

Inibidores de corrosão bifuncionais a base de terras raras

Bi-functional rare-earth based corrosion inhibitors

Celia Aparecida Lino dos Santos^{a*}, Fabiana Yamasaki Martins Vieira^a, Rafael Augusto Camargo^a, Zehbour Panossian^a

^a Laboratório de Corrosão e Proteção, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: clsantos@ipt.br

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 à base de terras raras têm 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 bifuncionais a base de terras raras, como o salicilato, o cinamato e o dibutilfosfato de cério. 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.

Abstract

Rare earth elements are used traditionally in the manufacture of polishing materials, permanent magnets, 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 inhibitors has been growing since they are environmentally friendly compounds and free of $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ ions. This paper presents a brief literature review on the main bifunctional inhibitors based on rare earths, such as cerium salicylate, cerium cinnamate and cerium dibutylphosphate. In addition of discussing rare-earth inhibitor applications, this paper explains the non-efficiency of cerium dibutylphosphate as corrosion inhibitor for carbon steel which is not disclosed and not cleared up by the literature.

Palavras-chave:

corrosão; inibidor de corrosão bifuncional; terra rara; liga de alumínio; aço-carbono.

Keywords:

corrosion; bi-functional corrosion inhibitor; rare earth; aluminum alloy; carbon steel.

1 Introdução

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda o uso das seguintes expressões (CONNELLY et al., 2005):

- "metais de terras-raras", cujo símbolo geral é "TR", para os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e do lantânio (La) ao lutécio (Lu), pertencentes ao Grupo 3 da tabela periódica e que possuem, respectivamente, os seguintes números atômicos, 21, 39, 57 a 71;
- "lantanóides", símbolo "Ln", para os elementos com números atômicos entre 57 a 71 (ABRÃO, 1994).

Apesar da definição recomendada pela IUPAC incluir como metais de TR os elementos Sc e Y, há publicações que não seguem esta recomendação e definem como metais de TR somente os elementos com números atômicos entre 57 (La) e 71 (Lu), como acontece na obra *Rare Earths* (LUCAS et al., 2015).

Os metais de TR são utilizados na forma combinada com outros elementos (LUCAS et al., 2015), por serem extremamente eletropositivos e se oxidarem rapidamente quando expostos ao ar (FORSYTH; HINTON, 2014).

Os dados publicados pelo United State Geological Survey (2016) revelam que o consumo de compostos de TR em 2015, na China, foi liderado pelos ímãs permanentes (35 %), seguido por abrasivos (18 %) e catalisadores (15 %).

Além das aplicações industriais já consolidadas no mercado internacional e apresentadas anteriormente, outras oportunidades de uso dos compostos de TR vêm sendo desenvolvidas na área de proteção contra a corrosão.

Em setembro de 2000, o Parlamento Europeu estabeleceu a Diretiva 2000/53/EC (CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 2000) que faz restrições quanto ao uso de substâncias tóxicas nos processos de tratamento de superfícies dos veículos automotores. Essa Diretiva desencadeou 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.

Sendo assim, devido à elevada toxicidade ambiental e aos riscos à saúde humana, os compostos convencionais anticorrosivos contendo metais pesados como os cromatos estão proibidos (CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 2000).

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" (SØRENSEN et al., 2009; HUGHES et al., 2010; SAJI, 2010).

Inseridos nesse contexto, encontram-se os compostos ambientalmente amigáveis para proteção contra a corrosão. A literatura registra muitos trabalhos envolvendo compostos contendo elementos de TR. Grande parte dessas publicações foi reunida por Forsyth e Hinton (2014).

Os sais de TR, especificamente os cloretos de TR, destacam-se como inibidores de corrosão para as ligas de Al, Zn e aço (FORSYTH et al., 2002a; FORSYTH et al., 2002b; GARCIA et al., 2013). 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 (HUGHES, 2005).

