

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

### **Céριο como inibidor de corrosão para aço carbono**

Elber V. Bendinelli<sup>a</sup>, Daniel S. V. Castro<sup>b</sup>, Pedro H. M. Leal<sup>c</sup> e Isabel C. P. Margarit-Mattos<sup>d</sup>

#### **Abstract**

The aim of this work is to compare the performance of CeNO<sub>3</sub> and CeCl<sub>3</sub> salts as corrosion inhibitors for carbon steel substrates in NaCl 3.5% (m/m) solutions. The experimental procedure consisted of mass loss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance of SAE 1020 carbon steel samples in solutions of NaCl 3.5 % (m/m) with additions of either Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> or CeCl<sub>3</sub>. Results showed that CeCl<sub>3</sub> acted as a mixed inhibitor for all the concentrations studied while Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> performance depended on both time of exposure and concentration. This difference was explained by the fact that Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> promotes a pH drop which is against the inhibiting process. Theses aspects demonstrate the importance of assessing the role of the salt anion on the overall inhibiting mechanism and suggest caution on the use of cerium salts as corrosion inhibitors for carbon steel.

**Keywords:** cerium, carbon steel, mixed inhibitor.

#### **Resumo**

O objetivo desse trabalho é comparar o desempenho anticorrosivo dos sais CeNO<sub>3</sub> and CeCl<sub>3</sub> em solução de NaCl 3,5% (m/m) para substratos de aço carbono. O procedimento experimental consistiu na realização de ensaios de perda de massa, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica em soluções de NaCl 3,5% (m/m) com adições de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ou CeCl<sub>3</sub>. Os resultados para CeCl<sub>3</sub> mostraram efeito inibidor misto para todas as concentrações, enquanto o efeito do Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dependeu da concentração e do tempo de exposição. Esta diferença foi explicada pela redução de pH causada pelo Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, que é contrária ao processo inibidor. Estes aspectos demonstram a importância de se examinar o papel do ânion do sal no mecanismo geral de inibição e sugerem cautela no uso de sais de céριο como inibidores de corrosão para aço carbono.

**Palavras-chave:** céριο, aço carbono, inibidor misto.

<sup>a</sup> Mestre, Engenheiro Químico – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPTEL

<sup>b</sup> Graduando – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

<sup>c</sup> Mestre, Engenheiro de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

<sup>d</sup> Doutora, Professora – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

## 1. Introdução

---

O uso de inibidores de corrosão à base de cério (Ce) tem sido abordado na literatura como alternativa aos inibidores de Cr (VI), sobretudo por apresentarem menor toxicidade [1]. Entretanto, apesar dos sais de cério serem apontados como eficientes inibidores de corrosão para ligas de alumínio [2] e magnésio [3], seu mecanismo de inibição ainda não está estabelecido e tampouco existe consenso sobre sua eficiência para outros substratos, como o aço carbono. O número de oxidação do cério, (III) ou (IV), e a natureza do ânion que o acompanha na composição do sal também são aspectos relevantes na elucidação destas questões [3].

Os diversos trabalhos encontrados na literatura convergem para a mesma explicação quanto ao mecanismo de inibição corrosiva dos íons de cério: deposição de hidróxidos e óxidos de cério nas áreas catódicas, visto que essas áreas apresentam um pH elevado devido a reação de redução do oxigênio, favorecendo a precipitação destes compostos insolúveis [5]. Assim, a área catódica é suprimida, reduzindo a intensidade do processo corrosivo. Contudo, este mecanismo não explica a observação de inibição anódica [3] e, portanto, mesmo que parcialmente correto, não pode ser visto como definitivo.

A importância de se considerar, também, aspectos como número de oxidação do Ce e a natureza do ânion é apoiada pela observação de diferentes eficiências de inibição para soluções de Ce (III) e Ce (IV) [2,4], além de mudanças na composição e capacidade protetora dos depósitos de Ce formados a partir de sais de Ce (III) com diferentes ânions [3].

Finalmente, sabe-se que a mudança do substrato influencia consideravelmente a eficiência de inibição de um composto, mesmo para ligas de um mesmo metal [2,4]. Assim, é inadequado generalizar a qualidade de um inibidor para outros substratos que não tenham sido sistematicamente avaliados, condição que se aplica para os sais de cério em relação ao aço carbono. Neste contexto, o presente trabalho visa analisar a capacidade inibidora de dois sais de Ce (III), nitrato de cério e cloreto de cério, para substratos de aço carbono em solução de NaCl 3,5% (m/m) por meio de ensaios de perda de massa, polarização e impedância eletroquímica.

