

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA programa de pós-graduação em engenharia de processos e tecnologias

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE REVESTIMENTO DE CONVERSÃO À BASE DE CÉRIO E CROMO HEXAVALENTE PARA FOLHAS DE FLANDRES EMPREGADAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Mestranda: Márcia Dalle Grave Orientadora: Prof. Dr^a Ivana Greice Sandri Co-orientadora: Prof. Dr^a Lisete Cristine Scienza

Caxias do Sul, Abril de 2014.

Márcia Dalle Grave

REVESTIMENTO DE CONVERSÃO À BASE DE CÉRIO PARA EMBALAGENS DE FOLHAS DE FLANDRES EMPREGADAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Dra. Ivana Greice Sandri e co-orientado por Dra. Lisete Cristine Scienza.

Caxias do Sul, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Universidade de Caxias do Sul UCS - BICE - Processamento Técnico

G775a	Grave, Márcia Dalle Avaliação comparativa de revestimento de conversão à base de cério e cromo hexavalente para folhas de flandres empregadas na indústria de alimentos / Márcia Dalle Grave 2014. 76 f. : il. ; 30 cm
	Apresenta bibliografia. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias. 2014. Orientação: Prof ^a . Dr ^a . Ivana Greice Sandri , co-orientação: Prof. Dr ^a . Lisete Cristine Scienza.
	1. Engenharia de Processos. 2. Alimentos - Indústria. 3. Cério Ce. 4. Cromo Cr. I. Título.

CDU 2.ed. : 658.5

Índice para o catálogo sistemático:

1. Engenharia de Processos	658.5
2. Alimentos - indústria	664
3. Cério Ce.	546.655
4. Cromo Cr.	546.76

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

"REVESTIMENTO DE CONVERSÃO À BASE DE CÉRIO PARA EMBALAGENS DE FOLHAS DE FLANDRES EMPREGADAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS."

Márcia Dalle Grave

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 25 de Abril de 2014.

Banca Examinadora:

Dra. Ivana Greice Sandri (orientadora) Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Dra. Lisete Cristine Scienza(coorientadora) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Anna Celia Annude Dra/Anna Célia Silva Arruda Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Dr. Álvaro Meneguzzi Universidade Federal do Riø Grande do Sul (UFRGS)

men

Dra. Eliena Jonko Birriel Universidade de Caxias do Sul (UCS

Dra. Luciani Tatsch Piemolini Universidade de Caxias do Sul (UCS)

AGRADECIMENTOS

À minha família, aos meus pais Ana Maria Baroni e Jacir Dalle Grave por sempre terem me incentivado à estudar e ao meu irmão Adrian Dalle Grave, vocês são o motivo de todo o meu esforço e dedicação. Aos meus irmãos "emprestados", Tommy Giuliatti, Priscila Giuliatti, Mauricio Knob e Marina Knob e a minha madrasta Marisa Giuliatti, por terem me acolhido em um momento de necessidade e especialmente ao meu companheiro durante estes dois anos, Ivan Dal Corno, pelo constante apoio e incentivo, pois sem a ajuda dele com certeza eu não teria realizado o sonho de ser mestre.

Aos meus amigos, pelos momentos de descontração e grande apoio em momentos difíceis que passei ao longo destes dois anos, em especial ao Isaac Nunes, Paula Bertuoli, Taís Pertile e Vinicius de Macedo.

À minha co-orientadora, Prof. Lisete Cristine Scienza, por ter sido a primeira pessoa a apostar na minha capacidade de aprender sobre um assunto novo e realizar o mestrado, apesar de eu sempre ter trabalhado na indústria. A minha orientadora, Prof. Ivana Greice Sandri, por todo o auxílio e constantes ensinamentos que me foram transmitidos.

A toda a equipe do Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial – LCOR/UCS, especialmente aos bolsistas e graduandos em engenharia química Débora Guerra Salvador, Marcelo França e Vinicius Soares Teixeira por todo o auxílio no laboratório e na execução dos experimentos. Às colegas Paula Bertuoli e Tais Pertile, pelos auxílios no laboratório.

