

Investigación

## Control de la corrosión de acero al carbón en ambientes de ácido sulfídrico por 1-(2-Hidroxietil)-2-Alquil-Imidazolinas y sus correspondientes precursores amídicos

Luis S. Zamudio-Rivera,\* A. Estrada, A. Benavides, A. Estrada-Buendía y J. L. Benítez

Programa de Ingeniería Molecular, Competencia de Química Aplicada, Instituto Mexicano del Petróleo. Avenida Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan. C. P. 07730, México, D.F., México. Tel.: 3003-7399; Fax: 3003-6239; E-mail: lzamudio@www.imp.mx

Recibido el 3 de junio del 2002; aceptado el 18 de diciembre del 2002

**Resumen.** En este trabajo se utilizaron mediciones de pérdida de peso para estudiar la influencia que tienen siete compuestos del tipo 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas (**1a-7a**) y sus correspondientes precursores amídicos (**1b-7b**) sobre la velocidad de corrosión de acero al carbón 1010 en ambientes de ácido sulfídrico característicos de la industria petrolera. Los resultados muestran que las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas son mejores inhibidores a la corrosión que sus correspondientes precursores amídicos y que la eficiencia de inhibición en ambas familias de compuestos depende de la longitud de la cadena del grupo alquilo y de la concentración del inhibidor. Con el fin de dar una posible explicación a los resultados experimentales, se obtuvieron cálculos semiempíricos (PM3) de la interacción de los compuestos **1a** y **1b** con el compuesto de coordinación  $\text{Fe}(\text{SH})_3(\text{H}_2\text{S})_3$ .

**Palabras claves:** Inhibidor de corrosión, 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolina, precursor amídico, ácido sulfídrico, acero al carbono, cálculos semiempíricos.

**Abstract.** The influence of seven compounds of the type 1-(2-hydroxyethyl)-2-alkyl-imidazolines (**1a-7a**) and their corresponding amidic precursors (**1b-7b**) on the corrosion rate of mild steel in characteristic hydrogen sulfide environments of the petroleum industry was studied using weight loss measurements. The results show that 1-(2-hydroxyethyl)-2-alkyl-imidazolines are better corrosion inhibitors than their corresponding amidic precursors and that the efficiency of corrosion inhibition in both families depends on chain length of alkyl group and the concentration of inhibitor. Semiempirical calculations (PM3) involving the interaction of compounds **1a** and **1b** with the coordination compound  $\text{Fe}(\text{SH})_3(\text{H}_2\text{S})_3$  were obtained with the objective of giving a possible explanation to the experimental results.

**Key words:** Corrosion inhibitor, 1-(2-hydroxyethyl)-2-alkyl-imidazoline, amidic precursor, hydrogen sulfide, mild steel, semiempirical calculations.

### Introducción

La corrosión se puede definir como el deterioro de un material debido a su exposición al ambiente y es uno de los mayores problemas que afectan el desempeño, seguridad y apariencia de los mismos. A pesar de los continuos avances en materiales resistentes a la corrosión el uso de inhibidores químicos constituye una de las formas más prácticas y económicas para controlarla [1-2]. Al nivel más simple, un inhibidor se define como cualquier sustancia química que al agregarse en pequeñas concentraciones a un medio agresivo, reduce significativamente la velocidad de corrosión de un material expuesto a tal medio. Una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos han sido utilizados para controlar la corrosión en diferentes medios agresivos. De esta forma, para medios acuosos, se emplean paquetes orgánicos base fosfonatos [3-5], mientras que para ambientes donde predomina la presencia de hidrocarburos el uso de inhibidores fílmicos base aminas [6-8] o imidazolinas [9-15] está bien establecido.

Los inhibidores de corrosión fílmicos normalmente están constituidos por dos partes esenciales: una parte polar rica en electrones que sea capaz de adherirse a una superficie metálica a través de enlaces de coordinación y una parte hidrofóbica

que pueda repeler de manera eficiente a los contaminantes presentes en el medio agresivo [16-19].

