible gastado de las centrales nucleares. Este combustible presenta unas propiedades estructurales de estabilidad frente a la corrosión y de emisión de calor y radiación, derivadas tanto de sus características iniciales como de los procesos a los que ha sido sometido durante su irradiación (quemado) en el reactor nuclear. El conocimiento de estas propiedades es fundamental para poder desarrollar una gestión adecuada de estos materiales.

El almacenamiento geológico profundo (AGP) es la solución que internacionalmente está aceptada como más segura y viable para la gestión final de los residuos radiactivos de alta actividad. Se fundamenta en la capacidad de aislamiento y confinamiento de las formaciones geológicas, siempre que éstas reúnan unas determinadas características de estabilidad, ausencia de vías rápidas de migración y capacidad de retención. El AGP se fundamenta en el denominado principio multibarrera que consiste en interponer una serie de barreras, artifi-

ciales y naturales, entre el residuo y la biosfera, que aseguren que el tiempo de tránsito hasta la biosfera de cualquier radionucleído almacenado que pudiera liberarse sea tan largo que, de alcanzarla, su actividad habrá decaído lo suficiente como para no modificar los rangos del fondo radiactivo natural ni los rangos aceptados de dosis a las personas. Este funcionamiento debe asegurarse bajo cualquier hipótesis de funcionamiento actual o futuro. Cada una de las barreras va a imponer condiciones de aislamiento y retardo específicas, siendo su conjunto un sistema redundante cuyo resultado final será la ausencia de impacto no deseable al hombre y al medio ambiente. Las barreras artificiales se diseñan, construyen y colocan considerando el diseño del repositorio por el que se haya optado y tienen en consideración las características y la conexión con el sistema de barreras naturales.

Los componentes de las barreras artificiales o de ingeniería son:

- la propia forma química del residuo;
- los contenedores metálicos de almacenamiento;
- los materiales de relleno y sellado.

Los componentes de las barreras naturales son:

- la geósfera: formaciones geológicas donde se ubica el repositorio, y las aguas y gases que contienen;
- la biosfera: conjunto de ecosistemas (suelos, aguas, seres vivos, etc.) que recibirían el impacto del repositorio.

Los requisitos funcionales y las características de los componentes de las barreras de ingeniería deben:

- aislar el repositorio del agua procedente de la barrera geológica;
- suministrar protección mecánica frente a posibles eventos sísmicos o disruptivos;
- retardar al máximo la salida de los radionucleídos (isótopos radiactivos) almacenados.

El diseño de las barreras de ingeniería deberá tener en cuenta tanto las características de la formación geológica alojante del repositorio como las condiciones de presión, temperatura y radiación a que estarán sometidas en las distintas fases del funcionamiento a largo plazo de la instalación.

Los contenedores metálicos sirven principalmente para albergar los RRAA y permitir la operación del repositorio. Deben ser resistentes a la corrosión para retardar la llegada de agua al combustible, durables para proteger mecánicamente a los elementos combustibles, y materiales que disipen bien el calor y sean estables frente al calor y la radiación. Pueden contener materiales de relleno que actúen como barrera físico-química adicional, inmovilizando o reteniendo radionucleídos liberados.

Son pocos países los que han tomado una decisión en cuanto a los materiales definitivos a utilizar. La mayoría de la treintena de países que estudian la posibilidad de construir un repositorio en sus territorios están en la etapa de estudios geológicos de viabilidad, selección

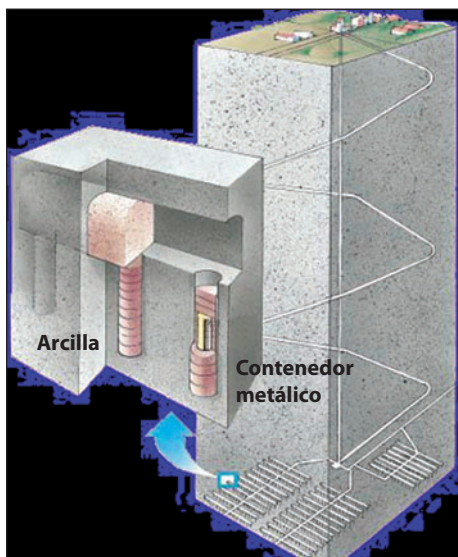


Figura 7.21. Esquema de un repositorio de ambiente reductor y detalle del túnel con los contenedores.