A UCS e aos demais professores do PGEPROTEC, pela estrutura e pelos ensinamentos disponibilizados durante este período, em especial ao Coordenador do programa, prof. Ademir José Zattera, que sempre esteve preocupado em fornecer toda a estrutura necessária para realização dos trabalhos e sempre prezou a integração e o coleguismo entre todos.

À empresa conservas Oderich – Divisão de Embalagens, por fornecer as amostras de folhas de flandres, utilizadas neste estudo, bem como auxiliar com visitas técnicas e em alguns ensaios, em especial ao Rosemar Ribeiro, que sempre nos acompanhou nas visitas e nos auxiliou em tudo que foi necessário.

A UFRGS pelo apoio nas análises realizadas, em especial ao Centro de Microscopia Eletrônica e à Professora Fernanda Chiarello Stedile e Dr. Cladio Radtke do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas.

A CAPES pela bolsa de taxa de isenção concedida durante o segundo ano de mestrado, possibilitando a finalização da minha pesquisa.

SUMÁRIO

1	INTR	RODUÇÃO	. 12
2	OBJE	ETIVO	. 14
	2.1	Objetivo geral	. 14
	2.2	Objetivos específicos	. 14
3	REF	ERENCIAL TEÓRICO	. 15
	3.1	Folha de flandres	. 15
	3.2	Corrosão em folhas de flandres	. 17
	3.3	Passivação	. 18
	3.4	Processos alternativos ambientalmente corretos	. 19
	3.4	Interação embalagem/alimento	. 23
	3.5.	1 Revestimentos orgânicos	. 25
	3.5.	2 Sulfuração	. 25
4	MET	ODOLOGIA	. 28
	4.1	Materiais	. 28
	4.2	Métodos	. 28
	4.2.	1 Descromatização	. 28
	4.2.	2 Tratamento superficial com cério	. 30
	4.2.	3 Caracterização da camada passiva	. 31
	4.2.	4 Ensaios eletroquímicos	. 32
5	RESU	JLTADOS E DISCUSSÃO	. 37
	5.1	Teste de identificação de cromo hexavalente pelo método colorimétrico	. 37
	5.2	Tratamento superficial com cério	. 38
	5.3	Caracterização da camada passiva	. 39
	5.3.	1 Microscopia ótica (MO)	. 39
	5.3.	2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)	40
	5.3.	3 Difração de raios-X (DRX)	. 45
	5.3.	4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)	. 46
	5.3.	5 Análise de ângulo de contato superficial	. 46
	5.4	Ensaios eletroquímicos em meio aerado	. 49
	5.4.	1 Ensaios de imersão com monitoramento do potencial de corrosão	. 49
	5.4.	2 Extrapolação de Tafel	. 49
	5.4.	3 Curvas de polarização em meio aerado - solução de NaCl 3,5% (m/v)	. 51
	5.4.	4 Curvas de polarização em meio aerado - SSA	. 52

