

ESTUDO COMPARATIVO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE REVESTIMENTOS DE CONVERSÃO À BASE DE SAIS DE CÉRIO APLICADOS EM FOLHAS DE FLANDRES¹

Vinícius Soares Teixeira²

Márcia Dalle Grave³

Marcelo Henrique Manica França²

Ivana Greice Sandri⁴

Lisete Cristine Scienza⁵

Resumo

Por apresentarem aplicações em inúmeras vertentes tecnológicas, os compostos de cério vêm sendo estudados, inclusive para a obtenção de revestimentos sobre metais, uma vez que, dentre outros benefícios, estes compostos conferem efeito regenerativo em filmes passivos e possibilitam boa compatibilidade com revestimentos orgânicos ou inorgânicos. Os revestimentos de conversão à base de cério podem ser depositados por processo eletrolítico espontâneo ou não espontâneo. Em ambos os casos, CeO_2 é formado por um mecanismo de precipitação, dependente da natureza e do pH da solução, do potencial/corrente aplicada e do tempo de imersão. Neste trabalho, comparou-se o comportamento eletroquímico de revestimentos obtidos a partir de diferentes soluções de sais de cério em folhas de flandres. Os revestimentos foram obtidos via eletroquímica mediante a aplicação de corrente catódica de 40 mA/cm^2 , com agitação magnética, durante 30 s e 60 s. As soluções empregadas foram $5 \text{ g/L CeCl}_3 + 7 \text{ g/L (NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0,03 \text{ mol/L CeCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} + 30 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ e $10 \text{ g/L (NH}_4)_2\text{Ce(NO}_3)_6$, procedendo-se à avaliação por microscopia ótica e curvas de polarização potenciodinâmicas em solução de $\text{NaCl } 3,5\% \text{ (m/V)}$. Painéis de folhas de flandres tratados com $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ revelaram uma superfície de aspecto mais uniforme que as amostras tratadas com as demais soluções. O comportamento sob polarização anódica foi similar; entretanto, sob polarização catódica, a amostra tratada com a solução de $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ apresentou uma zona passiva mais extensa.

Palavras-chave: Sais de cério; Folhas de flandres; Revestimentos de conversão; Passivação.

COMPARATIVE STUDY OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CERIUM SALTS BASED CONVERSION COATINGS APPLIED IN TINPLATES

Abstract

Cerium compounds have been studied due to its application in numerous technological aspects, including for obtaining conversion coatings on metals, since that, among other benefits, these compounds provide a self-sealing effect on passive films and enable good compatibility with organic or inorganic coatings. The conversion coatings based on cerium salts can be deposited by an spontaneous or not spontaneous electrolytic process. In both cases, CeO_2 is formed by a precipitation mechanism which depends on the nature and pH of the solution, the potential/current applied and the time of immersion. In this work, we compared the electrochemical behavior of coatings obtained from different solutions of salts of cerium in tinplate. The coatings were obtained by electrochemistry through with application of cathodic current of 40 mA/cm^2 , under magnetic stirring for 30 s and 60 s. The solutions employed were $5 \text{ g/L CeCl}_3 + 7 \text{ g/L (NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0,03 \text{ mol/L CeCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} + 30 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ and $10 \text{ g/L (NH}_4)_2\text{Ce(NO}_3)_6$, proceeding evaluation by optical microscopy and potentiodynamic polarization curves in $\text{NaCl } 3.5\% \text{ (m/V)}$. The tinplated panels were treated with $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ revealed a more uniform surface appearance that the samples treated with other remedies. The behavior was similar under anodic polarization, however, under cathodic polarization the sample treated with the solution of $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ showed a passive zone more extensive.

Keywords: Cerium salts; Tinplate; Conversion coatings; Passivation.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Graduando em Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

³ Graduando em Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

⁴ Engenheira de Alimentos. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

⁵ Engenheira de Alimentos. Dr^a em Biotecnologia. Prof.^a do curso de Engenharia de Alimentos da UCS e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

⁶ Engenheira Química. Dr^a em Corrosão. Prof.^a do curso de Engenharia Química da UCS e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão metálica consiste em um processo de origem espontânea que ocorre quando metais reagem com o meio onde se encontram, passando do estado elementar para o oxidável, provocando sua deterioração para formação de compostos termodinamicamente mais estáveis.⁽¹⁾

Os danos provocados pela corrosão metálica geram grandes perdas de recursos industriais; contudo, esses mesmos problemas podem ser amenizados através do emprego de técnicas de revestimento superficial protetor, que retardem o decréscimo da vida útil dos materiais metálicos,⁽²⁾ como tratamentos de passivação. Esta técnica consiste na diminuição da reatividade química de metais e ligas em certos ambientes. Logo, a passivação depende do material e do meio ao qual o mesmo está exposto, e admite-se que o comportamento passivo derive da formação de um filme de óxido fino e aderente na superfície metálica, que impeça o contato direto entre o metal e o meio corrosivo, reduzindo a velocidade da taxa de corrosão.⁽³⁾

Os compostos de cério apresentam potencial aplicação em inúmeras vertentes tecnológicas devido às distintas propriedades que os mesmos apresentam, como alta mobilidade dos átomos de oxigênio na rede cristalina, elevada afinidade por compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurosos e ampla faixa de potencial redox.⁽⁴⁾

A aplicação de elementos terras raras como inibidores de corrosão foi sugerida inicialmente por Goldie, Cheam e McCarrol.⁽⁵⁾ Os autores propuseram o uso de 0,001 mol/L de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ e obtiveram uma elevada eficiência contra a corrosão de substratos metálicos em solução de NaCl 3,5%⁽⁶⁾.