En la industria petrolera los problemas de corrosión generados por ácido sulfídrico y/o dióxido de carbono han sido controlados durante décadas empleando inhibidores de corrosión base imidazolinas [11-15]. Sin embargo, a partir de la década de los ochenta cuando se comenzó a utilizar la resonancia magnética nuclear de carbono-13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) para caracterizar los productos terminados se encontró que lo que realmente se utilizaba como inhibidor era una mezcla de las imidazolinas con sus correspondientes precursores amídicos en diferentes proporciones [20-22]. Recientemente, Jovancicevic y *col.* [22] encontraron que, en ambientes de dióxido de carbono, las 1-(2-aminoethyl)-2-alquil-imidazolinas son menos eficientes como inhibidores que sus correspondientes precursores amido-aminas. Sin embargo, para el caso de las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas no se han realizado estudios sistemáticos y es bien conocido que pequeños cambios estructurales en los inhibidores pueden implicar grandes cambios en las eficiencias de inhibición a la corrosión [23].

Debido al interés de la industria petrolera en México de conocer la variación de la velocidad de corrosión de acero al carbono en ambientes de ácido sulfídrico en presencia de 1-(2-

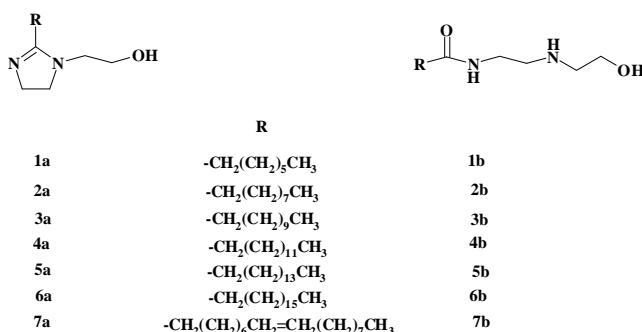


Fig. 1. Estructura molecular de las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas **1a-7a** y sus correspondientes precursores amídicos **1b-7b**.

hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas y sus correspondientes precursores amídicos en forma pura y de cómo se afecta esta propiedad cuando se cambia el tamaño de la cadena del grupo alquilo en ambas familias de compuestos, en el presente trabajo se evaluaron a través de mediciones de pérdida de peso las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas **1a-7a** y sus correspondientes precursores amídicos **1b-7b** que se muestran en la Fig. 1.

## Parte experimental

### a. Inhibidores

La Fig. 1 muestra la estructura molecular de los inhibidores de corrosión investigados.

Las-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas **1a-7a** y sus correspondientes precursores amídicos **1b-7b** fueron sintetizadas y obtenidas en forma pura de acuerdo a un nuevo protocolo el cual será posteriormente publicado [24]. La estructura y pureza de todos los compuestos fue determinada a través de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y análisis elemental [25]. La Fig. 2 muestra los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los compuestos **7a** y **7b**, donde se pueden observar las señales características para este tipo de compuestos [20]. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Varian modelo Mercury a 200 MHz. Los desplazamientos químicos se dan en partes por millón (ppm) y se utilizaron como disolvente y referencia cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y tetrametilsilano ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ), respectivamente.

### b. Especímenes

Especímenes de acero al carbón 1010 con la composición que se muestra en la Tabla 1 y de las siguientes dimensiones 2.540

Tabla 1. Composición de los especímenes.

Elemento	Porcentaje
C	0.07
P	0.08
Mn	0.034
Si	Ausente
S	Ausente
Fe	Resto

$\text{cm} \times 1.270 \text{ cm} \times 0.025 \text{ cm}$  se utilizaron para las mediciones de pérdida de peso. Los especímenes se pulieron mecánicamente y se desengrasaron con acetona y hexano antes de ser usados.

### c. Emulsión

La emulsión agresiva que simula las condiciones de proceso de la industria petrolera y que actualmente se utiliza de manera estandarizada en el Instituto Mexicano del Petróleo para evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión que se utilizan en medios ácidos de la industria de la refinación del petróleo, se compone de 20 % querosina y 80 % salmuera [26]. La composición de la salmuera es la siguiente: 60,000 ppm de cloruro de sodio, 6613.33 ppm de cloruro de calcio dihidratado, 10680 ppm de cloruro de magnesio dihidratado, 3493.3 ppm de sulfato de sodio y 3500 ppm de ácido sulfídrico. El pH final de la salmuera fue de 4.

