

---

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).

## Visão geral dos inibidores bifuncionais a base de terras raras e suas aplicações

Célia A. L. dos Santos<sup>a</sup>, Fabiana Y. M. Vieira<sup>b</sup>, Rafael A. Camargo<sup>c</sup>, Zehbour Panossian<sup>d</sup>

### Abstract

---

Rare earth elements are used traditionally in the manufacture of polishing materials, permanent magnets, polishing materials, catalysts for oil cracking, automobile catalytic converters, magnesium alloys, among others. Since 2002, studies involving corrosion inhibitors based on rare earths have been published and the concept of bi-functional corrosion inhibitor has been growing as they are environmentally friendly compounds and free from  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$  ions. This work presents a brief literature review on the main rare-earth based functional inhibitors, such as salicylate, cinnamate and cerium dibutylphosphate. Organophosphorus compounds are more efficient for aluminum alloy protection while the compounds derived from carboxylic acids are more efficient for carbon steel protection. In addition to discuss rare-earth inhibitor applications, this paper explains the non-efficiency of cerium dibutylphosphate on carbon steel protection, not disclosed and not cleared up by the literature.

**Keywords:** bifunctional corrosion inhibitors, rare earths, aluminum alloys, carbon steel.

### Resumo

---

Os elementos de terras raras são utilizados tradicionalmente na fabricação de ímãs permanentes, materiais para polimento, catalisadores para craqueamento do petróleo, catalisadores automobilísticos, ligas de magnésio, entre outros. Desde 2002, estudos envolvendo inibidores de corrosão a base de terras raras tem sido publicados e o conceito de inibidor de corrosão bifuncional vem crescendo, uma vez que são compostos ambientalmente amigáveis e livres de íons  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ . Este trabalho apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre os principais inibidores funcionais a base de terras raras, como o salicilato, o cinamato e o dibutilfosfato de cério. Os compostos organofosforados são mais eficientes na proteção das ligas de alumínio, enquanto que os compostos derivados de ácidos carboxílicos são mais

---

<sup>a</sup> Doutora em Química, Pesquisadora do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT (clsantos@ipt.br).

<sup>b</sup> Bel. Em Química, Pesquisadora Assistente do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT (fyvieira@ipt.br).

<sup>c</sup> Técnico em Metalurgia, Técnico do Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT (rafaelc@ipt.br).

<sup>d</sup> Doutora em Ciências, Diretora de Inovação do IPT (e-mail: zep@ipt.br) e Professora convidada do Departamento de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da USP.

---

eficientes na proteção do aço-carbono. Além de discutir as suas aplicações, este trabalho explica a não eficiência do dibutilfosfato de cério na proteção do aço-carbono, fato pouco divulgado e não esclarecido pela literatura.

**Palavras-chave:** inibidor de corrosão bifuncional, terras raras, ligas de alumínio, aço-carbono.

## Introdução

---

As regulamentações atuais e as restrições quanto ao uso de substâncias tóxicas crescem constantemente e desencadeiam o desenvolvimento de novos compostos anticorrosivos para formulações de inibidores de corrosão, revestimentos de conversão, anodização, pigmentos inibidores, entre outros empregados na proteção contra a corrosão.

Devido à elevada toxicidade ambiental e aos riscos à saúde humana, os compostos convencionais anticorrosivos contendo metais pesados como os cromatos estão proibidos (1).

Os compostos que apresentam baixo risco ambiental e à saúde humana são denominados de “verdes” e muitos esforços têm sido empreendidos para o desenvolvimento de formulações denominadas “verdes” (2–4).

Inseridos nesse contexto, encontram-se os compostos ambientalmente amigáveis para proteção contra a corrosão. A literatura registra muitos trabalhos envolvendo compostos contendo elementos de terras raras (TR) (5–23).

Os sais de TR, especificamente os cloretos de TR, destacam-se como inibidores de corrosão para as ligas de Al, Zn e aço (5, 7, 14). Eles atuam como inibidores catódicos pela formação de um filme composto por óxidos de TR que bloqueiam as regiões catódicas do metal. A formação dos hidróxidos/óxidos de TR é devida à elevação do pH local pela reação de redução do gás oxigênio. Os óxidos de TR formados ultrapassam os seus limites de solubilidade na interface metal/meio e precipitam formando um filme (8).

No início dos anos 2000, um grupo australiano da Universidade de Monash propôs uma nova abordagem de inibidores de corrosão empregando compostos de TR. Eles combinaram os inibidores catódicos de TR com compostos orgânicos (5-15, 17) ou inorgânicos (7, 14, 18, 20-22) com ação de inibição anódica. As combinações obtidas foram denominadas de inibidores de corrosão bifuncionais a base de TR.

Foram sintetizados o salicilato de cério,  $Ce(sal)_3$  (5-7), o dibutilfosfato de cério,  $Ce(dbp)_3$  [8-14], o cinamato de cério,  $Ce(cin)_3$  [15-17], o difenilfosfato de cério,  $Ce(dpp)$  (17) e o difenilfosfato de *mischmetal*,  $Mm(dpp)_3$ <sup>1</sup> (17).

A maioria dos trabalhos estudou o mecanismo de proteção e as características sinérgicas desses inibidores para substratos de Al e suas ligas. Destacou-se, principalmente, que os inibidores bifuncionais de TR combinam mecanismos diferentes de proteção contra a corrosão em um único composto e demonstram sinergia e um excelente nível de proteção contra a corrosão para Al e suas ligas sem quaisquer impactos ambientais negativos (9-14, 16-18, 22).

---

<sup>1</sup> Mm – representação de *mischmetal*

---

Comparando-se a quantidade de artigos publicados sobre inibidores bifuncionais para Al e suas ligas com as publicações voltadas para aço-carbono, verifica-se que há poucas publicações dedicadas aos estudos com aço-carbono (5-7, 15).

Considerando a lacuna existente na literatura sobre o mecanismo de atuação dos inibidores de corrosão bifuncionais para o aço-carbono, o objetivo deste trabalho é o de investigar a eficiência de proteção do dibutilfosfato de cério,  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ , que é um dos mais estudados compostos a base de cério, como potencial inibidor de corrosão para substratos de aço-carbono em solução de  $\text{NaCl}$  0,05 mol/L e pH próximo da neutralidade.

Para isto, foram realizados ensaios de imersão de curta e longa duração com a determinação das taxas de corrosão, análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quantificações semiquantitativas por energia dispersiva de raios X (EDS). Além disso, ensaios eletroquímicos (potencial de circuito aberto, PCA e curvas de polarização) também foram realizados.