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 (FORSYTH et al., 2002a; SHI et al., 2014) ou inorgânicos (FORSYTH et al., 2002b; GARCIA et al., 2013; MARKLEY; FORSYTH; HUGHES, 2007; YASAKAU et al., 2012; YASAKAU et al., 2013a; YASAKAU et al., 2013b) 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, $Ce(sal)_3$ (FORSYTH et al., 2002a; FORSYTH et al., 2002b; DEACON et al., 2002), o dibutilfosfato de cério, $Ce(dbp)_3$, o cinamato de cério, $Ce(cin)_3$, o difenilfosfato de cério, $Ce(dpp)$ e o difenilfosfato de *mischmetal*, $Mm(dpp)_3$ ^a (SHI et al., 2014).

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 (FORSYTH et al., 2002a; FORSYTH et al., 2002b; MARKLEY; FORSYTH; HUGHES, 2007; SHI; HAN; LIU, 2011; GARCIA et al., 2013; MARDEL et al., 2011; YASAKAU et al. 2013b ; SHI et al., 2014).

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 (DEACON, 2002; FORSYTH et al., 2002a; FORSYTH et al., 2002b; BLIN et al., 2006).

Considerando a lacuna existente na literatura sobre o mecanismo de atuação dos inibidores de corrosão bifuncionais para o aço-carbono, o objetivo deste trabalho foi o de investigar a eficiência de proteção do dibutilfosfato de cério, $Ce(dbp)_3$, que é um dos compostos mais estudados à base de

^a Mm – representação de *mischmetal*

cério para Al e suas ligas, como potencial inibidor de corrosão para aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L e pH próximo da neutralidade.

Para isso, 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).

2 Procedimento metodológico

A síntese do $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ foi descrita pela primeira vez por Behrsing (apud BIRBILIS et al., 2005) que 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 semelhantes aos obtidos por Van Soestbergen et al. (2013).

2.1 Soluções de ensaio

A solução aquosa de 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 de (23 ± 2) °C. A suspensão foi filtrada (papel de filtro quantitativo com tamanho de poro de 6,0 μm e densidade de 80 g/m²), 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 NaCl para se obter a concentração de NaCl de 0,05 mol/L.

2.2 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 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.

3 Resultados e discussão

A **Tabela 2** apresenta a concentração da solução de $Ce(dbp)_3$ saturada e o pH antes e depois dos ensaios de imersão. Pode-se observar que a solução de $Ce(dbp)_3$ 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 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
$Ce(dbp)_3$	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.

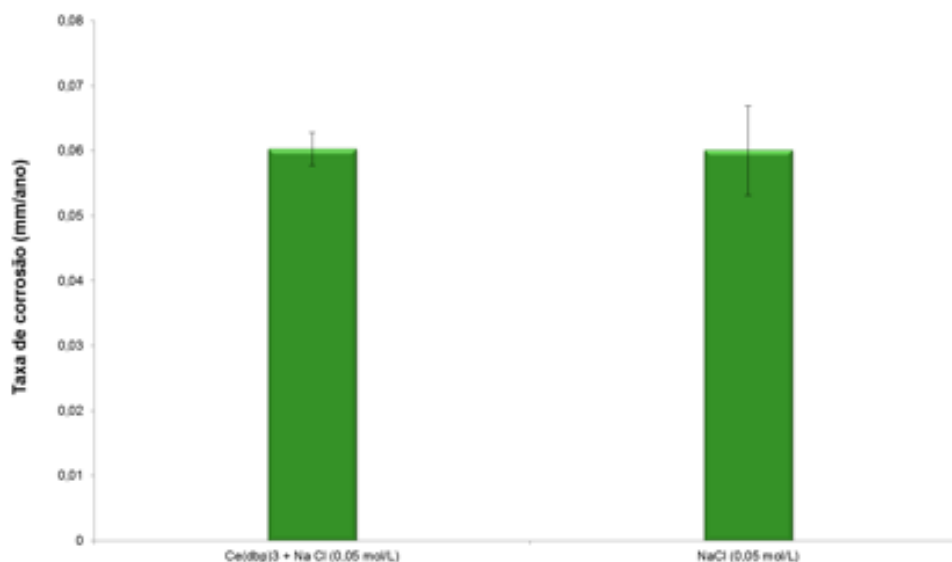


Figura 1. Valores médios das taxas de corrosão do aço-carbono imerso em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com solução saturada de $\text{Ce}(\text{dbp})_3$.