### d. Mediciones de pérdida de peso

Para la determinación de las eficiencias de inhibición a la corrosión se utilizó una técnica gravimétrica conocida a nivel mundial como prueba dinámica de rueda [13, 27]. El procedimiento de prueba utilizado fue:

Se pesa un testigo de acero al carbón 1010 con las siguientes dimensiones  $2.540 \text{ cm} \times 1.270 \text{ cm} \times 0.025 \text{ cm}$  y se coloca dentro de una botella que contiene 180 mL de una emulsión agresiva compuesta de 20 % querosina, 80 % salmuera y una cantidad determinada de inhibidor de corrosión que varía de 0 a 60 ppm. A la botella que no contiene inhibidor de corrosión se le conoce como blanco y se toma como referencia para determinar la eficiencia de los inhibidores de corrosión. Posteriormente, la botella se sella herméticamente y se coloca dentro del orificio de una rueda de 58.4 cm de diámetro exterior y 6 cm de diámetro interior, que se encuentra dentro de una estufa. La temperatura de la estufa se incrementa de 25 °C hasta 70 °C y la rueda se pone a gira a 30 rpm. El tiempo de evaluación es de 46 h. Al final de la prueba el especímen es retirado de la botella, lavado de manera consecutiva con cloroformo, acetona, agua, una solución de ácido clorhídrico diluida, una solución de bicarbonato de potasio al 5 % en peso y agua, limpiado con un escobillón de alambre, enjuagado con agua y jabón, secado en una estufa a 60 °C y repesado. En función de la pérdida de peso y tomando como referencia el blanco se calcula la eficiencia de inhibición (Ecuación 1), mientras que para la evaluación de la velocidad de corrosión reportada en milésimas de pulgadas de disminución de espesor por año (mpa) se toma en cuenta el tiempo (en h) que duró la prueba y los siguientes parámetros del testigo: a) pérdida de peso en gramos, b) área superficial en  $\text{cm}^2$  y c) densidad en g / mL (Ecuación 2).

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\text{Pérdida de peso del blanco} - \text{Pérdida de peso del testigo}}{\text{Pérdida de peso del blanco}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{mpa} = \frac{\text{Pérdida de peso del testigo}}{\text{Área del testigo} \times \text{Tiempo de la prueba} \times \text{densidad del testigo}} \times 3439370 \quad (2)$$

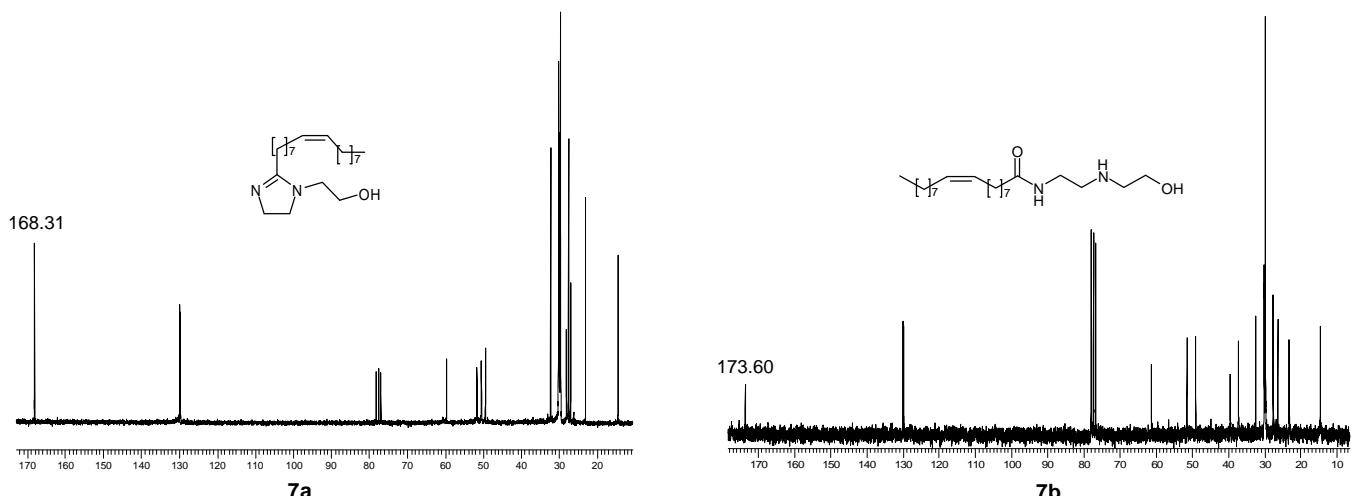


Fig. 2. Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **7a** y **7b**.

