

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 313**

51 Int. Cl.:

C22C 14/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2017** E 17202971 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** EP 3489375

54 Título: **Aleaciones ternarias de Ti-Zr-O, métodos para su producción y utilizaciones asociadas de las mismas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2021

73 Titular/es:

**PARIS SCIENCES ET LETTRES - QUARTIER
LATIN (33.3%)
60 Rue Mazarine
75006 Paris, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%) y
BIOTECH DENTAL (33.3%)**

72 Inventor/es:

**PRIMA, FRÉDÉRIC y
DELANNOY, STÉPHANIE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 811 313 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aleaciones ternarias de Ti-Zr-O, métodos para su producción y utilizaciones asociadas de las mismas

Campo técnico de la invención

5 La invención se refiere al campo de las aleaciones a base de titanio y, más específicamente, a aleaciones ternarias de este tipo. La invención se ocupa de aleaciones de titanio-circonio-oxígeno, así como de los métodos para su producción y los tratamientos termomecánicos de las mismas.

Técnica anterior

El titanio y las aleaciones del mismo han sido objeto de una atención especial por sus propiedades mecánicas y biomecánicas, específicamente por su alta resistencia mecánica, su resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad.

10 El artículo «The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications», publicado en la revista *Materials Science and Engineering C* del 28 de septiembre de 2013, páginas 354 a 359, describe la influencia de la concentración de circonio en las propiedades de aleaciones de Ti-Zr y subraya la ausencia de citotoxicidad observada cuando se usan estos elementos.

15 Además, el artículo «Mechanical properties of the binary titanium-zirconium alloys and their potential for biomedical materials», publicado en *Journal of Biomedical Materials Research*, volumen 29, páginas 943 a 950, en 1995, da una idea del estado de la investigación sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio-circonio y sus posibles utilizaciones como material biomédico en ese momento. También en el campo de las aplicaciones dentales, Medvedev A. *et al.* describen una aleación de Ti-15Zr con impurezas de oxígeno en «Microstructure and mechanical properties of Ti-15Zr alloy used as dental implant material», *Journal of Mechanical Behaviour of Biomedical Materials* 62 (2016), 20 384-398.

Además, se conoce el documento FR 3037945, que describe un método para producir un material compuesto de titanio-circonia, más en particular, a partir de polvo de circonia a escala nanométrica, mediante fabricación aditiva, en donde dicho proceso permite un control correcto de la geometría, la porosidad y la interconectividad; esta es la razón por la que se elige. El producto obtenido es en realidad un material compuesto con una matriz metálica y un refuerzo 25 cerámico (partículas de óxidos). Se usa preferiblemente como implante dental y/o quirúrgico. Sin embargo, tal aleación no satisface todos los requisitos de este campo de aplicación. Como se explica en mayor detalle más adelante en esta memoria, las materias primas usadas, el método descrito y el material obtenido finalmente son diferentes del objeto de la presente invención.

30 La aleación usada con más frecuencia en la implantología dental es TA6V (de hecho, Ti-6Al-4V en % en masa), cuya composición contiene aluminio y vanadio y cuya toxicidad a largo plazo se sospecha cada vez más en los organismos científicos y los servicios de inspección de la salud pública. En su momento, se eligió una aleación tal por su interesante combinación de propiedades mecánicas. Con el beneficio de la retrospectiva y la experiencia real con el tiempo, esta aleación ha despertado la desconfianza de los productores de implantes, que ahora están dispuestos a sustituirla.

35 También se conoce la patente EP 0988067 B1, que protege una aleación binaria de titanio y circonio que contiene estos dos componentes de aleación, así como hasta el 0,5% en peso de hafnio, en donde el hafnio es una impureza contenida en el circonio. Tal aleación contiene aproximadamente el 15% en peso de circonio y una proporción de oxígeno que varía del 0,25% al 0,35% en masa. Los implantes producidos con esta aleación tienen buenas propiedades mecánicas, pero sin exceder las de la aleación TA6V.

40 Además, se usa titanio comercialmente puro de grado 3 o grado 4, enriquecido con hasta el 0,35% de oxígeno. Tal material es perfectamente biocompatible, pero sus propiedades mecánicas siguen siendo insuficientes. Más en particular, puede señalarse que la resistencia mecánica de este tipo de titanio es inferior en al menos 300 MPa a la de TA6V. Más recientemente, la resistencia mecánica del titanio puro se ha mejorado adicionalmente trabajando sobre un material trabajado en frío, lo que resulta en un reforzamiento adicional. La resistencia mecánica de este tipo de 45 material aumenta con respecto a la del titanio recocido comercial. Sin embargo, esto se obtiene a expensas de su ductilidad.

Ahora, resulta importante proporcionar aleaciones alternativas que tengan a la vez una biocompatibilidad óptima y una combinación de propiedades mecánicas superior a la de los materiales conocidos. Además, se desea un procedimiento de producción simple.

Descripción de la invención

50 La invención tiene por objetivo solucionar las desventajas del estado de la técnica y, especialmente, proporcionar una aleación que combine una excelente biocompatibilidad y las propiedades conjugadas de alta resistencia mecánica y alta ductilidad.

