

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Superfície de Folhas de Flandres Tratadas com Sais de Cério: Morfologia e Comportamento Eletroquímico

Márcia Dalle Grave^a, Débora Guerra Salvador^b, Vinicius Soares Teixeira^b,
Ivana Greice Sandri^c, Lisete Cristine Scienza^d

Abstract

Several studies are being carried out concerning the demand for environmentally friendly alternative treatments to replace hexavalent chromium salts, and salts of cerium and lanthanum are showing satisfactory results on various metal substrates, but few studies have been performed with tinfoil. This study evaluated tinfoil panels treated with $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, under cathodic current and chromated in $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. The morphology of the samples was evaluated through Scanning Electron Microscopy (SEM) and the electrochemical behavior through polarization curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in synthetic solution of food. Results obtained by SEM/EDS confirmed the presence of spherical deposits of cerium on the surface but with a higher concentration in some regions. Electrochemical tests showed that the resistance afforded by the treatment with cerium was about three times lower than the chromated sample. It was found that the proposed cerium treatment provided deposition of cerium on the tinfoil surface but it did not provide equivalent corrosion protection as the treatment with hexavalent chromium, suggesting that other solutions and methods should be further investigated.

Keywords: Cerium, hexavalent chromium, tinfoil, corrosion

Resumo

Diversos estudos estão sendo realizados na procura de tratamentos alternativos ambientalmente corretos para substituir o cromo hexavalente, e sais de cério e lantânio vêm apresentando resultados satisfatórios em diversos substratos, porém poucos estudos foram realizados em folhas de flandres. O presente trabalho avaliou folhas de flandres tratadas com $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, com aplicação de corrente catódica, e cromatizadas em $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A morfologia das amostras foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o comportamento eletroquímico por curvas de polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) em solução sintética de alimentos. Resultados obtidos por MEV/EDS confirmaram a presença de depósitos de cério de forma esférica em toda a superfície, porém com maior concentração em algumas regiões. Os ensaios eletroquímicos demonstraram que a resistência proporcionada pelo tratamento com cério foi inferior a da amostra cromatizada. Concluiu-se que houve a deposição de cério na superfície metálica, porém o tratamento proposto não promoveu proteção à corrosão equivalente ao cromo hexavalente, sugerindo que outras soluções e métodos deverão ser melhor investigados.

Palavras-chave: Cério, cromo hexavalente, folha de flandres, corrosão.

^a Mestranda do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul.

^b Estudantes do curso de Engenharia Química, bolsistas de iniciação científica, Universidade de Caxias do Sul

^c Professora, Doutora, Universidade de Caxias do Sul

^d Professora, PhD, Universidade de Caxias do Sul

Introdução

Folhas de flandres são lâminas geralmente constituídas por um aço base, um revestimento nas duas faces, constituído por uma liga de ferro-estanho e uma camada de estanho livre (puro), podendo ou não apresentar uma fina camada de óxido de estanho juntamente com compostos que promovem a formação de um filme de passivação (1-4).

A liga Fe-Sn é formada na interface entre o aço e o revestimento de estanho livre. A composição e a estrutura da camada de liga, cujo componente essencial é o composto intermetálico de FeSn_2 , está estreitamente relacionada com a resistência à corrosão da folha de flandres, podendo esta resistência ser aumentada com a utilização de um verniz (5).

A folha passivada fornece excelente resistência à corrosão e resistência ao manchamento por sulfetos, melhorando também a aderência do verniz utilizado internamente. A passivação é obtida utilizando-se substâncias como o dicromato de sódio ou potássio, sendo que o tratamento de passivação com cromato é um dos mais utilizados na indústria de folha de flandres (6, 7). Porém, muitos estudos toxicológicos indicam as propriedades cancerígenas do cromo hexavalente, bem como alterações degenerativas marcantes na histologia causadas aos seres humanos e danos graves à capacidade de fotossíntese das plantas. A exposição dos seres humanos ao cromo hexavalente pode ocorrer a partir da lixiviação do cromo hexavalente presente na camada de passivação e da contaminação ocupacional e ambiental nas linhas de tratamento (8-11).

