

Artigo

Sorbitanos como Inibidores de Corrosão**Rodrigues, C. J. F.;*** M. A. M., Maciel; de Lima, K. M. G.*Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (5), 912-920. Data de publicação na Web: 1 de outubro de 2013<http://www.uff.br/rvq>**Sorbitans as Corrosion Inhibitors**

Abstract: In the general industrial sector corrosion damage causes irreversible financial losses. As an example, in the petroleum refining industrialization process, in which electrochemical corrosive attack were correlated to several corrosive processes. Inhibitors are used in industrial scale and represent an alternative procedure to mitigate material deterioration. In this context, non ionic surfactants form a protective layer on the metal providing resistance against electrochemical damage. Sorbitan-type surfactant (Tween class) is a non-ionic corrosion inhibitor agent that have been extensively evaluated showing satisfactory results. In this present paper, the applicability and effectiveness of some sorbitans as corrosion inhibitors represent the subject of a literary review aiming the analyses of its results correlate to metallic material, temperature and corrosive media variances. In that, the applied technique, chemical structure of the surfactant and its concentrations, are herein discussed.

Keywords: Corrosion inhibitor; sorbitan surfactant-type; literary review.

Resumo

No setor industrial a corrosão gera prejuízos financeiros irreversíveis. Citando apenas um exemplo, a industrialização de produtos provenientes do refino do petróleo causa danos nos sistemas de dutos provenientes do desencadeamento de processos corrosivos, que se formam em função de meios eletroquímicos. A deterioração de materiais metálicos vem sendo combatida de formas variadas, o uso de inibidores de corrosão representa uma das possibilidades. Neste contexto, os tensoativos não-iônicos se destacam por formarem uma camada protetora resistente ao ataque eletroquímico. Os tensoativos do tipo sorbitanos (classe dos Tweens) são inibidores não-iônicos com eficácia comprovada, tendo sido alvo de revisão literária com destaque para suas eficácias na inibição à corrosão de materiais metálicos. Para tanto, foram apresentados resultados em função de análises das técnicas utilizadas, variações de temperatura e meio corrosivo, bem como estrutura química do tensoativo e suas concentrações.

Palavras-chave: Inibidores de corrosão; tensoativos do tipo sorbitanos; revisão literária.

* Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, CEP 59072-970, Natal-RN, Brasil.

✉ mammaciell@hotmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20130065](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130065)

Sorbitanos como Inibidores de Corrosão

Ciro José F. Rodrigues, Maria Aparecida M. Maciel,* Kássio Michell G. de Lima

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, CEP 59072-970, Natal-RN, Brasil.

* mammaciell@hotmail.com

Recebido em 14 de dezembro de 2012. Aceito para publicação em 1 de outubro de 2013

1. Introdução
2. Tensoativos Não-Iônicos do Tipo Tween
3. Estado da arte
4. Considerações finais

1. Introdução

A corrosão consiste em um processo de ocorrência natural, com consequentes modificações nas propriedades físico-químicas dos materiais, sendo, portanto, uma das principais causas de danos em estruturas metálicas industriais. Processos químicos resultantes da corrosão podem ser generalizados por reações de oxirredução que provocam deterioração ou decomposição metálica via processos físicos, químicos ou eletroquímicos.^{1,2} A oxidação metálica pode ocorrer em variados meios, tais como: atmosférico, ácido, salino, orgânico ou inorgânico, bem como pela ação de elevadas temperaturas, sendo o meio aquoso ácido o mais atuante nas instalações metálicas.³ A falta de manutenção do material metálico causa prejuízos econômicos irreversíveis em praticamente todo tipo de setor industrial e, desta forma, o controle da corrosão é imprescindível e varia desde a manutenção mecânica, como

limpeza de dutos, até a utilização de métodos físicos e químicos.⁴⁻⁶ A inibição química se dá pela interação do inibidor nos sítios ativos da superfície metálica, modificando os mecanismos das semi-reações anódicas e catódicas que ocorrem heterogeneamente por toda a área superficial do metal.^{7,8}

De forma abrangente, os inibidores de corrosão podem ser classificados em função da sua capacidade oxidativa, podendo apresentar caráter catódico, anódico e não-iônico. Os inibidores catódicos e anódicos agem no fluxo de elétrons minimizando a ocorrência de semi-reações, formando um filme protetor provenientes de interações dipolares. Como exemplo de inibidores não-iônicos, derivados da tioureia, tiadiazolina e aminopirimidina, que possuem eficiência de inibição à corrosão atribuída à existência de heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio) e elétrons- π (π) em conjugação.⁹⁻¹²