Para este fin, y según un primer aspecto de la invención, se proporciona una aleación ternaria de titanio-circonio-oxígeno (Ti-Zr-O), que comprende del 83% al 95,15% en masa de titanio, del 4,5% al 15% en masa de circonio y del

0,35% al 2% en masa de oxígeno, en donde dicha aleación es capaz de formar un material de una sola fase que consiste en una disolución sólida α estable y homogénea con una estructura hexagonal compacta (HC) a temperatura ambiente.

5 En otras palabras, la invención se refiere a una nueva familia de aleaciones ternarias en las que el oxígeno se considera como un elemento de aleación pleno, es decir, añadido de manera controlada; tales aleaciones a base de titanio, del tipo Ti-Zr-O, con un alto contenido de oxígeno (superior al 0,35% en masa), combinan una excelente biocompatibilidad con las propiedades conjugadas de alta resistencia y alta ductilidad. El oxígeno se añade aquí intencionadamente de manera controlada, con el fin de formar una aleación ternaria de Ti-Zr-O que forma una disolución sólida α estable y homogénea a temperatura ambiente. En esta aleación, el oxígeno es un elemento de
10 aleación pleno, porque no se considera una impureza, como podría ser el caso en la técnica anterior. Según la invención, el oxígeno se añade a través de un proceso en estado sólido, es decir, usando partículas de polvo de los óxidos TiO₂ o ZrO₂ en cantidades controladas, en el curso del método de producción por fusión de la aleación.

15 Más específicamente, en el caso de una aleación con el 0,60% de oxígeno y el 4,5% de circonio, la aleación según la invención puede tener, en estado recristalizado, una resistencia mecánica de aproximadamente 900 MPa, asociada con una ductilidad mayor del 30%; esto es superior a las propiedades de la aleación TA6V conocida.

Ventajosamente, las aleaciones ternarias de la familia Ti-Zr-O son materiales de una sola fase a cualquier temperatura (hasta temperaturas próximas a la temperatura de transición β). En consecuencia, los materiales según la invención no son muy sensibles en cuanto a gradientes microestructurales. Por consiguiente, se espera una dispersión reducida con respecto a las propiedades del producto final; que, además, preferiblemente es biocompatible.

20 La invención proporciona además una ruta de procesamiento termomecánico para producir una aleación ternaria de Ti-Zr-O. La invención propone un método para producir una aleación ternaria de Ti-Zr-O, en donde el producto de partida es dicha aleación en estado recristalizado, la cual se trabaja entonces en frío a temperatura ambiente durante una primera etapa, con el fin de aumentar su resistencia mecánica. Se espera un aumento de la resistencia de aproximadamente el 30%, junto con una pérdida de ductilidad. La «temperatura ambiente» significa una temperatura
25 de aproximadamente 25 °C.

Preferiblemente, el trabajado en frío consiste en un laminado en frío.

Preferiblemente, durante la etapa de trabajado en frío (p. ej., laminado en frío) se usa una tasa de reducción que varía del 40% al 90%.

30 Además, el método tiene como objetivo ejecutar una segunda etapa, es decir, un tratamiento térmico, que consiste en calentar la aleación trabajada en frío a una temperatura de entre 500 °C y 650 °C durante un tiempo de 1 minuto a 10 minutos, con el fin de recuperar la ductilidad de dicha aleación, mientras se limita la disminución de su resistencia mecánica. El objetivo es conservar un alto nivel de resistencia mecánica.

El tratamiento térmico de la segunda etapa se denomina también «tratamiento *flash*» en esta memoria.

35 Más específicamente, las aleaciones según la invención, después de un procesamiento termomecánico apropiado, muestran un límite elástico mayor o igual a 800 MPa.

Además, las aleaciones según la invención, después de un procesamiento termomecánico apropiado, muestran una carga de rotura por tracción (UTS) próxima o mayor que 900 MPa.

Las aleaciones según la invención, después de un procesamiento termomecánico apropiado, muestran una ductilidad total próxima al 15% o superior.

40 Además, la invención se refiere a la aplicación y la utilización de una aleación semejante en los campos médico, del transporte o la energía. Preferiblemente, la invención se usa para implantes dentales. Otras aplicaciones son posibles y prometedoras en el campo de la ortopedia; en la cirugía maxilofacial, la producción de diversos dispositivos médicos diferentes puede sacar provecho de la invención, así como las industrias del transporte –más en particular, la industria aeroespacial– y la energía, específica, pero no exclusivamente, el campo nuclear o la química, en su sentido más
45 amplio, encuentran aplicación para la presente invención.

La invención tiene también como objetivo la fabricación aditiva de aleaciones, ya que las aleaciones según la invención no están sometidas a los gradientes de microestructuras observados con frecuencia, al ser de una sola fase y homogéneas en cuanto a su microestructura y propiedades químicas.