5.4.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica em meio aerado - solução de NaCl 3,5%
(m/v)	54
5.4.6	Espectroscopia de impedância eletroquímica em meio aerado - SSA
5.5 E	nsaios eletroquímicos em meio desaerado56
5.5.1	Curvas de polarização em meio desaerado - solução de NaCl 3,5% (m/v) 56
5.5.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica em meio desaerado - solução de NaCl 3,5%
(m/v)	57
5.5.3	Curvas de polarização em meio desaerado - SSA 58
5.5.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica em meio desaerado - SSA 60
5.6 D	eterminação de migração de metais 60
5.7 T	este de manchamento por sulfeto 61
5.8 T	este de compatibilidade com verniz epóxi-fenólico62
5.8.1	Medida de espessura
5.8.2	Ensaios de flexibilidade, impacto e aderência
5.8.3	Ensaios de névoa salina
6 CONCI	LUSÃO
REFERÊN	CIAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tratamentos de passivação usualmente utilizados pela CSN - Companhia
Siderúrgica Nacional18
Tabela 2. Composição química do aço-base integrante da folha de flandres 28
Tabela 3. Ângulo de contato de gota de água em superfície de folha de flandres47
Tabela 4. Valores obtidos da extrapolação de Tafel50
Tabela 5. Valores obtidos da migração de ferro em mg/L para SSA em relação ao tempo de
estocagem61
Tabela 6. Valores médios obtidos para medida de espessura do verniz epóxi-fenólico
(unidades expressas em μm)62
Tabela 7. Resultado da exposição em névoa salina66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Avaliação das variáveis no tratamento de folhas de flandres com sais de cério.31 Quadro 2. Parâmetros para a cromatização hexavalente em folhas de flandres......31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da seção transversal da folha de flandres (BERNARDO, 2003)15
Figura 2. Eletrodeposição de estanho pelo processo eletrolítico. (a) Imagem completa: 1-
Rolos condutores, 2- eletrólito, 3- ânodos de estanho, 4- rolo submerso. (b) Seção de
deposição: 5- Folha de aço, 6- ânodo de estanho (BERNARDO, 2002)16
Figura 3. Reações de oxidação do cério (LI et al., 1997)21
Figura 4. Diagrama de Pourbaix para o estanho (MAPEI, 2014)24
Figura 5. Representação da sulfuração por estanho na superfície da folha de flandres
(DANTAS, 1999)26
Figura 6. Representação da sulfuração negra na superfície da folha de flandres (DANTAS,
1999)
Figura 7. Sistema utilizado para descromatização: (a) Potenciostato ligado à célula
utilizada para descromatização e (b) detalhe da célula
Figura 8. Sistema utilizado para realizar eletrodeposição de cério e cromo hexavalente30
Figura 9. Sistema utilizado para realizar curvas de polarização, extrapolação de Tafel e
espectroscopia de impedância eletroquímica em meio aerado
Figura 10. Sistema utilizado para realizar curvas de polarização e espectroscopia de
impedância eletroquímica em meio desaerado
Figura 11. Imagem das amostras fixadas em molde para aplicação do verniz36
Figura 12. Imagem da máquina utilizada para aplicação do verniz
Figura 13. Imagem das amostras na estufa para cura do verniz
Figura 14. Solução de difenilcarbazida utilizada para detectar presença de cromo
hexavalente: (a) branco, (b) após imersão da amostra descromatizada e (c) após imersão da
amostra cromatizada
Figura 15. Microscopia ótica com ampliação de 100 x para as amostras tratadas com
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$: (a) 30 s e (b) 60 s, com $CeCl_3.7H_2O + H_2O_2$: (c) 30 s e (d) 60 s e com
$CeCl_{3.7}H_{2}O + (NH_{4})_{2}SO_{4}$: (e) 30 s e (f) 60 s
Figura 16. Microscopia ótica (a) amostra tratada com Ce^{3^+} , (b) amostra tratada com $Cr^{6^+}e$
(c) amostra descromatizada40
Figura 17. MEV da superfície da amostra da folha de flandres tratada com Ce ³⁺ : (a)
30.000x e (b) 10.000x, tratada com Cr^{6+} : (c) 30.000x e (d) 10.000x e descromatizada: (e)
30.000x e (f) 10.000x41
Figura 18. EDS para folha de flandres tratada com (a) $Ce^{3^+} e$ (b) Cr^{6^+} 42