Os métodos mais utilizados para combater processos corrosivos podem ser resumidos na utilização de elementos químicos de liga

que promovem passivação metálica; recobrimento da superfície metálica com resina polimérica; oxidação de compostos inorgânicos; utilização de substâncias orgânicas que, por quimissorção ou fisissorção, geram filmes protetores. Neste contexto, o uso de tensoativos como inibidores de corrosão, encontra-se bem documentado.¹³⁻²² No presente trabalho, o uso de tensoativos não-iônicos derivados de ésteres sorbitanos (classe dos Tweens) foi alvo de revisão, como agentes inibidores de corrosão.

2. Tensoativos Não-iônicos do Tipo Tween

Tensoativos ou surfactantes são compostos que apresentam a propriedade de se adsorver na superfície ou interfaces de um sistema, alterando de maneira significativa a energia livre superficial ou interfacial. São

moléculas anfifílicas constituídas de duas regiões características, uma hidrofílica (polar, formada por grupos eletricamente carregados ou cadeias polioxietilênicas) e outra hidrofóbica (apolar, constituída de cadeias hidrocarbônicas) (Figura 1). A presença, na mesma molécula, de subunidades estruturais com polaridades distintas possibilita a utilização do termo anfifílico. Os tensoativos apresentam esta característica e podem ser classificados em iônicos (catiônicos ou aniônicos), não-iônicos ou anfóteros.²³

Os tensoativos que apresentam em sua estrutura molecular dois grupos polares que, em meio aquoso, tendem a produzir íons de cargas opostas são chamados de tensoativos anfóteros ou zwitteriônicos; são extremamente dependentes do pH da solução em que se encontram, podendo se comportar como um tensoativo catiônico, aniônico ou não-iônico.²⁴

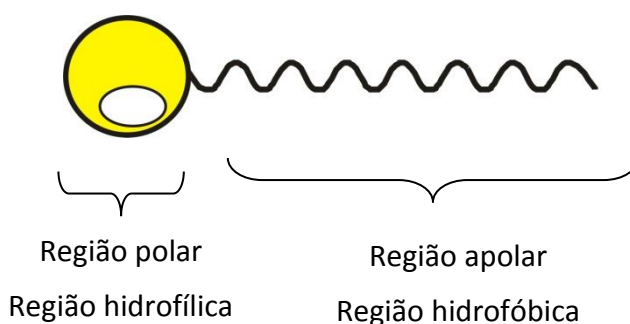


Figura 1. Representação esquemática da estrutura química de um tensoativo

Os tensoativos catiônicos são representados pela forma geral $R_nX^+Y^-$, em que R é o radical hidrofóbico, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi ou halogênios, e Y um contra-íon. Os sais de amônio quaternário, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), estão entre os principais compostos desta classe de tensoativos. Geralmente, os aniônicos são incompatíveis com os tensoativos catiônicos, são sensíveis à “água dura” (solução aquosa com potencial para a formação de sais de

$CaCO_3$ e $MgCO_3$). O grupo polar desta classe de tensoativos pode ser sulfato, sulfonato, carboxilato ou fosfato. Representam 60% da produção mundial de tensoativos com ampla aplicabilidade na indústria de limpeza (detergentes e sabões).²⁴

Os Tweens são um exemplo representativo dos tensoativos não-iônicos que, em solução aquosa, não formam íons. Sua natureza hidrofílica é justificada pela presença de grupos oxietilênicos e grupos de

maior polaridade (éster e álcool); possuem quatro ramificações a partir de um núcleo central heterocíclico (Figura 2). De acordo com Stockburger (1981)²⁵, a classe dos Tweens consiste em uma mistura isomérica de derivados do sorbitol (Figura 2) com região hidrofóbica derivativa de um ácido graxo, em que a parte apolar (R) e a soma das variações polares x, y, z e w (agrupamentos

etoxilados) caracterizam o tipo de sorbitano (Tween 20, 40, 60, 80, 81 e 85) (Figura 2).