Breve descripción de las figuras

50 Otras características y ventajas de la invención se aclararán después de leer la descripción siguiente, hecha en referencia a las figuras adjuntas, que muestran:

- la Figura 1 muestra esquemáticamente la estructura básica de una aleación ternaria de Ti-Zr-O según una primera realización de la invención;

- la Figura 2 muestra la ruta de procesamiento termomecánico usada para modificar las propiedades de una aleación ternaria según otra realización de la invención;

- la Figura 3 muestra curvas que ilustran el efecto del oxígeno sobre las propiedades mecánicas de aleaciones recristalizadas según la invención;

5 - la Figura 4 muestra curvas que ilustran el efecto del circonio sobre las propiedades mecánicas de aleaciones recristalizadas según la invención;

- la Figura 5 ilustra el efecto de tratamientos termomecánicos (incluida una reducción del espesor del 85%) sobre las propiedades mecánicas de una aleación según la invención;

10 - la Figura 6 ilustra el efecto de tratamientos termomecánicos (incluida una reducción del espesor del 40%) sobre las propiedades mecánicas de una aleación según la invención; y

- la Figura 7 compara las propiedades mecánicas de aleaciones ternarias de Ti-Zr-O obtenidas según la invención con las propiedades de aleaciones de referencia.

Para mayor claridad, las características idénticas o similares se identifican por los mismos números de referencia en todas las figuras.

15 **Descripción detallada de una realización**

La Figura 1 muestra esquemáticamente la estructura básica de una aleación ternaria según la invención obtenida por endurecimiento por disolución sólida. El endurecimiento de la aleación según la invención, en estado recristalizado, resulta de los endurecimientos por disolución sólida sustitucional (Zr) e intersticial (O). Con respecto a los sitios ocupados, puede observarse que, en una disolución sólida semejante, los átomos de circonio ocupan posiciones del entramado de Ti (posiciones sustitucionales) y los átomos de oxígeno ocupan posiciones intersticiales (entre los átomos del entramado hexagonal). De acuerdo con este esquema, el oxígeno es un elemento endurecedor con naturaleza intersticial y el circonio es un elemento endurecedor con naturaleza sustitucional.

La invención se basa en la adición deseada y exclusiva de elementos de aleación totalmente biocompatibles, con alta capacidad de reforzamiento por disolución sólida. La selección del circonio resulta de su capacidad para formar una disolución sólida homogénea con titanio a cualquier temperatura. El intervalo de composición (del 4,5% en masa al 15% en masa de circonio) ha sido elegido para mantener una aleación rica en titanio, con el objetivo de optimizar el coste de las aleaciones. La selección del oxígeno como un elemento de aleación pleno se basa en su gran capacidad para endurecer el material. Normalmente, solo está presente en los materiales comerciales en cantidades no superiores al 0,35% (% en masa).

De manera diferente y en contra de prejuicios, en la familia de aleaciones según la invención, el oxígeno se añade en gran cantidad (del 0,35% al 2%) y de manera controlada, como una adición en estado sólido de una cantidad elegida de TiO_2 o ZrO_2 , para así, después de llevar a cabo la fusión, obtener una disolución sólida homogénea con respecto a su composición y rica en oxígeno. El material obtenido es de una sola fase, la fase α , a cualquier temperatura (hasta temperaturas próximas a la temperatura de transición β).

Además, como se muestra en la Figura 2, puede usarse un tratamiento termomecánico para alcanzar un estado microestructural optimizado. Se proporciona una secuencia innovadora o una sucesión de tratamientos termomecánicos de las aleaciones según la invención, con el fin de obtener un reforzamiento más significativo. El método comprende varias etapas, una de las cuales es un tratamiento térmico que debe ser breve (de 1 min a 10 min), para así obtener un estado recuperado y no recristalizado. De acuerdo con tal tratamiento, el material de partida está en estado recristalizado (etapa 1), entonces se lleva a cabo un trabajado en frío (p. ej., laminado en frío), a temperatura ambiente (etapa 2). La tasa de reducción puede variar del 40% al 90%, dependiendo de la aleación considerada; esta etapa del método hace posible aumentar la resistencia mecánica del material. Después se ejecuta preferiblemente un tratamiento térmico breve (3), denominado *flash*, que consiste en calentar a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 650 °C durante un periodo que varía entre 1 y 10 minutos. Este tratamiento térmico denominado *flash* hace posible recuperar parcialmente la ductilidad, mientras se conserva la resistencia mecánica por encima de la del estado recristalizado de partida. De este modo, el material mantiene una alta resistencia mecánica y recupera la ductilidad perdida al trabajar el metal en frío.

Por consiguiente, la invención proporciona una disolución con una aleación ternaria que contiene exclusivamente una fase única, la fase α y una disolución sólida totalmente homogénea, es decir, sin precipitados de otra fase adicional.

Se han considerado diversos modos de endurecimiento para alcanzar todas estas características, mediante la variación de las cantidades de circonio y oxígeno, respectivamente.

Como se muestra en las Figuras 3 y 4, respectivamente, el efecto del reforzamiento por solutos, es decir, del uso de una disolución sólida, pudo apreciarse llevando a cabo pruebas de tracción mecánica con las nuevas aleaciones en

estado recristalizado. El aumento de la resistencia mecánica de la aleación puede apreciarse tanto después de la adición de oxígeno (figura 3) como después de la adición de circonio (figura 4).