A aplicação de revestimentos à base de sais de cério em ligas de alumínio,⁽⁷⁻⁹⁾ ligas de magnésio,^(10,11) ligas de níquel,⁽¹²⁾ aços inoxidáveis⁽¹³⁾ e aços-carbono,⁽¹⁴⁾ dentre outros materiais metálicos, tem sido proposta em numerosos estudos. Para os casos mencionados, dentre outros benefícios, indica-se a melhora substancial das propriedades anticorrosivas dos materiais-base, o efeito regenerativo (*self-sealing*) conferido pelos compostos de cério presentes nos filmes, a obtenção de uma boa compatibilidade com revestimentos orgânicos ou inorgânicos, a baixa toxicidade que os rejeitos provenientes do descarte de soluções contendo sais de cério apresentam,⁽¹⁵⁾ além dos filmes por eles formados poderem ser obtidos a partir do emprego de pequenas concentrações de reagentes.^(16,17)

Recentemente, alguns estudos tem reportado resultados promissores com o emprego de sais de cério como agentes passivadores em folhas de flandres,⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ que consistem em laminados de aço recobertos por estanho comercialmente puro através da técnica de eletrodeposição, e que são largamente empregados para, dentre outras finalidades, a produção de soldas e a confecção de enlatados e ligas para indústrias em geral.

Com relação ao seu comportamento termodinâmico, quando em solução aquosa, os íons Ce^{3+} , e em especial Ce^{4+} , tendem a se hidrolisar formando complexos. $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ e $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, embora inicialmente solúveis, normalmente são as espécies que se precipitam sobre o substrato, podendo ocorrer, ainda, a polimerização dos íons, dentro de condições de trabalho específicas, principalmente quando se tem uma alta concentração de cério em solução. A Figura 1 apresenta o diagrama de Pourbaix (a) do cério e (b) do estanho.

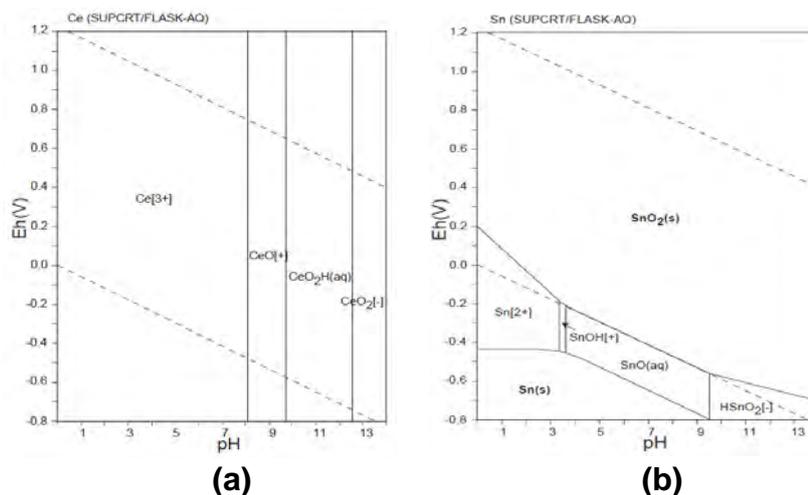


Figura 1. Diagrama de Pourbaix (a) do Ce e (b) do Sn em solução aquosa.⁽²⁰⁾

Os métodos eletroquímicos mais mencionados na literatura para a obtenção de filmes à base de cério são a eletrodeposição catódica^(12,21,22) e a imersão das amostras em soluções precursoras sem aplicação de corrente.⁽²³⁻²⁵⁾ Nos dois casos, o aumento do pH leva à precipitação de compostos de cério na interface próxima ao cátodo.⁽²⁶⁾

O mecanismo do processo de deposição espontânea está diretamente associado à presença de determinadas espécies químicas na solução.^(27,28) A taxa de deposição é relativamente superior para soluções que possuam espécies químicas geralmente agressivas ao substrato metálico (como cloretos, em combinação com agentes oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio) do que para soluções que contenham predecessores quimicamente menos agressivos (como sais de nitrato ou soluções sem oxidantes).⁽²⁹⁾ Tal evento decorre do fato de compostos como o peróxido de hidrogênio agirem como carreadores que aumentam a velocidade de deposição de delgados filmes de óxido de cério hidratado ($\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sobre o substrato.⁽³⁰⁾ Todavia, os tempos de imersão nos casos de deposição espontânea costumam ser muito longos para a obtenção de filmes de espessura normalmente manométrica.^(28,31)

A composição química das camadas obtidas contendo cério varia em função das espécies químicas presentes na solução empregada para a formação dos revestimentos e de suas respectivas concentrações, bem como dos substratos e das condições de deposição, além do tempo de reação e da temperatura. Em grande parte dos casos, as camadas são compostas inicialmente por uma mistura de óxidos e/ou hidróxidos de Ce^{4+} – e, em alguns casos, de Ce^{3+} – para os casos de aplicação de revestimentos em ligas de alumínio,^(32,33) zinco⁽³⁴⁾ e aços-carbono.⁽³⁵⁾ Nesse contexto, a deposição de uma película de óxidos e/ou hidróxidos de cério está estritamente correlacionada com os processos catódicos que ocorrem na interface superfície/eletrólito, graças à diminuição da taxa de redução de oxigênio (favorecida em ambientes aerados) e de liberação de hidrogênio nos sítios catódicos a partir da precipitação de $\text{Ce}(\text{OH})_3$.⁽³⁶⁾