Procurando alternativas ambientalmente amigáveis, estudiosos têm investigado a eficácia dos tratamentos de terras raras como elementos de conversão em ligas metálicas (12). Os revestimentos de conversão à base de cério podem ser considerados como um dos mais promissores em substituição ao cromato, por não apresentar problemas ambientais e por fornecerem uma proteção à corrosão com eficiência próxima à do cromo (13, 14).

Vários estudos foram desenvolvidos com cério, como por exemplo, como revestimento de conversão em ligas Sn-Zn (15), em aço galvanizado (16), em diferentes ligas de alumínio (17, 18) e, mais recentemente, incorporados em soluções sol-gel (19) e os resultados comparados ao tratamento com cromo hexavalente. Os resultados encontrados pelos autores indicam um bom desempenho anticorrosivo do tratamento com sais de cério, porém mais estudos devem ser desenvolvidos para viabilizar o processo em escala industrial. Em folhas de flandres poucos estudos avaliaram o tratamento com sais de cério (7, 20-21), mas resultados satisfatórios foram encontrados quando comparada a resistência à corrosão ao tratamento com cromo hexavalente.

O presente trabalho avaliou folhas de flandres tratadas com $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, com aplicação de corrente catódica, e cromatizadas em $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A morfologia das amostras foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e o comportamento eletroquímico por curvas de polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) em solução sintética de alimentos.

Metodologia

Folhas de flandres comerciais fornecidas pela Empresa de Conservas Oderich – Divisão de Embalagens, nas dimensões de 34 mm x 87 mm x 0,20 mm e espessura de 2g/m^2 de estanho em ambas as faces foram utilizadas como amostras para realizar os tratamentos de passivação. O preparo dos corpos de prova consistiu na limpeza dos mesmos com etanol comercial, seguido de secagem com ar frio e isolamento da área de ensaio de 2 cm^2 com uso de cera de abelha.

A passivação com cério (tratamento denominado Ce^{3+}) foi realizada nas amostras empregando um potenciostato Scanning Potentiostat – EG&G Instruments – modelo 362 a partir de uma solução aquosa de 5 g/L de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 7 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, com a aplicação de corrente catódica de 40 mA/cm^2 , à temperatura de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ durante 30 s, com agitação. A fim de serem realizadas avaliações comparativas, o processo de cromatização (tratamento denominado Cr^{6+}) foi realizado em solução aquosa de 25 g/L de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nas mesmas condições de densidade de corrente, tempo e agitação utilizados na passivação com cério, à temperatura de $(43 \pm 2)^\circ\text{C}$. Após os tratamentos, procedeu-se à lavagem dos corpos de prova com jato de água destilada, secagem com ar frio (por 2 min) e armazenamento em dessecador.

Para caracterização da camada passiva a superfície das amostras de folhas de flandres tratadas com cério e cromo hexavalente foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) com um equipamento da marca Jeol modelo JSM 5800.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata com um potenciostato/galvanostato IrviumStat da Irvium Technologies em solução sintética de alimentos (2% de cloreto de sódio, 1 % de sacarose e 0,1 % de ácido cítrico, com pH de 2,5) em meio aerado. Empregou-se como referência um eletrodo de calomelano saturado com KCl (ECS) acoplado a um capilar de Luggin e contraeletrodo de platina. Para as curvas catódicas e anódicas foi aplicado potencial a partir do potencial de circuito aberto até -0,9 V (ECS) e até -0,2 V (ECS), respectivamente, com varredura de 5 mV/s. Nos Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), as medições foram realizadas no potencial de circuito aberto na faixa de 10 kHz a 1,7 MHz com 8 pontos de frequência por década logarítmica. A amplitude foi de 5 mV. Os dados foram registrados após 30 min de imersão no eletrólito. Os ensaios foram realizados em triplicata em meio aerado.

Resultados e discussão

Para avaliar a morfologia da superfície após os tratamentos com cério e cromo hexavalente, foram obtidas imagens por MEV as quais estão apresentadas na Figura 1.