## Metodologia

---

A síntese do  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  foi descrita pela primeira vez por Behrsing (apud 9) e empregou nitrato de cério hexa-hidratado e fosfato de dibutil na razão estequiométrica.

O composto  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  foi sintetizado e doado pelo *MPIKG – Max Planck Institute of Colloids and Interfaces*. O  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  foi analisado por TGA/DTG (picos a 199 °C, 235 °C e 270 °C) e UV-VIS (bandas de absorção em 219 nm, 240 nm e 252 nm), resultados semelhante a (23).

## Soluções de ensaio

A solução aquosa de  $\text{NaCl}$  0,05 mol/L foi utilizada como solução de referência.

O  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  apresenta baixa solubilidade em água. Para preparar sua solução aquosa, 1,8 g de  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  foi agitado em 800 mL de água deionizada por 48 h a temperatura ambiente ( $23 \pm 2$ ) °C. A suspensão foi filtrada (papel de filtro quantitativo com tamanho de poro de 6,0  $\mu\text{m}$  e densidade de 80  $\text{g}/\text{m}^2$ ), e transferida para um balão volumétrico de 1 L que foi completado com as águas de lavagem da filtração. A solução resultante apresentou leve turvação.

As partículas sólidas não dissolvidas que ficaram retidas no papel de filtro foram secas e pesadas para a determinação da concentração da solução.

À solução saturada de  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ , foi adicionada a quantidade necessária de  $\text{NaCl}$  para se obter a concentração de  $\text{NaCl}$  de 0,05 mol/L.

As soluções foram empregadas nos ensaios de imersão de curta e longa duração, assim como, nos ensaios eletroquímicos.

### Ensaio de imersão

Foram empregados corpos de prova de aço-carbono AISI 1020 nos ensaios de imersão de curta (44 h) e longa (3 e 5 semanas) duração. A composição química do aço-carbono está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1 – Composição nominal do aço-carbono AISI 1020.**

Elemento*	C	Mn	P	S
Composição (%)	0,029 ± 0,001	0,20 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,012 ± 0,001

\*Fe – balanço

Os corpos de prova possuíam as dimensões de 2,0 cm x 6,0 cm x 0,15 cm com furo de diâmetro de 0,29 cm na parte superior e foram jateados com microesferas de vidro.

Os ensaios foram realizados em triplicata e em frascos de vidro não herméticos com capacidade para 350 mL.

O pH das soluções foi medido antes e após cada ensaio. Dois corpos de prova foram usados para as medições de perda de acordo com a norma ASTM G 1 (24) após a limpeza em solução de Clark (1 L HCl + 20g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 58,3 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O).

O terceiro corpo de prova foi reservado para as análises de superfície por MEV/EDS, por meio de um microscópio eletrônico de varredura FEI FEG-Quanta 400F.

### Ensaio eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos empregaram um sistema convencional de três eletrodos que consistia de uma de tela cilíndrica de platina/irídio (90:10) como eletrodo auxiliar, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e aço-carbono com área de 1 cm<sup>2</sup> embutido em resina epóxi como eletrodo de trabalho. Um béquer de 250 mL, preenchido com 100 mL das soluções de ensaio naturalmente aeradas, foi utilizado como uma célula eletroquímica.

Antes de cada medição, o eletrodo de trabalho foi submetido ao preparo de sua superfície com lixas de grana 120, 240, 400 e 600. A superfície do eletrodo após lixamento foi inspecionada em um microscópio óptico Leica DMR.

Ambas as curvas de polarização anódica e catódica foram obtidas usando a interface eletroquímica Solartron 1287 controlado pelo *software* Corrware. As varreduras anódicas e catódicas foram realizadas separadamente a velocidade de varredura de 0,1667 mV/s, após a estabilização do potencial de circuito aberto (PCA).

Após cada curva de polarização e posterior lavagem do eletrodo de trabalho com água ultrapura, acetona e secagem com ar quente, o eletrodo de trabalho foi examinado em um microscópio óptico Confocal Zeiss 700 Axio CSM e em microscópio eletrônico de varredura FEI FEG-Quanta 400F.

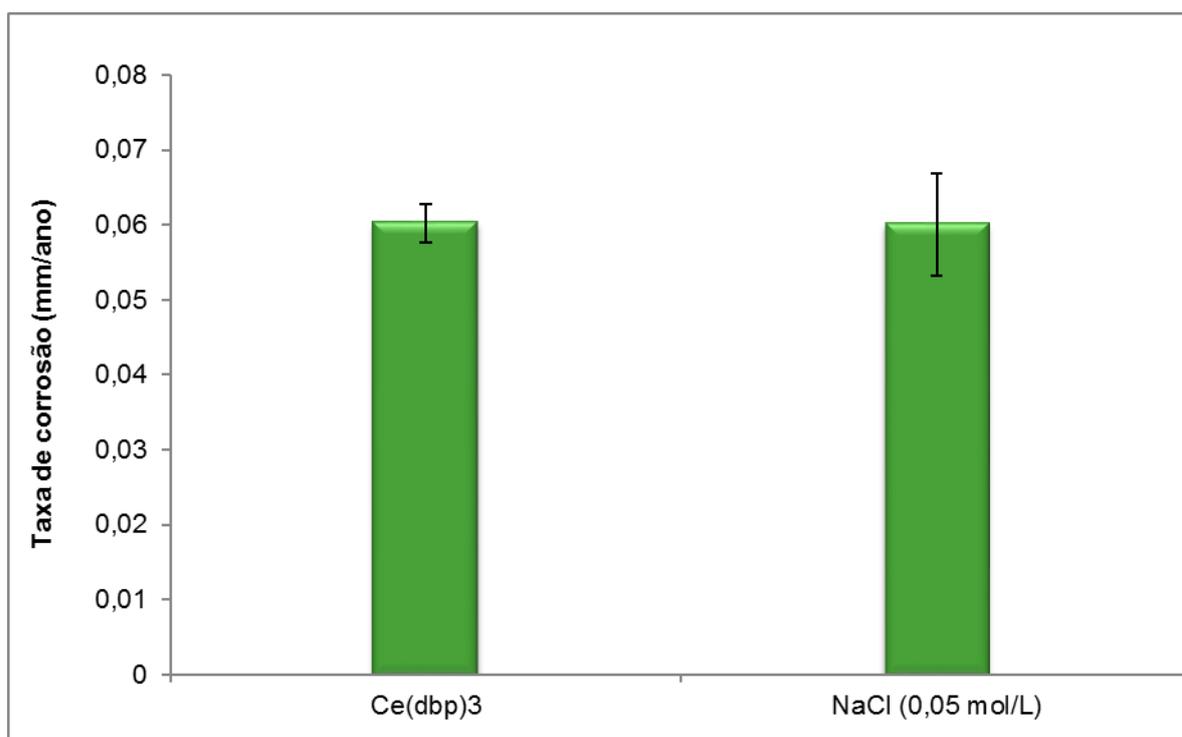
## Resultados e discussão

A Tabela 2 apresenta a concentração da solução de  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  saturada e o pH antes e depois dos ensaios de imersão. Pode-se observar que a solução de  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  é ácida. Além disso, a adição de NaCl à solução saturada do composto de TR não causou qualquer alteração significativa de pH.