Além disso, a realização de processos de ativação da superfície do substrato pode influenciar a reatividade do material-base, a morfologia do revestimento, a taxa de deposição e a resistência à corrosão. A preparação da superfície pode variar; todavia, na maior parte dos casos, os processos de desengraxe – comumente

alcalinos, cetônicos ou etanólicos – envolvem a remoção de óxidos e óleos, podendo ainda ocorrer o polimento das amostras, seguido de imersão em solução ácida.^(37,38)

Com base na exposição acima, o presente estudo tem por objetivo investigar o comportamento eletroquímico de três filmes obtidos a partir de diferentes soluções contendo sais de cério aplicados via passivação em folhas de flandres.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Corpos de Prova

Para o desenvolvimento do presente trabalho, empregou-se folhas de flandres comerciais de dimensões 87 mm x 34 mm x 0,20 mm, com isolamento da área de teste de 1 cm².

A composição química do aço-base empregado para a confecção das folhas de flandres encontra-se disposta na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço-base integrante da folha de flandres.

Elemento químico	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Al	Outros
Teores máximos (%)	0,13	0,60	0,02	0,03	0,02	0,20	0,15	0,10	0,20*	0,02

*Teor mínimo.

2.2 Preparo dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram submetidos a desengraxe ultrassônico etanólico por dois minutos, seguido de lavagem com água destilada e secagem dos mesmos em exposição ao ar frio durante o mesmo intervalo de tempo. Posteriormente, as amostras foram submetidas à passivação, realizada com o emprego de três soluções distintas à base de sais de cério, apresentadas na Tabela 2 juntamente com suas respectivas concentrações e valores de pH que as mesmas apresentaram.

Tabela 2. Concentração das soluções empregadas nas eletrodeposições e respectivos valores de pH

Solução/Concentração	pH
10 g/L (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	1,9
0,03 mol/L CeCl ₃ .7H ₂ O + 30 mL H ₂ O ₂	3,2
5 g/L CeCl ₃ + 7 g/L (NH ₄) ₂ SO ₄	5,9

2.3 Passivação com Sais de Cério

Para a formação dos filmes, utilizou-se um Scanning Potentiostat EG&G Instruments modelo 362. Os corpos de prova foram imersos nas soluções discriminadas na Tabela 2, procedendo-se à aplicação de corrente catódica de 40 mA/cm², em intervalos de tempo de 30 s e 60 s, com agitação magnética de 240 rpm, à temperatura ambiente e aeração natural, utilizando-se um eletrodo de grafite como contra-eletrodo. Após a passivação, os corpos de prova foram lavados com água destilada e deionizada, e secados com exposição ao ar frio por dois minutos.

2.4 Ensaios de Caracterização

A fim de se averiguar o aspecto visual das amostras foi utilizado um microscópio ótico Nikon modelo Epiphoto 200, empregando-se resoluções de 50x e 100x.

Para a avaliação do comportamento eletroquímico das amostras passivadas, procedeu-se aos ensaios de curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas partindo-se do potencial de circuito aberto até 1500mV_(ECS) e -2000 mV_(ECS), respectivamente. Utilizou-se uma célula eletroquímica de um compartimento de três eletrodos: eletrodo de trabalho (corpo de prova), um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado com KCl (ECS). As curvas foram obtidas utilizando como eletrólito uma solução de NaCl 3,5% (m/V) com pH 6,3, empregando-se velocidade de varredura de 5 mV/s, à temperatura de 25 °C em ambiente aerado. Na Figura 2 se encontra a célula eletroquímica empregada.

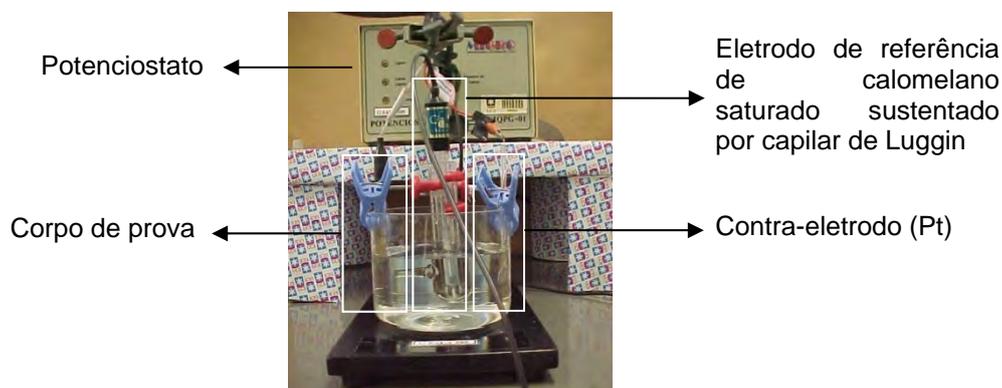


Figura 2. Célula eletroquímica e potenciostato empregados no levantamento das curvas de polarização.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise Visual através de Ensaios de Microscopia Ótica