La evaluación de la eficiencia de inhibición a la corrosión a una concentración determinada de la sustancia química se realiza por triplicado y a su vez cada prueba gravimétrica se efectúa por duplicado, por lo cual el número de especímenes utilizados para corroborar que los datos de eficiencia de inhibición son correctos y reproducibles bajo las condiciones de experimentación especificadas es de seis.

## Resultados y discusión

Las Tablas 2 y 3 muestran los datos de eficiencia de inhibición a la corrosión obtenidos a diferentes concentraciones para las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas **1a-7a** y sus correspondientes precursores amídicos **1b-7b**. Los resultados muestran que, en ambas familias de compuestos, la eficiencia de inhibición aumenta conforme se incrementa la concentración del inhibidor de 3 a 60 ppm y depende de la longitud del grupo alquilo “R”, por lo cual el volumen y el coeficiente de partición de cada uno de los compuestos debe estar jugando un papel determinante. Este comportamiento esta de acuerdo con lo propuesto por Ramachandran y colaboradores [17]. A concentraciones de 30 ppm o menores las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas muestran mejores eficiencias de inhibición que sus correspondientes precursores amídicos, lo cual indica que la eficiencia depende de factores electrónicos o de la estructura del inhibidor. Además, se observa que a bajas concentraciones los inhibidores de corrosión más eficientes son los compuestos **6a** y **7a**, los cuales tiene una longitud de cadena de 17 carbonos y se diferencian entre sí por la presencia de una insaturación (Fig. 1). Este resultado implica que la presencia de insaturaciones en la cadena del grupo alquilo no tiene influencia sobre la eficiencia de inhibición.

A concentraciones de 30 ppm en adelante, todos los compuestos tienen eficiencias de inhibición mayores a 65 % y en ningún momento, se observan fenómenos antagónicos donde un aumento de la concentración del inhibidor produzca una disminución en la eficiencia.

Con el objetivo de explicar de qué manera influye la estructura del inhibidor sobre la eficiencia de inhibición a la corrosión y siguiendo el concepto de que los inhibidores evaluados en el presente trabajo forman una película protectora sobre la superficie metálica [17, 21], se realizaron cálculos semiempíricos que simulan las interacciones que pueden existir entre una superficie de sulfuro de hierro con la 1-(2-hidroxietil)-2-octil-imidazolina **1a** y con su correspondiente precursor amídico la N-[2-(hidroxietilamino)ethyl]octanamida **1b**. La superficie infinita se representó a través del compuesto de coordinación  $\text{Fe}(\text{SH})_3(\text{H}_2\text{S})_3$ , el cual tiene ángulos y distancias de enlace similares a los encontrados en la estructura de la pirita [28] y se puede simular utilizando cálculos teóricos que tienen autoconsistencia [29].

Los cálculos semiempíricos (método PM3) fueron realizados con el programa Hyperchem [29] en una PC-PIII a 800 MHz. Para la obtención de la estructura de mínima energía de los compuestos **1a**, **1b** y del compuesto de coordinación  $\text{Fe}(\text{SH})_3(\text{H}_2\text{S})_3$  se realizó un análisis conformacional exhaustivo y todos los puntos estacionarios fueron clasificados como mínimos por medio de cálculos de la matriz Hessiana utilizando el mismo nivel de teoría.