Las tres curvas de la Figura 3, que muestran la tensión frente a la elongación relativa (o deformación) de la aleación considerada, han sido obtenidas para aleaciones con el 4,5% de circonio y para proporciones de oxígeno, respectivamente, del 0,35% en la curva A, el 0,40% en la curva B y el 0,60% en la curva C.

Las tres curvas de la Figura 4, que muestran la tensión frente a la elongación relativa (o deformación) de la aleación considerada, han sido obtenidas para aleaciones con el 0,40% de oxígeno y para un contenido de circonio, respectivamente, del 4,5% en la curva B y del 9% en la curva C. La aleación correspondiente a la curva A no contiene circonio.

La ductilidad en estado recristalizado se mantiene muy alta en el intervalo de composiciones considerado, en comparación con la ductilidad del titanio comercialmente puro, por ejemplo (de aproximadamente el 20%).

La Figura 5 muestra el efecto adicional de las diversas etapas en la secuencia de tratamientos termomecánicos sobre una aleación con el 0,4% de O y el 4,5% de Zr. Más precisamente, el estado de partida es una aleación recristalizada, como se muestra en la curva A. Esta aleación tiene entonces una alta ductilidad, por encima del 25%, pero una resistencia mecánica relativamente baja de aproximadamente 700 MPa. La ejecución del trabajado en frío (p. ej., laminado en frío) a temperatura ambiente, con una reducción del espesor (RE) del 85%, por ejemplo, hace posible aumentar significativamente la resistencia mecánica, pero a cambio, reduce significativamente la ductilidad. La curva B muestra tal estado característico. La curva C muestra el estado de la aleación después de la subsiguiente aplicación de un tratamiento térmico *flash* a tal estado deformado. Tal tratamiento térmico hace posible recuperar parcialmente la ductilidad a la vez que se mantiene una alta resistencia mecánica. Las propiedades finales combinadas obtenidas en la aleación con el 0,4% de O y el 4,5% de Zr (en masa) después del laminado en frío y un tratamiento *flash* durante 1 minuto y 30 segundos a 500 °C son superiores a las de la aleación TA6V conocida. Con respecto a los resultados correspondientes a la curva C, según la invención, puede apreciarse una resistencia mecánica de aproximadamente 1.100 MPa y una ductilidad de aproximadamente el 15%. Como ya es sabido, la resistencia mecánica de la aleación TA6V asciende a aproximadamente 900 MPa y la ductilidad asociada es de aproximadamente el 10%.

La Figura 6 ilustra los efectos de varios tratamientos termomecánicos sobre una aleación con el 0,4% de O y el 9% de Zr. La curva A muestra las propiedades mecánicas de la aleación recristalizada obtenida después de un tratamiento térmico realizado a 750 °C durante 10 minutos. A continuación, se lleva a cabo una reducción del espesor (RE) del 40% en dicha aleación. La curva B se refiere al estado laminado en frío. A este estado trabajado en frío se le aplican tratamientos térmicos *flash*. La curva C se ocupa del material tratado térmicamente a 500 °C durante 150 segundos; la curva D muestra el material tratado térmicamente a 550 °C durante 60 segundos; y la curva E se refiere al material tratado térmicamente a 600 °C durante 90 segundos. Las dos aleaciones, recristalizada y tratada térmicamente, muestran propiedades mecánicas interesantes, comparables o superiores a las propiedades de la aleación TA6V conocida.

La Figura 7 muestra la superioridad de varias aleaciones según la invención con respecto a dos aleaciones conocidas: TA6V y TA6V ELI. TA6V ELI se usa actualmente en el campo médico. ELI significa *Extra Low Interstitial* (muy poco intersticial). Las características de TA6V se ilustran a través del rectángulo superior, mientras que las características de TA6V ELI corresponden al rectángulo inferior. Para cada rectángulo, el nivel superior es la resistencia mecánica típica y el nivel inferior es el límite elástico típico. El ancho de cada rectángulo, igual a aproximadamente el 10%, corresponde a la ductilidad de la aleación asociada. Las cuatro curvas de la Figura 7 corresponden a aleaciones según la invención. Estas muestran propiedades superiores a la de las dos TA6V (Ti de grado 5) y TA6V ELI (Ti de grado 23). Para confirmar la leyenda de la Figura 7, la curva A corresponde a una aleación ternaria con el 4,5% de circonio y el 0,4% de oxígeno a la que se aplica un tratamiento térmico a 500 °C durante 90 segundos después de una reducción del espesor (RE) del 85%. La curva B se ocupa de las propiedades de una aleación que comprende el 0,4% de oxígeno y el 9% de circonio, tratada térmicamente a 500 °C durante 150 segundos después de una reducción del espesor de 40%; la curva C muestra las propiedades de una aleación que comprende el 0,4% de oxígeno y el 9% de circonio, tratada térmicamente a 550 °C durante 60 segundos, después de una reducción del espesor del 40%. La curva D se obtiene con una aleación recristalizada que comprende el 0,4% de oxígeno y el 9% de circonio, en donde este estado recristalizado se obtiene con un tratamiento térmico a 750 °C durante 10 minutos después de una reducción del espesor (RE) del 40%. La curva A de la Figura 7 es, por tanto, la curva denominada C en la Figura 5. Las curvas B, C y D de la Figura 7 son, por tanto, las curvas denominadas, respectivamente, C, D y A en la Figura 6.