Estes tensoativos apresentam a vantagem de serem pouco suscetíveis ao pH e à presença de íons na solução em que se encontram, e são normalmente compatíveis com todos os outros tipos de tensoativos, sendo a segunda classe de tensoativo, a mais utilizada.²⁴

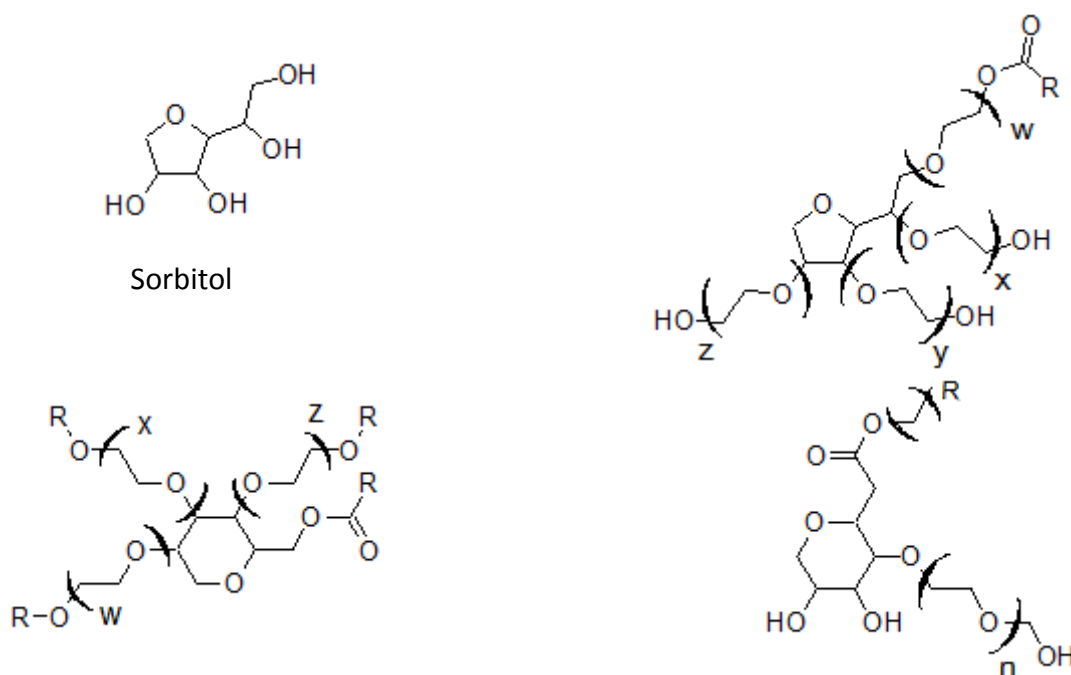


Figura 2. Estruturas químicas básicas de tensoativos do tipo Tween

Os tensoativos sorbitanos adsorvem na interface sólido/líquido por pelo menos dois tipos de ligações químicas. A primeira, via ligações hidrogênio que ocorrem entre as funções hidroxila com moléculas de água adsorvidas na superfície metálica polarizada. A segunda, por ligações coordenadas provenientes do tensoativo adsorvido na superfície do metal, via transferência parcial de elétrons presentes nos átomos polares dos sorbitanos (oxigênio da hidroxila) para a superfície do metal.^{26,27} A hidrofília destes compostos está vinculada ao número de átomos de carbono da cadeia lipofílica (quanto menor esse número, maior a

polaridade), bem como a quantidade de subunidades polares presente na estrutura molecular. Neste contexto, as hidroxilas são responsáveis pelas interações intermoleculares mais fortes, conferindo elevado caráter polar. Dentre os sorbitanos, se destacam: polioxietileno (20) monolaurato de sorbitano (Tween 20);²⁸ polioxietileno (20) monopalmítico de sorbitano (Tween 40);³⁰ polioxietileno (20) monoestearato de sorbitano (Tween 60);²⁹ polioxietileno (20) monooleato de sorbitano (Tween 80);²⁸ polioxietileno (5) monooleato de sorbitano (Tween 81);²⁸ polioxietileno (20) tri-oleato de sorbitano (Tween 85).²⁸

3. Estado da arte

De acordo com o levantamento bibliográfico realizado neste trabalho, verificou-se que a primeira divulgação de estudos de tensoativos do tipo sorbitano como agentes inibidores de corrosão, data do final do século XX, por Osman e Shalaby (1997)³¹. Os estudos realizados com sorbitanos como inibidores foram desenvolvidos com o objetivo de se avaliar a influência da modificação da superfície metálica, técnica eletroquímica utilizada,

ambiente químico experimental (meio corrosivo e variações de temperatura), bem como estrutura química do tensoativo (e variações de suas concentrações). Os grupamentos etoxilados (Figura 2) e o volume de x, y, z e w (modificações estruturais na parte hidrofóbica) caracterizarão os inibidores sorbitanos que apresentarão resultados distintos de concentração micelar crítica (C.M.C.) e eficiências de inibição à corrosão. Na Tabela 1 encontram-se alguns exemplos representativos desses parâmetros, que foram avaliados por diversos autores.