Na Figura 3 são apresentadas as imagens obtidas via microscopia ótica dos corpos de prova tratados com $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Para estas amostras, macroscopicamente, percebeu-se que sobre a área de teste foi formado um revestimento escurecido e irregularmente disperso, com regiões que não foram completamente encobertas pelo filme. O aumento do tempo de imersão não interferiu no aspecto visual das amostras. Constatou-se ainda que fora formada uma camada de coloração acinzentada. Essa mesma camada foi formada assim que a amostra foi imersa na solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ devido ao ataque ácido que a mesma realizou sobre o aço estanhado, gerando possivelmente uma espécie metálica – como demonstrado pelo diagrama de Pourbaix do Sn (Figura 1) – sobre a superfície, sendo ainda provável ter havido a formação de óxidos e/ou hidróxidos de cério, que comporiam a camada passiva nela distribuída.

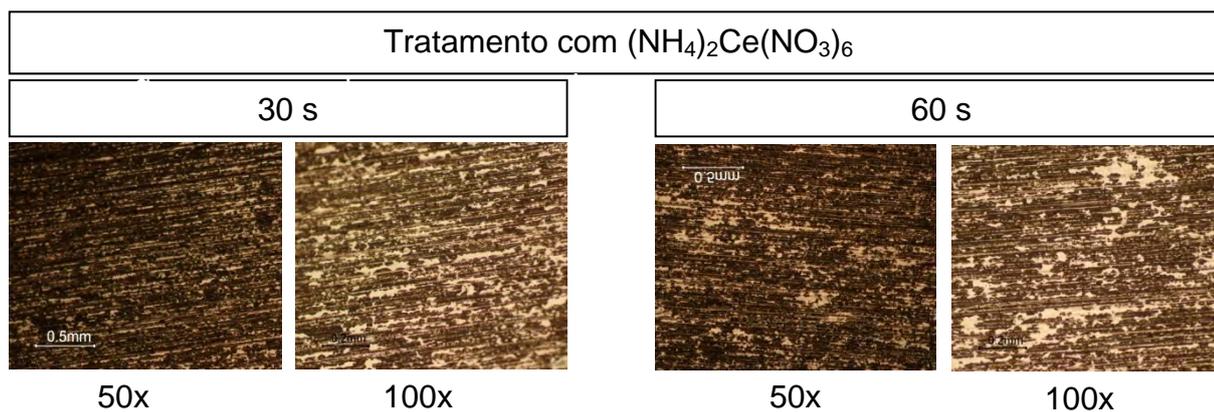


Figura 3. Microscopia ótica das amostras tratadas com $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ por 30 s e 60 s.

Na Figura 4 são mostradas as microscopias das amostras tratadas com $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Sobre as áreas analisadas, percebeu-se que houve a distribuição de manchas escurecidas com menor intensidade do que para as amostras tratadas com $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, especialmente para o tempo de imersão de 30 s. A incrustação dessas mesmas manchas deveu-se, provavelmente, assim como para o caso do tratamento com $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, à acidez que a solução apresentou, e à sensibilidade que as folhas de flandres revelaram neste meio, como elucidado pelo diagrama de Pourbaix do Sn; todavia, nesse caso, como a solução de $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ apresentou um pH superior ao da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, possivelmente houve uma menor formação de uma espécie metálica – $\text{Sn}_{(s)}$ –, além da deposição de camadas passivas, provavelmente formadas por uma mistura $\text{Ce}(\text{OH})_3$ e $\text{Ce}(\text{OH})_4$ seguido da deposição de CeO_2 .⁽³⁹⁾ As linhas horizontais dispersas pela região analisada são resultado do processo de laminação à frio das chapas de folhas de flandres durante sua fabricação.

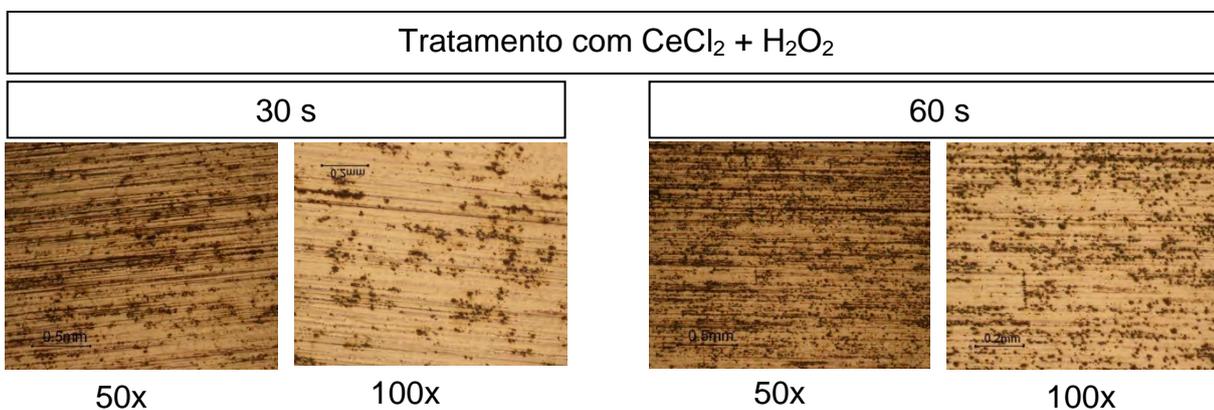


Figura 4. Microscopia ótica das amostras tratadas com $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ por 30 s e 60 s.

