

**CP5****REDUÇÃO ELECTROQUÍMICA DE IÕES DE TERRAS RARAS E O SEU EFEITO NA CORROÇÃO DE METAIS**

M. Oliveira<sup>1,\*</sup> ; A.C. Bastos<sup>1</sup> ; S. Kallip<sup>2</sup> ; M. Zheludkevich<sup>3</sup> , M. G. S. Ferreira<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro e DEMaC – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, [mpo@ua.pt](mailto:mpo@ua.pt)

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, University of Tartu, Ravila 14a, 50411, Tartu, Estonia

<sup>3</sup> Institute of Materials Research, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Max-Planck-Straße 1, Geesthacht 21502, Germany

\* a quem deve ser dirigida a correspondência

<https://doi.org/10.34637/bk9k-f155>

**RESUMO**

Os iões de terras raras estão entre os inibidores de corrosão de nova geração mais promissores. No entanto, foram encontradas condições onde a corrosão é acelerada na presença destes iões [1]. O caso mais relevante devido à sua importância é o aumento da corrosão do zinco no par galvânico zinco-ferro. Esse aumento está associado a uma reacção catódica adicional inesperada que é observada nas curvas de polarização obtidas experimentalmente. Esta nova redução corresponde a corrente catódica adicional que aumenta a oxidação do ânodo do par galvânico. Nesta comunicação analisa-se o impacto prático desta aceleração no par Zn-Fe e no aço galvanizado e procura-se identificar a natureza da nova reacção catódica.

Palavras-chave: Inibidores de corrosão, Corrosão galvânica, Terras raras, Cério.

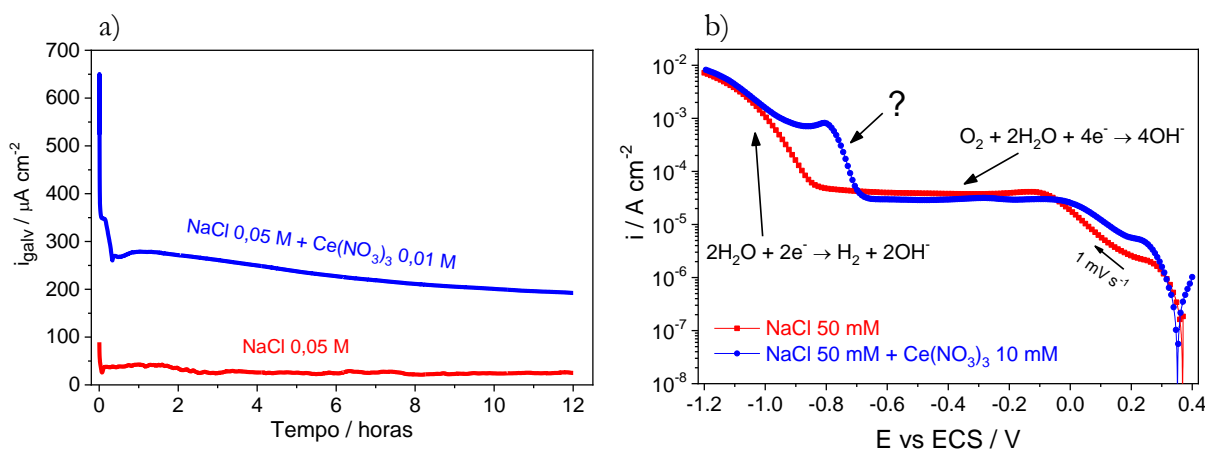
**1. INTRODUÇÃO**

Iões de terras raras têm sido propostos para o controlo da corrosão de ligas de alumínio, magnésio, ferro (aço-carbono e aços inoxidáveis), zinco e aço galvanizado [2]. Estes iões têm sido testados como inibidores solúveis em soluções aquosas, na formação de camadas de conversão, no passo de colmatagem da anodização do alumínio e como pigmentos anticorrosivos em revestimentos orgânicos (por vezes incorporados em nano- ou micro-reservatórios para libertação controlada) [2]. O mecanismo de inibição é atribuído à reacção desses iões com os iões OH<sup>-</sup> gerados nas regiões catódicas, de onde resulta a precipitação de uma camada de óxido/hidróxido que cobre a área catódica e bloqueia a sua actividade.