Tabela 1. Eficiências de inibição à corrosão de sorbitanos em função de variações de suas concentrações, do meio corrosivo, temperatura e material metálico analisado

Tensoativo	Agente corrosivo	Concentração do inibidor	Temperatura	Metal ou liga metálica	IE (%)	Referência
Tween 20	1,0 M HCl	$8,16 \cdot 10^{-5} \text{ ML}^{-1}$	20°C	Aço laminado	94,00%	32
	0,5 M HCl	$4,08 \cdot 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$	25°C	Alumínio	80,27%	33
	0,1 M HCl	$0,60 \cdot 10^3 \text{ ML}^{-1}$	25°C	Aço carbono	67,50%	31
	1,0 M H ₂ SO ₄	$4,89 \cdot 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$	25°C	Níquel	89,85%	34
	1,0 M H ₂ SO ₄	$8,16 \cdot 10^{-5} \text{ ML}^{-1}$	30°C	Aço laminado	86,00%	35
	3,0 M KOH	$8,15 \cdot 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$	25°C	Zinco	72,50%	36
Tween 40	1,0 M HCl	$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$	20°C	Aço carbono	92,50%	37
	0,1 M HCl	$0,60 \cdot 10^3 \text{ ML}^{-1}$	25°C	Aço carbono	71,50%	31
	1,0 M H ₂ SO ₄	$4,68 \cdot 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$	25°C	Níquel	92,37%	34
	1,0 M H ₂ SO ₄	$7,80 \cdot 10^{-5} \text{ ML}^{-1}$	50°C	Aço carbono	91,00%	38
Tween 60	1,0 M H ₂ SO ₄	$4,58 \cdot 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$	25°C	Níquel	95,06%	34
	0,5 M H ₂ SO ₄	$3,82 \cdot 10^{-5} \text{ ML}^{-1}$	35°C	Aço laminado	84,80%	39
	0,5 M H ₂ SO ₄ + 0,1 M NaCl	$5,34 \cdot 10^{-5} \text{ ML}^{-1}$	25°C	Aço laminado	99,00%	39
	0,1 M HCl	$0,60 \cdot 10^3 \text{ ML}^{-1}$	25°C	Aço carbono	74,00%	31
Tween 80	1,0 M H ₂ SO ₄	$4,59 \cdot 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$	25°C	Níquel	98,68%	34
	1,0 M H ₂ SO ₄	$7,64 \cdot 10^{-5} \text{ ML}^{-1}$	30°C	Aço laminado	89,80%	40
	1,0 M H ₂ SO ₄	$0,11 \cdot 10^{-3} \text{ ML}^{-1}$	31°C	Aço carbono	74,30%	41
	0,5 M H ₂ SO ₄	$1,00 \cdot 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$	22°C	Cobre	89,30%	26
	0,1 M HCl	$0,60 \cdot 10^3 \text{ ML}^{-1}$	25°C	Aço carbono	77,50%	31

	0,1 M HCl	$0,60 \cdot 10^3 \text{ ML}^{-1}$	30°C	Aço médio	70,00%	42
	0,2 M NaCl	$1,91 \cdot 10^4 \text{ ML}^{-1}$	25°C	Cobre	64,50%	43
	H ₂ O	$1,15 \cdot 10^4 \text{ ML}^{-1}$	25°C	Aço inoxidável	50,00%	44
Tween 81	0,5 M HCl	$3,09 \cdot 10^3 \text{ ML}^{-1}$	25°C	Alumínio	81,33%	33
Tween 85	1,0 M HCl	$5,45 \cdot 10^5 \text{ ML}^{-1}$	40°C	Aço laminado	92,00%	27

IE = Eficiência de Inibição

Para melhor compreensão dos mecanismos de ação dos inibidores de corrosão, diversas técnicas são utilizadas como ferramentas de elucidação. Dentre elas, destacam-se: a eletroquímica (curva de polarização, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância) e perda de massa (gravimétrica). Na Tabela 2

encontram-se correlacionados o tipo de tensoativo (sorbitanos) e a técnica utilizada para avaliação da eficácia de inibição à corrosão. Esses trabalhos foram previamente desenvolvidos por diversos autores, tendo sido observado que a técnica de menor uso foi à voltametria cíclica.

