

# ESTUDO DA PASSIVAÇÃO DE FOLHAS DE FLANDRES COM SAIS DE CÉRIO<sup>1</sup>

Márcia Dalle Grave<sup>2</sup>  
Vinicius Soares Teixeira<sup>3</sup>  
Ivana Greice Sandri<sup>4</sup>  
Lisete Cristine Scienza<sup>5</sup>

## Resumo

As embalagens para alimentos proporcionam uma barreira à ação do meio ambiente, bem como a preservação de nutrientes e qualidade organoléptica dos produtos acondicionados. A lata de folha de flandres fornece um sistema totalmente selado, com proteção contra a luz, umidade e oxigênio, e preserva o aroma original, sem ocasionar alterações de sabor, conservando os nutrientes mesmo sob influência de fatores externos. A folha de flandres se constitui numa fina chapa de aço carbono, com ambos os lados revestidos com estanho, cuja função é evitar a corrosão do aço. Para aumentar ainda mais a resistência à corrosão, um tratamento de passivação à base de cromo hexavalente (cromatização) é efetuado na superfície. Contudo, os processos que utilizam cromo VI tem tido restrições de uso por questões ambientais e de saúde ocupacional. Neste sentido, processos alternativos baseados no uso de terras raras, cromo trivalente ou silanos, tem sido objeto de intensa investigação. No presente estudo, folhas de flandres receberam passivação com  $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e o efeito de proteção à corrosão foi avaliado através de ensaios eletroquímicos em solução de NaCl, sendo os resultados obtidos comparados com a cromatização hexavalente. A resposta eletroquímica demonstrou que o tratamento com cério não é capaz de inibir efetivamente as reações anódicas do processo corrosivo, entretanto proporciona maior proteção sob condições catódicas, sendo neste aspecto, mais efetivo que o cromo hexavalente.

**Palavras chave:** Passivação; Folha de flandres; Cromo hexavalente; Cério.

## STUDY OF THE TINPLATE PASSIVATION WITH CERIUM SALTS

### Abstract

Food packaging provide a barrier to the action of the environment and the preservation of nutrients and organoleptic quality of the products. A can of tinfoil provides a fully sealed, with protection from light, moisture and oxygen, and preserves the original flavor without causing changes in taste, retaining the nutrients even under influence of external factors. The tinfoil is constituted of a thin carbon sheet steel with both sides coated with tin, which function is to prevent corrosion of the steel. To further increase the corrosion resistance, a passivation treatment based on hexavalent chromium is performed on the surface. However, the processes using chromium VI have restrictions on their use for environmental and occupational health. In this way, alternative processes based on the use of rare earth, trivalent chromium or silanes, has been the subject of intense investigation. The present study was performed passivation of tinfoil using  $\text{CeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and corrosion protective effect was evaluated using electrochemical tests in a NaCl solution and the results were compared to those obtained with hexavalent chromium. The electrochemical tests demonstrated that treatment with cerium is unable to effectively inhibit the reactions of the anodic corrosion process, but provides greater protection under cathodic polarization, and in this respect, it is more effective than the hexavalent chromium.

**Keywords:** Passivation; Tinfoil; Hexavalent chromium; Cerium.

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

<sup>2</sup> Engenheira de alimentos. Mestranda em Engenharia de Processos e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, RS, Brasil.

<sup>3</sup> Graduando em Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheira de alimentos. Dr. Prof. Adjunto. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheira química. Dra. Prof. Adjunto. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Folhas de flandres são amplamente utilizadas como embalagens para alimentos, sendo geralmente constituídas por um aço base, uma liga de ferro-estanho e uma camada livre de estanho nas duas faces, podendo ou não apresentar uma fina camada de óxido de estanho ligada a um filme de passivação.<sup>(1-4)</sup>

A passivação é realizada a fim de melhorar a proteção contra a corrosão do metal, além de melhorar a resistência às manchas causadas por sulfeto e a aderência do verniz utilizado internamente.<sup>(5,6)</sup>