La interacción de los compuesto **1a** o **1b** con el compuesto de coordinación  $\text{Fe}(\text{SH})_3(\text{H}_2\text{S})_3$  da lugar a que una molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  sea expulsada de la esfera de coordinación del átomo de hierro y que se forme el nuevo sistema **1a-Fe**( $\text{SH})_3(\text{H}_2\text{S})_2$  o **1b-Fe**( $\text{SH})_3(\text{H}_2\text{S})_2.$

Para el caso del sistema **1a-Fe**( $\text{SH})_3(\text{H}_2\text{S})_2$  existen tres posibles formas en la que el compuesto **1a** puede estar coordinado al átomo de hierro (Fig. 3). Siendo la estructura I, donde el nitrógeno imínico  $\text{N}_3$  se coordina, la de mínima energía y que representaría la forma en que el inhibidor es quimisorbido sobre la superficie metálica y protege contra la corrosión. Este resultado está de acuerdo con lo propuesto por Cruz y colaboradores para sistemas que utilizan el compuesto de coordinación  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  [30].

**Tabla 2.** Datos de eficiencia de inhibición a la corrosión obtenidos para las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas **1a-7a**.

Compuesto	Concentración (ppm)	Velocidad de corrosión (mpa)	% Eficiencia de inhibición
<b>1a</b>	3	36.15	14.2
	7.5	28.75	31.7
	15	18.45	56.1
	30	4.50	89.3
	60	1.31	96.9
<b>2a</b>	3	33.04	21.6
	7.5	24.74	41.3
	15	13.45	68.1
	30	1.88	95.5
	60	0.94	97.8
<b>3a</b>	3	26.70	36.6
	7.5	21.88	48.5
	15	8.50	79.8
	30	0.62	96.3
	60	1.56	98.5
<b>4a</b>	3	17.80	57.7
	7.5	13.10	68.9
	15	8.25	80.4
	30	1.56	96.3
	60	1.12	97.3
<b>5a</b>	3	12.4	70.6
	7.5	7.15	83.0
	15	4.15	90.1
	30	2.50	94.1
	60	1.56	96.3
<b>6a</b>	3	2.50	94.0
	7.5	1.56	96.3
	15	1.40	96.7
	30	1.40	96.7
	60	1.00	97.6
<b>7a</b>	3	2.38	94.3
	7.5	1.62	96.2
	15	0.91	97.8
	30	0.68	98.4
	60	0.31	99.2
<b>Blanco</b>	0	42.12	0

**Tabla 3.** Datos de eficiencia de inhibición a la corrosión obtenidas para los precursores amídicos **1b-7b**.

Compuesto	Concentración (ppm)	Velocidad de corrosión (mpa)	% Eficiencia de inhibición
<b>1b</b>	3	40.25	4.4
	7.5	37.25	11.6
	15	34.40	18.3
	30	14.45	65.7
	60	2.75	93.5
<b>2b</b>	3	38.56	8.5
	7.5	37.45	11.1
	15	29.25	30.1
	30	12.45	70.4
	60	3.75	91.1
<b>3b</b>	3	34.45	18.2
	7.5	30.75	27.0
	15	24.30	42.3
	30	10.45	75.2
	60	3.56	91.5
<b>4b</b>	3	28.70	31.9
	7.5	22.45	46.7
	15	18.75	55.5
	30	8.75	79.2
	60	3.12	92.6
<b>5b</b>	3	17.80	57.7
	7.5	22.40	46.8
	15	14.15	66.4
	30	4.45	89.4
	60	3.75	91.1
<b>6b</b>	3	22.40	46.8
	7.5	17.85	57.6
	15	10.15	75.9
	30	1.80	95.7
	60	1.80	95.7
<b>7b</b>	3	23.80	43.5
	7.5	18.15	56.1
	15	9.23	78.1
	30	3.44	91.8
	60	2.29	94.6
<b>Blanco</b>	0	42.12	0

La estructura I es 8 y 36 kcal / mol más estable con respecto a las estructuras II y III, respectivamente. La distancia de enlace  $\text{Fe}_1\text{-N}_3$  en la estructura I es de 1.85 Å, mientras que en la estructura II la distancia  $\text{Fe}_1\text{-N}_1$  tiene un valor de 1.92 Å y en la estructura III la distancia  $\text{Fe}_1\text{-O}_1$  es de 1.98 Å.