## 2. Metodologia

---

### 2.1. Material utilizado

Todos os ensaios foram realizados com amostras de aço SAE 1020.

### 2.2. Ensaios de perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados de acordo com a norma ASTM G1-03. Dois intervalos de tempo foram estudados, 7 dias e 25 dias. Para os ensaios de 25 dias, foram utilizadas soluções de NaCl 3,5% (m/m) com diferentes teores de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  – 0, 14, 140, 1400, 7000 e 14000 ppm de Ce. Para os ensaios de 7 dias, as soluções utilizadas consistiram de NaCl 3,5% (m/m) com teores variados de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ou de  $\text{CeCl}_3$  – 0, 14, 140, 1400 ppm de Ce.

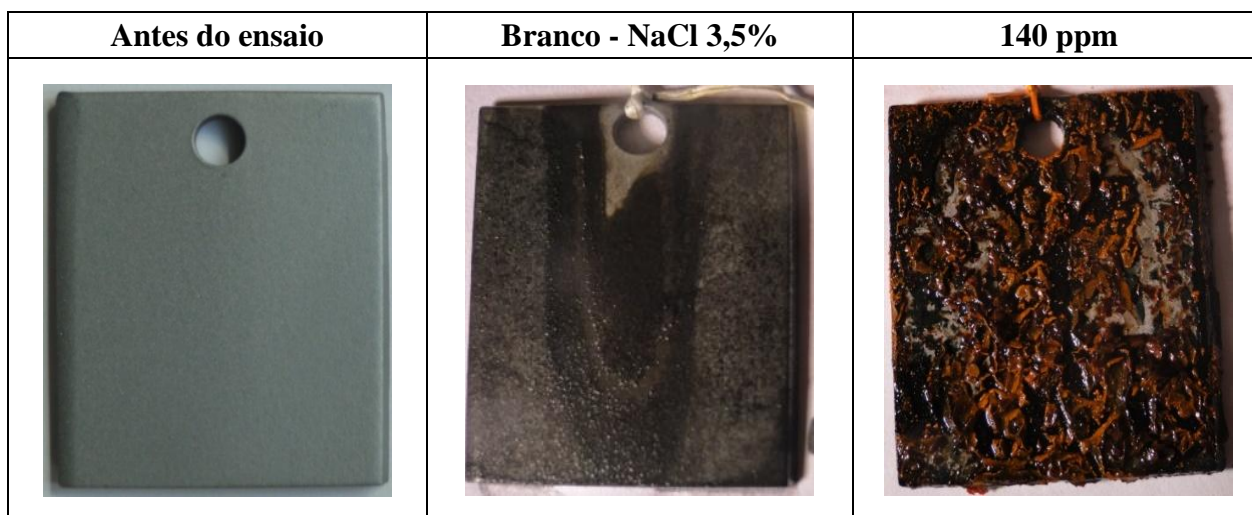
### 2.3. Ensaios de polarização e impedância eletroquímica

