

## ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE ACERO GALVANIZADO EXPUESTO A UN SISTEMA DE RECIRCULACIÓN DE AGUA POTABLE.

R. Araya <sup>(1)</sup>, J. Araya <sup>(1)</sup>, R. Vera <sup>(1)</sup>

(1) Grupo de Corrosión, Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, CHILE.

E-mail: javier.andrees@gmail.com / rarayaa@ucv.cl

### RESUMEN

*Día a día el proceso de la corrosión de los metales ocurre a nuestro alrededor casi imperceptiblemente, provocando un enorme gasto de recursos. Consientes de esto, en nuestra investigación se analizará el comportamiento del acero galvanizado en caliente expuesto a un flujo continuo de agua potable, con la finalidad de estudiar su deterioro en el tiempo.*

*El objetivo de este trabajo, es analizar los distintos factores que afectan en el proceso de corrosión del acero galvanizado aplicando un flujo continuo. Para realizar los ensayos se utilizaron probetas de 3x4x0,6 cm con un espesor de recubrimiento de cinc (Zn) de 114  $\mu\text{m}$ , dispuestas perpendicularmente en una gradilla confeccionada en acrílico. Todas las probetas fueron sometidas a un sistema de recirculación de agua potable, utilizando un modelo a escala de laboratorio simulando un sistema de refrigeración con un flujo de 10 L. de agua potable, bajo condiciones hidráulicas constantes. El sistema estaba equipado con una bomba de recirculación (120W, 10 L / min) la cual se encendió por períodos intermitentes de 1 hora, y un calentador (AT-110, 100W) el cuál se reguló a una temperatura estándar de 28 °C, con la finalidad de facilitar una leve evaporación de agua potable. La investigación comenzó en Enero del año 2010 y se realizará por un período de 10 meses. El deterioro del acero galvanizado fue evaluado cada 2 meses por medidas de potencial de corrosión, pérdida de masa, curvas de polarización y análisis semanales al agua con que se trata a las probetas, tales como: cantidad oxígeno disuelto, cuantificación de sólidos totales y cloruros presentes, entre otros.*

*Constantemente se estuvo midiendo la agresividad del medio, mediante el índice de langelier, con la finalidad de ver cómo afectan a la velocidad y potencial de corrosión en un sistema de recirculación de agua potable. Los resultados preliminares, después de 4 meses de exposición de las probetas muestran variaciones en las curvas de polarización y en los potenciales de corrosión ( $E_c$ ) lo que corrobora la formación de una película protectora de productos de corrosión del cinc. Por otra parte, la velocidad de corrosión determinada en el tiempo fue de 18,2  $\mu\text{m/año}$ .*

### **Tópico 2: Materiales Metálicos.**

**Palabras clave:** corrosión, acero galvanizado, potencial de corrosión, pérdida de masa.

## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la corrosión produce cuantiosas pérdidas monetarias de producción y un alto costo en los procesos de mantenimiento que deben realizarse en todas las naciones del mundo debido a la destrucción y alteración en los materiales con que se trabaja. En este sentido, el galvanizado en caliente del acero al carbono constituye una solución rentable y económica para controlar la corrosión en muchas aplicaciones, tanto en la industria química y petrolera, como en el sector transporte, eléctrico y de construcción entre otros.

La corrosión tiene por objetivo investigar el deterioro de los materiales por la acción del medio en que se usan [1-2].

Las empresas constructoras en Chile utilizan, habitualmente: acero, cobre, aluminio y cinc. De este último metal es en el que se centra nuestro estudio, pero no en estado puro, sino como se encuentra habitualmente empleado: como Acero Galvanizado.

Galvanizado en la literatura se define como “*un proceso electroquímico con el cual se cubre acero al carbono con cinc*”, en otras palabras, la función del galvanizado es proteger la superficie del metal. Al ser el cinc menos noble, es decir, más oxidable, protege al acero del proceso de corrosión, debido a la formación del óxido de Zinc (ZnO) el cuál es de carácter muy estable.