Para el caso del sistema **1b**-Fe(SH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub> existen tres posibles formas en la que el compuesto **1b** puede estar coordinado al átomo de hierro (Fig. 4). Siendo la estructura IV, donde el nitrógeno amídico N<sub>2</sub> se coordina, la de mínima energía y que representaría la forma en que el inhibidor es quimisorbido sobre la superficie metálica y protege contra la corrosión. La estructura IV es 36 y 48 kcal / mol más estable con respecto a las estructuras V y VI, respectivamente. La distancia de enlace  $\text{Fe}_1\text{-N}_2$  en la estructura IV es de 1.92 Å, mientras que en la estructura V la distancia  $\text{Fe}_1\text{-O}_1$  es de 1.98 Å y en la estructura VI la distancia  $\text{Fe}_1\text{-O}_2$  es de 1.98 Å.

Una comparación de la distancia de enlace  $\text{Fe}_1\text{-N}_3$  obtenida en la estructura I con la distancia de enlace  $\text{Fe}_1\text{-N}_2$  encon-

trada en el compuesto IV muestra que se tiene un valor menor en la estructura I, lo cual indica que la interacción de la 1-(2-hidroxietil)-2-octil-imidazolina **1a** con la superficie metálica es más fuerte que la que se origina debido a la interacción de la N-[2-(hidroxietilamino)etil]octanamida **1b** con dicha superficie y, por lo tanto, el compuesto **1a** debe tener mejores propiedades de inhibición a la corrosión que el compuesto **1b**. Esta hipótesis concuerda con los resultados experimentales obtenidos y proporciona una posible explicación del por qué los compuestos **1a-7a** son mejores inhibidores de corrosión que sus correspondientes precursores amídicos **1b-7b**.

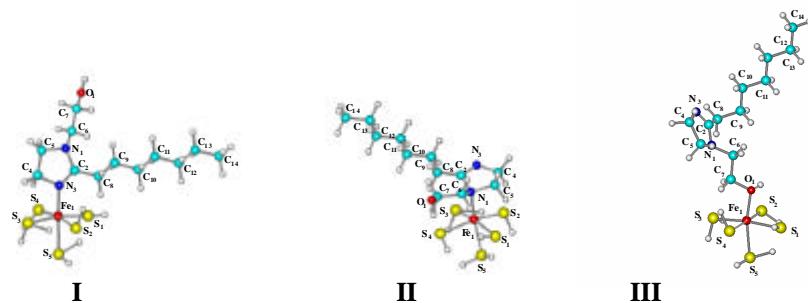


Fig. 3. Formas de coordinación para el sistema 1a-Fe(SH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.

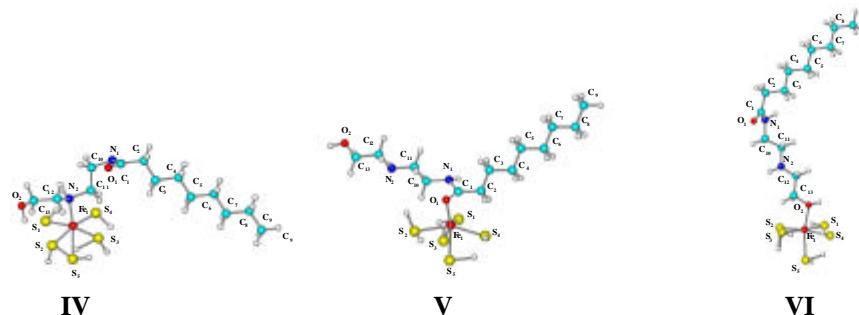


Fig. 4. Formas de coordinación para el sistema 1b-Fe(SH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>.

## Conclusiones

1. La eficiencia de inhibición a la corrosión en las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas y sus correspondientes precursores amídicos en ambientes de ácido sulfhídrico característicos de la industria petrolera depende de la longitud del grupo alquilo.
2. Las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas son mejores inhibidores de corrosión que sus correspondientes precursores amídicos, por lo cual la eficiencia de inhibición a la corrosión depende de factores electrónicos o de la estructura del inhibidor.
3. Con base en los resultados obtenidos con cálculos semiempíricos y usando el método PM3 [29], se propone que:

- 3.1 En las 1-(2-hidroxietil)-2-alquil-imidazolinas el nitrógeno imínico (N<sub>3</sub>) es el que interactúa (coordina) con la superficie de sulfuro de hierro, mientras que en los precursores amídicos el nitrógeno amídico (N<sub>2</sub>) es el que realiza esta función.
- 3.2 La película protectora que forman las 1-(2-hidroxietil)-2-heptil-imidazolinas sobre la superficie de sulfuro de hierro es más resistente a la que forman sus correspondientes precursores amídicos.