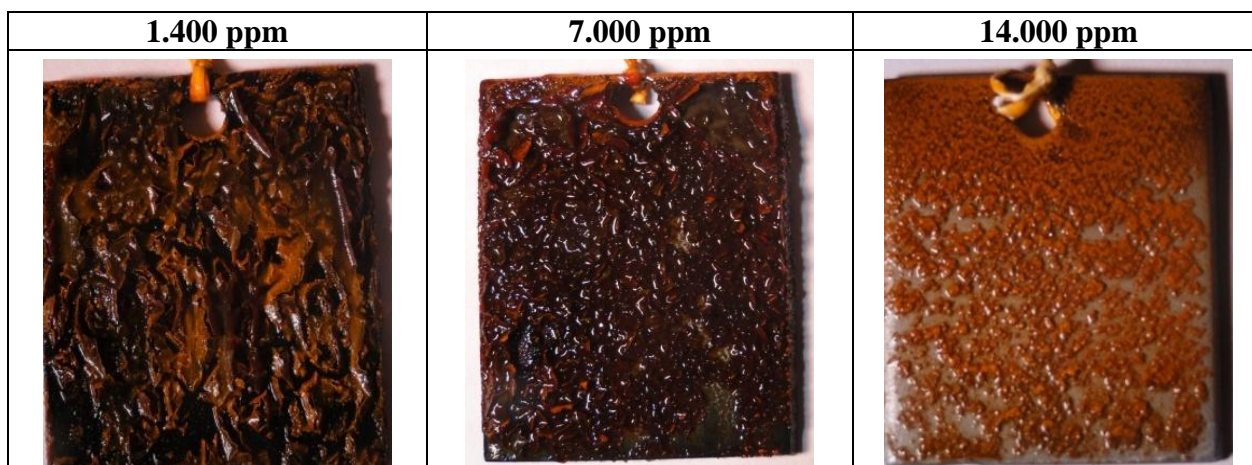
Os ensaios eletroquímicos foram realizados com potenciostato Autolab PGSTAT 302N. As soluções estudadas consistiram de NaCl 3,5% (m/m) com diferentes teores de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ou  $\text{CeCl}_3$  – 0, 14, 140, 1400 ppm de Ce. Foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos, com eletrodo de referência de calomelano saturado e contraeletrodo de platina. Todos os potenciais apresentados neste trabalho são referidos ao eletrodo de calomelano saturado. Eletrodos de disco rotatório com velocidade de rotação de 100 rpm foram utilizados como eletrodos de trabalho para evitar influência de convecção natural na reprodutibilidade das medidas. Antes de cada ensaio, os eletrodos foram polidos até lixa 600, lavados com água destilada e transferidos imediatamente para a célula eletroquímica. Após 70 minutos de estabilização do potencial de circuito aberto, realizaram-se ensaios de polarização ou de impedância. No caso da polarização, curvas anódicas e catódicas foram traçadas com taxa de varredura de 0,17 mV/s até 200 mV de sobretensão tanto no ramo anódico quanto no catódico. As medidas de impedância foram realizadas com controle potenciostático e perturbação senoidal de 10 mV no potencial de circuito aberto. A faixa de frequências analisada foi de 40 kHz a 4 mHz, com 50 pontos adquiridos.

## 3. Resultados e discussão

### 3.1. Ensaios de perda de massa para nitrato e cloreto de cério

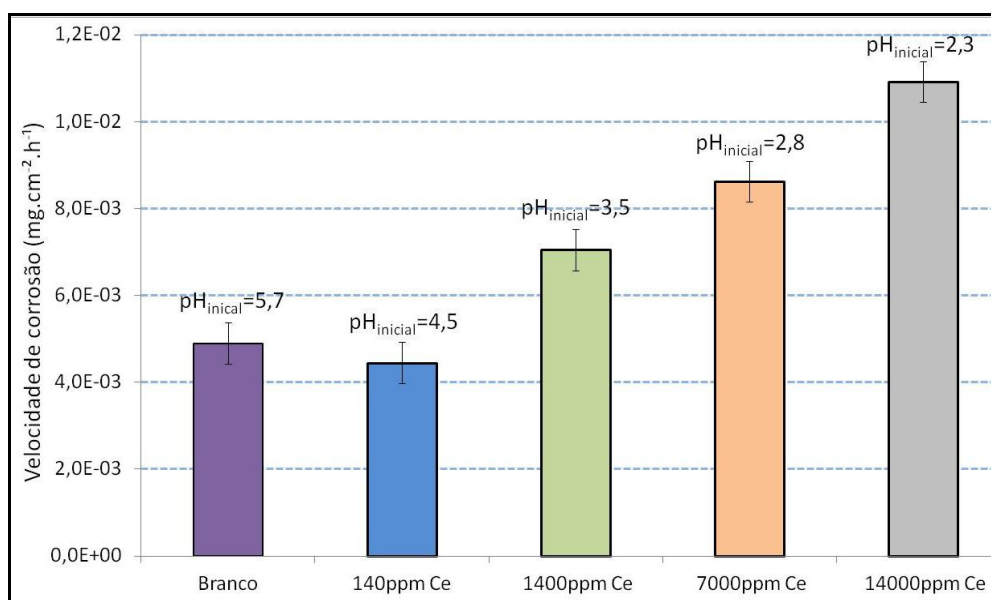
A Figura 1 mostra o aspecto visual dos corpos de prova, após 25 dias de ensaio de perda de massa em solução de NaCl 3,5% (m/m) com diferentes teores de nitrato de cério. Na Figura 1, pode-se observar que a corrosão do aço carbono em meios contendo nitrato de cério foi generalizada com presença de volumosos produtos de corrosão com coloração alaranjada e aspecto distinto do produto formado em NaCl 3,5% sem o nitrato de cério.