Con respecto al método preferido de la invención, se ejecuta una etapa de trabajado en frío con una tasa de reducción (o reducción del espesor RE) del 40% o más, sobre una aleación ternaria, como se describe anteriormente, a lo que sigue una etapa de tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 650 °C durante un periodo que varía de 1 minuto a 10 minutos.

La presencia deseada e intencionada de una cantidad de oxígeno elevada y controlada en tal aleación ternaria es lo que hace nueva esta aleación. Además, esto va en contra de prejuicios, ya que, hasta ahora, la presencia de oxígeno se limitaba o no se controlaba, siendo debida principalmente a las impurezas existentes en las materias primas. En

otras palabras, la cantidad de oxígeno presente en las aleaciones de titanio conocidas se limita a contenidos inferiores al 0,35% y generalmente resulta de las impurezas relativas de las materias primas usadas.

Además, las aleaciones según la invención pueden trabajarse fácilmente en frío; es posible formar tubos fácilmente con tales aleaciones. Ello resulta del nivel de ductilidad de las aleaciones según la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una aleación ternaria de titanio-circonio-oxígeno (Ti-Zr-O), caracterizada por que comprende del 83% al 95,15% en masa de titanio, del 4,5% al 15% en masa de circonio y del 0,35% al 2% en masa de oxígeno, en donde dicha aleación es capaz de formar un material de una sola fase que consiste en una disolución sólida α estable y homogénea con una estructura hexagonal compacta (HC) a temperatura ambiente.
2. Una aleación según la reivindicación 1, caracterizada por que tiene un límite elástico mayor o igual a 800 MPa.
3. Una aleación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que tiene una carga de rotura por tracción (UTS) próxima o mayor que 900 MPa.
- 10 4. Una aleación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que tiene una ductilidad total próxima al 15% o superior.
5. Una aleación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que es del tipo de una sola fase hasta temperaturas próximas a la temperatura de transición β .
6. Una aleación según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que es biocompatible.
- 15 7. Un método para producir una aleación ternaria según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el material de partida es una aleación ternaria en estado recristalizado y por que se trabaja en frío a temperatura ambiente con el fin de aumentar la resistencia mecánica de la misma.
8. Un método según la reivindicación 7, caracterizado por que el trabajado en frío consiste en un laminado en frío.
- 20 9. Un método para producir una aleación ternaria según la reivindicación 7, caracterizado por que la aleación trabajada en frío se somete a un tratamiento térmico que consiste en calentar la aleación a una temperatura de entre 500 °C y 650 °C durante un tiempo de 1 minuto a 10 minutos, con el fin de recuperar la ductilidad de tal aleación mientras se conserva una alta resistencia mecánica.
10. Un método según la reivindicación 7, caracterizado por que el trabajado en frío alcanza una tasa de reducción que varía del 40% al 90%.
- 25 11. Aplicación y utilización de la aleación según una de las reivindicaciones 1 a 6 en los campos médico, del transporte o la energía.
12. Aplicación y utilización de la aleación según la reivindicación 11 en/para la producción de implantes dentales.