**Tabela 2 – Concentração da solução saturada do composto de TR e o pH das soluções de teste antes e após os ensaios de imersão.**

Solução de ensaio	Solução saturada (filtrada)		Soluções de ensaio (Solução saturada e filtrada + NaCl)	
	Concentração (mg/L)	pH	pH - antes do ensaio	pH - após o ensaio
$\text{Ce}(\text{dbp})_3$	920	4,9	4,8	5,7
0,05 mol/L NaCl (referência)	-	-	6,1	6,8

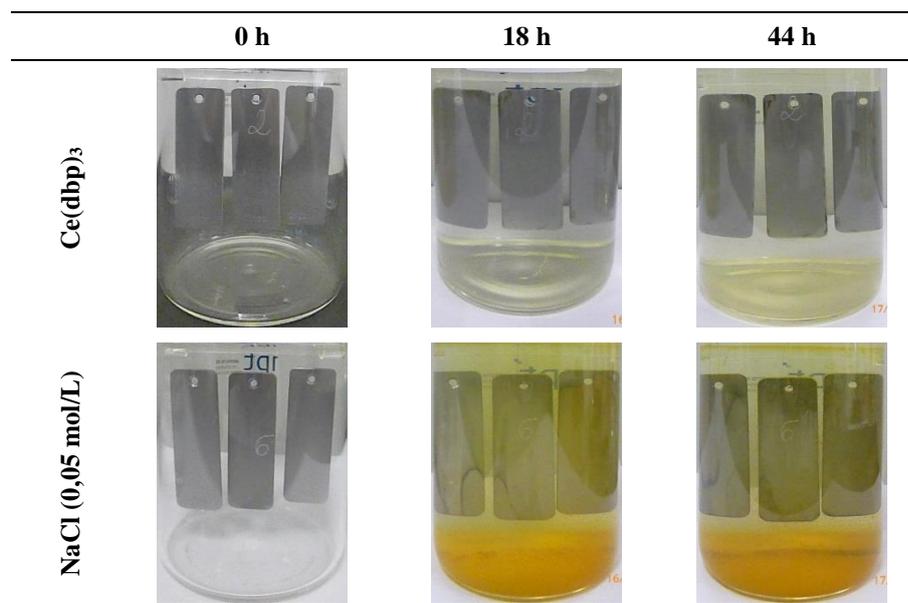
A Figura 1 mostra as taxas de corrosão do aço-carbono imerso em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com solução saturada de  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ . Pode-se observar que a taxa de corrosão obtida para a solução contendo  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  foi da mesma ordem de grandeza da solução de referência.



**Figura 1 – Valores médios das taxas de corrosão do aço-carbono imerso em solução de NaCl 0,05mol/L sem e com solução saturada de Ce(dbp)<sub>3</sub>.**

Na Figura 2, são apresentadas as imagens dos ensaios de imersão de curta duração (44 h). A aparência visual das soluções de ensaio revelou uma diferença significativa entre a solução sem e com Ce(dbp)<sub>3</sub>. Na presença deste último, observou-se que a solução tornou-se amarelada após 18 h enquanto que uma quantidade significativa de precipitados acastanhados na parte inferior do frasco, após 44 h, formou-se na solução sem o composto de TR.

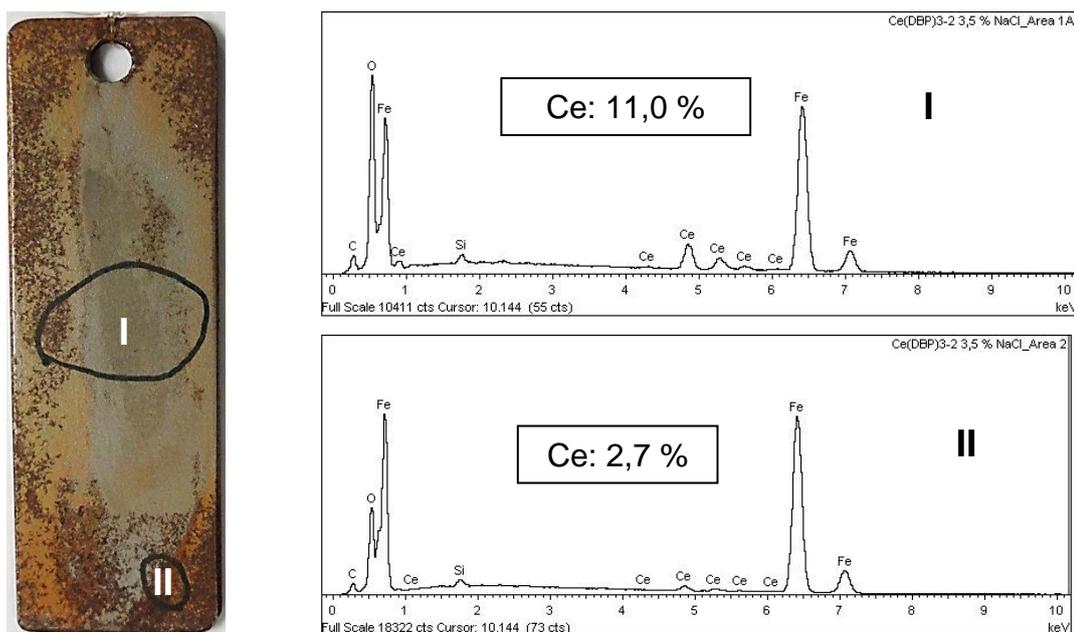
A cor da solução contendo Ce(dbp)<sub>3</sub> permaneceu quase inalterada após 44 h, mostrando apenas uma pequena quantidade de precipitados amarelados na parte inferior do frasco de ensaio. Por outro lado, observou-se uma película de produto de corrosão na superfície dos corpos de prova mesmo na presença de Ce(dbp)<sub>3</sub>. Vale ressaltar que, durante a lavagem dos corpos de prova após os ensaios de imersão, este filme foi facilmente retirado das superfícies.