O tratamento de passivação com cromato é um dos mais utilizados na indústria de folha de flandres.<sup>(7-9)</sup> 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 pode ocorrer a partir da liberação de íons metálicos quando ocorre a corrosão dos metais tratados com cromo hexavalente, e da contaminação ocupacional e ambiental nas linhas de tratamento.<sup>(9-12)</sup>

Procurando alternativas ecologicamente corretas, estudiosos têm investigado a eficácia dos tratamentos de terras raras como elementos de conversão em ligas metálicas.<sup>(13)</sup> Os revestimentos de conversão à base de cério podem ser considerados como um dos revestimentos mais promissores em substituição ao cromato, por não apresentar problemas ambientais e fornecerem uma proteção à corrosão com eficiência próxima à do cromo.<sup>(14,15)</sup>

Trabelsi et al.,<sup>(16)</sup> avaliaram o comportamento eletroquímico de substratos de aço galvanizado pré-tratados com silano incorporado com nitrato de cério, bem como as propriedades de auto-regeneração do cério e os possíveis mecanismos envolvidos no processo. Os autores concluíram que o cério apresenta capacidade de auto-regeneração. Todas as áreas circundantes do local anódico do substrato onde foi introduzido um defeito mecânico, foi coberto com cério precipitado. Uma vez que estes precipitados impedem o fluxo de elétrons das áreas anódicas para as catódicas, conseqüentemente, a atividade anódica desaparece. Este mecanismo de proteção está intimamente associado à presença de óxidos/hidróxidos de cério dificultando o processo de corrosão.

Vários outros estudos foram desenvolvidos com cério, por exemplo, como revestimento de conversão em ligas Sn-Zn,<sup>(17)</sup> em aço galvanizado,<sup>(18)</sup> em diferentes ligas de alumínio,<sup>(19,20)</sup> e mais recentemente incorporados em soluções sol-gel,<sup>(21)</sup> sendo que resultados equivalentes ao do cromo hexavalente foram obtidos.

O presente estudo avaliou tratamentos à base de sais de cério utilizando  $CeCl_3 + (NH_4)_2SO_4$  em substituição à cromatização hexavalente em folhas de flandres utilizadas como embalagens de alimentos. Os resultados obtidos foram comparados com as folhas sem tratamento e as tratadas com cromo hexavalente. Os parâmetros para aplicação da camada passiva foram determinados por microscopia ótica e, os ensaios de resistência à corrosão por curvas de polarização anódicas e catódicas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Folhas de flandres comerciais nas dimensões de 34 x 87 x 0,20 mm 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

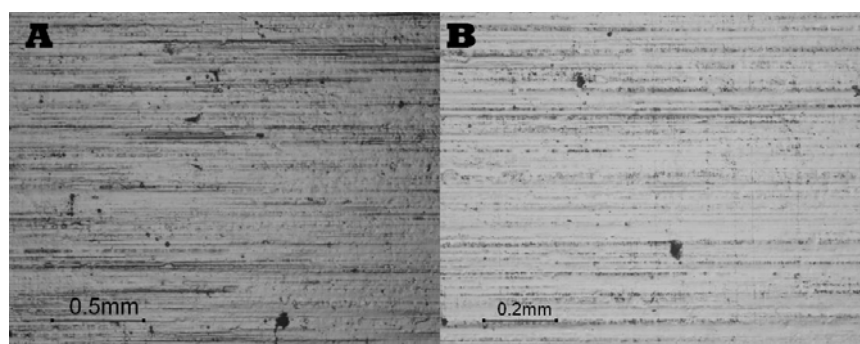
de secagem com ar frio e isolamento da área de teste de 2 cm<sup>2</sup> com uso de cera de abelha.