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 $\text{Ce}(\text{dbp})_3$. Na presença desse 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 $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ 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 $\text{Ce}(\text{dbp})_3$. Vale ressaltar que, durante a lavagem dos corpos de prova após os ensaios de imersão, esse filme foi facilmente retirado das superfícies.

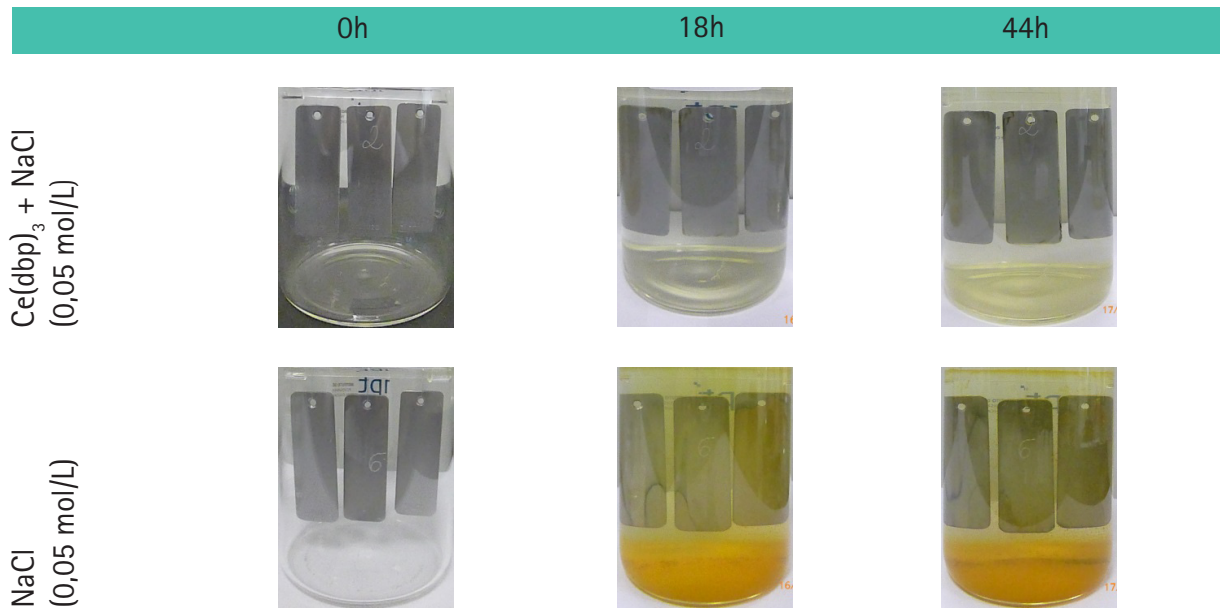


Figura 2. Imagens dos frascos dos ensaios de imersão do aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com solução saturada de $Ce(dbp)_3$. Ensaios de curta duração (44 h).

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 $Ce(dbp)_3$.