Tabela 2. Técnicas utilizadas para avaliar a eficácia de sorbitanos na inibição à corrosão

Técnicas de Avaliação de Inibição à Corrosão	Tensoativos	Referências
Curva de Polarização	Tween 20	32,34,35,36
	Tween 40	34,37,38
	Tween 60	34,39
	Tween 80	26,40,41,44,45
	Tween 81	33
	Tween 85	27
Taxa de Perda de Massa	Tween 20	32,35,34,36,43
	Tween 40	34, 37,38,43
	Tween 60	34,39,43
	Tween 80	34,40,42,43
	Tween 85	27
Voltametria Cíclica	Tween 20, 40 60, 80	34
Espectroscopia de Impedância	Tween 20	36
	Tween 80	26, 44,45

Estudos que avaliaram a correlação entre a região hidrofóbica e eficiência de inibição dos Tweens 20, 40, 60 e 80 (Tabela 2) revelaram que a eficiência de inibição depende da natureza química do tensoativo, do meio corrosivo e do tipo de metal (aço carbono³¹ e níquel³⁴). Neste contexto, é importante que se pontue que em função da mudança de polaridade, a parte hidrofóbica

de tensoativos em geral, interfere na tensão superficial. Como exemplo, a adsorção do tensoativo contendo parte apolar volumosa possibilitou melhor adsorção e melhor eficiência de inibição em menores concentrações do inibidor.³¹ Em adição, recomenda-se a utilização de várias técnicas eletroquímicas que ampliam as possibilidades

de esclarecimentos sobre os mecanismos de inibição aos processos corrosivos.

Gopi et al. (2002; 2007)^{44,45} estudaram a eficácia do tensoativo Tween 80, em aço inoxidável 304 SS, variando o meio aquoso acidificado na presença de íons catiônicos Zn^{2+} . Eficácias máximas foram obtidas no seguinte meio: Tween 80, ácido 3-fosfonopropiônico (3-PPA) e íons Zn^{2+} com inibição de 97,4 %. Na presença do ácido aminotrimetilideno fosfônico (ATMP) (Tween 80: ácido ATMP: íons Zn^{2+}) a inibição foi elevada para 99,0 %.

No trabalho realizado por Liang et al. (2011)³⁶ a técnica gravimétrica foi utilizada para avaliar a eficácia de inibição do inibidor Tween 20 na presença e ausência de polietileno glicol (PEG) em materiais contendo zinco (em meio alcalino, 3M KOH). Com a utilização de Tween 20 ($8,15 \cdot 10^{-4} \text{ ML}^{-1}$) obteve-se 72,5 % de eficiência de inibição, com a adição de PEG ($1,00 \cdot 10^{-3} \text{ ML}^{-1}$) a ação de inibição deste tensoativo foi otimizada para 89,7%. Em linhas gerais, tensoativos do tipo sorbitano em mistura com outras substâncias químicas tendem a sofrer efeito sinérgico, quando aplicados como inibidores de corrosão.^{36,39,41-43}

Com relação ao uso de isotermas, pode-se dizer que a correlação teórica entre inibidor e isoterma, está vinculada à ação de sorção do inibidor sobre a superfície metálica. Na Tabela 3 encontram-se correlacionados o tipo

de sorbitano e respectiva isoterma de adsorção que melhor se ajustou aos experimentos referenciados.

Brazoi et al. (2002)³³ avaliaram a influência das modificações estruturais dos tensoativos Tween 20 e 81, em alumínio. Após obtido os resultados do grau de cobertura dos sistemas, observou-se que a interação se ajusta à isoterma de Frunkim, sugerindo a ocorrência da formação de multicamadas. A organização dos tensoativos na superfície metálica sofre influência do arranjo geométrico estrutural e de forças eletrostáticas. De fato, as interações na interface metálica resultam da competição entre os íons do sistema e moléculas de tensoativo, que podem estar na forma de monômeros ou multicamadas. Mu et al. (2005)³⁹ avaliaram a eficácia de Tween 60 e a influência dos íons cloreto (NaCl 0,1 M) em meio ácido, tendo sido concluído que, na ausência de íons cloreto, a isoterma de Langmuir foi a que apresentou melhor correlação.