**Figura 1 - Aspecto visual dos corpos de prova submetidos ao ensaio de perda de massa com diferentes teores de nitrato de cério.**

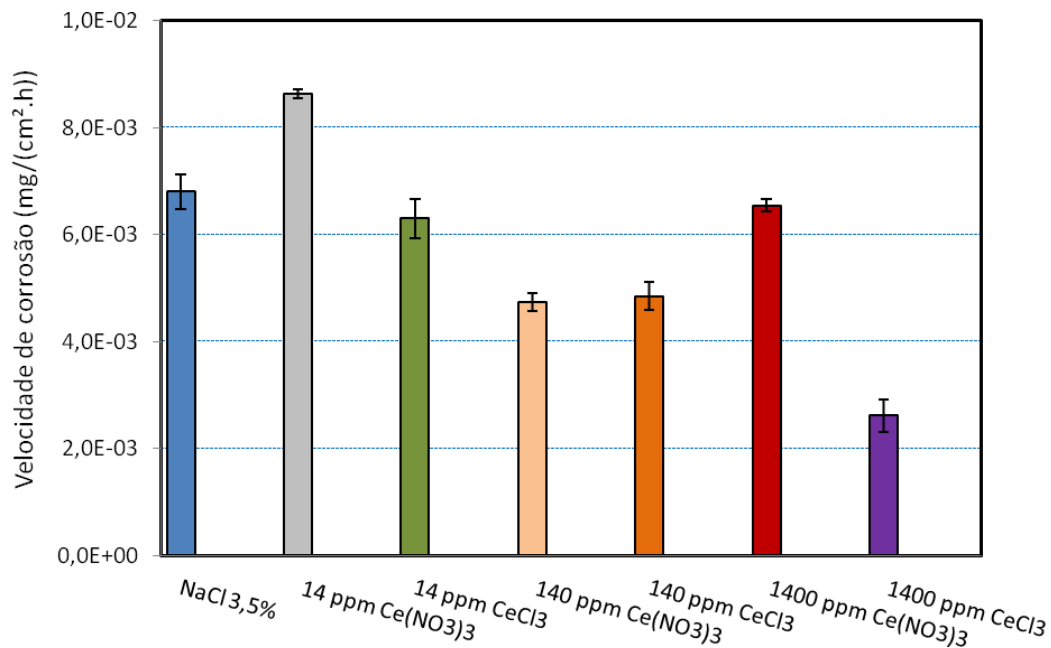
A Figura 2 exibe a taxa de corrosão calculada pelo ensaio de perda de massa nas soluções com e sem nitrato de cério após 25 dias de imersão. Em cada coluna estão apresentados os valores médios obtidos para amostras em triplicata com as respectivas barras de erro. Também está indicado em cada coluna, o valor de pH das respectivas soluções. Observa-se que o aumento da concentração de nitrato de cério promoveu aumento na velocidade de corrosão do aço carbono. Além disso, o aumento da concentração de nitrato de cério também promoveu redução do pH, que variou de 5,7 (para a solução de NaCl 3,5%) a 2,3 para o meio contendo 14.000 ppm de cério.



**Figura 2 - Velocidade de corrosão do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes teores de nitrato de cério após 25 dias de imersão.**

O poder de inibição do cério está relacionado com o ânion que o acompanha, ou seja, a eficiência de inibição do cério para aço carbono depende do sal de cério utilizado. Este fato

foi comprovado quando se comparou o desempenho anticorrosivo do cloreto e nitrato de cério (III), conforme ilustra a Figura 3.



**Figura 3 - Comparação entre o desempenho do nitrato e cloreto de cério em meio de NaCl 3,5% como inibidores de corrosão para aço carbono após .**

Diminuindo o tempo de ensaio para 7 dias, Figura 3, se verifica que as velocidades de corrosão medidas para as soluções com 140 e 1400 ppm de nitrato de cério se mantêm em valores comparáveis àqueles obtidos com 25 dias de ensaio apresentados na Figura 2. No entanto, para a solução de NaCl houve aumento na velocidade de corrosão. Com 25 dias de ensaio foram obtidos valores em torno de  $5 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  (Branco na Figura 2) e com 7 dias de ensaio foram obtidos valores superiores a  $6 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Isso pode acontecer devido ao maior acúmulo de produtos de corrosão na superfície, dificultando o acesso dos agentes corrosivos ao metal em tempos maiores de ensaio.