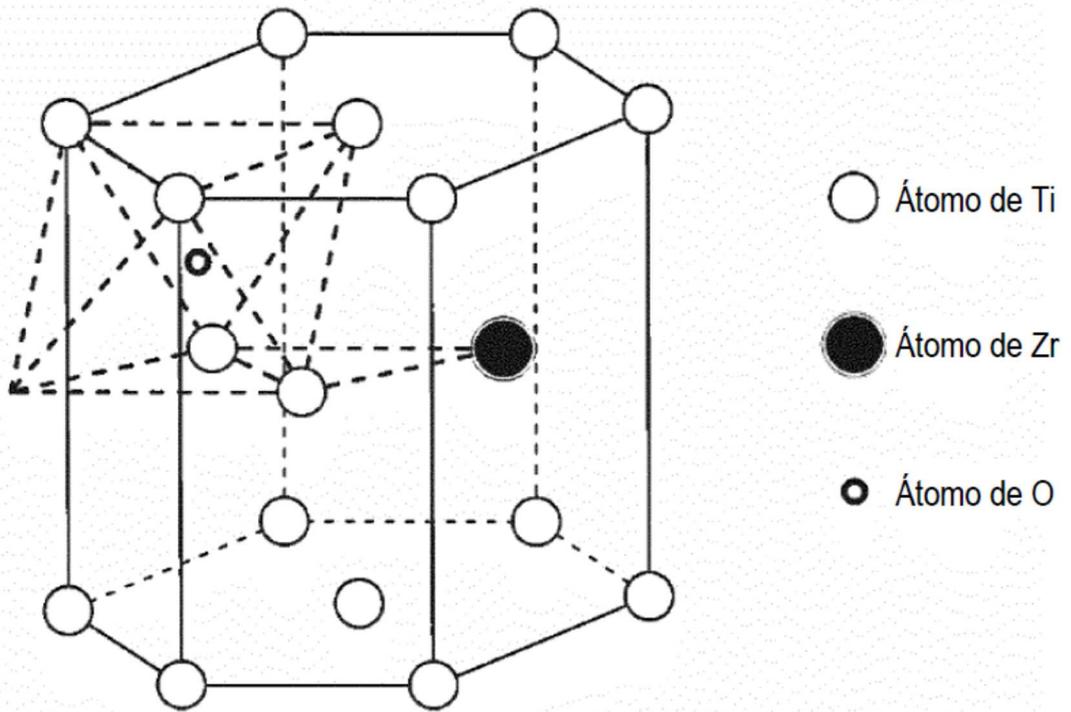


FIGURA 1

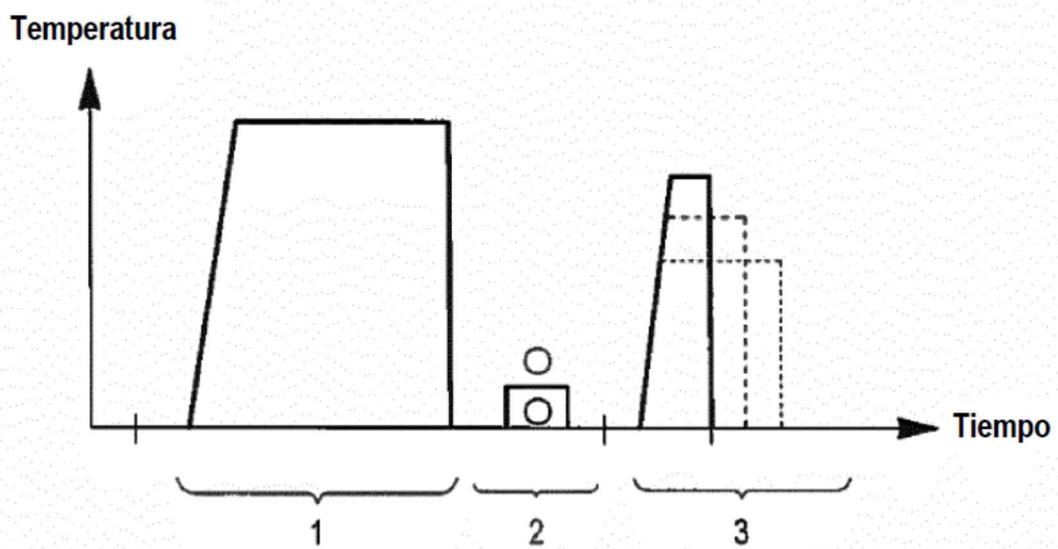


FIGURA 2