A Figura 5 apresenta a microscopia ótica das amostras tratadas com $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Nesse caso, percebeu-se que não houve a formação de manchamentos sobre a área analisada. Uma vez que a solução de trabalho apresentou um pH mais alcalino que o das demais soluções, espera-se que tenha havido predominantemente a formação de filmes de óxidos e/ou hidróxidos de cério. As áreas de teste das amostras apresentaram um aspecto visual macroscópico semelhante aos das amostras antes de ser efetuado o tratamento, sem a formação de pontos ou filmes escurecidos.

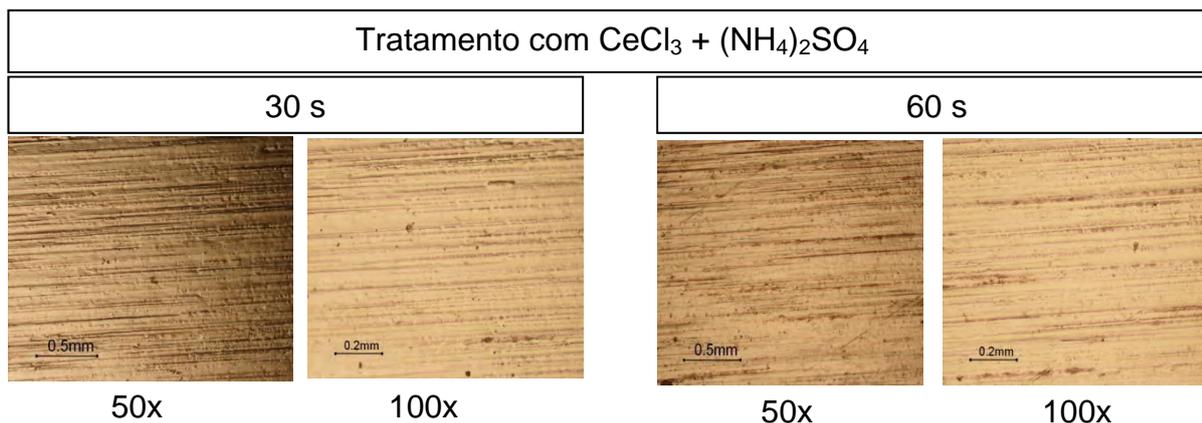


Figura 5. Microscopia ótica das amostras tratadas com $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ por 30 s e 60 s.

3.2 Análise do Comportamento Eletroquímico através de Curvas de Polarização Portenciodinâmicas

3.2.1 Curvas de polarização anódicas

Na Figura 6(a) e (b) encontra-se os gráficos das curvas de polarização anódicas das amostras tratadas por 30 s e 60 s, respectivamente, com as soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

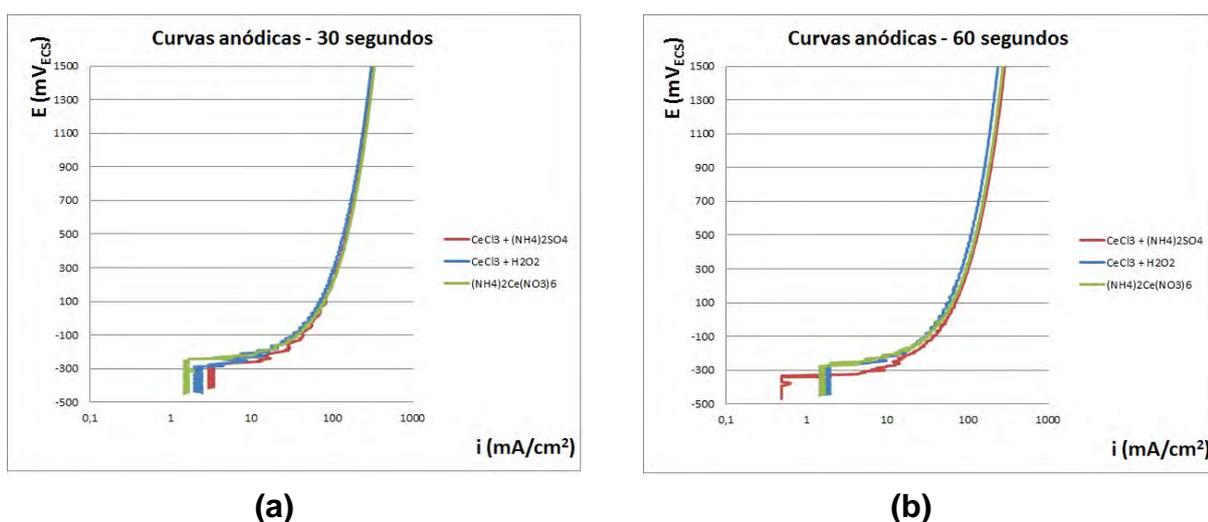


Figura 6. Curvas de polarização anódicas das amostras tratadas por (a) 30 s e (b) 60 s.

A partir dos gráficos, percebe-se que a amostra que apresentou uma maior zona de passivação foi a amostra tratada com $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ – com potencial de ruptura próximo a $-250 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ – tendo a amostra tratada com $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ revelado um desempenho similar para o tempo de 60 s. A maior passividade pode estar relacionada com a presença agentes oxidantes fortes na composição das soluções. Já para a solução de $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, no tempo de 60 s, constatou-se inicialmente menores valores de densidade de corrente, o que poderia estar relacionado com a formação de um filme precipitado mais compacto ou espesso na superfície, dificultando a passagem de íons na interface metal/eletrólito.