A passivação com cério 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 CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O + 7 g/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com a aplicação de corrente catódica de 40 mA/cm<sup>2</sup>, à temperatura de 25 ± 2 °C, nos intervalos de tempo de 30 e 60 segundos, com agitação. A fim de serem realizadas avaliações comparativas, o processo de cromatização foi realizado em solução aquosa de 25 g/L de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O, nas mesmas condições de densidade de corrente e mesmos intervalos de tempo e agitação utilizados na passivação com cério, à temperatura de 43 ± 2 °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 das amostras em dessecador. As amostras sem tratamento foram limpas com etanol comercial seguidas de secagem com ar frio.

Para avaliar o filme passivo formado foi realizado microscopia ótica em Microscópio Nikon Epiphoto 200 e, a fim de verificar o desempenho de resistência à corrosão, foram realizadas curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas empregando um potenciostato Microquímica Automação LTDA/Modelo MGPQ-01, com o emprego de 250 mL de solução de NaCl 3,5%(m/v) como eletrólito, eletrodo de trabalho (amostra), contraeletrodo de platina e eletrodo de calomelano saturado de KCl (ECS) como eletrodo de referência. A área de teste foi isolada mantendo 1 cm<sup>2</sup> cobrindo desta forma possíveis imperfeições próximas às bordas do isolamento realizado para a passivação. As faixas de potenciais foram de -2000 a 1500 mV<sub>ESC</sub>, com uma velocidade de varredura de 5 mV/s à temperatura ambiente e sob aeração natural.

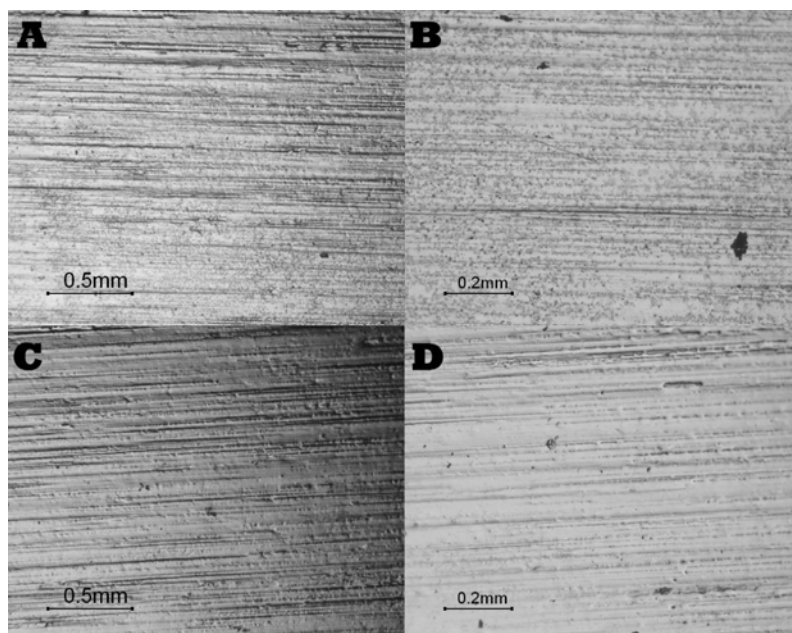
### 3 RESULTADOS

As imagens obtidas por microscopia ótica (Figura 1), mostram a superfície da folha sem passivação para efeitos comparativos.