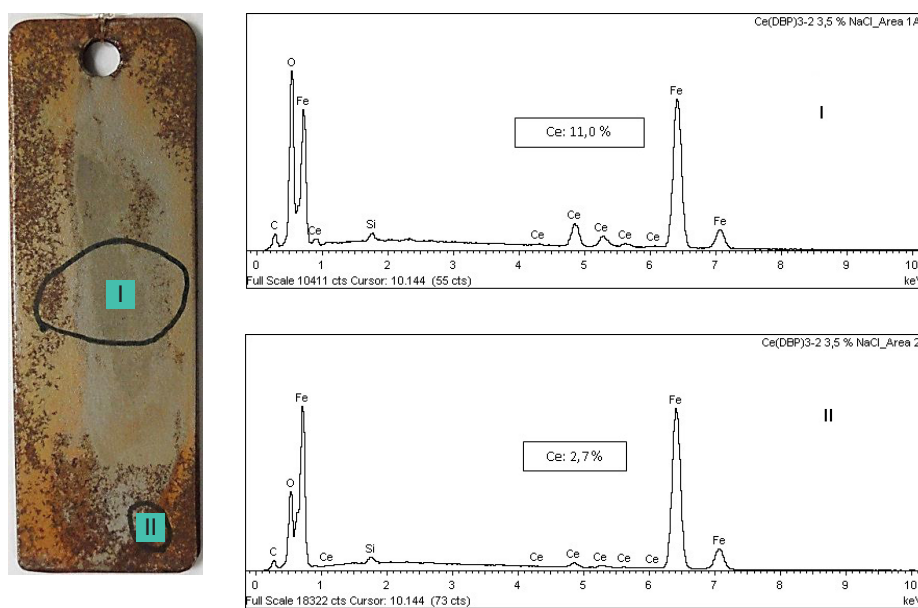


Figura 3. Análise por EDS da superfície do corpo de imerso na solução NaCl 0,05 mol/L. contendo $Ce(dbp)_3$.

As análises apresentadas na **Figura 3** podem indicar a formação de um filme 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. É importante mencionar que a quantidade de Ce não era a mesma nos 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 (BIRBILIS et al., 2005; VAN SOESTBERGEN et al., 2013). Nenhum fósforo foi detectado por EDS na superfície da amostra imersa na solução que continha $\text{Ce}(\text{dbp})_3$. Isso pode indicar que a quantidade desse 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 $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ provoca uma diminuição significativa da corrosão de ligas de Al em ensaios de imersão de longa duração (HUGHES et al., 2007), 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 $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ e para a solução de referência. A baixa aderência dos produtos formados sobre os corpos de prova também foi observada para os ensaios de longa duração.

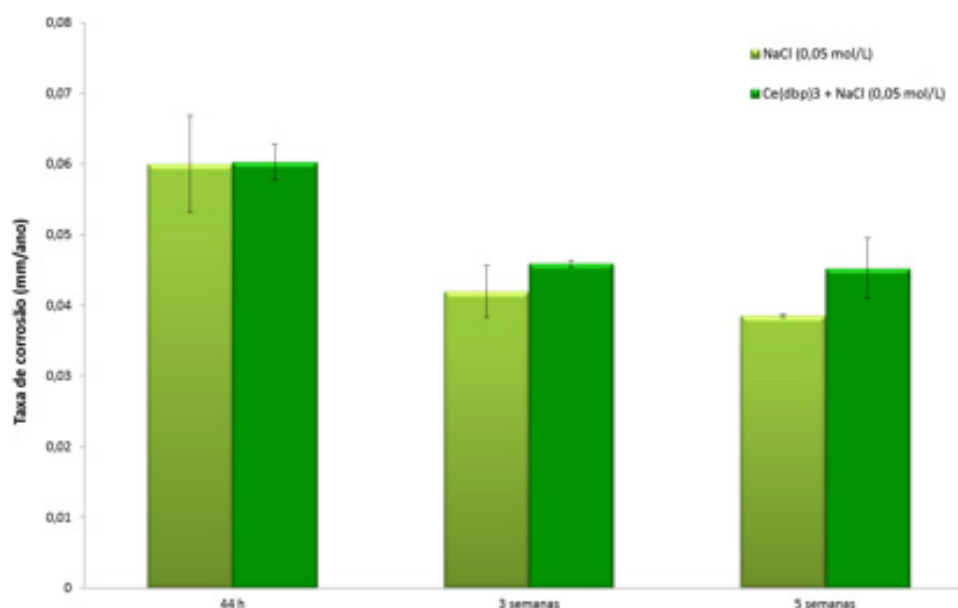


Figura 4. Valores médios das taxas de corrosão dos ensaios de imersão de 44 h e os de longa duração (3 e 5 semanas).