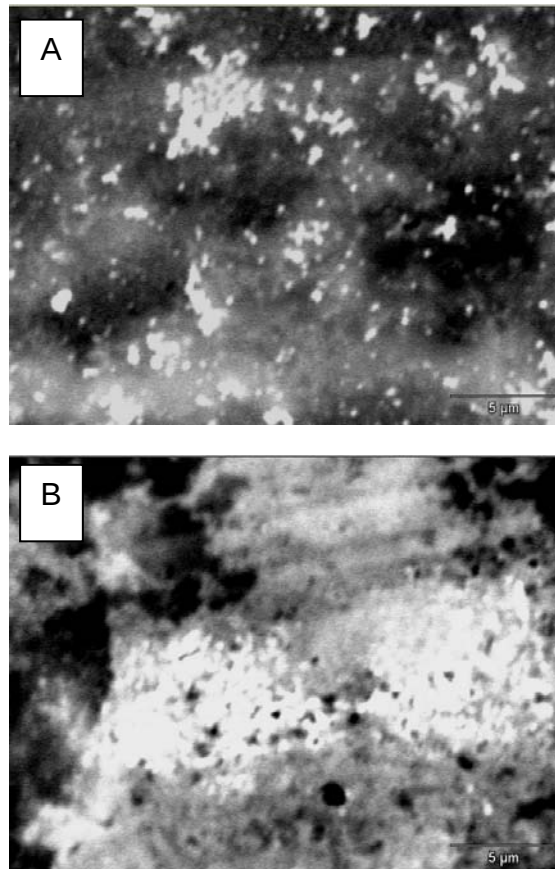


Figura 1 – MEV para as amostras tratadas com (a) Ce^{3+} e (b) Cr^{6+} .

Pelas imagens de MEV (Figura 1a), observa-se que os depósitos de cério se apresentam em aglomerados de forma esférica, similar ao observado em estudos de alguns pesquisadores (18-20, 22). A amostra tratada com cromo hexavalente (Figura 1b) apresentou uma superfície mais homogênea, com aspecto poroso. A presença de depósitos de cério e cromo hexavalente nas amostras tratadas foi confirmada através da análise de EDS apresentada na Figura 2.

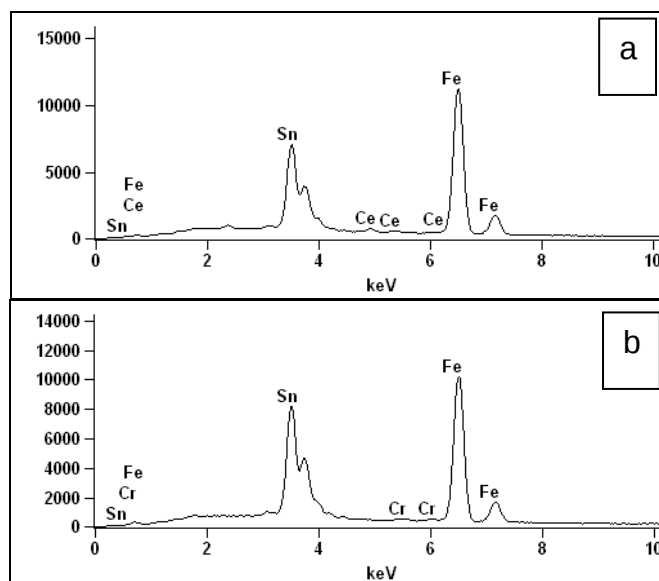
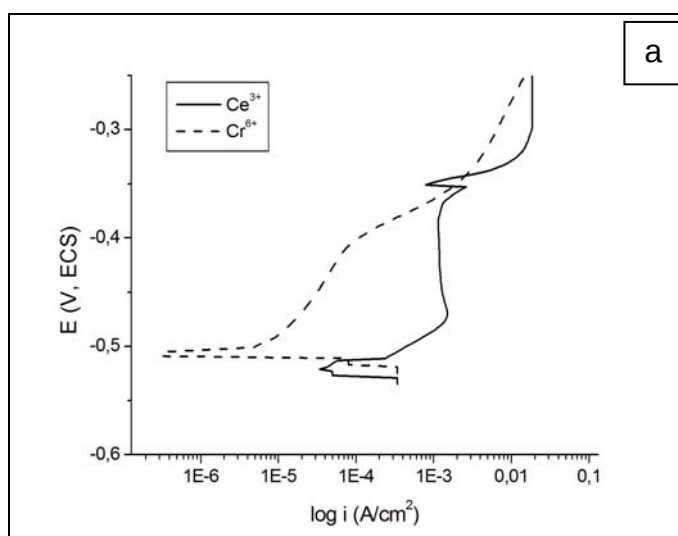