Figura 19. Folha de flandres tratada com Ce ³⁺ : (a) MEV e mapeamento do (b) cério, (c)
ferro e (d) estanho43
Figura 20. MEV (a) Amostra de aço tratada com Ce^{3^+} e (b) amostra de estanho tratada com
Ce ³⁺
Figura 21. MEV (a) Seção transversal da folha de flandres comercial, (b) mapeamento para
Fe e (c) mapeamento para Sn45
Figura 22. DRX para folha de flandres tratada com Ce ³⁺ 45
Figura 23. XPS (a) Espectro global (survey) e (b) espectro de alta resolução Ce3d para
amostra tratada com Ce ³⁺ 46
Figura 24. Imagem da gota aplicada sobre a superfície da folha de flandres no tempo zero
para amostra (a) tratada com Ce^{3+} , (b) Cr^{6+} , (c) descromatizada e (d) imagem do software
utilizado para determinar o ângulo de contato48
Figura 25. Curvas do potencial de circuito aberto versus tempo para as amostras
Figura 26. Extrapolação de Tafel para as amostras tratadas com Ce ³⁺ e Cr ⁶⁺ e
descromatizada em solução aerada de NaCl 3,5%50
Figura 27. Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas em meio
aerado com solução de NaCl 3,5%51
Figura 28. Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas em meio
aerado em SSA53
Figura 29. EIS em meio aerado de solução de NaCl 3,5% para (a) 30 minutos, (b) 2 horas e
(c) 24 horas de imersão55
Figura 30. EIS em meio aerado de SSA para 30 minutos de imersão
Figura 31. Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas em meio
desaerado em solução de NaCl 3,5%57
Figura 32. EIS em meio desaerado em solução de NaCl 3,5% (m/v) para 30 minutos de
imersão
Figura 33. Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas em meio
desaerado em SSA
Figura 34. EIS em meio desaerado em SSA para 30 minutos de imersão60
Figura 35. Imagens para a superfície da folha de flandres após 1 hora de imersão em
solução de difenilcarbazida para a amostra tratada com (a) Ce ³⁺ , (b) Cr ⁶⁺ e (c)
descromatizada61
Figura 36. Ensaio de flexibilidade para as amostras tratadas com: (a) Ce^{3+} , (b) $Cr^{6+}e$ (c)
descromatizada63

Figura 37. Ensaio de impacto para as amostras tratadas com: (a) Ce^{3+} , (b) $Cr^{6+}e$ (c)
descromatizada64
Figura 38. Ensaio de aderência para as amostras tratadas com: (a) Ce^{3+} , (b) Cr^{6+} e (c)
descromatizada65
Figura 39. Ensaio de névoa salina para a amostra tratada com Ce^{3+} nos tempos (a) 0 h e (b)
360 h67
Figura 40. Ensaio de névoa salina para a amostra tratada com Cr^{6+} nos tempos (a) 0 h e (b)
360 h67
Figura 41. Ensaio de névoa salina para a amostra descromatizada nos tempos (a) 0 h e (b)
360 h

RESUMO

As embalagens metálicas para alimentos proporcionam uma barreira à ação do meio ambiente, bem como a preservação de nutrientes e qualidade organoléptica dos produtos acondicionados. Diversos estudos estão sendo realizados na procura de tratamentos alternativos ambientalmente corretos para substituir o cromo hexavalente, e sais de cério e lantânio vem apresentando resultados satisfatórios em diversos substratos, com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão, porém poucos estudos foram realizados em folhas de flandres. O presente trabalho avaliou folhas de flandres tratadas com CeCl₃+(NH₄)₂SO₄. A superfície tratada foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) e Análise de ângulo de contato superficial. O comportamento eletroquímico foi avaliado através do Potencial de Circuito Aberto (OCP), curvas de polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), em solução de NaCl 3,5% (m/v) e solução sintética de alimentos (SSA), em meio aerado e desaerado. Também foram realizados ensaios de migração de metais e manchamento por sulfetos. O efeito da aplicação de um verniz epóxi-fenólico foi avaliado por testes mecânicos e de exposição à névoa salina. Pela caracterização morfológica constatou-se a presença de depósitos descontínuos de cério de forma esférica, sendo compostos por óxido de cério. Nos ensaios eletroquímicos os resultados indicam que a presença de oxigênio, a natureza dos íons presentes e o pH da solução têm influência marcante na proteção oferecida pelo tratamento com Ce³⁺, sendo que este em SSA apresentou passivação nas curvas anódicas, não sendo observado este comportamento para o meio de NaCl. Pela extrapolação de Tafel, observou-se comportamento anódico para as amostras tratadas em relação à amostra descromatizada, porém a amostra tratada com Cr^{6+} apresentou menores valores de corrente. Nos ensaios de monitoramento do OCP e exposição à névoa salina o tratamento com Ce³⁺ apresentou proteção durante curtos períodos de tempo. Quanto à aplicação do tratamento com cério voltado para a indústria alimentícia pode-se concluir que foi possível compatibilidade com verniz epóxi-fenólico, redução na migração de íons ferro para a solução e resistência a manchas causadas por sulfetos satisfatórias quando comparado com o tratamento com Cr^{6+} .