## Agradecimientos

La presente investigación fue financiada por el Programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo bajo el auspicio de los proyectos D.00328 y D.21509.

## Referencias

1. Durnie, W.; De Marco, R.; Jefferson, A.; Kinsella, B. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 5, 1751.
2. Bentiss, F.; Lagrenée, M.; Traisnel, M. *Corrosion* **2000**, 56, 733.
3. Drela, I.; Falewicz, P.; Kuczkowska, S. *Wat. Res.* **1998**, 32, 3188.
4. Falewicz, P.; Kuczkowska, S. *Werkstoffe Korrosion* **1992**, 43, 215.
5. Wittmann, Zs.; Szébényi, N. *Acta Chim. Hung.* **1983**, 114, 89.
6. Clewlow, P. J.; Haselgrave, J. A.; Carruthers, N.; Hedges, W. M.; O'Brien, T. M. EP Pat. 0 526 251 A1, **1992**.
7. French, E. C.; *Materials Performance* **1978**, 37, 20.
8. Nathan, C. C.; Dulaney, C. L.; Leary, M. J. *Amer. Soc. Test. Mater., Spec. Tech. Publ.* **1972**, 516, 236.
9. Tan, Y. J.; Bailey, S.; Kinsella, B. *Corros. Sci.* **1996**, 38, 1545.
10. Edwards, A.; Osborne, C.; Webster, S.; Klenerman, D.; Joseph, M.; Ostovar, P.; Doley, M. *Corros. Sci.* **1994**, 36, 315.
11. Maddox, J., Jr.; Schoen, W. US Pat. 3,623,979, **1971**.
12. Martin, R. L. US Pat. 4,722,805, **1988**.
13. McCullough, T. M. US Pat. 5,062,992, **1991**.
14. Pou, T. E.; Fouquay, S. EP Pat. 0 968 323 B1, **1998**.
15. Oppenlaender, K.; Stork, K.; Barthold, Klaus (BASF AG); US Pat. 4,388,214, **1983**.
16. Cheng, L. *The Interaction of Model Corrosion Inhibitors with Clean and Modified Iron Surfaces*; Ed. UMI Dissertation Services, Michigan, **1996**, 2-4.

17. Ramachandran, S.; Tsai, B-L.; Blanco, M.; Chen, H.; Tang, Y.; Goddard III, W. A. *Langmuir* **1996**, *12*, 6419-6428.
18. Ramachandran, S.; Tsai, B-L.; Blanco, M.; Chen, H.; Tang, Y.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 83-89.
19. Ramachandran, S.; Jovancicevic, V. *Corrosion* **1999**, *55*, 3.
20. Martin, J. A.; Valone, F. W. *Corrosion* **1985**, *41*, 281-287.
21. McMahon, A. J. *Colloids and surface* **1991**, *59*, 187-208.
22. Jovancicevic, V.; Ramachandran, S.; Prince, P. *Corrosion* **1999**, *55*, 449-455.
23. Lukovits, I.; Kálman, E.; Zucchi, F. *Corrosion* **2001**, *57*, 3-8.
24. Zamudio-Rivera, L. S. *Datos no publicados*.
25. Mancilla, T.; Carrillo, L.; Zamudio-Rivera, L. S.; Beltrán, H. I.; Farfán, N. *OPPI* **2001**, *33*, 341-349.
26. Metodología desarrollada por el Instituto Mexicano del Petróleo; *Departamento de Productos Químicos* **1994**.
27. Nestle, A. C. *Materials Performan.* **1968**, *31*, 31-33.
28. Bayliss, P. *American Mineralogist Crystal Structure Database* **1977**, *62*, 1168-1172.
29. HyperChem v.6, *Hypercube Inc.* 115 NW 4<sup>th</sup> Street, Gainesville FL, USA.
30. Cruz, J; Martínez-Aguilar, L. M. R.; Salcedo R.; Castro, M. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, 85-546-556.