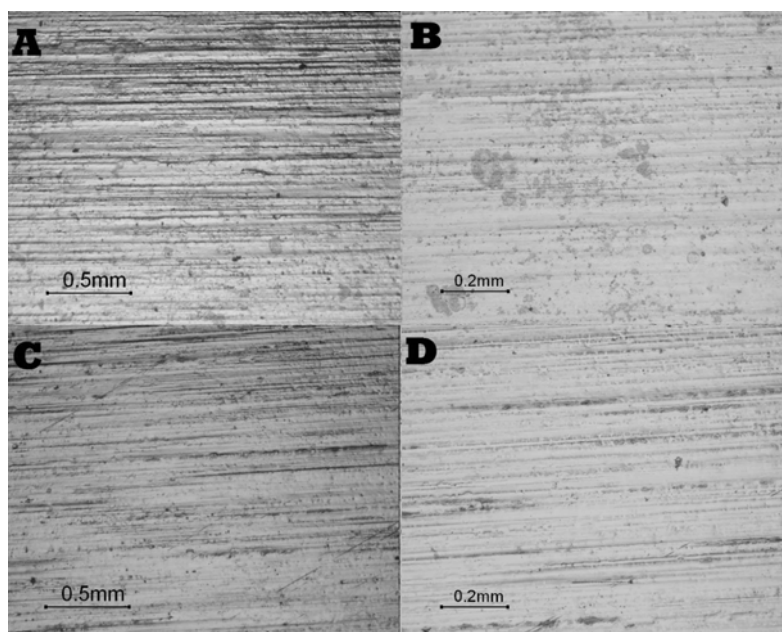


**Figura 1** – Microscopia ótica da superfície das folhas de flandres sem passivação com aumento de 50x (A) e 100x (B).

Já nas Figuras 2 e 3 são ilustradas as imagens obtidas por microscopia ótica dos substratos revestidos com cromo hexavalente e cério, nos tempos de 30 e 60 segundos, respectivamente.



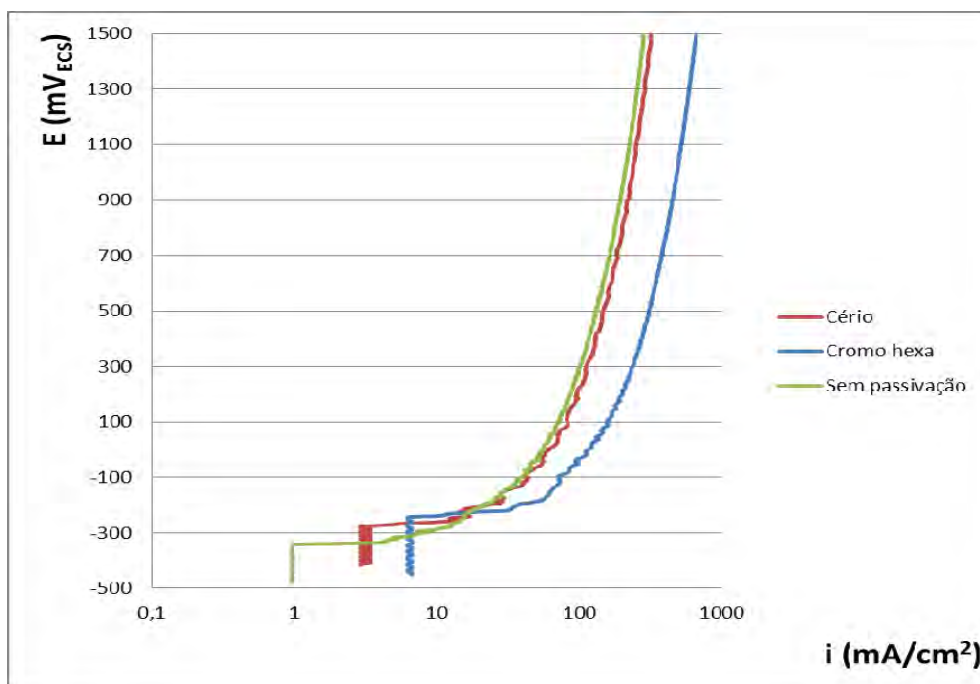
**Figura 2** – Microscopia ótica da superfície das folhas de flandres passivadas com 30 segundos de aplicação de corrente catódica utilizando cromo hexavalente (A e B), e cério (C e D), sendo as imagens A e C com ampliação de 50x e B e D com ampliação de 100x.