Palavras-chave: Folhas de flandres, corrosão, sais de cério, cromo hexavalente.

ABSTRACT

The metal food packages provide a barrier to the action of the environment and the preservation of nutrients and organoleptic quality of the packaged product. Several studies are being conducted aiming for environmentally friendly alternative treatments to replace hexavalent chromium, and cerium and lanthanum salts are showing satisfactory to improve the corrosion resistance on various substrates, but few studies have been performed on tinplate. This study evaluated tinplate treated with $CeCl_3+(NH_4)_2SO_4$. The treated surface was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X- ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron (XPS) and surface contact angle analysis. The electrochemical behavior was evaluated using the Open Circuit Potential (OCP) measurements, polarization curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in NaCl 3.5 % (wt/v) and synthetic solution of foods (SSF), in aerated and deaerated media. Migration tests of metals and staining by sulfides were also performed. The effect of an epoxy-phenolic coating was evaluated by mechanical tests and exposure to salt spray. In the morphological characterization revealed the presence of spherical-shaped cerium deposits composed of cerium oxide. The electrochemical tests results indicate that the presence of oxygen, the nature of the ions and pH have a great influence on the protection afforded by treatment with Ce^{3+} , which presented passivation in the anodic polarization in SSF but not in NaCl solution. By Tafel measurements it was observed anodic behavior for samples treated with respect to unpassivated sample, however lower current values were obtained for the Cr⁶⁺ treated sample. By OCP measurements and exposure to salt spray the treatment with Ce³⁺ showed protection only during short periods of time. Concerning the application of cerium treatment in the food industry it could be concluded that this treatment has good compatibility with epoxy-phenolic coatings, reducing the migration of iron ions to the solution and providing satisfactory resistance to stains caused by sulfides compared to treatments with Cr^{6+} .

Keywords : Tinplate, corrosion, cerium salts, hexavalent chromium.

1 INTRODUÇÃO

Apesar do grande número de alternativas tecnológicas existentes para o acondicionamento de produtos alimentícios, o emprego de embalagens metálicas é um dos processos de maior uso na preservação de alimentos. A lata preenche satisfatoriamente as funções básicas de uma embalagem, protegendo o alimento dos fatores extrínsecos (oxigênio, luz, microrganismos) de deterioração durante a estocagem (FELIPE, 2008).

A folha de flandres é um laminado constituído por uma folha de aço com baixo teor de carbono e de baixa espessura, revestida em ambas as faces, com espessuras iguais ou diferentes de estanho comercialmente puro. A camada de estanho produzida pelo processo eletrolítico pode apresentar várias espessuras, e de certa forma, está diretamente relacionada com a resistência à corrosão da folha de flandres. Usualmente as folhas de flandres recebem um tratamento de passivação e a aplicação de camadas de verniz e tinta de impressão (BERNARDO, 2003).

Este tratamento de passivação da superfície se faz necessário pelos seguintes propósitos: (a) promover a resistência ao manchamento por sulfeto, (b) aumentar a resistência à corrosão, (c) prevenir o crescimento de óxido de estanho, (d) promover a adesão do verniz ao substrato e (e) proporcionar proteção adicional ao substrato pintado. A indústria de embalagens tem utilizado passivadores à base de Cr^{6+} (cromatização) devido ao seu excelente desempenho à corrosão, embora estes compostos sejam reconhecidos pelo seu caráter tóxico e carcinogênico.

A aplicação do tratamento de passivação (cromatização) pode ser realizada na superfície da folha de flandres por deposição eletroquímica ou por imersão em solução de compostos de cromo.

Considerando que folhas de flandres abrangem 80% das embalagens metálicas para alimentos é importante garantir que o tratamento superficial, uma vez aplicado parte interna e externa à lata, seja capaz de providenciar proteção à corrosão sem promover interações com o produto acondicionado. Assim, são imprescindíveis estudos que foquem em embalagens para alimentos e tecnologias mais limpas, capazes não só de proteger o produto da ação do meio externo durante a estocagem mas também de resistir ao ataque provocado pelo próprio alimento acondicionado. O impacto ambiental ocasionado pelo tratamento da embalagem e sua disposição final, bem como os efeitos na saúde humana, também devem ser considerados.