de emplazamientos, etc. El abanico de litologías que cumplen estos requisitos es muy amplio, si bien las más extendidas son: granitos, arcillas y sales, lo que no excluye otras formaciones que en zonas particulares pudieran reunir las condiciones citadas (tobas volcánicas, esquistos, etc.). En la actualidad está en operación solamente un repositorio profundo, en los Estados Unidos de Norteamérica para el almacenamiento de residuos transuránicos con más de 20 años de vida media procedentes del programa militar americano. Este repositorio denominado WIPP (Waste Isolation Pilot Plant) está ubicado en el estado de Nuevo Méjico, en formaciones salinas estratiformes.

La primera gran división, en cuanto a la concepción del modelo de repositorio, se puede establecer considerando las características electroquímicas del medioambiente al que estarán sometidos los contenedores: I) ambiente reductor debajo de la napa de agua; II) ambiente oxidante sobre la napa de agua.

Los términos reductor y oxidante se refieren a la ausencia y presencia de oxígeno respectivamente. En el primer grupo se encuentran prácticamente todos los países europeos, asiáticos y Canadá, mientras que al segundo grupo sólo pertenece el modelo norteamericano de Yucca Mountain.

7.4.4 Principales características de estos dos grupos

I) Ambiente reductor debajo de la napa de agua.

En todos los modelos correspondientes a este grupo se planea rellenar los túneles de la roca en donde se depositarán los contenedores (verticales u horizontales) con diversas arcillas y mezclas de arcillas, arenas y roca molida. Este sellado genera el ambiente reductor al impedir el ingreso de oxígeno del exterior (**Figura 7.21**).

Los requisitos funcionales de la barrera de arcilla (bentonita, etc.) compactada son los siguientes:

- minimizar el acceso de agua al resto de las barreras de ingeniería por sellado, al hidratarse, de las fracturas y fisuras generadas en la excavación (retardo en la llegada del agua);
- estabilizar y homogeneizar la composición química del agua que alcance a los contenedores (constancia en la química del agua);
- soportar las tensiones mecánicas procedentes de la barrera geológica protegiendo la integridad mecánica de la cápsula (protección mecánica);
- retardar el transporte de los radionucleidos que puedan liberarse del sistema combustible-contenedor (retardo);
- disipar adecuadamente el calor de los residuos y el gas generado en la corrosión de los contenedores (disipación de calor). La arcilla compactada se colocaría rodeando a las cápsulas y en contacto con la formación geológica.

Los contenedores se diseñarán de tal manera que la temperatura de su superficie exterior no exceda, en general, los 100-150°C para impedir alteraciones térmicas de las arcillas.

El espesor de las paredes del contenedor metálico tendrá que tener en cuenta el apantallamiento de la radiación y el espesor que se perderá con el tiempo por corrosión. Además de la protección contra la radiación y la corrosión, las paredes del contenedor tendrán que tener la suficiente resistencia mecánica para soportar las sobrecargas a las que estarán sometidas por el relleno de arcilla, que se hincha en contacto con el agua subterránea.

Se intenta mantener la integridad del contenedor por el tiempo necesario para el decaimiento de los radionucleidos a un nivel de radiación tal que al entrar en contacto con los seres vivos, luego de haber atravesado la barrera geológica, sean inofensivos para estos.