El acero al carbono es tratado en caliente por un proceso denominado “Hot dip” [2], en el cuál el cinc fundido (450 °C) reacciona con la superficie de la pieza de acero al carbono para formar aleaciones de Zn-Fe con distintas composiciones dependiendo de la distancia a la superficie donde se encuentra la capa rica en Zn (0,003% de peso de Fe,  $\eta$ ) [3].

Ya sea directamente sumergido en agua o expuesto a la atmósfera, el acero es sumamente susceptible a la corrosión. Esta investigación busca describir el desempeño del acero protegido por un galvanizado en caliente en aplicaciones con agua, como lo es su uso en cañerías [4]. Actualmente los sistemas de flujo o recirculación son utilizados más de lo que uno puede imaginar. Un ejemplo es en la agricultura, en donde un sistema de reutilización de agua nace como una solución rentable para aumentar la producción.

Predecir la duración del acero galvanizado en el agua es mucho más difícil que en la atmósfera, debido a las muchas variables asociadas con la exposición en este medio, incluyendo los niveles de pH, contenido de oxígeno, temperatura y cloruros entre otros, además del crecimiento microbiano lo que nos lleva a la corrosión microbiológica. A medida que aumenta el contenido de oxígeno disuelto en el agua, la velocidad de corrosión del cinc aumenta. De hecho, el oxígeno es de cinco a diez veces más corrosivo al cinc que el ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) [4].

Por lo anteriormente expuesto, este trabajo investiga el comportamiento del acero galvanizado expuesto a un sistema de recirculación de agua potable durante 1 año de exposición, complementando con diferentes técnicas y metodologías de análisis.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

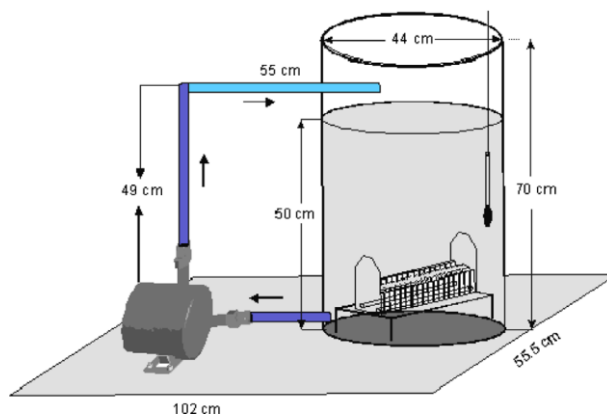
### Sistema Modelo

El estudio experimental se realizó usando una bomba de recirculación a escala de laboratorio, la cual se encendió por períodos intermitentes de 1 hora simulando un sistema de refrigeración de torre de funcionamiento con 10 L de flujo bajo condiciones hidráulicas constantes. Este sistema estaba equipado con una bomba de recirculación (120W, 10 L / min) y un calentador (AT-110, 100W) el cuál se reguló a una temperatura estándar de 28 °C, con la finalidad de facilitar una leve evaporación de agua potable (Fig. 1). Un suministro de agua potable (15 L cada 1 mes) se utiliza para reponer el agua perdida por evaporación y por los análisis realizados a ella. Las probetas se disponen perpendicularmente en una gradilla de acrílico.

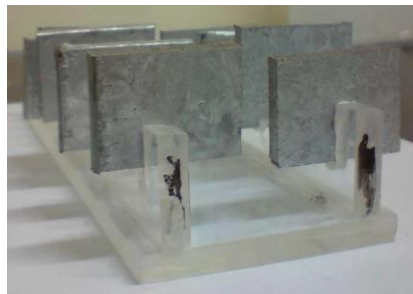
No se adicionaron sustancias químicas (desinfectantes, reguladores de pH) al sistema a fin de simular a cabalidad las condiciones en que se utilizaría el acero galvanizado empleado. Las muestras de agua fueron analizadas semanalmente para los distintos parámetros físico-químicos medidos como: pH, conductividad, sólidos totales disueltos (TDS), cloruros ( $\text{Cl}^-$ ), oxígeno disuelto y dureza total (Expresada como  $\text{mg} / \text{L CaCO}_3$ ). Se utilizaron 10 probetas de acero galvanizado, de las cuales dos fueron retiradas del sistema después de 2 meses de exposición para realizar los análisis de: Pérdida de Masa, medición de Potencial de corrosión ( $E_c$ ) y generar curvas de polarización (Evans). En la experiencia realizada se utilizó agua potable de Curauma, cuya composición fue:  $\text{SO}_4^{-2}$  ( $40,1 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $20,7 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $25,4 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{CO}_3^{-2}$  ( $151,2 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### Condición inicial de las muestras de acero galvanizado utilizado