**Figure 1 – Imagens dos frascos dos ensaios de imersão do aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com solução saturada de Ce(dbp)<sub>3</sub>. Ensaios de curta duração (44 h).**

As análises por MEV-EDS, de um dos três corpos de prova ensaiados por 44 h na ausência ou na presença do composto de TR, indicaram que um filme composto por produtos de corrosão formou-se em sua superfície (Fe e O foram detectados).

A Figura 3 mostra as análises realizadas sobre a superfície do corpo de prova ensaiado na solução contendo Ce(dbp)<sub>3</sub>.



**Figura 2 – Análise de EDS da superfície do corpo de imerso na solução NaCl 0,05 mol/L contendo  $Ce(dbp)_3$ .**

As análises apresentadas na Figura 3 podem indicar a formação de um filme de contendo Ce e que apresentou baixa aderência, visto que se observou, a vista desarmada, o destacamento do referido filme. É sabido que os sais de TR atuam como inibidor catódico, levando à formação de um filme de oxi-hidróxidos de TR na superfície metálica. Particularmente, isso pode acontecer devido ao aumento local do pH causado pela reação de redução de oxigênio (9, 13, 23). No caso particular do cério, uma precipitação de  $Ce(OH)_3$  pode ocorrer no  $pH > 9$  (23). É importante mencionar que a quantidade de Ce era diferente em diferentes pontos da superfície do corpo de prova (11,0 % no ponto I e 2,7 % no ponto II, Figura 3).

Por outro lado, a literatura afirma que os organofosforados têm propriedades de inibição anódica, devido à sua capacidade de formar complexos insolúveis nas regiões anódicas do metal (9, 23). Nenhum fósforo foi detectado por EDS na superfície da amostra imersa na solução que continha  $Ce(dbp)_3$ . Isso pode indicar que a quantidade deste elemento na superfície de metal é menor do que o limite de detecção da técnica de EDS ou que não houve a formação de complexos insolúveis como o esperado.

Como a literatura relata que o composto  $Ce(dbp)_3$  provoca uma diminuição significativa da corrosão de ligas de alumínio em ensaios de imersão de longa duração (11), ensaios de 3 e 5 semanas de imersão foram realizados. A Figura 4 mostra os valores médios das taxas de corrosão dos ensaios de longa duração (3 e 5 semanas). A aparência visual dos frascos de imersão após 3 e 5 semanas é mostrada na Figura 5. Pode ser visto que há uma grande quantidade de produtos de corrosão nos frascos dos ensaios de 3 e 5 semanas para o  $Ce(dbp)_3$  e para a solução de referência. A baixa aderência dos produtos formados sobre os corpos de prova também foram observadas para os ensaios de longa duração.

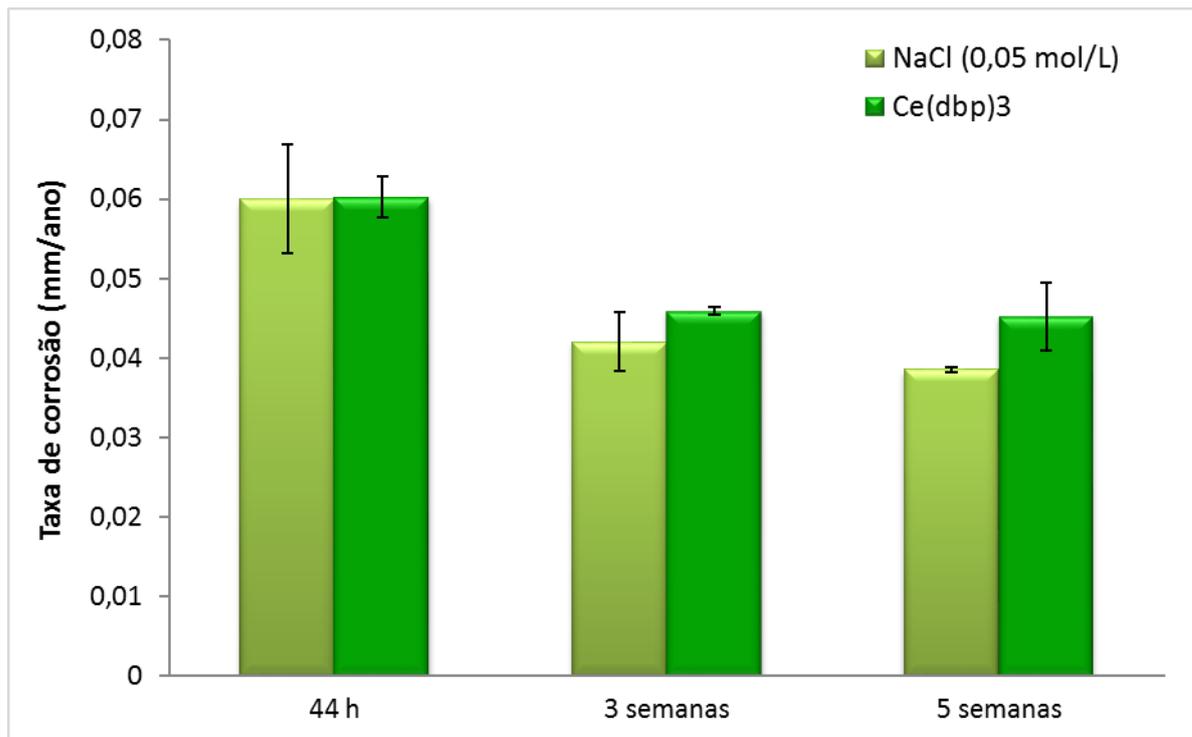


Figura 4 – Valores médios das taxas de corrosão dos ensaios de imersão de 44 h e os de longa duração (3 e 5 semanas).