**2. DESCRIÇÃO**

Em alguns estudos a corrosão foi acelerada, e não atenuada, na presença de iões Ce<sup>3+</sup> [1,3]. Um exemplo é o caso do par galvânico zinco-ferro. Na Fig. 1 a) apresenta-se a corrente galvânica no par zinco-ferro imerso em NaCl 0,05 M NaCl e na mesma solução contendo nitrato de cério numa concentração de 0,01 M. Verifica-se que a corrente galvânica é muito superior na presença de Ce<sup>3+</sup>. Essa corrente significa maior redução no cátodo (ferro) e concomitante maior oxidação do zinco. Voltamogramas obtidos com eléctrodo de platina nesses meios mostram que na presença de Ce<sup>3+</sup> existe uma redução adicional que é responsável pela corrente extra descrita atrás – Fig. 1 b). O mesmo foi observado em eléctrodos de ferro puro, com outras terras raras (Ce, La, Y, Pr) e sais de terras raras com outros aniões (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup>). A natureza da redução suplementar ainda não está cabalmente identificada. Algumas hipóteses como i) redução do ião nitrato, ii) redução de Ce(III), iii) redução do Ce(IV) após oxidação prévia do Ce(III), e iv) redução de H<sup>+</sup>(aq) quimicamente gerado pela hidrólise de Ce(III), foram descartadas num estudo anterior [1]. A hipótese então proposta foi a de que esta

redução adicional corresponde à evolução de hidrogénio devido à redução de moléculas de água da esfera de hidratação de aqua-complexos de  $\text{Ce}^{3+}$  (e outros  $\text{RE}^{3+}$ ) [1,4].



**Fig. 1 – a) Corrente galvânica medida entre um eléctrodo de zinco e outro de ferro (ambos com  $0,785 \text{ cm}^2$  de área; densidade de corrente definida relativamente à área de um dos eléctrodos) imersos em  $\text{NaCl } 0,05 \text{ M}$  com e sem iões  $\text{Ce}^{3+}$ ; b) voltamogramas das reduções à superfície da platina imersa em  $\text{NaCl } 0,05 \text{ M}$  com e sem iões  $\text{Ce}^{3+}$ , evidenciando a redução do  $\text{O}_2$  dissolvido em água, a redução da água com evolução de  $\text{H}_2$  e uma onda voltamétrica de natureza desconhecida.**

A aceleração da corrosão na presença de iões de terras raras raramente é detectada e parece acontecer em circunstâncias muito específicas que ainda precisam ser esclarecidas. Sabe-se que a aceleração tem lugar em alguns pares galvânicos cujo potencial é mais negativo do que  $-0,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$  (ECS = eléctrodo de calomelanos saturado). O caso mais importante parece ser o aço galvanizado, que é amplamente utilizado em todo o mundo. Enquanto a camada de zinco permanece intacta, os iões de terras raras proporcionam boa inibição da sua corrosão. No entanto, quando a base ferrosa fica exposta (zonas de corte, defeitos), ocorre a reacção de redução adicional a qual aumenta o consumo de zinco e pode reduzir significativamente a vida útil do material. Este trabalho avalia o impacto desta reacção de redução na durabilidade do aço galvanizado.

### 3. CONCLUSÕES

A corrosão do aço galvanizado intacto é menor na presença de iões  $\text{Ce}^{3+}$ . Se existirem defeitos que expõem o substrato, a oxidação da camada de zinco é acelerada nas primeiras horas de exposição. A aceleração cessa a longo prazo. A protecção catódica oferecida pela camada de zinco foi mantida em todos os casos.

### REFERÊNCIAS

- [1] M. Oliveira, A.C. Bastos, S. Kallip, T. Hack, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Corrosion inhibition and acceleration by rare earth ions in galvanic couples, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) C642-C648. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0761916jes>
- [2] M. Forsyth, B. Hinton, (Eds.), Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors, Woodhead Publishing (2014).
- [3] S. Kallip, A.C. Bastos, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, and M.G.S. Ferreira, Synergistic corrosion inhibition on galvanically coupled metallic materials. *Electrochem. Commun.* 20 (2012)101-104. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.elecom.2012.04.007>
- [4] M. Tran, P. Dubot, and E. M. M. Sutter, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 937-944. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.11.025>