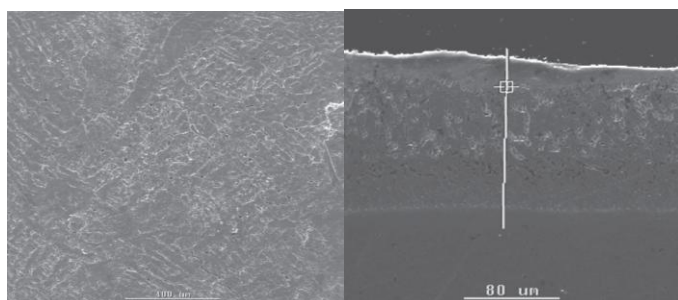
Se utilizaron probetas de  $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  con un espesor de recubrimiento de cinc (Zn) de  $114 \mu\text{m}$ , dispuestas perpendicularmente en una gradilla confeccionada en acrílico (Fig. 2). Las placas de acero fueron sumergidas en caliente en un baño de galvanizado cuya composición era  $0,005 \%$  Al,  $0,35 \%$  Sn,  $0,30 \%$  Pb,  $0,5 \%$  Ni y el resto Zn. En la Figura 3A se muestra el aspecto superficial de la probeta de galvanizado en la cual se observa un cierto grado de porosidad del recubrimiento de Zn. Por otra parte, en la Figura 3B se muestra un corte transversal de la probeta donde la capa de Zn ( $\eta$ ) tiene un espesor aproximado de  $30 \mu\text{m}$  y de las otras capas se distingue la fase  $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ ) de espesor  $80 \mu\text{m}$  con una composición determinada por EDAX de  $93,1\%$  de Zn y  $6,9 \%$  de Fe. Las otras fases tales como  $\delta_1$  ( $\text{FeZn}_7$ ),  $\Gamma_1$  ( $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ) y  $\Gamma$  ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ) no fue posible distinguirlas claramente. La zona inferior del corte corresponde a acero (mayoritariamente Fe) [1].



**Figura 1.** Modelo del sistema utilizado.



**Figura 2.** Probetas de acero galvanizado dispuestas en una gradilla de acrílico.



**Figura 3.** Aspecto superficial (A) y en corte (B) de la muestra de galvanizado en condiciones iniciales. [1]

#### Determinación de las variables de Corrosión

La pérdida de masa se evaluó siguiendo la norma ISO 9226. Se pesó y midió cada probeta (Tabla 1) antes de sumergirlas en el sistema de recirculación. Luego, se las mantuvo durante 70 días a 27,5°C con agitación constante (períodos intermitentes de 1 hora). Finalmente, se retiraron 2 probetas (muestra y contramuestra) cada dos meses y fueron sometidas a una limpieza química (decapado) con una solución de NH<sub>4</sub>Cl 10% p/p (70 °C – 5 minutos) para luego ser masadas, medidas y determinada su velocidad de corrosión en: µm / año.

El potencial de corrosión se evaluó cada dos meses, según técnica de Pourbaix utilizando un milivoltímetro de alta impedancia Radiometer pIONneer 10 y un porta electrodo- puente Agar/KCl, el cual posee un electrodo de referencia de Calomel saturado ( $E_{ecs}$ ), especialmente diseñado para realizar medidas sobre la superficie del metal.