Ainda na Figura 3 se pode comparar o desempenho dos dois sais:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{CeCl}_3$ . A velocidade de corrosão sempre diminui com o aumento da concentração de cloreto de cério. Por outro lado, o comportamento do nitrato de cério é de difícil interpretação. Com efeito, na solução com 14 ppm de cério acompanhado de nitrato, se observa aumento da velocidade de corrosão em comparação à solução que só contém NaCl 3,5%. Aumentando a concentração para 140 ppm, a velocidade de corrosão diminui e se torna comparável àquela obtida com o

cério acompanhado de cloreto. No entanto, com 1400 ppm o cério acompanhado de nitrato não apresenta nenhuma eficiência de inibição, pois a velocidade de corrosão medida é comparável àquela da solução de NaCl 3,5% sem cério.

Uma hipótese para esse comportamento do nitrato de cério está relacionada com a competição que pode existir entre o efeito inibidor do Ce (III) e o poder oxidante do nitrato. Com baixa concentração de Ce (III) (14 ppm), prevaleceria o poder oxidante do nitrato. Aumentando a concentração para 140 ppm já haveria Ce (III) suficiente para prevalecer sobre o poder oxidante do nitrato e inibir a corrosão. Com 1400 ppm um outro fator antagônico à inibição se apresentaria; a diminuição de pH. Essa significativa diminuição de pH pode ser consequência do aumento do poder oxidante da solução, levando o Ce (III) para Ce (IV) que é passível de hidrólise. O diagrama de Pourbaix do Ce (Figura 4) mostra que, em condições muito oxidantes e pH abaixo de 6, existe a possibilidade de ocorrência de íons de cério hidrolizados, cuja formação explicaria a redução do pH nas soluções com maiores teores de nitrato.

Contrariamente aos íons de nitrato, os íons de cloreto não são capazes de aumentar significativamente o poder oxidante do meio e, neste caso, o pH da solução se mantém praticamente constante mesmo para as altas concentrações do sal.

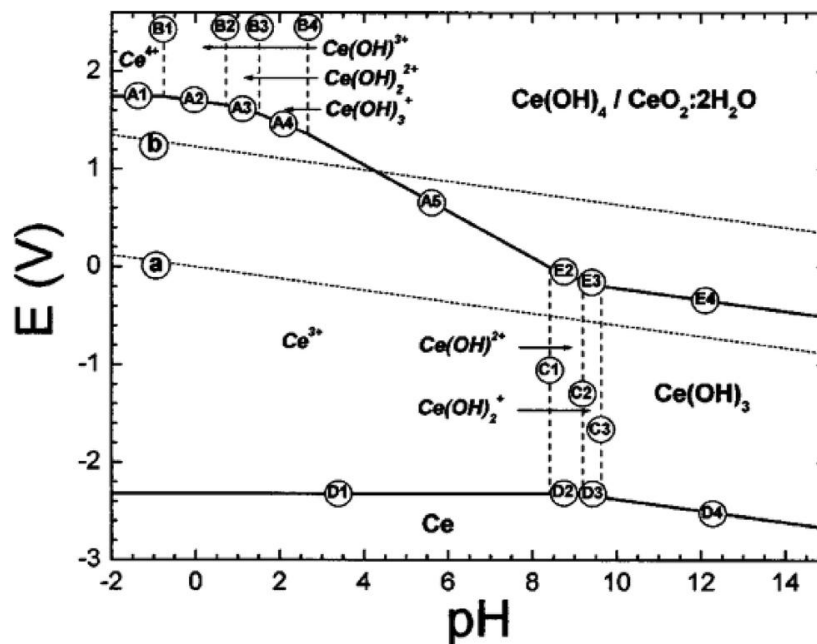
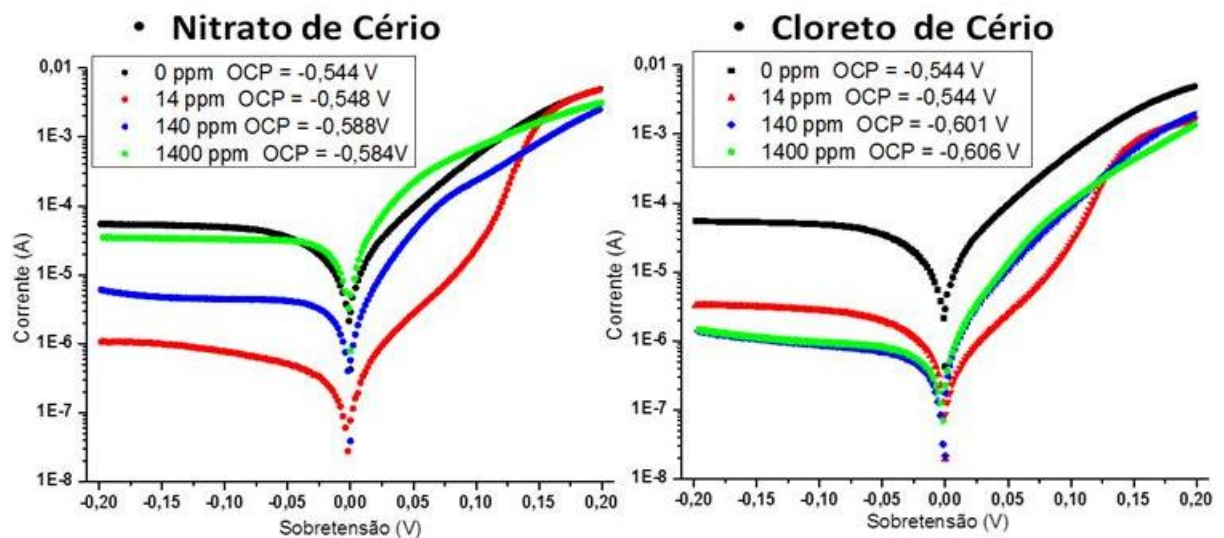