Em outro trabalho (Osman e Shalaby, 1997)³¹ se evidenciou que os tensoativos Tween 20 e 40 apresentaram eficácias máximas com base de cálculo na isoterma de Langmuir. No entanto, os sorbitanos Tween 60 e 80 não se ajustaram a esta isoterma, tendo sido sugerido formação de multicamadas.

Tabela 3. Isotermas de adsorção que melhor se ajustaram aos tensoativos sorbitanos, nos experimentos referenciados

Tensoativos	Isotermas de adsorção	Referências
Tween 20	Langmuir	31,32,33,34,35
Tween 40	Langmuir	31,34,37,38
Tween 80	Langmuir	40,41,43,42
Tween 81	Frunkim	33
Tween 85	Langmuir	27

Em linhas gerais, os modelos teóricos de isotermas é função das interações intermoleculares e espécies químicas presentes nas soluções corrosivas, bem como de condições externas. Esses fatores afetam

a termodinâmica dos processos interfaciais, de processos de transferência de massa e de carga elétrica (por difusão iônica na solução e fluxo eletrônico) no eletrodo de trabalho.

4. Considerações finais

O percentual de eficiência de inibição (EI%) corresponde à resposta do inibidor ao interferir no processo de corrosão em função do seu recobrimento na superfície metálica, sendo uma função direta dos seguintes parâmetros: concentração e propriedades físico-químicas do inibidor e condições de análise (variação da temperatura e do meio corrosivo).

Para a classe dos sorbitanos, o tipo de eletrodo influencia significativamente na deterioração do material e interfere nos resultados das eficiências máximas (com EI% variando na faixa entre 89,85 % e 98,68 % para os materiais metálicos analisados). A ordem de eficiências de inibições máximas em função da natureza química do sorbitano também foi estimada, tendo sido observado a seguinte sequência: Tween 80 > Tween 60 > Tween 40 > Tween 20 (Tabela 2). Esta correlação pode ser justificada em função das diferentes regiões hidrofóbicas, que tem a seguinte ordem: oleato (C_{18}) > estereato (C_{18}) > palmitato (C_{16}) > laurato (C_{12}). Evidenciou-se ainda, que soluções ácidas enriquecidas com íons otimizam as EI% de inibição dos tensoativos do tipo sorbitano.

Agradecimentos

Ao CNPQ pelo financiamento de um projeto vinculado as pesquisas do mestrando Ciro J. F. Rodrigues (título do referido projeto: Estudo da eficácia do tensoativo sorbitano tween 80 veiculado em nanoemulsão contendo óleo de soja, como inibidor de corrosão. Defesa ocorrida em agosto de 2012).

Referências Bibliográficas

- ¹ Schwartzman, M. M. A. M.; Matias, A.; Cruz, J. R. B. *Matéria (Rio J.)* **2010**, *15*, 40. [[CrossRef](#)]
- ² Merçon, F.; Guimarães, P. I. C.; Mainier, F. B. *Quim. Nova Esc.* **2004**, *19*. [[Link](#)]
- ³ Pannoni, F. D. *Coletânea do uso do aço: princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio*, 2a. ed., Perfis Gerdau Açominas, 2004.
- ⁴ Bhaskaran, R.; Palaniswamy, N.; Rengaswamy, N. S.; Jayachandran, M. *Anti-Corros. Methods Mater.* **2005**, *52*, 29. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Javaherdashti, R. *Anti-Corros. Methods Mater.* **2000**, *47*, 30. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Ambrozin, A. R. P.; Kuri, S. E.; Monteiro, M. R. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1910. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Nathan, C. C. *Corrosion Inhibitors*, National association of corrosion engineers (Nace): Houston, 1973.
- ⁸ Souza, S. A. *Composição Química dos Aços*, Edgard Blücher: São Paulo, 1989.
- ⁹ Tang, Y.; Yang, X.; Yang, W.; Wan, R.; Chen, Y.; Yin, X. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 1801. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Khadom, A. A.; Yaro, A. S.; AlTaie, A. S.; Kadum, A. A. H. *Port. Electrochim. Acta* **2009**, *27*, 699. [[Crossref](#)]
- ¹¹ Mahmoud, S. S.; Ahmed, M. M. *Port. Electrochim. Acta* **2006**, *24*, 37. [[CrossRef](#)]
- ¹² Quraishi, M. A.; Ansari, F. A.; Jamal, D. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *77*, 687. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Malik, M. A.; Hashim, M. A.; Nabi, F.; AL-Thabaiti, S. A.; Khan, Z. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 1927. [[Link](#)]
- ¹⁴ Assaf, F. H.; Abou-Krish, M.; El-Shahawy, A. S.; Makhoulouf, M. T.; Souady,