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda que cuenta con tres electrodos, lo cuales son: electrodo de trabajo, electrodo de referencia Calomel saturado ( $E_{ecs}$ ) y finalmente un contraelectrodo de Platino (Pt). Para obtener las curvas de polarización (anódica y catódica) se realizó una potenciometría a una velocidad de barrido de 0.2 mV s<sup>-1</sup>. Se utilizó una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M para la realización de ambas curvas.

**Tabla 1.** Medidas iniciales realizadas a las probetas de acero galvanizado.

Probeta	Tipo	Dimensiones [Largo x Ancho x Espesor] (cm)	Masa (g)	Área*
1	Muestra	4,07 x 3,05 x 0,598	55,8103	33,34252
2	Contramuestra	4,16 x 3,15 x 0,609	58,7591	35,11158
3	Muestra	4,04 x 3,13 x 0,590	56,3207	33,75100
4	Contramuestra	4,09 x 3,15 x 0,591	56,9850	34,32468
5	Muestra	4,22 x 2,92 x 0,581	54,9293	32,94148
6	Contramuestra	4,09 x 3,06 x 0,585	54,3239	33,39630
7	Muestra	3,98 x 3,10 x 0,610	53,5491	33,31360
8	Contramuestra	3,99 x 3,02 x 0,586	52,2812	32,31532
9	Muestra	4,26 x 3,19 x 0,582	57,9263	35,85060
10	Contramuestra	4,16 x 3,05 x 0,582	55,9720	33,76844

\*Área calculada: largo x ancho x 2 + largo x espesor x 2 + ancho x espesor x 2

#### Análisis del agua potable utilizada

La determinación de oxígeno disuelto se llevó a cabo mediante el uso del método de Winkler, norma 7414/5860 para el análisis de agua [12]. La determinación de la dureza se realizó por el método de volumetría de formación de complejos, norma une 77-040-83 [13]. Para la medida de conductividad se realizó con un conductímetro ORION 011006, 12,9 mS/cm Conductivity Standard. En la determinación de cloruros se utilizó el método de Mohr modificado, norma NMXAA-073-SCFI 2001 para análisis de agua [14]. La medida de pH se realizó con un peachímetro SCHOLAR, el cual posee un electrodo combinado de vidrio marca OKCN, (Método CEC-ATM-001-A).

Finalmente, para la determinación de los sólidos totales disueltos\* (TDS) se utilizó mediante: Sólidos solubles, Método CEC-ATM-001-B; Sólidos insolubles, Método CEC-ATM-001-C.

\*Se consideran como TDS: Sólidos solubles + Sólidos insolubles.

### Cálculo del Índice de Langelier

Indica el grado de saturación del carbonato de calcio en el agua, el cual se basa en el pH, la alcalinidad y la dureza. Es un índice que refleja el equilibrio del pH del agua con respecto al calcio y la alcalinidad; y es usado en la estabilización del agua para controlar tanto la corrosión como la escala de deposición. Se establece para una temperatura determinada y mide el estado de equilibrio del agua en relación con su carácter incrustante o corrosivo. Se define teóricamente como:

$$LSI = pH - pH_s$$

Siendo pH: al que se encuentra la muestra de agua y  $pH_s$ : el valor de pH al que comenzaría a precipitar Carbonato Cálcico ( $CaCO_3$ )

Debido a ello, cuando LSI tenga un valor negativo se tratará de un agua con tendencia corrosiva, tendencia tanto mayor cuanto menos sea el LSI. En cambio, para valores de LSI positivos el agua tendrá una tendencia incrustante provocando la deposición de carbonato cálcico. Es por ello importante en instalaciones industriales y piscinas trabajar a un LSI próximo a 0 para unas óptimas condiciones de mantenimiento. El valor de LSI se calcula experimentalmente en el laboratorio, sin embargo puede hacerse una aproximación bastante buena aplicando la siguiente fórmula:

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D)$$

Donde:

$$A = \frac{1}{10} (\log[TDS] - 1)$$

$$B = -13,12 \log(T(^{\circ}C) + 273,15) + 34,55$$

$$C = \log[TH] - 0,4$$

$$D = \log[TAC]$$

TDS los mg/l de sólidos disueltos; T, la temperatura en  $^{\circ}C$ ; TH la dureza expresada en mg/l de  $CaCO_3$ ; y finalmente TAC, la alcalinidad también en mg/l de  $CaCO_3$ . [15]

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de las tendencias a la incrustación del agua utilizada

La evaluación de los parámetros requeridos por el Índice de Langelier, permite clasificar el potencial de incrustación de su agua utilizada en el sistema de recirculación [15]. En la Tabla 2 se muestran los valores promedio obtenidos, comprendidos en el período Junio 2010 – Septiembre 2010 de las variables analizadas. Según el Índice de Langelier [15], que clasifica la agresividad del agua con que se trabaja, considerando: el potencial de hidrogeno (pH), la conductividad (mS / cm), el calcio ( $Ca^{+2}$ ), Bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) y finalmente la temperatura a la que se encuentra el agua.

**Tabla 2.** Parámetros Físico-Químicos del sistema de recirculación de agua.

Parámetro	Unidad	Valores Promedio* $\pm$ L.C (n = 14)
Temperatura	$^{\circ}C$	$27,5 \pm 1,5$ (25,0 – 30,0)
pH	Unidades de pH	$6,25 \pm 0,04$ (6,13 – 6,38)
Sólidos Totales Disueltos (TDS)	mg / L	$65,5 \pm 7,8$ (34,5 – 80,4)
Oxígeno Disuelto	mg / L	$7,51 \pm 0,62$ (5,38 – 8,80)
Dureza Total	mg / L	$181,4 \pm 8,8$ (151,2 – 204,9)
Cloruros (Cl <sup>-</sup> )	mg / L	$39,1 \pm 4,4$ (20,7 – 46,6)
Conductividad	$\mu S/cm$	$1536 \pm 119$ (1212 – 1876)

Promedio  $\pm$  Límite de Confianza (L.C) 95%

n: número de mediciones.

\*Los valores dados entre paréntesis, son los mínimos y máximos observados durante el curso de este estudio.

Estos datos permiten entregar una clasificación (Tabla 3):  $pH_s = 7,7$ ;  $LSI = -1,4$ , según la indicación basada en Langelier (1936) el agua se encuentra insaturada con respecto al carbonato cálcico ( $CaCO_3$ ), con una tendencia a eliminar los actuales recubrimientos protectores del carbonato en las tuberías y equipos, y según la Indicación basada en Langelier mejorado por Carrier (1965): el agua utilizada genera una corrosión severa en el material que se esté utilizando.

**Tabla 3.** Clasificación de agua según LSI (Índice de Langelier)

LSI	Agua utilizada genera
$-2,0 < LSI < -0,5$	Corrosión Severa
$-0,5 < LSI < 0,0$	Corrosión leve pero sin formación de incrustaciones
$LSI = 0,0$	Equilibrada, pero posible corrosión leve
$0,0 < LSI < 0,5$	Formación leve de incrustaciones
$0,5 < LSI < 2$	Formación de incrustaciones pero no corrosiva

El incremento en los valores medidos (en función del tiempo) de: la conductividad, los sólidos totales disueltos (TDS) y los sulfatos ( $SO_4^{-2}$ ) son los principales responsables de generar que el agua de la recirculación sea más agresiva [6], lo que concuerda con el Índice de Langelier obtenido.

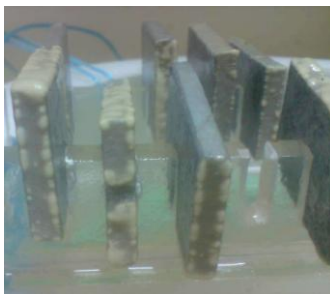
#### Medida de Potencial de Corrosión ( $E_c$ )

Una forma de comprobar la presencia de productos de corrosión en la superficie del acero galvanizado (Fig. 4) utilizado, es la determinación del potencial de corrosión ( $E_c$ ), el cuál debería desplazarse hacia valores más positivos que el potencial del metal desnudo dependiendo del espesor y morfología de los productos de corrosión formados [1].