Figura 2 – EDS para (a) amostra tratada com cério e (b) para amostra tratada com cromo hexavalente.

Curvas de polarização anódicas e catódicas foram realizadas em meio aerado com solução sintética de alimentos para avaliar a resistência à corrosão em meio ácido. Pode-se observar que nas curvas anódicas (Figura 3a) o tratamento com cério apresentou potenciais de aproximadamente -0,570 V (ECS) e a amostra tratada com cromo hexavalente apresentou potencial próximo a -0,500 V (ECS). A amostra com cério apresentou passivação em valor de corrente de 1×10^{-3} A/cm², sendo este comportamento observado também pela amostra cromatizada, porém os valores de corrente da amostra tratada com cério eram maiores quando comparado a amostra cromatizada. Nas curvas catódicas (Figura 3b), a amostra com cério apresentou maiores valores de corrente em comparação a amostra cromatizada, indicando uma menor resistência à corrosão.



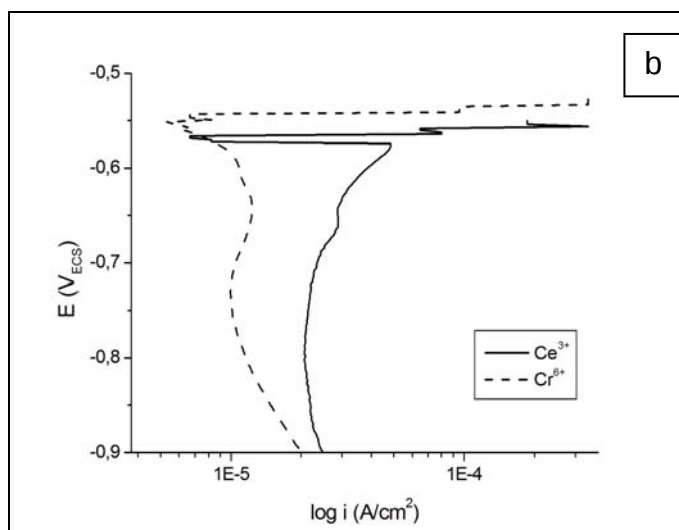
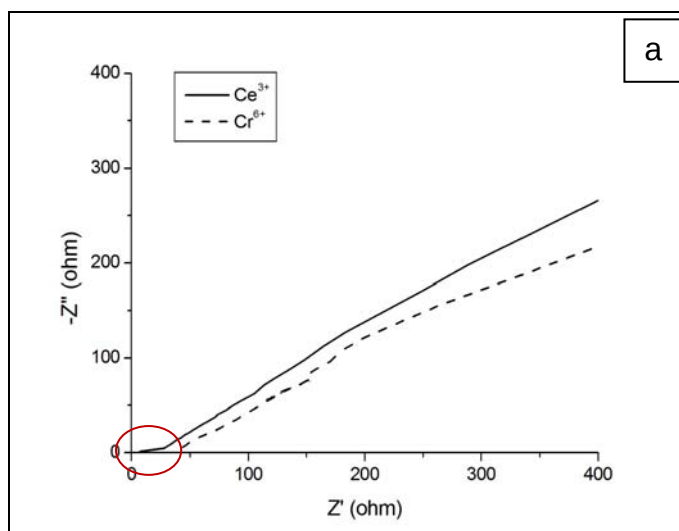


Figura 3 – Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas em meio aerado com solução sintética de alimentos.