La concentración de oxígeno en aguas subterráneas profundas es extremadamente baja. Se espera que durante la instalación de los repositorios esta concentración aumente hasta el sellado final. El oxígeno presente en el medio arcilloso con el cual se cubrirá el contenedor metálico se consumirá por corrosión metálica de la pared externa del contenedor y por reacciones de oxido-reducción de algunos minerales presentes en el medio arcilloso (pirita, etc.). En ausencia de otro medio oxidante, se espera que la reacción catódica que permitirá la corrosión del contenedor sea la reducción del agua que moja la arcilla.

La composición del medioambiente aguas subterráneas/arcilla depende obviamente de cada sitio elegido, pero puede decirse que, en general, son medios de baja agresividad a escalas de tiempo de una vida humana con respecto a la corrosión.

El tipo y grado de severidad de los procesos de corrosión que puedan sufrir los contenedores metálicos dependerán de los materiales escogidos y de la composición particular del sistema agua subterránea/arcilla.

El comportamiento frente a la corrosión es el criterio fundamental para la selección del material metálico. Cuando se analiza este comportamiento hay que considerar, además del material en sí, las soldaduras que serán necesarias para el cierre estanco de la cápsula una vez introducido el combustible.

Considerando los procesos de corrosión y el tipo de productos secundarios, el comportamiento de los principales materiales metálicos, en condiciones de presencia de aguas de salinidades altas (arcillas y sales) o bajas (granitos), es el siguiente:

- **materiales estables o pasivos:** entre estos materiales estables se incluyen el acero inoxidable, las aleaciones de titanio y las aleaciones de níquel. Se caracterizan por su elevada resistencia a la corrosión, con muy bajas tasas de corrosión generalizada, pudiendo no obstante sufrir ataques localizados y presentar fallas por rotura frágil, acelerada bajo condiciones extremas. Requieren poco espesor de pared pero deben ser estructuralmente soportados internamente, por diferentes razones. En el caso del Ti, si bien éste posee igual o mayor resistencia mecánica que el acero al carbono, no es eficiente, en base a costos utilizar, las grandes cantidades de Ti que se requerirían

como único componente. Las aleaciones en base Ni presentan una excelente resistencia a la corrosión localizada (mucho mejor que los aceros inoxidable) pero necesitan una capa interna que les dé resistencia estructural;

- **materiales consumibles (no pasivos):** se caracterizan porque sin ser resistentes a la corrosión generalizada, ésta es lenta y predecible. Requerirán grandes espesores, para asegurar la estanqueidad y propiedades estructurales durante los largos períodos de tiempo requeridos (más de 1.000 años). Entre estos materiales se encuentra el acero al carbono (acero de fundición), el cobre electrolítico y las aleaciones de cobre.

Algunos países piensan utilizar acero al carbono como único material pues éste presenta a la vez alta resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica. El caso del Cu que presenta mayor resistencia a la corrosión, presenta una baja resistencia mecánica con lo cual es necesario rellenar el cilindro de Cu con hierro colado.

En forma general se debe pensar en considerar los siguientes problemas de corrosión:

- corrosión generalizada por el total del oxígeno disuelto presente en el medio arcilloso al momento de sellar el repositorio;
- corrosión generalizada por reducción del agua;
- corrosión microbiológica producida por bacterias anaeróbicas;
- fragilización por hidrógeno;
- corrosión por picado;
- corrosión bajo tensión;
- corrosión por rendijas;
- corrosión intergranular;
- corrosión por par galvánico (en el caso utilizar más de un material metálico);
- efecto de los productos de corrosión superficiales sobre la velocidad de corrosión;
- corrosión por sulfuros;
- otros tipos de corrosión específicos del sistema metal/medio para cada caso en particular.

II) Ambiente oxidante sobre la napa de agua.

Se permite el acceso de oxígeno al emplazamiento. Se ubican por encima de las napas de agua. El sistema de túneles que albergará a los contenedores no se rellenará con arcilla. Este medio se denomina oxidante debido a la presencia de oxígeno (O_2). La presión de operación será similar a la atmosférica. A este grupo sólo pertenece el repositorio de Yucca Mountain, Nevada, Estados Unidos. En la **figura 7.22** se presenta un esquema del repositorio de Yucca Mountain.