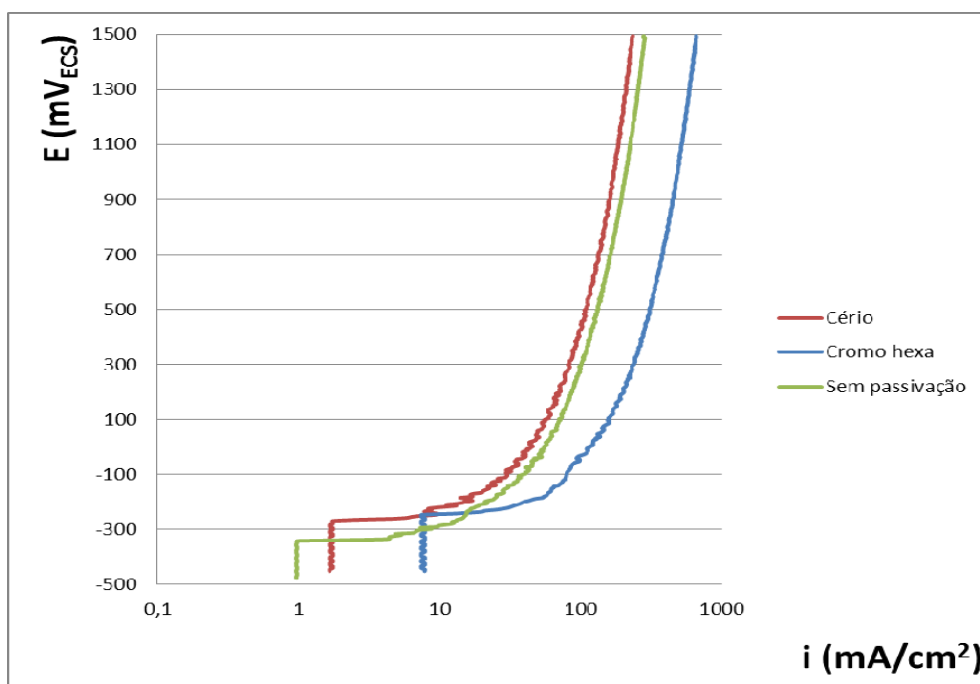
**Figura 3** – Microscopia ótica da superfície das folhas de flandres passivadas com 60 segundos de aplicação de corrente catódica utilizando cromo hexavalente (A e B), e cério (C e D), sendo as imagens A e C com ampliação de 50x e B e D com ampliação de 100x.

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os resultados das curvas de polarização para as curvas anódicas com 30 e 60 segundos de aplicação de corrente, respectivamente e nas Figuras 6 e 7 são apresentados os resultados das curvas de polarização para as curvas catódicas com 30 e 60 segundos de aplicação de corrente, respectivamente.