Figura 4 - Diagrama de Pourbaix do cério.

### 3.2. Ensaio de polarização

Quando existe efeito inibidor, as curvas de polarização sugerem um mecanismo misto de inibição para o Ce (III), conforme mostra a Figura 5, pode-se observar uma maior influência na curva catódica e pequena diminuição dos potenciais de circuito aberto com o aumento da concentração de Ce (III). A variação dos potenciais está indicada na legenda da mesma Figura 5.

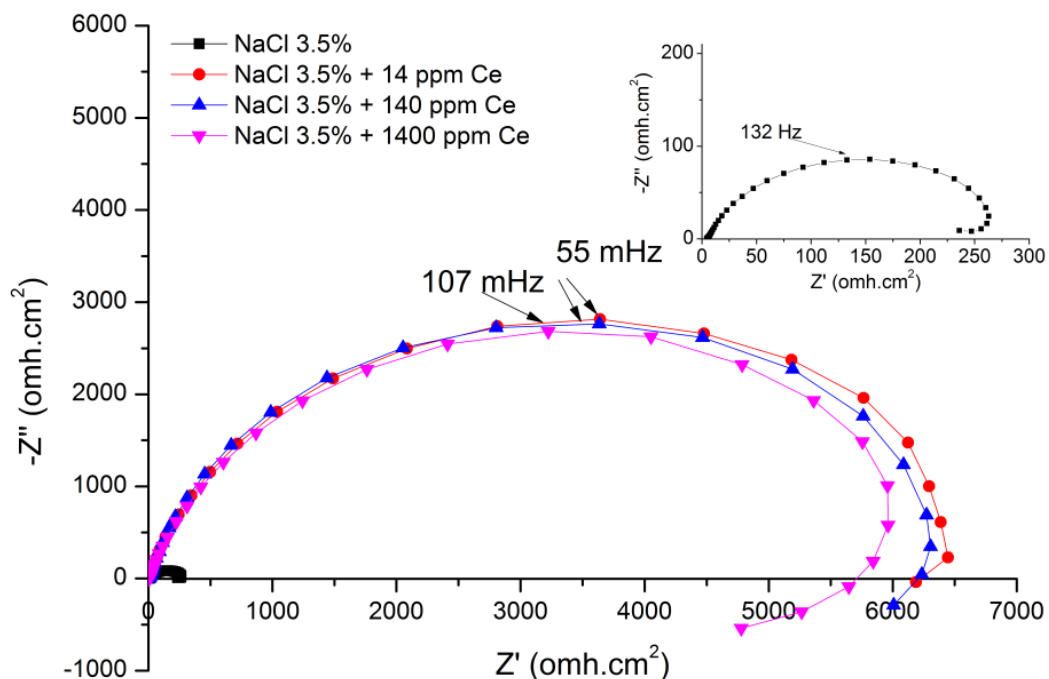
Ainda na Figura 5, observou-se que o aumento da concentração de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  diminuiu o seu poder inibidor, corroborando os resultados de perda de massa. No caso do  $\text{CeCl}_3$ , todas as concentrações estudadas apresentaram efeito semelhante. Estes resultados sugerem que, para o aço carbono, o mecanismo de inibição do Ce (III) não pode ser explicado por um simples processo de precipitação em áreas catódicas.