- H. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 169. [\[Link\]](#)
- ¹⁵ Deyab, M. A. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 2315. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁶ Rossi, C. G. F. T.; Jr. Scatena, H.; Maciel, M. A. M.; Dantas, T. N. C., *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1128. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁷ Tizpar, A.; Ghasemi, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8630. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁸ Fuchs-Godec, R. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, *280*, 130. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁹ Keera, S. T.; Deyab, M. A. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *266*, 129. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁰ Migahed, M. A.; Azzam, E. M. S.; Al-Sabagh, A. M. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 273. [\[CrossRef\]](#)
- ²¹ Free, M. L. *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 2865. [\[CrossRef\]](#)
- ²² Zhao, T.; Mu, G. *Corros. Sci.* **1999**, *41*, 1937. [\[CrossRef\]](#)
- ²³ Rossi, C. G. F. T.; Dantas, T. N. C.; Dantas Neto, A. A.; Maciel, M. A. M. *Rev. Univ. Rural, Sér. Ciênc. Exatas Terra* **2006**, *25*, 59. [\[Link\]](#)
- ²⁴ Holmberg, K. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *6*, 148. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁵ Stockburger, G. J. *United States Patent*, 4,297,290 **1981**.
- ²⁶ Ma, H.; Chen, S.; Yin, B.; Zhao, S.; Liu, X. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 867. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁷ Li, X.-H.; Deng, S.-D.; Fu, H.; Mu, G.-N. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 1125. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁸ Al-Sabagh, A. M. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2002**, *204*, 73. [\[Crossref\]](#)
- ²⁹ Guo, H.; Ye, F.; Zhang, H. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2125. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁰ Ghosh, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *244*, 128. [\[CrossRef\]](#)
- ³¹ Osman, M. M.; Shalaby, M. N. *Anti-Corros. Methods Mater.* **1997**, *44*, 318. [\[CrossRef\]](#)
- ³² Li, X.; Deng, S.; Mu, G.; Fu, H.; Yang, F. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 420. [\[CrossRef\]](#)
- ³³ Branzoi, V.; Golgovici, F.; Branzoi, F. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *78*, 122. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁴ Abdallah, M.; El-Etre, A. Y. *Port. Electrochim. Acta* **2003**, *21*, 315. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁵ Mu, G.; Li, X. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289*, 184. [\[CrossRef\]](#) [\[Pubmed\]](#)
- ³⁶ Liang, M.; Zhou, H.; Huang, Q.; Hu, S.; Li, W. *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 991. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁷ Li, X.; Deng, S.; Fu, H.; Li, T.; Mu, G. *Anti-Corros. Methods Mater.* **2009**, *56*, 232. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁸ Li, X.; Mu, G. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 1254. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁹ Mu, G.; Li, X.; Liu, G. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 1932. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁰ Li, X. H.; Deng, S. D.; Fu, H.; Mu, G. N. *Mater. Corros.* **2009**, *60*, 969. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴¹ Gopi, D.; Bhuvaneshwaran, N.; Rajeswarai, S.; Ramadas, K. *Anti-Corros. Methods Mater.* **2000**, *47*, 332. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴² Shalaby, M. N.; Osman, M. M. *Anti-Corros. Methods Mater.* **2001**, *48*, 309. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴³ Ramji, K.; Cairns, D. R.; Rajeswari, S. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 4483. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴⁴ Gopi, D.; Rajeswari, S. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6*, 194. [\[Link\]](#)
- ⁴⁵ Gopi, D.; Manimozhi, S.; Govindaraju, K. M.; Manisankar, P.; Rajeswari, S. *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 439. [\[CrossRef\]](#)