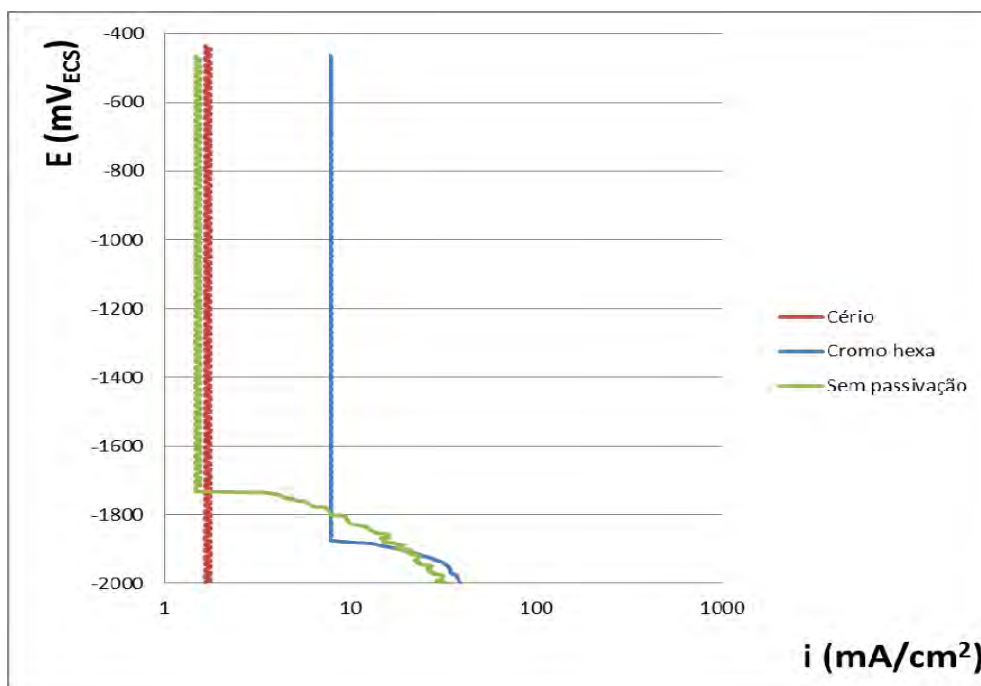




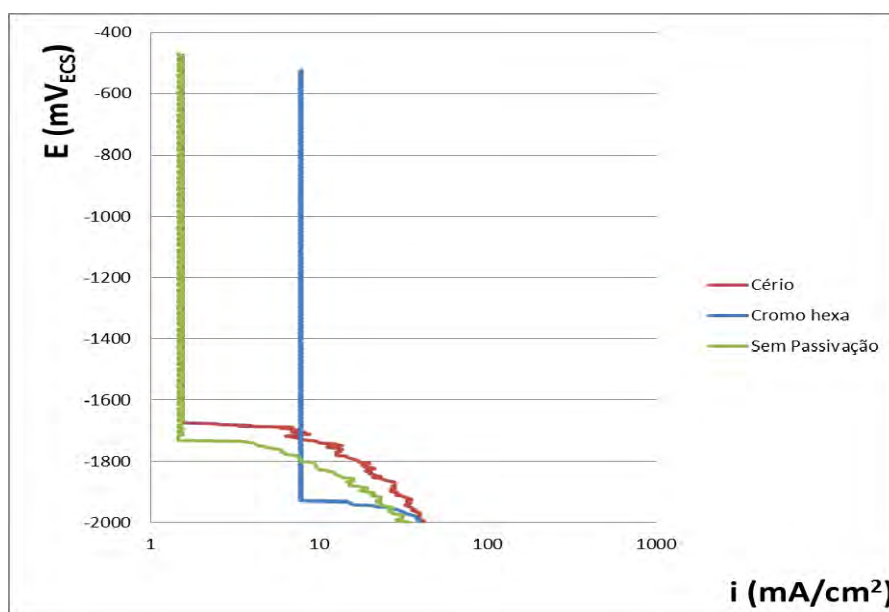
**Figura 4** – Curvas de polarização anódicas para folhas de flandres tratadas com cromo e cério com 30 s de aplicação de corrente catódica com agitação.



**Figura 5** - Curvas de polarização anódicas para folhas de flandres tratadas com cromo e cério com 60 s de aplicação de corrente catódica com agitação.



**Figura 6** – Curvas de polarização catódicas para folhas de flandres tratadas com cromo e cério com 30 s de aplicação de corrente catódica com agitação.



**Figura 7**– Curvas de polarização catódicas para folhas de flandres tratadas com cromo e cério com 60 s de aplicação de corrente catódica com agitação.

#### 4 DISCUSSÃO

Observa-se na Figura 1 A e B a presença de pontos escuros sobre a superfície, sendo estes provenientes da oxidação pré-existente no substrato ou oriundos do processo de fabricação das folhas de flandres. Pode se observar ainda as marcas provenientes da laminação do metal.

Na Figura 2, pode-se observar que o revestimento de cério propiciou uma melhor cobertura das marcas de laminação, apresentado uma homogeneidade no filme quando comparada a folha passivada com cromo hexavalente ou sem passivação.

Para os tempos de 60 segundos, Figura 3, os resultados para o tratamento com cério foram semelhantes aos de 30 segundos, entretanto, para o cromo hexavalente houve uma melhora significativa na cobertura do substrato.