Como a presença de H_2O_2 pode ter um impacto significativo sobre as alterações nas fases do precipitado e nas reações entre Ce^{3+} e Ce^{4+} , supõe-se que sua presença também interferiu na resposta eletroquímica que o filme apresentou

durante a realização do ensaio. Além disso, caso a quantidade de H_2O_2 seja inferior ou superior à concentração ideal necessária para precipitação de CeO_2 , pode haver uma alteração significativa na resposta eletroquímica, retardando a deposição de CeO_2 .

3.2.2 Curvas de polarização catódicas

Na Figura 7(a) e (b) encontra-se as curvas de polarização catódicas das amostras tratadas durante 30 s e 60 s, respectivamente.

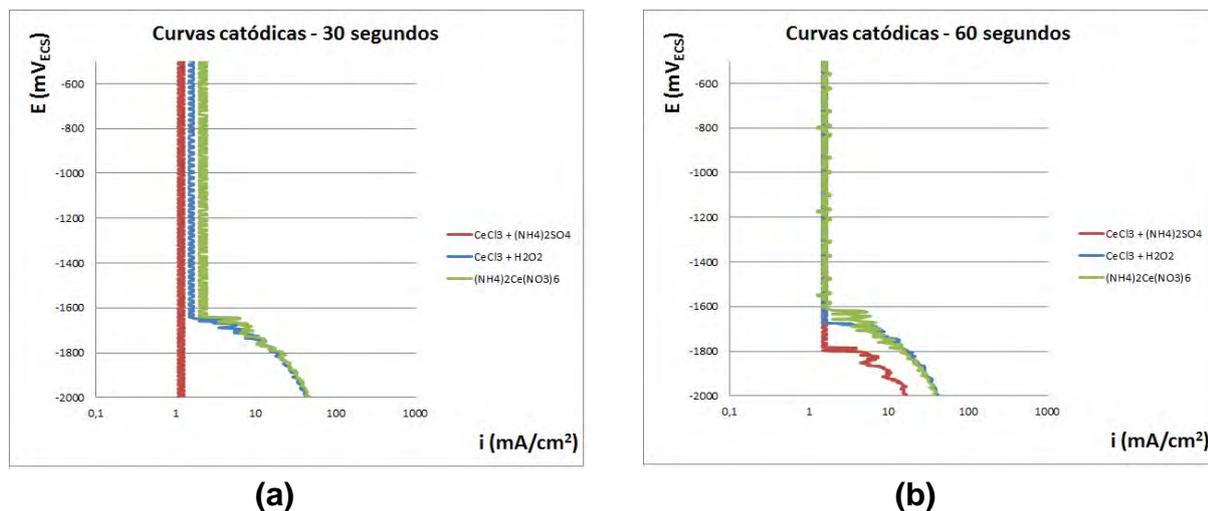


Figura 7. Curvas de polarização catódicas das amostras tratadas por (a) 30 s e (b) 60 s.

Os gráficos das curvas de polarização catódicas revelam que, para ambos os tempos de tratamento, o melhor desempenho foi obtido pela amostra tratada com $CeCl_3 + (NH_4)_2SO_4$, principalmente para um tempo de 30 s, apresentando uma extensa zona de passivação ao longo da faixa de potenciais estudada. Nesse caso, o tratamento com $CeCl_3 + (NH_4)_2SO_4$ provavelmente permitiu a formação de um filme misto de óxido e hidróxido de cério, mais espesso e/ou compacto que os filmes obtidos nos demais tratamentos, justificado pela menor densidade de corrente de corrosão obtida. Estudos realizados por Bethencout et al.⁽⁴⁰⁾ demonstraram que com o aumento da espessura da película protetora ocorre um aumento na relação Ce^{4+}/Ce^{3+} em vista da formação de defeitos na camada de conversão formada. Nesse caso, os autores ressaltam que não se é identificado o desenvolvimento de atividade catódica nas áreas adjacentes às áreas anódicas. Desse modo, sabendo-se que os íons de cério presentes no filme passivo têm mobilidade para se aproximar do defeito presente no revestimento, eles se precipitam sobre essas regiões como óxidos e/ou hidróxidos devido ao elevado pH interfacial. Assim que os sítios catódicos são recobertos – pela mistura de óxidos e/ou hidróxidos de cério – eles são regenerados (efeito *self-sealing*), a fim de se contrabalancear a atividade anódica no defeito.^(41,42)

A reação de formação dos precipitados de cério que bloqueiam as reações catódicas inicia-se com a polarização catódica do substrato ou pela imersão em solução onde ocorra a dissolução espontânea do metal nos ânodos locais, conduzindo a reações de redução, gerando hidroxilas.⁽²⁷⁾ De fato, estudos anteriores apontaram o surgimento de uma camada passiva formada basicamente por $Ce(OH)_4$, $Ce(OH)_3$, CeO_2 e Ce_2O_3 para o emprego de folhas de flandres como substrato.⁽¹⁷⁾