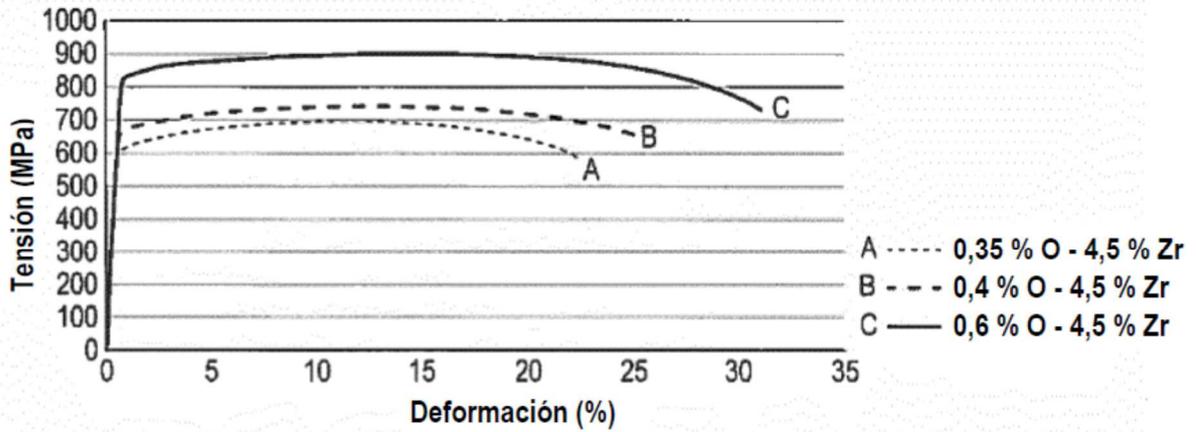


FIGURA 3

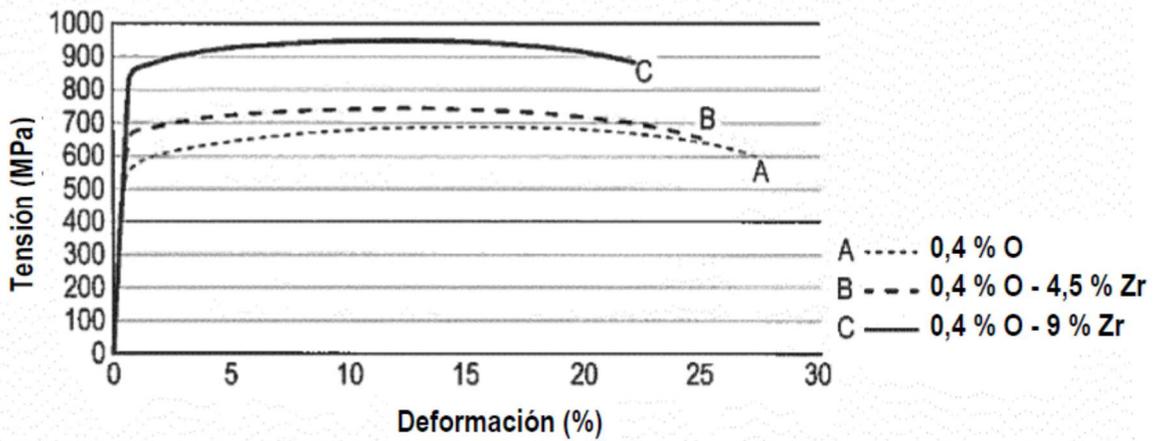


FIGURA 4

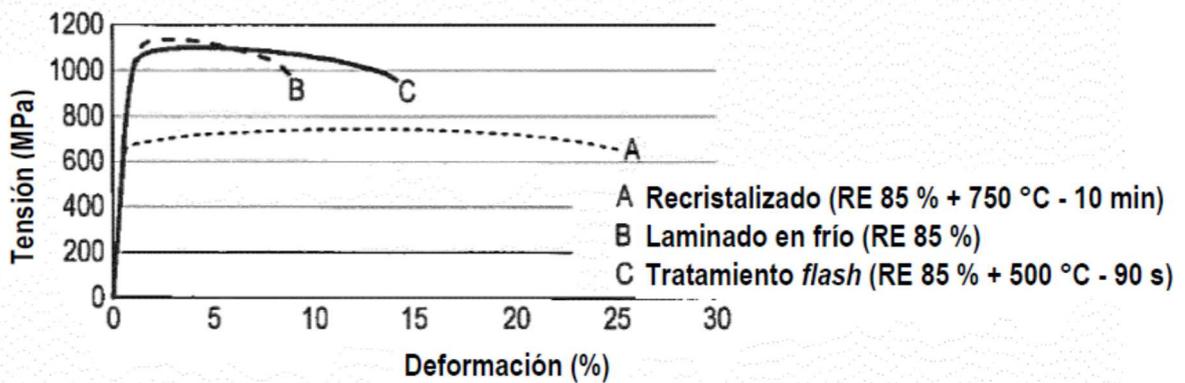