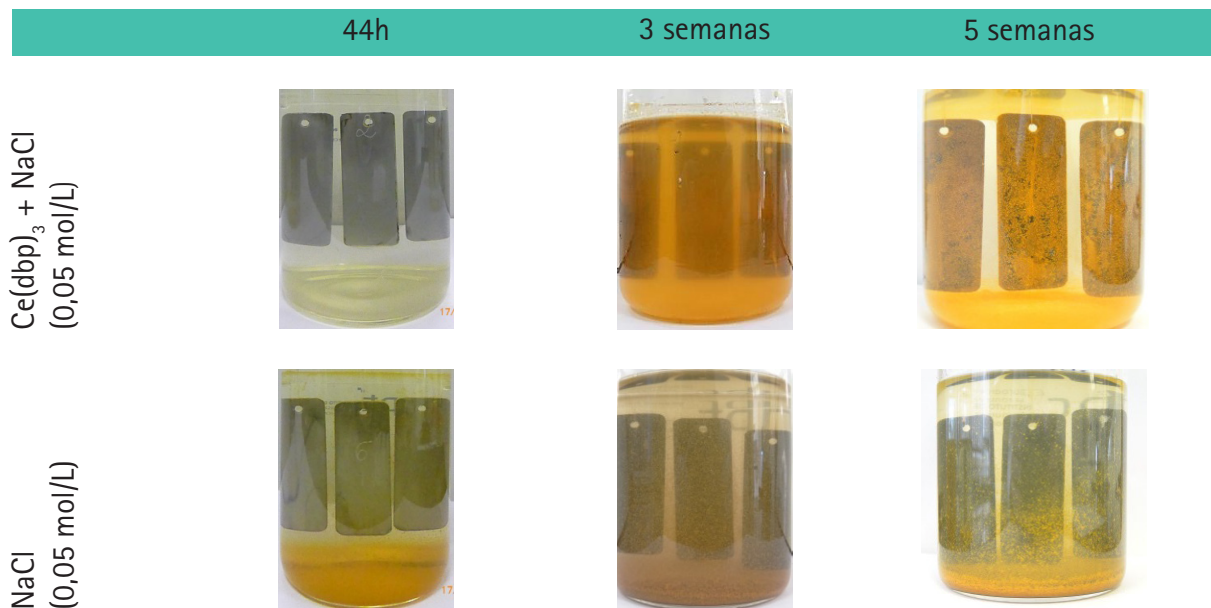


Figura 5. Imagens dos frascos dos ensaios de imersão do aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com solução saturada de Ce(dbp)₃. Comparação dos ensaios de curta (44 h) e de longa duração (3 e 5 semanas).

Os resultados obtidos mostraram que os ensaios de imersão de longa duração não melhoraram 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 Ce(dbp)₃, em oposição ao comportamento observado com substratos de Al (BIRBILIS et al., 2005; MARDEL et al., 2011).

Com o intuito de explicar a razão da solução salina contendo Ce(dbp)₃ ter se mantido quase incolor durante os ensaios de curta duração, foi realizado outro ensaio de imersão. Após 18 h (para esse tempo de imersão, a solução de ensaio manteve-se quase incolor, conforme **Figura 2**), amostras das soluções de ensaio foram retiradas dos frascos de imersão e a presença de íons de ferro foi investigada qualitativamente usando o hexacianoferrato (III) de potássio, (K₃[Fe(CN)₆]) e o hexacianoferrato (II) de potássio, (K₄[Fe(CN)₆]). Os dois sais formam complexos de coloração azul com íons ferrosos e férricos, (Fe₃[Fe(CN)₆]₂) e (Fe₄[Fe(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 Ce(dbp)₃, enquanto que, na solução de referência (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 Fe^{2+} usando hexacianoferrato (III) de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)	Teste qualitativo para íons Fe^{3+} usando hexacianoferrato (II) de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)
$\text{Ce}(\text{dbp})_3 + \text{NaCl}$ (0,05 mol/L)	 Íons Fe^{2+} identificados	 Íons Fe^{3+} não identificados
NaCl (0,05 mol/L)	 Íons Fe^{2+} não identificados	 Íons Fe^{3+} identificados

Figura 6. Teste qualitativo para identificação dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nas soluções de ensaio nas quais o aço-carbono foi mantido imerso por 18 h.

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 (1961) afirmaram que os complexos de dbp com cátions de valência III e IV são menos solúveis do que aqueles com íons divalentes.

Então, 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**).

4 Conclusões

O composto $Ce(dbp)_3$ foi ensaiado 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. Os resultados mostraram que o $Ce(dbp)_3$ não apresentou propriedades de inibição para o aço-carbono, apesar do $Ce(dbp)_3$ 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.

5 Agradecimentos

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.

6 Referências

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Brasília: CETEM/CNPq, 1994. (Série Tecnologia Mineral nº 66).

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).

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>.