Para um tempo de imersão prolongado, é registrado um aumento no surgimento de fissuras no filme passivo, o que pode justificar o rompimento da camada de proteção próximo ao potencial $-1800 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ para o tratamento com $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durante 60 s.⁽²⁷⁾ Adicionalmente, os estudos realizados por Chunyu et al.⁽⁴³⁾ indicaram que as áreas catódicas e anódicas de um mesmo material-base podem apresentar taxas de deposição diferentes para o tratamento com cério, além dos filmes poderem apresentar diferentes espessuras e aspectos microestruturais distintos.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os tratamentos de passivação com sais de cério estão sendo atualmente propostos em vista dos inúmeros benefícios que os mesmos apresentam. No presente trabalho, a partir do emprego de três diferentes soluções à base de sais de cério investigou-se comparativamente o comportamento eletroquímico que as amostras apresentavam em meio salino e o aspecto visual das mesmas. As amostras tratadas com $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ revelaram um aspecto visual mais uniforme, especialmente para um tempo de imersão de 30 s. As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas demonstraram que as amostras tratadas com $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ e com $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ apresentaram um potencial de ruptura da passivação cerca de $50 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ acima do obtido para a tratamento efetuado em solução de $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, embora esta última tenha conduzido a menores valores de densidade de corrente, considerando o tempo de 60 s de imersão. As curvas de polarização catódicas demonstraram que a amostra tratada com $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ apresentou uma zona passivada mais extensa que a dos demais tratamentos efetuados, principalmente para um tempo de imersão de 30 s. Desta forma, conclui-se que a composição da solução e o tempo de imersão exercem efeito significativo na proteção à corrosão com sais de cério, e que seus óxidos e hidróxidos atuam mais efetivamente no bloqueio das reações catódicas do processo corrosivo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade de Caxias do Sul, ao Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, por proporcionar o desenvolvimento do trabalho, à empresa Oderich S.A. – Divisão Embalagens, pelo fornecimento das folhas de flandres e aos órgãos de fomento – FAPERGS e CNPq – pela colaboração financeira concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 BALLEZ, A. C. *Nitreção a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono*. 2004. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.
- 2 BRASIL, F. *Estudo da Corrosão sob tensão em tubos de aço inoxidável AISI 304L, aspergidos termicamente com alumínio por arco elétrico*. 2003. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2003.

- 3 LIMA, L. I. L. *Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço inoxidável ferrítico AISI 439 soldado*. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.
- 4 MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. *Química Nova*, v. 30, p. 2001-2006, 2007.
- 5 GOLDIE, B. P. F.; CHEAM, N.; McCARROLL, J.J. *Method of inhibiting corrosion using cations*. US Pat. 4,474,607, 2 out. 1984. 5 p.
- 6 AMADEH, A.; ALLAHKARAM, S. R.; HOSSEINI, S. R.; MORADI, H.; ABDOLHOSSEINI, A. The use of rare earth cations as corrosion inhibitors for carbon steel in aerated NaCl solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 55, p. 135-143, 2008.
- 7 DAVENPORT, A. J.; ISAACS, H. S.; KEDING, M. W. X-ray absorption study of cerium in the passive film on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 136, p. 1837-1838, 1989.
- 8 JOHNSON, B. Y.; EDINGTON, J.; WILLIAMS, A.; O'KEEFE, O. Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coating obtained by various aqueous deposition methods. *Materials Characterization*, v. 54, p. 41-48, 2005.
- 9 KIYOTA, S.; VALDEZ, B.; STOYTICHEVA, M.; ZLATEV, R.; BASTIDAS, J. M. Anticorrosion behavior of conversion coatings obtained from unbuffered cerium salts solution on AA6061-T6. *Journal of Rare Earths*, v. 29, p. 961-969, 2011.
- 10 DABALA, M.; BRUNELLI, K.; NAPOLITANI, E.; MAGRINI, M. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 172, p. 227-232, 2003.
- 11 BRUNELLI, K.; DABALÀ, M.; CALLIARI, I.; MAGRINI, M. Effect of HCL pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys. *Corrosion Science*, v. 47, p. 989-1000, 2005.
- 12 BOUCHAUD, B.; BALMAIN, J.; BONNET, G.; PEDRAZA, F. Correlations between electrochemical mechanism and growth of ceria based coatings onto nickel substrates. *Electrochimica Acta*, v. 88, p. 798-806, 2013.
- 13 ARURAUULT, L.; MONSANG, P.; SALLEY, J.; BES, R. S. Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel. *Thin Solid Films*, v. 466, p. 75-80, 2004.
- 14 HEAKAL, F.E.-T.; TANTAWY, N. S.; SHEHATA, O. S. Influence of cerium (III) ions on corrosion and hydrogen evolution of carbon steel in acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 19219-19230, 2012.
- 15 HAMLAOUI, Y.; PEDRAZA, F.; TIFOUTI, L. Investigation of electrodeposited cerium oxide based films on carbon steel and of induced formation of carbonated green rusts. *Corrosion Science*, v. 50, p. 2182-2188, 2008.
- 16 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, p. 3814-3818, 2006.
- 17 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, 2008.
- 18 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, 2004.
- 19 ARENAS, M. A.; CONDE, A.; DAMBORENEA, J. J. Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate. *Corrosion Science*, v. 44, p. 511-520. 2002.
- 20 NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. *Atlas of Eh-pH diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases*. Tóquio, 2005. 287p.
- 21 CREUS, J.; BREZAUULT, F.; REBERE, C. GADOULEAU, M. Synthesis and characterization of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, p. 4636-4645, 2006.