FIGURA 5

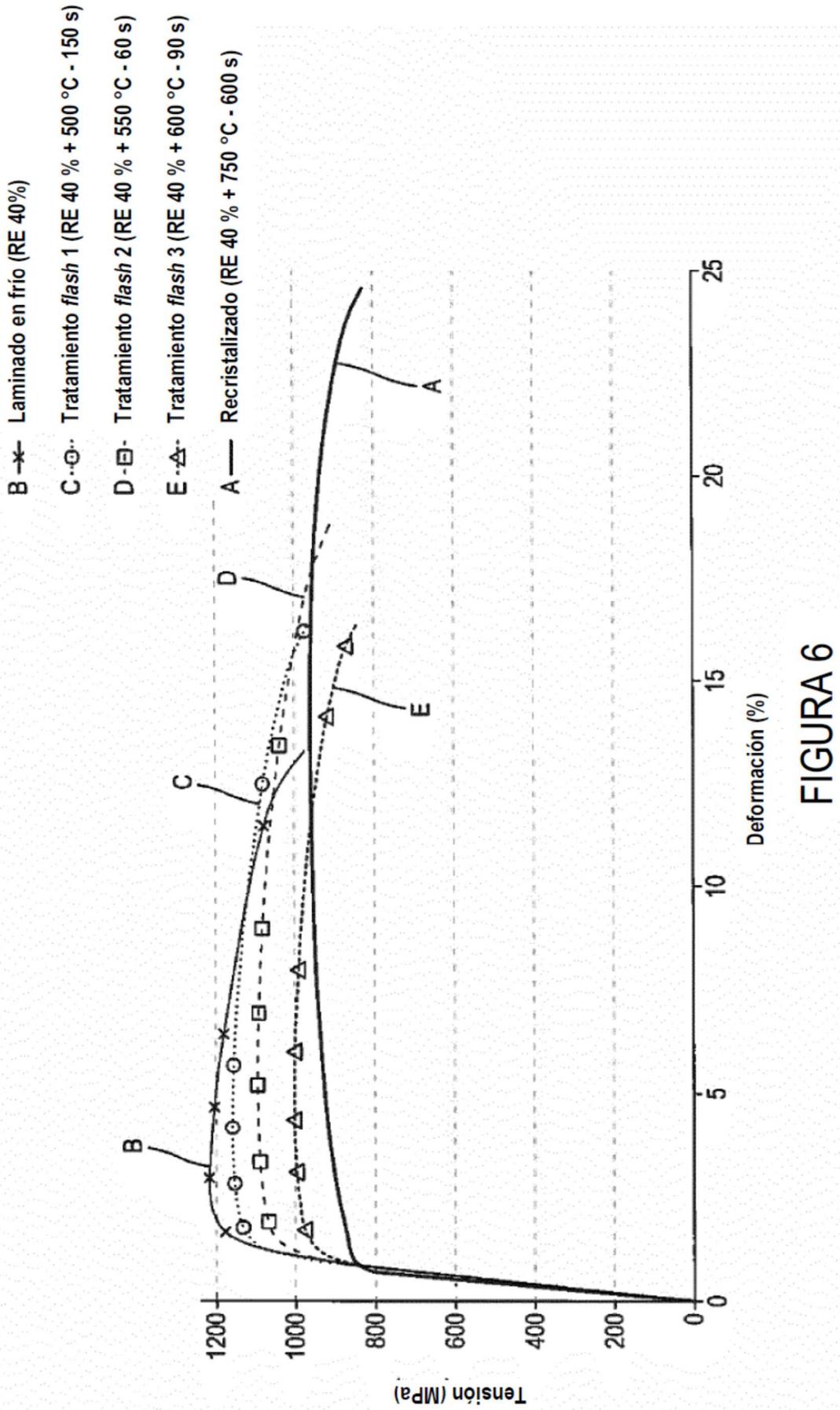


FIGURA 6

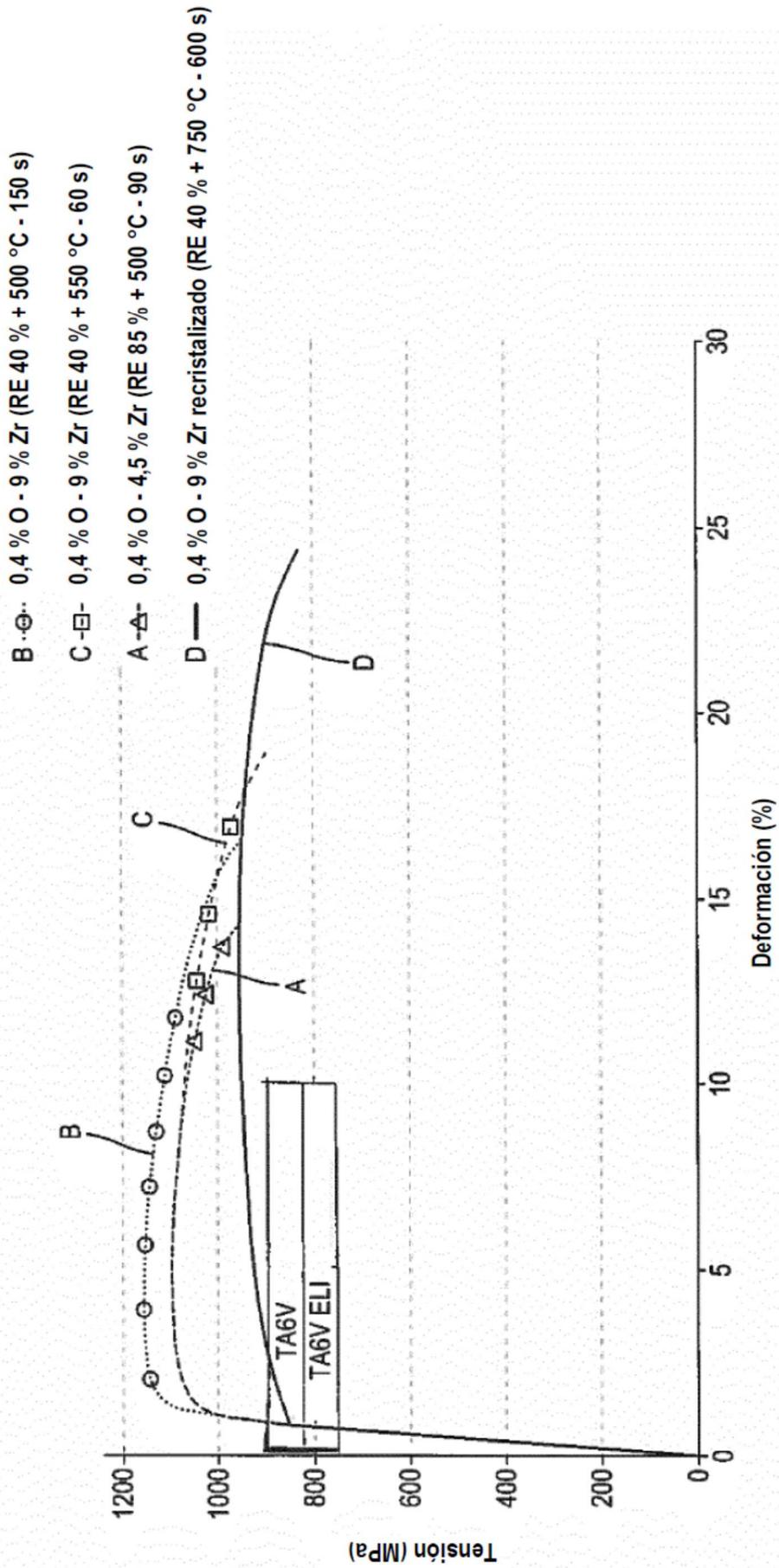


FIGURA 7