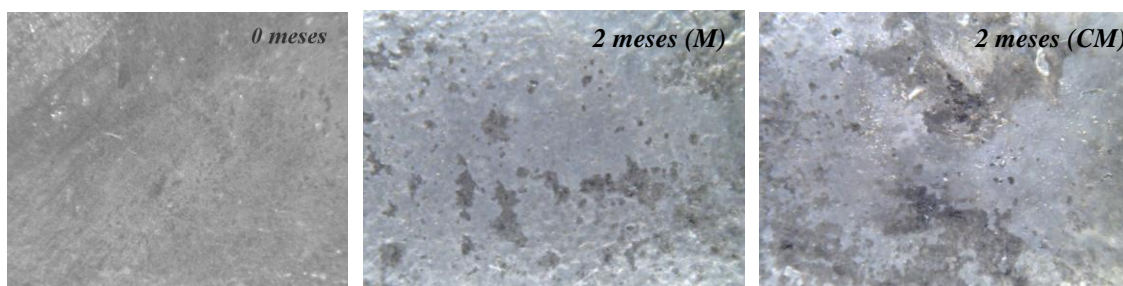
Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- A tiempo  $\rightarrow$  0 (sin exposición) : -976 mV
- A tiempo  $\rightarrow$  2 meses de exposición (Muestra) : -838 mV
- A tiempo  $\rightarrow$  2 meses de exposición (Contramuestra) : -854 mV

Donde se observa, que el potencial de corrosión ( $E_c$ ) del metal desnudo (inicio de exposición) tiene un valor de: -976 mV ( $E_{ecs}$ ), alcanzando en los primeros 2 meses de exposición un valor promedio de: -846 mV ( $E_{ecs}$ ), es decir, un incremento de 130 mV. Al comparar el valor medido al inicio del estudio (tiempo 0) con el alcanzado a los 2 meses de exposición se observa un incremento de potencial en función del tiempo de exposición, lo que corrobora una formación de producto de corrosión en los primeros 3 meses de exposición del acero galvanizado. Al incrementar el potencial de corrosión, se puede establecer que el acero galvanizado se está pasivando, por la formación de un producto de corrosión, como lo es óxido de cinc ( $ZnO$ ) el cual es muy estable. Este óxido protege al material del proceso de corrosión. En la Figura 5, se muestra el aspecto superficial del galvanizado a tiempo 0 y 2 meses (Muestra y Contramuestra) de exposición, observándose claramente la formación de productos de corrosión (manchas y puntos blancos), conocidos como la herrumbre blanca del cinc [1].



**Figura 4.** Acero galvanizado después de 2 meses de exposición a sistema de recirculación.



**Figura 5.** Apariencia superficial del acero galvanizado a distintos tiempos de exposición.  
(M): Muestra; (CM): Contramuestra.

El carácter protector de los productos de corrosión formados sobre el metal dependerá de su composición química, conductividad, adherencia, compacticidad, solubilidad, higroscopicidad y morfología. Estas propiedades principalmente son determinadas por la composición del metal [1].

#### Obtención de Velocidad de Corrosión

El método utilizado para determinar la velocidad de corrosión del acero galvanizado fue: pérdida de masa. El resultado obtenido para las probetas expuestas a tiempo 2 meses fueron los siguientes:

- Muestra : 19,9  $\mu\text{m/año}$ .
- Contramuestra : 16,5  $\mu\text{m/año}$ .

Se calculó un promedio entre ambas mediciones, dando como resultado final de velocidad de corrosión del acero galvanizado expuesto a un sistema de recirculación de agua potable a los dos meses de exposición de: 18,2  $\mu\text{m/año}$ . Con este dato, se puede establecer que la utilización del galvanizado expuesto a las mismas condiciones, posee una alta duración.