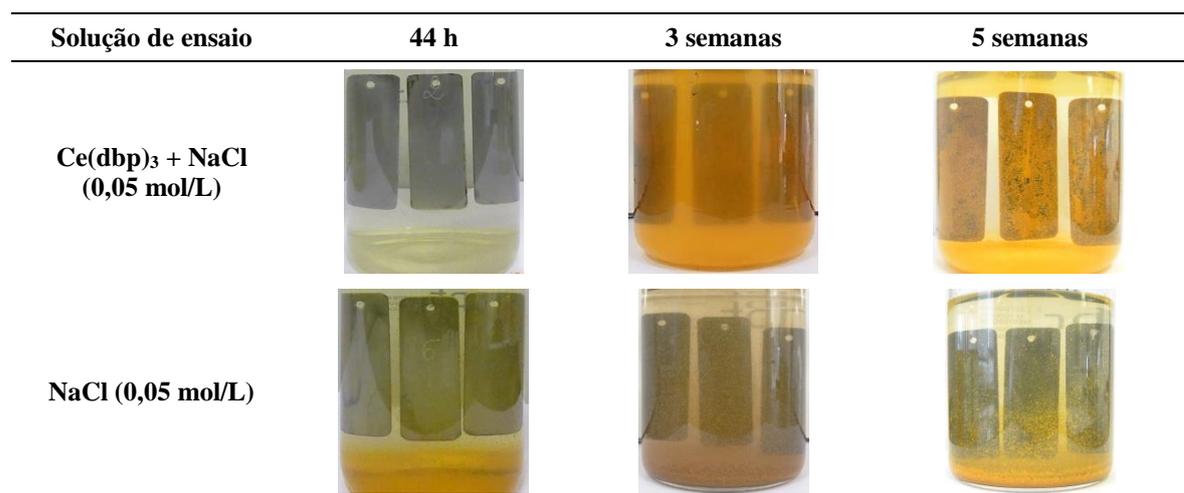


Figura 5 – Imagens dos frascos dos ensaios de imersão do aço-carbono em solução de NaCl 0,05mol/L sem e com solução saturada de Ce(dbp)<sub>3</sub>. Comparação dos ensaios de curta (44 h) e de longa duração (3 e 5 semanas).

Os resultados obtidos mostraram que os ensaios de imersão de longa duração não melhorou a capacidade de proteção do filme formado (o qual pode conter Ce, conforme as análises por EDS). As taxas de corrosão em solução salina apresentaram a mesma ordem de grandeza na

presença ou na ausência de  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ , em oposição ao comportamento observado com substratos de Al (9, 13).

Com o intuito de explicar a razão da solução de salina contendo  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  ter se mantido quase incolor durante os ensaios de curta duração, foi realizado outro ensaio de imersão. Após 18 h (para este tempo de imersão, a solução de ensaio manteve-se quase incolor, conforme Figura 2), amostras das soluções foram retiradas dos frascos de imersão e a presença de íons de ferro foi investigada qualitativamente usando o hexacianoferrato(III) de potássio, ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) e o hexacianoferrato(II) de potássio, ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Os dois sais formam complexos de coloração azul com íons ferrosos e férricos, ( $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ) e ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ), respectivamente.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos. Pode ser visto que os íons ferrosos e férricos estavam presentes na solução contendo  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ , enquanto que, na solução de referência ( $\text{NaCl}$  0,05 mol/L), íons ferrosos não foram detectados. A cor verde obtida com a adição de hexacianoferrato(III) de potássio pode ser atribuída à baixa concentração de íons ferrosos na solução: provavelmente a cor amarela própria da solução de hexacianoferrato(III) de potássio combinado com o complexo azul formado pelo reagente e os íons ferrosos resultou na coloração verde.

Para confirmar esta suposição, uma alíquota da solução de hexacianoferrato(III) de potássio foi adicionada a uma solução diluída de sulfato ferroso recém preparada. Obteve-se a mesma cor esverdeada.

Solução de ensaio	Teste qualitativo para íons $\text{Fe}^{2+}$ usando hexacianoferrato(III) de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )	Teste qualitativo para íons $\text{Fe}^{3+}$ usando hexacianoferrato(II) de potássio ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ )
$\text{Ce}(\text{dbp})_3$	 Íons $\text{Fe}^{2+}$ identificados	 Íons $\text{Fe}^{3+}$ não identificados
$\text{NaCl}$ (0,05 mol/L)	 Íons $\text{Fe}^{2+}$ não identificados	 Íons $\text{Fe}^{3+}$ identificados

**Figura 6 – Teste qualitativo para identificação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  após 18 h de imersão do aço-carbono nas soluções de ensaio.**

Os resultados dos testes de identificação em conjunto com a aparência visual das soluções de ensaio (Figuras 2 e 5) sugerem que os íons ferrosos formaram um complexo solúvel incolor com o ânion DBP e não insolúveis conforme o esperado para compostos bifuncionais.

---

Baldwin e Higgins (25) afirmaram que os complexos de DBP com cátions de valência 3 e 4 são menos solúveis do que aqueles com íons divalentes.

Então, muito provavelmente, os íons ferrosos proveniente da reação de corrosão foram complexados pelo ânion DBP, evitando sua oxidação a íons férricos. Após o longo período de exposição, a disponibilidade dos ânions DBP diminuiu e o excesso de íons ferrosos oxidou-se a íons férricos, que por sua vez precipitaram como óxido férrico levando a formação de uma quantidade significativa de precipitados acastanhados na parte inferior dos frascos de imersão (Figura 5).

Estes resultados explicam a eficácia da inibição da  $Ce(dbp)_3$  para Al e suas ligas. Como afirmado pela literatura (8-11), este composto atua como um inibidor misto devido a precipitação do  $Ce(OH)_3$  nas regiões catódicas e do complexo insolúvel de  $Al(dbp)_3$  nas regiões anódicas. Para os substratos de Al, a melhoria da proteção deste filme após a imersão de longa duração (10) pode ser atribuída pelo aumento da compactação do filme.

No caso do aço-carbono, ocorreu apenas a formação da camada não uniforme e não aderente do  $Ce(OH)_3$  nas regiões catódicas (Figura 3). Nas regiões anódicas, não houve a formação de película protetiva porque os íons ferrosos foram complexados pelos ânions DBP, fato que manteve o metal desprotegido.

A Figura 7 apresenta as curvas de polarização catódica e, a Figura 8, a aparência dos eletrodos de trabalho após as curvas de polarização. Na Figura 7, pode-se observar que a principal reação catódica é a redução do oxigênio, para ambos os meios estudados. A redução de oxigênio é a reação limitante das densidades de corrente das curvas de polarização catódica.

Um filme não homogêneo com coloração entre amarelo e marrom foi formado na superfície de ambos os eletrodos de trabalho após polarização catódica (Figura 8). Essas cores podem ser atribuídas a resíduos de produto de corrosão formados durante a estabilização do PCA e que não foram completamente reduzidos durante a polarização catódica (na ausência de  $Ce(dbp)_3$ ) ou à possível formação de uma película composta de cério durante a polarização catódica (na presença de  $Ce(dbp)_3$ ).