Entre los materiales propuestos para construir el contenedor tenemos una aleación de alto contenido en níquel llamada Hastelloy C-22 como capa externa y acero inoxidable tipo 316 NG como capa interna del contenedor. La aleación C-22 (56% de Ni) protegerá al contenedor de la corrosión (especialmente de la corrosión localizada, aún en presencia de iones agresivos como los cloruros) en contacto con la atmósfera dentro del túnel, y el acero inoxidable le dará soporte estructural. No tendrán un material de relleno en contacto con la superficie externa del contenedor, sino que sobre los contenedores se colocará un escudo de Titanio de baja aleación, que protegerá las paredes del contenedor durante mucho

tiempo, del contacto con el agua que pueda filtrar la barrera geológica.

Debido al calor generado por el decaimiento radioactivo y a su diseño, los contenedores alcanzarán temperaturas de hasta 250°C durante los primeros mil años posteriores al emplazamiento. El tiempo de vida estimado en el diseño es de diez mil años y la temperatura máxima permitida es de 350°C.

Los problemas de corrosión que se deben estudiar referentes a este contenedor son los siguientes:

- corrosión generalizada producida por la presencia de oxígeno;
- corrosión por picado;
- corrosión bajo tensión;
- corrosión por rendijas;
- corrosión microbiológica;
- corrosión por par galvánico;
- efecto de los productos de corrosión superficiales sobre la velocidad de corrosión;
- otros tipos de corrosión específicos del sistema metal/medio para cada caso en particular.

El estudio de la evaluación del comportamiento frente a la corrosión de los materiales del contenedor debe ser focalizado según los problemas que se pueden esperar de acuerdo al lugar geológico en donde se piensa instalar el repositorio. Si bien las características generales de las aguas subterráneas son similares en todas partes, las particularidades deben ser escrupulosamente estudiadas pues pueden ser fuentes de importantes problemas de corrosión, dependiendo del material escogido.

Los cálculos realizados por los especialistas indican que la barrera geológica será suficiente para impedir que los residuos radiactivos lleguen a la biosfera antes de haber decaído su radiactividad a niveles no nocivos. De todas maneras todos los países hacen esfuerzos por diseñar los contenedores metálicos para que perduren por lo menos 10.000 años y asegurarse de esa manera que el principio de multibarreras redundantes se mantenga.

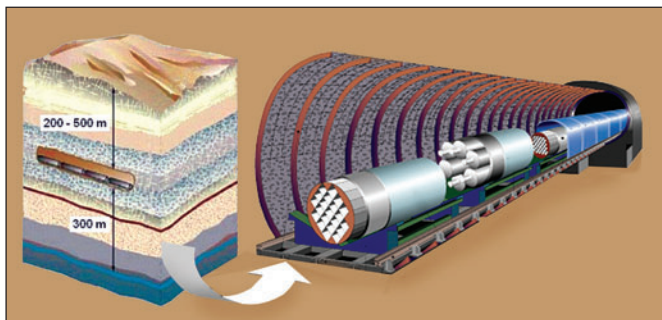


Figura 7.22. Esquema de repositorio de ambiente oxidante y detalle del túnel con los contenedores.

Hasta aquí hemos llegado. Aquellos que nos hayan acompañado a lo largo de las páginas del libro habrán aprendido que todos los materiales de uso habitual, en mayor o menor medida, se deterioran. Sin embargo, el conocer los mecanismos de degradación permite tomar las medidas correctas en cada caso para evitar, o al menor mitigar, dichos procesos. Desgraciadamente, las medidas preventivas no siempre se utilizan, a veces por desconocimiento y a veces por comodidad o necesidad, y esto trae aparejado como consecuencia importantes pérdidas, no sólo económicas sino en algunos casos de vidas humanas.