#### **4. CONCLUSIONES**

Los resultados preliminares después de 2 meses de exposición del acero galvanizado en un sistema de recirculación de agua potable, muestran que el potencial de corrosión ( $E_c$ ) del galvanizado aumentó en función del tiempo, lo que corrobora la formación de una película protectora de productos de corrosión de cinc.

La velocidad de corrosión determinada por pérdida de masa al cabo de 2 meses de exposición fue de 18,2  $\mu\text{m/año}$ .

Se debe tener presente que los resultados de esta investigación son *preliminares*, debido a que se enmarcan en un estudio a largo plazo acerca el comportamiento del acero galvanizado en un sistema de recirculación de agua potable y la evaluación de la relación directa que existe entre la corrosión y parámetros bioquímicos (tales como la incidencia de bacterias) que serán evaluados en este mismo sistema.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen el financiamiento de este proyecto a la Dirección de Investigación de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.

## REFERENCIAS

1. Vera, R. - Guerrero, F. - Delgado, D. - Araya, R. "Evaluación de Acero Galvanizado Estructural frente a la Corrosión en Atmósfera Marina. Parte 1. Resultados después de 1 año de Exposición"; Revista de la Construcción, Vol. 8 N° 2 (2009), p. 18-26 (*paper*)
2. Vera Aravena, R. "Corrosión" (*libro*)
3. Yadav A. P., Katayama H., Noda K., Masuda, H., Nishikata A., Tsuru T., "Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments"; Corrosion Science, Vol. 49, Issue 9 (2007), p. 3716-3731 (*paper*)
4. Rahrig, P. "Galvanized steel in water and wastewater infrastructure"; Materials Performance, Vol. 42 N° 7 (2003), p. 58-60 (*paper*)
5. Vera, R. y Canas, F.J. "Comportamiento Frente a la Corrosión en Ambiente Marino de Acero Galvanizado y Acero Galvanizado Pintado (Duplex)"; Información Tecnológica, Vol. 16 N° 4 (2005), p. 53-58 (*paper*)
6. E. Ilhan-Sungur, A. Çotuk, "Microbial corrosion of galvanized steel in a simulated recirculating cooling tower system"; Corrosion Science, Vol. 52, Issue 1 (2010), p. 161-171 (*paper*)
7. Vera, R., Tapia, C., Rosales, B. "Effect of the exposure angle in the corrosion rate of plain carbon steel in a marine atmosphere"; Corrosion Science, Vol. 45, Issue 2 (2003), p. 321-337 (*paper*)
8. A.K. Lee, M.G. Buehler, D.K. Newman, "Influence of a dual-species biofilm on the corrosion of mild steel"; Corrosion Science, Vol. 48, Issue 1 (2006), p. 165-178 (*paper*)
9. Ávila, J. - Genescá J., "¿Por qué existe la Corrosión?", Más Allá de la Herrumbre (1987) (*libro*)
10. S.G. Choudhary, "Emerging microbial control issues in cooling water Systems"; Journal of Biology, Vol. 77, Issue 5 (1998), p. 91-102 (*paper*)
11. Valcarce, M.B, "Determinación de la Velocidad de corrosión de latón el aluminio en agua potable"; Anales CONAMET / SAM (2004) (*artículo en acta de congreso*)
12. Norma de agua Código 7414/5860, Aguas Residuales - Métodos de Análisis (<http://www.lamotte.com>) (*norma*)
13. Norma de agua NUne 77-040-83, Aguas Residuales - Métodos de Análisis. (*norma*)
14. Normas de agua NCh 2313/1.Of 95, Aguas Residuales - Métodos de Análisis. (*norma*)
15. Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater Engineering Treatment and Reuse, 4ta. Edición (*libro*)
16. Trabajo Práctico N°3: Corrosión, Universidad de Buenos Aires – Argentina (*paper*)
17. Luttges, P. "Influencia de bacterias aeróbicas en la corrosión del acero 1020" , Trabajo de Tesis para optar a título de Bioquímico – Pontificia Universidad Católica de Valparaíso (1986) (*libro*)