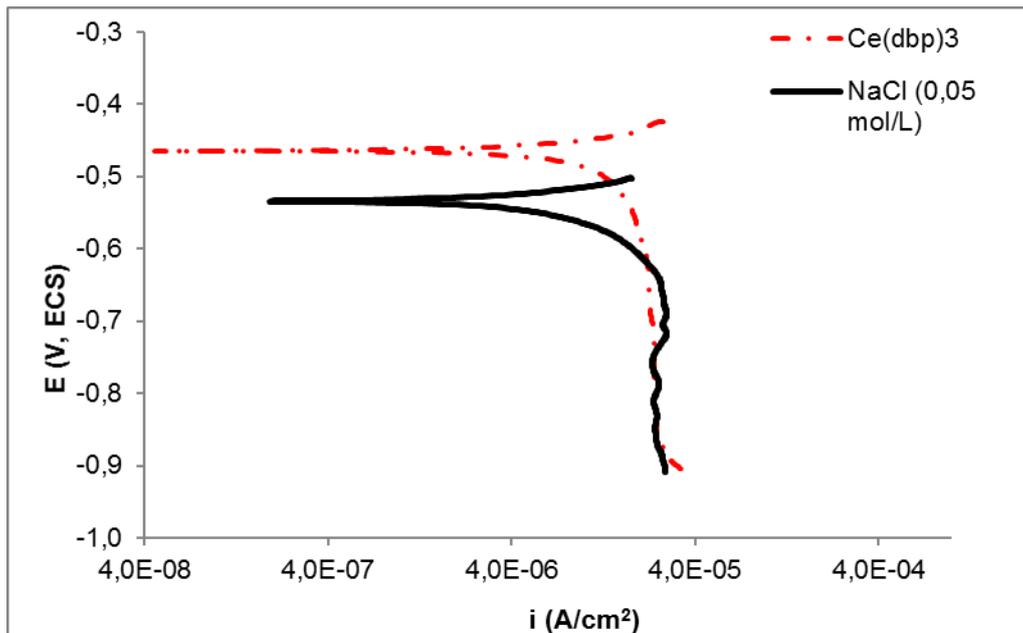


Figura 7 – Curvas de polarização catódica do aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com  $Ce(dbp)_3$ .

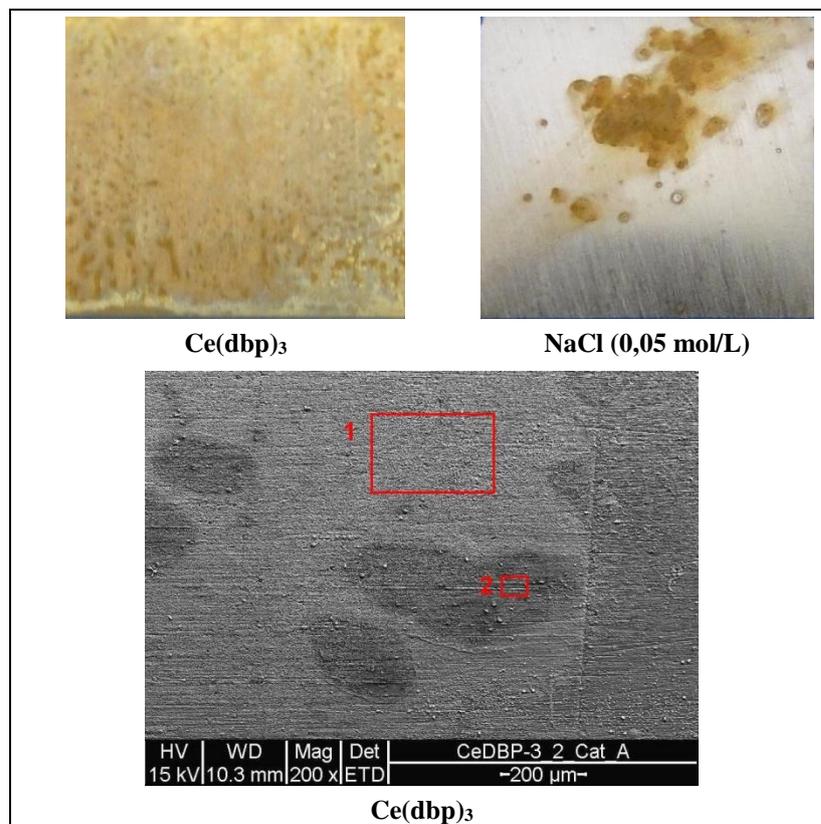


Figura 8 – Imagens das superfícies dos eletrodos de trabalho após as polarizações catódicas em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com  $Ce(dbp)_3$ .

As análises de MEV/EDS das diferentes regiões da superfície de cada eletrodo de trabalho, mostradas na Figura 8, indicaram a presença de resíduos de produtos de corrosão (Fe e O). Uma quantidade significativa de Ce foi detectada em ambas as áreas analisadas (regiões 1 e 2), do eletrodo de trabalho ensaiado na solução salina contendo  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ , como mostrado na Tabela 3 e na Figura 8.

**Tabela 1 – Principais elementos detectados por EDS sobre a superfície do eletrodo de trabalho ensaiado em solução salina contendo  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ , após polarização catódica.**

Área	C (%)	O (%)	Fe (%)	Ce (%)
1	4,5	13,6	64,1	17,6
2	3,3	17,8	67,8	11,1

Estes resultados mostraram que, muito provavelmente, um composto contendo Ce foi formado na superfície do metal durante a polarização catódica, confirmando o caráter catódico deste composto. Como já foi mencionado, ossais de TR são conhecidos como inibidores catódicos para vários metais (8, 23). No entanto, as densidades de corrente foram limitadas pelo oxigênio tanto na presença quanto na ausência do composto de Ce, Figura 7. Assim, pode-se concluir que o  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  não é um inibidor catódico eficiente para o aço-carbono em solução diluída de NaCl. Esta ineficiência pode ser atribuída à natureza porosa e não homogênea do filme, confirmado por quantidades diferentes de Ce detectados em diferentes regiões da superfície do eletrodo de trabalho após a polarização catódica (Tabela 3).

As curvas de polarização anódica e as imagens das superfícies dos eletrodos de trabalho após as polarizações anódicas estão apresentadas nas Figuras 9 e 10.