- 22 MARTÍNEZ, L.; ROMÁN, E.; SEGOVIA, J.L. de; POUPARD, S.; CREUS, J.; PEDRAZA, F. Surface study of cerium oxide based coatings obtained by cathodic electrodeposition on zinc. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 6202-6207, 2011.
- 23 WU, L.-K.; LIU, L.; LI, J.; HU, J.-M.; ZHANG, J.-Q.; CAO, C.-N. Electrodeposition of cerium (III)-modified bis-[triethoxysilypropyl]tetra-sulphide films on AA2024-T3 (aluminum alloy) for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, p. 3920-3926, 2010.
- 24 AMADEH, A.; ALLAHKARAM, S. R.; HOSSEINI, S. R.; MORADI, H.; ABDOLHOSSEINI, A. The use of rare earth cations as corrosion inhibitors for carbon steel in aerated NaCl solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 55,0p. 135-143, 2008.
- 25 XINGWEN, Y.; CHUNAM, C.; ZHIMING, Y.; DERUI, Z.; ZHONGDA, Y. Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12. *Corrosion Science*, v. 43, p. 1283-1294, 2001.
- 26 POUPARD, S.; PEDRAZA, F.; CREUS, J. Diffusion of a corroding electrolyte through defective electroplated ceria based coatings. *Defect and Diffusion Forum*, v. 289-292, p. 235-242, 2009.
- 27 HAYES, S. A.; YU, P.; O'KEEFE, T. J.; O'KEEFE, M. J.; STOFFER, J. O. The phase stability of cerium species in aqueous systems. I. E-pH diagram for the Ce HClO₄ H₂O system. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, 623-630, 2002.
- 28 MISHRA, A. K.; BALASUBRAMANIAM, R.; TIWARI, S. Corrosion inhibition of 6061-SiC by rare earth chlorides. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 54, p. 37-46, 2007.
- 29 HELLER, D. K.; FAHRENHOLTZ, W. G.; O'KEEFE, M. J. Chemical and structural analyses of subsurface crevices formed during spontaneous deposition of cerium-based conversion coatings. *Materials Characterization*, v. 62, p. 1071-1075, 2011.
- 30 TREU, B. L.; JOSHI, S.; PINC, W. R.; O'KEEF, M.; FAHRENHOLTZ, W. Sub-surface electrochemical effects on the spontaneous deposition of cerium conversion coatings on aluminum alloys. *ECS Transactions*, v. 19, p. 101-113, 2009.
- 31 EDNGTON, J.; O'KEEFE, M. J.; O'KEEFE, T. J. Development of a spontaneous immersion process for deposition of cerium. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 5733-5737, 2006.
- 32 BOUCHAUD, B.; BALMAIN, J.; BONNET, G.; PEDRAZA, F. pH-distribution of cerium species in aqueous systems. *Journal of Rare Eaths*, v. 30, p.559-552, 2012.
- 33 YU, X.; LI, G. XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 364, p. 193-198, 2004.
- 34 DAN, Z.; JIE, S.; LILI, Z.; YOUNG, T.; JI, L. Corrosion behavior of rare earth cerium based conversion coating on aluminum alloy. *Journal of Rare Earths*, v. 28, p. 371-374, 2010.
- 35 MOTTE, C.; MAURY, N.; OLIVIER, M.-G.; PETITJEAN, J.-P.; WILLEM, J.-F. Cerium treatments for temporary protection of electroplated steel. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 2366-2375, 2005.
- 36 HAMLAOUI, Y.; PEDRAZA, F.; REMAZEILLES, C.; COHENDOZ, S.; RÉBÉRÉ, C.; TIFOUTI, L.; CREUS, J. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterization. *Materials Chemistry and Physics*, v. 113, p. 650-657, 2009.
- 37 FAHRENHOLTZ, W. G.; O'KEEFE, M. J.; MORRIS, E. L. *Corrosion Protection Mechanism of Rare-Earth Compounds Based on Cerium and Praseodymium*. 2012. 223 f. Materials Science and Engineering Department. Missouri University of Science and Technology, Missouri, EUA, 2012.
- 38 RANGEL, C. M.; PAIVA, T. I.; LUZ, P. P. Conversion coating growth on 2024-T3 Al alloy. The effect of pre-treatments. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, p. 3396-3402, 2008.

- 39 FELIPE, A. M. P. F. *Estudo da interação produto-embalagem em folhas de flandres aplicada à polpa de cupuaçi (Theobroma grandiflorum)*. 2008. 88 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.
- 40 BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CANO, M. J.; MARCOS, M. Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys. *Applied Surface Science*, v. 238, p. 278-281, 2004.
- 41 KYOTA, S.; VALDEZ, B.; STOYTCHEVA, 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, p. 961-967, 2011.
- 42 HUANG, X.; LI, N. Structural characterization and properties of lanthanum silm as chromate replacement for tinplate. *Applied Surface Science*, v. 254, p. 1463-1470, 2007.
- 43 CHUNYU, W.; QIANG, Z.; JI, Z.; GAOHUI, W. Study on Anticorrosive Cerium Conversion Coating of CJ6061A1 Composite Surface. *Journal of Rare Earths*, v. 24, p.64-67, 2006.