**Figura 5. Curvas de polarização para o nitrato de cério (esquerda) e cloreto de cério (direita).**

### 3.2. Ensaio de impedância eletroquímica

Medidas preliminares de impedância eletroquímica do aço em soluções contendo cloreto de Ce (III) são apresentadas na Figura 6. Os diagramas têm a mesma forma de arco capacitivo em todas as soluções, assim como, frequências características muito próximas. Não existe evidência de que a presença de Ce (III) interfere de forma importante em etapas do mecanismo reacional do aço em meio de cloreto. A diferença mais importante que se observa entre os diagramas está na escala das impedâncias. Com efeito, observa-se aumento para  $6.000 \text{ ohm.cm}^2$  na impedância em baixas frequências comparativamente à solução  $\text{NaCl}$  3,5% (m/m) sem inibidor com apenas  $250 \text{ ohm.cm}^2$ . Esse resultado aponta um importante bloqueio de área reativa na presença de Ce (III) mesmo em pequenas concentrações (14 ppm).



**Figura 6 - Impedância eletroquímica para aço carbono em solução de NaCl 3,5% com cloreto de cério (III) em diferentes concentrações. Destaque com expansão de escala para o diagrama obtido em NaCl 3,5%.**

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram a necessidade de cautela na proposição de sais de cério como inibidores de corrosão. Para aço carbono, o íon Ce (III) acompanhado de nitrato pode estimular a corrosão ao invés de inibi-la. Uma possível explicação para este fato, pode ser que o poder oxidante do nitrato compete com a eficiência de inibição do Ce (III), facilitando a ocorrência de reações de hidrólise que acarretam diminuição do pH da solução. Este aspecto ilustra bem a importância de se investigar o papel do ânion na seleção de um inibidor apropriado mesmo nos casos em que o cátion tenha papel majoritário no mecanismo de atuação. O mesmo não ocorre quando o ânion cloreto, que não é oxidante, acompanha o Ce (III) na fórmula do sal. O efeito inibidor do cloreto de cério III foi evidenciado em diferentes condições experimentais, a saber: ensaios de perda de massa, curvas de polarização e medidas de impedância eletroquímica. Os resultados das medidas eletroquímicas, embora preliminares, sugerem que o mecanismo de inibição é misto e implica principalmente em bloqueio de área reacional.

#### Referências bibliográficas

(1) KHALED, K. Electrochemical evaluation of environmentally friendly cerium salt as corrosion inhibitor for steel in 3.5 % NaCl, **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 3974–3987, 2013.



- (2) MATTER, E. A.; KOZHUKHAROV, S.; MACHKOVA, M.; KOZHUKHAROV, V. Comparison between the inhibition efficiencies of Ce (III) and Ce (IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminum alloy in solutions of low chloride concentration. **Corrosion Science**, vol. 62, 2012.
- (3) MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M.; FERREIRA, M. G. S.; CARMEZIM, M. J. Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ31 magnesium alloy and its relation to the salt anion. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1806–1814, 2008.
- (4) SALGHI, R.; BAZZI, L.; HAMMOUTI, B.; BENDOU, A.; ADDI, E. A.; KERTIT, S. Comparative study of the effect of inorganic ions on the corrosion of Al 3003 and 6063 in carbonate solution. **Progress in Organic Coatings**, vol. 51, p. 113-117, 2004.
- (5) VAN SOESTBERGEN, M.; ERICH S. J. F.; HUININK, H. P.; ADAN, O. C. G. Inhibition of pH fronts in corrosion cells due to the formation of cerium hydroxide. **Electrochimica Acta**, vol.110, p. 491-500, 2013.