Ensaio de EIS foram realizados em meio aerado com solução sintética de alimentos e os resultados são apresentados na Figura 4. Pode-se observar pelos resultados obtidos que a amostra tratada com cério apresentou um semicírculo em valores de alta frequência conforme destacado na imagem, enquanto que este resultado não foi observado pela amostra cromatizada. Em seus estudos, Huang *et al.*, 2008 (7) atribuíram a presença de semicírculo em valores de alta frequência à resistência ao filme de passivação, o que confirma os resultados encontrados para a amostra de cério nas curvas de polarização.



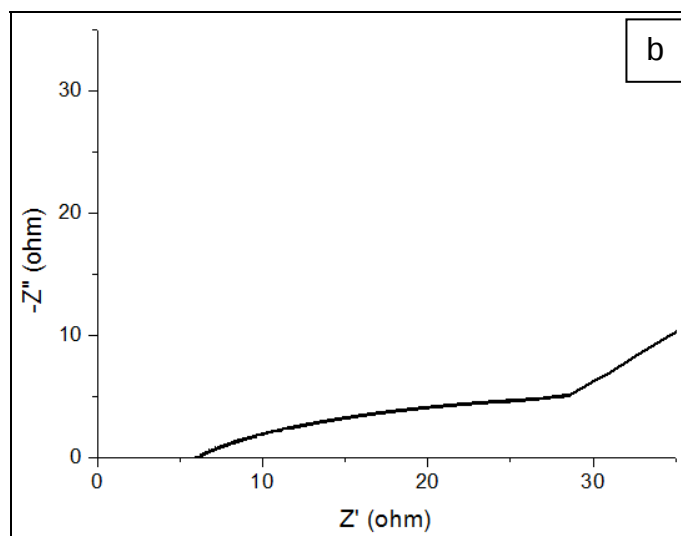


Figura 4 – (a) EIS para amostra tratada com Ce^{3+} e Cr^{6+} após 30 min de imersão em solução sintética de alimentos em meio aerado e (b) ampliação do destaque da Figura 4 a.

Conclusões

Foi avaliado comparativamente tratamentos à base de sais de cério em substituição à cromatização hexavalente em folhas de flandres em relação à morfologia e ao comportamento eletroquímico.

As análises de EDS confirmam a presença de depósitos de cério e cromo hexavalente na superfície das folhas de flandres. Para as análises de MEV pode-se observar a presença de depósitos de sais de cério em aglomerados de forma esférica, indicando que a deposição não ocorre de forma homogênea sobre toda a superfície da amostra, diferente do que é observado na cromatização.

Nas curvas de polarização anódicas e catódicas em solução sintética de alimentos a amostra tratada com o cromo hexavalente apresentou menores valores de corrente que a tratada com cério, indicando uma maior resistência à corrosão, embora zonas de passivação tenham sido observadas para este último.

O ensaio de EIS apresentou semicírculo em região de altas frequências para a amostra tratada com cério, o que pode ser atribuído à resistência ao filme de passivação, resultado não observado para a amostra cromatizada, e indicou resistência à corrosão muito próxima para ambas as amostras.

Concluiu-se que houve a deposição de cério na superfície metálica, porém o tratamento proposto não providenciou proteção à corrosão equivalente ao cromo hexavalente, sugerindo que outras soluções e métodos deverão ser melhor investigados.