Elementos de terras raras têm sido propostos como uma boa alternativa ao Cr^{6+} , especialmente cério e lantânio, os quais têm elevado estado de oxidação e são

razoavelmente abundantes. Íons cério podem ser adicionados no meio aquoso em baixas concentrações, ou podem ser incorporados no filme de óxido passivo sobre a superfície metálica para formar um revestimento de conversão protetor.

Desta forma o presente estudo teve como objetivo avaliar a morfologia, proteção à corrosão e compatibilidade com verniz epóxi-fenólico dos tratamentos à base de sais de cério aplicados em folhas de flandres e comparar estes resultados com os obtidos no tratamento realizado com cromo hexavalente.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Propor tratamentos à base de sais de cério aplicados em folhas de flandres, utilizadas em embalagens para alimentos, para proteção à corrosão de superfícies não revestidas ou com pintura epóxi-fenólica.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar as variáveis envolvidas na passivação com sais de cério, tais como composição, tempo e agitação;
- Caracterizar o revestimento obtido quanto às propriedades química, estrutural, morfológica e eletroquímica;
- Avaliar o efeito protetor à corrosão em meio corrosivo;
- Analisar as interações metal passivado/solução e solução/metal passivado a fim de verificar a possível contaminação da solução e/ou embalagem.
- Comparar o tratamento utilizando cério com o tratamento à base de cromato.
- Verificar a compatibilidade de um verniz epóxi-fenólico com o tratamento com cério.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Folha de flandres

O desenvolvimento de materiais funcionais e de baixo custo, como a produção de folha de flandres, e o desenvolvimento do método de conservação de alimentos embalados em latas, resultaram no aumento da utilização de embalagens metálicas (HANSEN; SERIN,1999).

Aproximadamente um terço da produção mundial de estanho total é utilizado na fabricação de folha de flandres. Folhas de flandres são lâminas 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, como ilustrado na Figura 1 (BLUNDEN; WALLACE, 2003; CALDERÓN; BUITRAGO, 2007; GRASSINO *et al.*, 2010; ZHU; SANDENBERGH, 2001).



Figura 1. Ilustração da seção transversal da folha de flandres (BERNARDO, 2003).

As folhas de flandres apresentam boa resistência à corrosão, trabalhabilidade, soldabilidade e excelente aparência. As embalagens de folhas de flandres possibilitam operações de esterilização, que aumentam a vida de prateleira com menor utilização de conservantes (BLUNDEN; WALLACE, 2003; CUI *et al.*, 2006; SARKIS *et al.*, 2011).

O acabamento superficial das folhas de flandres é definido no estágio final da laminação de encruamento do aço, pela massa de revestimento e pela fusão ou não da camada de estanho, sendo produzidos no Brasil, comercialmente três tipos de acabamentos denominados brilhante, fosco e polido (risco de pedra) (DANTAS, 1999).

A camada de liga ferro-estanho (FeSn₂) é obtida após processo de eletrodeposição do estanho sobre o aço-base. Após este procedimento as folhas passam por processo de tratamento térmico em torre de refusão do estanho, onde ocorre difusão e transferência de massa, dando origem a liga FeSn₂ (DANTAS, 1999).

A camada de liga pode apresentar uma estrutura cristalina retangular ou pode ser constituída por pequenos nódulos, sendo que a camada de liga com estrutura retangular apresenta mais descontinuidades quando comparada a estruturas nodulares (DANTAS, 1999).



A Figura 2 ilustra o processo de eletrodeposição do estanho.

Figura 2. Eletrodeposição de estanho pelo processo eletrolítico. (a) Imagem completa: 1- Rolos condutores, 2- eletrólito, 3- ânodos de estanho, 4- rolo submerso. (b) Seção de deposição: 5- Folha de aço, 6- ânodo de estanho (BERNARDO, 2002).

O estanho utilizado para fabricação da folha de flandres deve apresentar pureza superior a 99,5%. A camada de estanho aplicada é expressa em gramas por metro quadrado (g/m²) para cada face da folha, quando fabricada pelo processo eletrolítico, sendo que este revestimento pode ser de igual ou diferente espessura em relação às duas faces (DANTAS, 1999).