Através das curvas de polarização, pode-se observar que, para as curvas anódicas de 30 segundos, Figura 4, o potencial de ruptura da passivação ficou entre -250 e -350 mV(ECS), sendo que as amostras tratadas com o cromo ou com o cério, este potencial foi um pouco acima do metal não tratado.

Para as curvas anódicas de 60 segundos, Figura 5, os resultados são semelhantes para o cério e o cromo hexavalente quando comparados ao tempo de 30 segundos, indicando que sob polarização anódica, a variação no tempo utilizado para eletrodeposição não ocasionou diferença significativa.

Pelas curvas catódicas com tempo de 30 segundos pode-se observar, conforme ilustrado na Figura 6, que a amostra tratada com cério apresentou extensa zona de passivação, não desenvolvendo corrente dentro da faixa de potenciais investigada. No caso das amostras sem tratamento e cromatizada, a ruptura da passivação na região catódica ocorreu em -1720 e -1900 mV(ECS), respectivamente.

O bom desempenho do cério nas áreas catódicas em relação às áreas anódicas já foi observado por Chunyu<sup>(22)</sup> em seus estudos.

Já para as curvas catódicas de 60 segundos (Figura 7), o cério apresentou resultados inferiores quando comparado ao cromo hexavalente e as folhas sem tratamento, apresentando maiores valores de corrente. Isto pode estar associado ao aumento de tensões residuais, com conseqüente formação de microfissuras, quando o filme passivo aumenta de espessura em função do elevado tempo de formação do filme.

## 5 CONCLUSÕES

Os revestimentos de cério propiciaram a formação de um filme mais homogêneo que o de cromo sobre a superfície das amostras nas condições testadas. Em relação às curvas de polarização, para os testes anódicos, houve uma baixa passivação das amostras com ambos os tratamentos, contudo o tratamento com cromo proporcionou uma zona de passivação mais extensa nos tempos avaliados. O revestimento de cério apresentou melhores resultados quando comparado às amostras sem passivação e tratadas com cromo hexavalente para o tempo de 30 segundos, entretanto o aumento do tempo de imersão para 60 segundos não favoreceu a proteção conferida pelo revestimento nos testes catódicos.

## REFERÊNCIAS

- 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, 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, 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, 2010.
- 4 ZHU, X., SANDENBERGH, R.F. Corrosion of tinplate T54S and T61 in humid atmosphere and saline solution. **Materials and Corrosion**, v. 52, p. 685-690, 2001.

- 5 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.
- 6 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, 2002.
- 7 ALANAZI, N.M., LEYLANDA, A. YEROKHIN, L., MATTHEWS A. Substitution of hexavalent chromate conversion treatment with a plasma electrolytic oxidation process to improve the corrosion properties of ion vapour deposited AlMg coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 1750–1756, 2010.
- 8 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, 2006.
- 9 GENTIL, V. **Corrosão**. 2<sup>a</sup> edição. Editora Guanabara 2 S.S. Rio de Janeiro, p. 174, 1982.
- 10 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, 2008.
- 11 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, 2012.
- 12 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, 2012.
- 13 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, 2008.
- 14 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, 2006.
- 15 KIYOTA, S., VALDEZ, B., STOYTICHEVA, 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, 2011.
- 16 TRABELSI, W., CECILIO, P., FERREIRA, M.G.S., MONTEMOR, M.F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates. *Progress in Organic Coatings*, v. 54, p. 276–284, 2005.
- 17 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, 1997
- 18 KOBAYASHI, Y., FUJIWARA, Y. Effect of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4236–4242, 2006.
- 19 DABALÁ, M., ARMELAO, L., BUCHBERGER, A., CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. **Applied Surface Science**, v. 172, p. 312±322, 2001.
- 20 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, 2010.
- 21 PAUSSA, L., NAVARRO, R.N.C., BRAVIN, D., ANDREATTA, F., LANZUTT, A., APARICIO I, M., DURÁN, A., FEDRIZZI L. ZrO<sub>2</sub> sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 311–319, 2012.
- 22 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, 2006.