Referências bibliográficas

-
- (1) BLUNDEN, S., WALLACE, T. Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, p. 1651–1662, Dec. 2003.
 - (2) CALDERÓN, J. A., BUITRAGO, C. P. Assessment of the susceptibility of lacquered tinplate cans to corrosion in different solutions using electrochemical methods. **Revista Facultad Ingeniería Universidad de Antioquia**, v. 42, p. 30-37, Dec. 2007.
 - (3) GRASSINO, A.N., GRABARIC, Z., PEZZANI, A., SQUITIERI, J., BERKOVIC, K. Corrosion inhibition with different protective layers in tinplate cans for food preservation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, p. 2419-2426, Nov. 2010.
 - (4) HU, X., SANDENBERGH, R.F. Corrosion of tinplate T54S and T61 in humid atmosphere and saline solution. **Materials and Corrosion**, v. 52, p. 685-690, Jan. 2001.
 - (5) CUI, G. F., WANG, J-H., LI, N., HUANG, X-Q. A single precursor pit for pitting corrosion on defect of tinplate alloy layer visualized by atomic force microscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, p. 488–493, Jun. 2006.
 - (6) GENTIL, V. Corrosão. 2ª edição. Editora Guanabara 2 S.S. Rio de Janeiro, p. 174, 1982.
 - (7) HUANG, X., LI, N., WANG, H., SUN, H., SUN, S., ZHENG, J. Electrodeposited cerium film as chromate replacement for tinplate. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 1037–1043, Jan. 2008.
 - (8) GUNARATNAM, M., POHLSCHEIDT, M., GRANT, M.H. Pretreatment of rats with the inducing agents phenobarbitone and 3-methylcholanthrene ameliorates the toxicity of chromium (VI) in hepatocytes. **Toxicology in Vitro**, v. 16, p. 509–516, Oct. 2002.
 - (9) MISHRA, A.K., MOHANTY, B. Acute toxicity impacts of hexavalent chromium on behavior and histopathology of gill, kidney and liver of the freshwater fish, *Channa punctatus* (Bloch). **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 26, p. 136–141, Sep. 2008.
 - (10) WU, Q., QU, Y., LI, X., WANG, D. Chromium exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations in chronic toxicity assay system of nematode *Caenorhabditis elegans*. **Chemosphere**, v. 87, p. 1281–1287, Jun. 2012.
 - (11) RODRIGUEZ, E., SANTOS, C., AZEVEDO, R., MOUTINHO-PEREIRA, J., CORREIA, C., DIAS, M. C. Chromium (VI) induces toxicity at different photosynthetic levels in pea. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 53, p. 94-100, Apr. 2012.
 - (12) LI, L., LEI, J., YU, S., TIAN, Y., JIANG, Q., PAN, F. Formation and characterization of cerium conversion coatings on magnesium alloy. **Journal of Rare Earths**, v. 26, n. 3, p. 383-387, Jun. 2008.
 - (13) HU, J., ZHAO, X.H., TANG, S.W., SUN, M.R. Corrosion protection of aluminum borate whisker reinforced AA6061 composite by cerium oxide-based conversion coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3814-3818, Dec. 2006.
 - (14) KIYOTA, S., VALDEZ, B., STOYTCHIEVA, M., ZLATEV, R., BASTIDAS, J. M. Anticorrosion behavior of conversion coatings obtained from unbuffered cerium salts solutions on AA6061-T6. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 10, p. 961-968, Oct. 2011.
 - (15) GEARY, M., BRESLIN, C. B. The influence of dichromate and cerium passivation treatments on the dissolution of Sn/Zn coatings. **Corrosion Science**, v. 39, n. 8, p. 1341-1350, Jan. 1997.
 - (16) KOBAYASHI, Y., FUJIWARA, Y. Effect of SO₂- on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4236–4242, May 2006.

- (17) DABALÀ, M., ARMELAO, L., BUCHBERGER, A., CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. **Applied Surface Science**, v. 172, p. 312±322, Mar. 2001.
- (18) ZHAO, D., SUN, J., ZHANG, L., TAN, Y., LI, J. Corrosion behavior of rare earth cerium based conversion coating on aluminum alloy. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p.371, Jul. 2010.
- (19) PAUSSA, L., NAVARRO, R.N.C., BRAVIN, D., ANDREATTA, F., LANZUTT, A., APARICIO I, M., DURÁN, A., FEDRIZZI L. ZrO₂ sol–gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 311–319, Jun. 2012.
- (20) ARENAS, M.A., CONDE, A., DAMBORENEA, J.J. Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate. **Corrosion Science**, v. 44, p. 511-520, Mar. 2002.
- (21) MORA, N., CANO, E., POLO, J.L., PUENTE, J.M., BASTIDAS, J.M. Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate. **Corrosion Science**, v. 46, p. 563-578, Mar. 2004.
- (22) CONDE, A., ARENAS, M.A., FRUTOS, A. DE, DAMBORENEA J. DE. Effective corrosion protection of 8090 alloy by cerium conversion coatings. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 7760–7768, Nov. 2008.