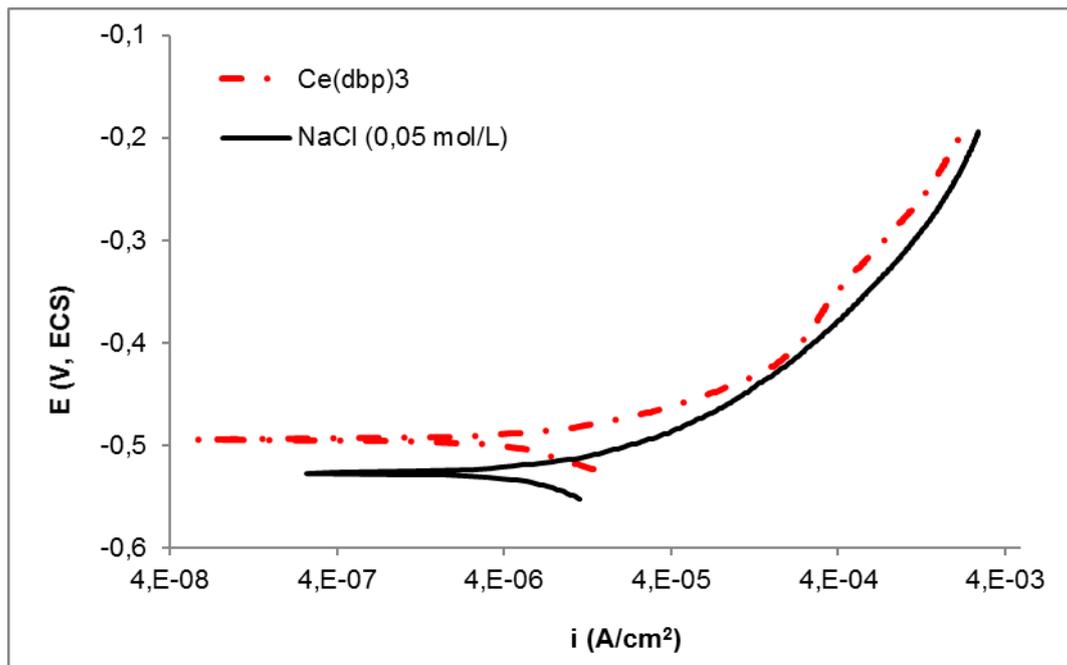


Figura 9 – Curvas de polarização anódica do aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com  $Ce(dbp)_3$ .

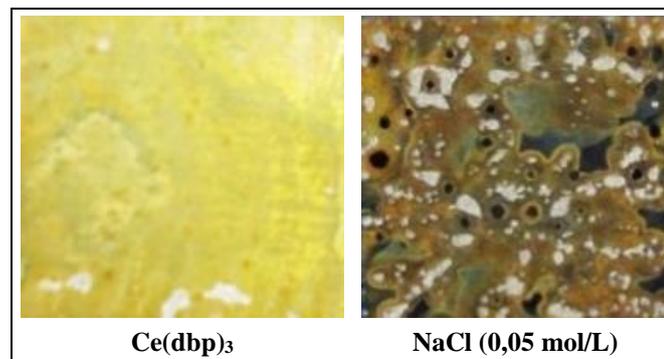


Figura 10 – Imagens das superfícies dos eletrodos de trabalho após as polarizações anódicas em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com  $Ce(dbp)_3$ .

O comportamento anódico é quase o mesmo para os dois sistemas estudados. Em ambas as polarizações anódicas, observou-se uma grande quantidade de pites na superfície dos eletrodos de trabalho. O eletrodo ensaiado na presença de  $Ce(dbp)_3$  foi revestido por uma película castanha. Os pites não ficaram evidentemente visíveis na Figura 10. No entanto, as imagens de MEV deste eletrodo (Figura 11) mostraram claramente a presença de uma maior quantidade e maior profundidade de pites para o meio contendo  $Ce(dbp)_3$  comparada àqueles detectados na superfície do eletrodo de trabalho ensaiado na solução de NaCl puro.

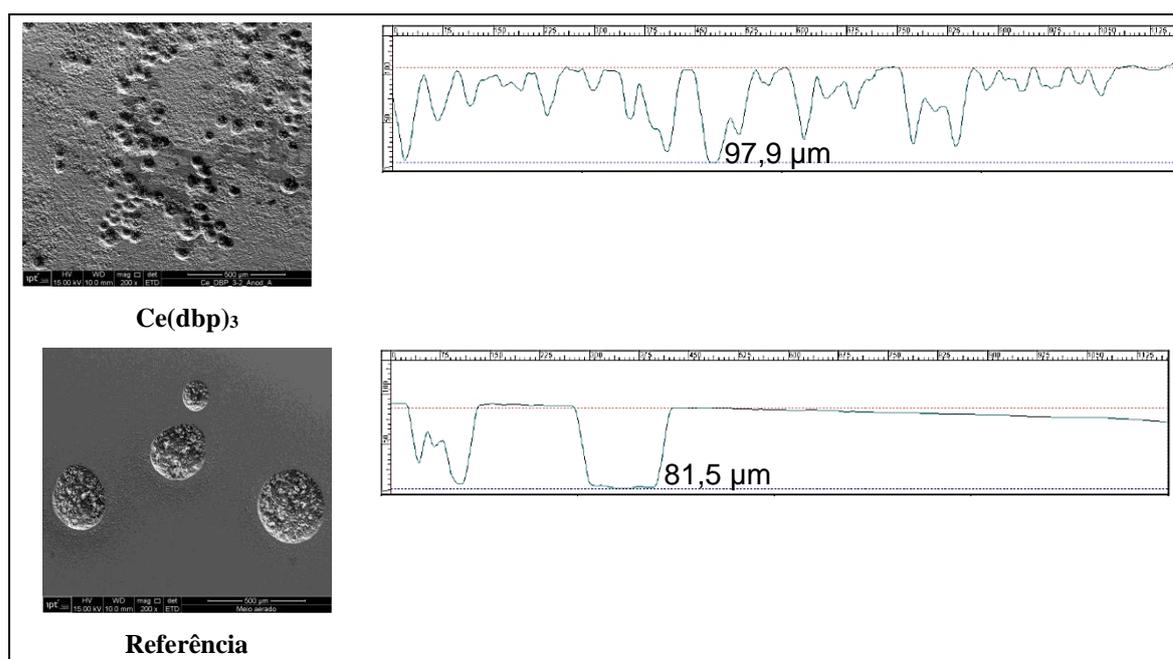


Figura 11 – Imagens de MEV das superfícies dos eletrodos de trabalho após as polarizações anódicas em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  e medidas de profundidade de pite.

## Conclusões

O composto  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  foi testado como inibidor de corrosão bifuncional em potencial para o aço-carbono numa solução aquosa de cloreto de sódio próxima da neutralidade, por meio de ensaios de desempenho de corrosão. Todos os resultados obtidos mostraram que o  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  não apresentou propriedades de inibição para o aço-carbono, apesar do  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$  ser considerado um inibidor muito eficaz para Al e suas ligas, sobre os quais forma uma película protetora e uniforme. A falta de eficiência pode ser atribuída à formação de complexos solúveis de ânions DBP com cátions ferrosos, à porosidade e a não homogeneidade do filme formado sobre o aço-carbono.

## Agradecimentos

Os autores são gratos ao Bsc. Frederico Calheiros Maia e ao Msc. Jorge Augusto Oliveira Carneiro pelo valioso apoio nos ensaios laboratoriais, à Dra. Dilek Akcakayiran e ao Dr. Dmitri Grigoriev pela síntese e doação do composto  $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ .

Este trabalho foi financiado pela UE FP7- PEOPLE -2011-IRSES proposta número 295145 (projeto Nanomar), IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. e FIPT - Fundação de Apoio ao IPT.

---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) European Parliament, Council of the European Union, Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles - Commission Statements, OJ L. 269 (2000) 34.
- (2) SØRENSEN, P.A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K. *et al.* Anticorrosive coatings: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 6, n. 2, p.135-176, 2009. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2>.
- (3) HUGHES, A.; COLE, I.S.; MUSTER, T.H. *et al.* Designing green, self-healing coatings for metal protection. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 4, p.143-151, 2010. Nature Publishing Group. <http://dx.doi.org/10.1038/asiamat.2010.136>.
- (4) SAJI, V. S. A review on recent patents in corrosion inhibitors. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, n. 1, p.6-12, 2010. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/1877610801002010006>.
- (5) FORSYTH, M.; FORSYTH, C.M.; WILSON, K.; BEHRING, T.; *et al.* ATR characterisation of synergistic corrosion inhibition of mild steel surfaces by cerium salicylate. **Corrosion Science**, v. 44, n. 11, p.2651-2656, 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00024-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00024-0).
- (6) DEACON, G. B.; FORSYTH, C.M.; BEHRING, T.; KONSTAS, K. *et al.* Heterometallic CeIII-FeIII-salicylate networks: models for corrosion mitigation of steel surfaces by the “green” inhibitor, Ce(salicylate)<sub>3</sub>. **Chemical Communications**, n. 23, p.2820-2821, 2002. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b207722a>.
- (7) FORSYTH, M.; WILSON, K.; BEHRING, T.; FORSYTH, C.; *et al.* A. Effectiveness of rare-earth metal compounds as corrosion inhibitors for steel. **Corrosion**, v. 58, n. 11, p.953-960, 2002. NACE International. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3280785>.
- (8) HUGHES, A.E.; HO, D.; FORSYTH, M.; HINTON, B.R.W. Rare earth inhibited systems, TRI Service Corrosion Conference, p. 1–10, 2005.
- (9) BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R.G.; HO, D.L.; FORSYTH, M. Inhibition of AA2024-T3 on a phase-by-phase basis using an environmentally benign inhibitor, cerium dibutyl phosphate. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 11, p.C180-C183, 2005. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2073672>.
- (10) HO, D.; BRACK, N.; SCULLY, J.; MARKLEY, T.; FORSYTH, *et al.* Cerium dibutylphosphate as a corrosion inhibitor for aa2024-t3 aluminum alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n. 9, p. B392-B401, 2006. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2217260>.
- (11) HUGHES, A. E.; HO, D.; FORSYTH, M.; HINTON, B.R.W. Towards replacement of chromate inhibitors by rare earth systems. **Corrosion Reviews**, v. 25, n. 5-6, p.591-605, 2007. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/correv.2007.25.5-6.591>.
- (12) FORSYTH, M.; MARKLEY, T.; HO, D.; DEACON, G.B., *et al.* Inhibition of corrosion on aa2024-t3 by new environmentally friendly rare earth organophosphate compounds.

- Corrosion**, v. 64, n. 3, p.191-197, 2008. NACE International.  
<http://dx.doi.org/10.5006/1.3278465>.
- (13) MARDEL, J.; GARCIA, S.J.; CORRIGAN, P.A.; MARKLEY, T. *et. al.* The characterisation and performance of Ce(dbp)<sub>3</sub>-inhibited epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 2-3, p.91-101, 2011. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.10.009>.
- (14) GARCIA, S.J.; MARKLEY, T.A.; MOL, J.M.C.; HUGHES, A.E. Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM-EDS. **Corrosion Science**, v. 69, p.346-358, 2013. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.12.018>.
- (15) BLIN, F.; LEARY, S.G.; DEACON, G.B.; JUNK, P.C. *et. al.* The nature of the surface film on steel treated with cerium and lanthanum cinnamate based corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 48, n. 2, p.404-419, 2006. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2005.01.009>.
- (16) SHI, H.; HAN, EN-HOU; LIU, F. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 in 0.05M NaCl by cerium cinnamate. **Corrosion Science**, v. 53, n. 7, p.2374-2384, 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.012>.
- (17) SHI, H.; HAN, E.H.; LAMAKA, S. V.; ZHELUDKEVICH, M.L. *et. al.* Cerium cinnamate as an environmentally benign inhibitor pigment for epoxy coatings on AA 2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 4, p.765-773, 2014. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.003>.
- (18) MARKLEY, T. A.; FORSYTH, M.; HUGHES, A. E. Corrosion protection of AA2024-T3 using rare earth diphenyl phosphates. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 12, p.4024-4031, 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.028>.
- (19) KARTSONAKIS, I. A.; KORDAS, G. synthesis and characterization of cerium molybdate nanocontainers and their inhibitor complexes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p.65-73, 2010. Wiley-Blackwell.  
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03310.x>.
- (20) YASAKAU, K.A.; TEDIM, J.; ZHELUDKEVICH, M.L.; DRUMM, R. *et. al.* Cerium molybdate nanowires for active corrosion protection of aluminum alloys. **Corrosion Science**, v. 58, p.41-51, 2012. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.012>.
- (21) YASAKAU, K.A.; KALLIP, S.; ZHELUDKEVICH, M.L.; FERREIRA, M.G.S. Active corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings with cerium molybdate nanowires. **Electrochimica Acta**, v. 112, p.236-246, 2013. Elsevier BV.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.126>.
- (22) YASAKAU, K. A.; TEDIM, J.; MONTEMOR, M.F.; SALAK, A.N. *et. al.* Mechanisms of localized corrosion inhibition of AA2024 by cerium molybdate nanowires. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 11, p.5811-5823, 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp3124633>.
- (23) VAN SOESTBERGEN, M.; ERICH, S.J.F.; HUININK, H.P.; ADAN, O.C.G. Dissolution properties of cerium dibutylphosphate corrosion inhibitors. **Corrosion**

---

**Engineering, Science and Technology** v. 48, n. 3, p.234-240, 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/1743278212y.0000000069>.

- (24) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1999. G1-03: standard practice for preparing, cleaning , and evaluating corrosion test specimens, significance. West Conshohocken. 9p.
- (25) BALDWIN, W.H.; HIGGINS, C.E. Complexes of dibutyl phosphoric acid. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 17, n. 3-4, p.334-336, 1961. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80159-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(61)80159-0).

\* \* \*