BLIN, F.; LEARY, S. G.; DEACON, G. B.; JUNK, P. C.; FORSYTH, M. 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>.

CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry**: IUPAC Recommendations 2005. Cambridge: IUPAC, 2005. 377 p. Disponível em: <http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/databases/Red_Book_2005.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2016.

CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Directiva 2000/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de setembro de 2000 Relativa aos veículos em fim de vida- Declarações da Comissão. **Jornal Oficial**, nº L 269 de 21 out. 2000. p. 0034 – 0043.

DEACON, G. B.; FORSYTH, C. M.; BEHRING, T.; KONSTAS, K.; FORSYTH, M. Heterometallic CeIII-salicylate networks: models for corrosion mitigation of steel surfaces by the "green" inhibitor, Ce(salicylate)₃. **Chemical Communications**, n. 23, p. 2820-2821, 2002. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b207722a>.

FORSYTH, M.; FORSYTH, C. M.; WILSON, K.; BEHRING, T.; DEACON, G. B. ATR characterisation of synergistic corrosion inhibition of mild steel surfaces by cerium salicylate. **Corrosion Science**, v. 44, n. 11, p.2651-2656, 2002a. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00024-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00024-0).

FORSYTH, M.; HINTON, B. (Ed.). **Rare Earth-based corrosion inhibitors**. Cambridge: Elsevier, 2014. 347 p.

FORSYTH, M.; WILSON, K.; BEHRING, T.; FORSYTH, C.; DEACON, G. B.; PHANASGOANKAR, A. Effectiveness of rare-earth metal compounds as corrosion inhibitors for steel. **Corrosion**, v. 58, n. 11, p. 953-960, 2002b. NACE International. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3280785>.

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>.

HUGHES, A. E.; HO, D.; FORSYTH, M.; HINTON, B. R. W. Rare earth inhibited systems, **TRI Service Corrosion Conference**, p. 1-10, 2005.

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/corrrev.2007.25.5-6.591>.

HUGHES, A.; COLE, I. S.; MUSTER, T. H.; VARLEY, R. J. 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>.

LUCAS, J.; LUCAS, P.; MERCIER, T.; ROLLANT, A.; DAVENPORT, W. G. I. **Rare earths science, technology, production and use**. Amsterdam: Elsevier, 2015. 369 p.

MARDEL, J.; GARCIA, S. J.; CORRIGAN, P. A.; MARKLEY, T.; HUGHES, A. E.; MUSTER, T. H.; LAU, D.; HARVEY, T. G.; GLENN, A. M.; WHITE, P. A.; HARDIN, S. G.; LUO, C.; ZHOU, X.; THOMPSON, G. E.; MOL, J. M. C. The characterisation and performance of Ce(dbp)₃-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>.

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>.

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>.

SHI, H.; HAN, E.-H.; LAMAKA, S. V.; ZHELUDKEVICH, M. L.; LIU, F.; FERREIRA, M. G. S. 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>.

SHI, H.; HAN, E.-H.; 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>.

SØRENSEN, P. A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C. E. 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>.

UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries rare earths**. Middleton: USGS, 2016. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2016-raree.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2016.

VAN SOESTBERGEN, M.; ERICH, S. J. F.; HUIJINK, 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>.

YASAKAU, K. A.; TEDIM, J.; MONTEMOR, M. F.; SALAK, A. N.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Mechanisms of localized corrosion inhibition of AA2024 by cerium molybdate nanowires. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 11, p. 5811-5823, 2013b. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp3124633>.

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, 2013a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.126>.

YASAKAU, K. A.; TEDIM, J.; ZHELUDKEVICH, M. L.; DRUMM, R.; SHEM, M.; WITTMAR, M.; VEITH, M.; FERREIRA, M. G. S. 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>.

IPT
Instituto de Pesquisas Tecnológicas
do Estado de São Paulo

Av. Prof Almeida Prado, 532
Cidade Universitária - Butantã - São Paulo - SP
CEP 05508-901

Central de Relacionamento com o Cliente

(11) 3767-4102 / 4456 / 4091

ipt@ipt.br

www.ipt.br

Redes sociais

twitter.com/@iptsp

youtube.com/IPTbr

facebook.com/iptsp