A maioria dos metais não é encontrada na natureza em seu estado metálico, apresentando-se em combinação com elementos como oxigênio e enxofre orgânico. Nos processos de corrosão os metais reagem com os elementos não metálicos presentes no meio, O₂, S, H₂S, CO₂ entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Nestes casos a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos (DANTAS, 1999).

3.2 Corrosão em folhas de flandres

Ligas Sn-Fe são formadas na interface entre o aço e o revestimento de estanho livre durante tratamento térmico realizado em torre de refusão do estanho, formando um processo de difusão e transferência de massa. A composição e a estrutura da camada de liga, cujo componente essencial é o composto intermetálico de FeSn₂, está estreitamente relacionada com a resistência à corrosão de folha de flandres, podendo esta resistência ser aumentada com a utilização de um verniz (DANTAS, 1999; CUI *et al.*, 2006).

Quando o verniz utilizado não produz uma ação de barreira eficaz, a corrosão da folha de flandres vai depender da interação eletroquímica entre o estanho e os alimentos enlatados (CALDERÓN; BUITRAGO, 2007).

O processo de corrosão de folha de flandres é muito complexo por ser um material heterogêneo. A presença de ferro e estanho em maior quantidade na folha de flandres e a falta de continuidade dos revestimentos orgânicos ou metálicos permite que o material acondicionado na lata entre em contato com estes dois metais, formando uma pilha galvânica onde o alimento atua como eletrólito. Estes metais condutores em contato com alimento constituem um polieletrodo, onde se estabelece uma passagem de corrente elétrica (corrente de corrosão), cuja intensidade e orientação dependem das características físico-químicas do sistema embalagem/alimento. Com o decorrer do tempo ocorre uma variação microestrutural na folha de flandres, consequência do mecanismo de corrosão e deterioração do material (BERNARDO *et al.*, 2002).

A fabricação de folhas de flandres com espessura de aço e estanho cada vez menores aumenta a suscetibilidade a deformações mecânicas das latas e, consequentemente, à corrosão. Uma explicação para isto é que o setor da embalagem de metal vem desenvolvendo materiais de alta resistência mecânica e cada vez mais finos, e com perfis de frisos com menor raio. A adoção de abertura fácil e a produção dos gêneros alimentícios com formulações complexas (produtos misturados e a utilização de molhos e especiarias), também propiciam uma maior incidência de corrosão (GELATI *et al.,* 2006).

3.3 Passivação

O tratamento de passivação pode ser químico ou eletroquímico, sendo aplicado na superfície das folhas de flandres, tendo como finalidade proteger a camada de estanho, fornecendo excelente resistência à corrosão e a manchas causadas por sulfetos, inibir o crescimento de óxido de estanho e também melhorando a aderência do verniz utilizado internamente. O processo mais utilizado na indústria de folha de flandres é a cromatização, obtida utilizando-se substâncias como o dicromato de sódio ou potássio (GENTIL, 1982; DANTAS, 1999; HUANG *et al.*, 2008).

A passivação de cromo pode ser aplicada por exposição da folha de flandres a uma solução aquosa de dicromato de sódio em um banho de imersão ou com a aplicação de polarização catódica da folha de flandres. Durante a passivação, o Cr^{6+} solúvel em solução é reduzido para espécies de Cr^{3+} insolúveis, ou, possivelmente, Cr^{0} (SANDENBERGH *et al.*, 2006).

As folhas de flandres produzidas no Brasil apresentam passivação conforme descrito na Tabela 1.

IDENTIFICAÇÃO	FILME DE CROMO (mg / m ² / face)	OBSERVAÇÃO
Passivação química 300	1,0-2,0	Embalagens que sofrerão estiramento
Passivação eletrolítica 310	2,5-4,0	Embalagens que terão proteção com verniz da classe epóxi.
Passivação catódica 311	4,0-7,0	Embalagens para usos gerais.
Passivação catódica 314	\geq 8,0	Embalagens onde é necessária a resistência a manchas de sulfeto (produtos sulfurosos).

Tabela 1. Tratamentos de passivação usualmente utilizados pela CSN - Companhia Siderúrgica Nacional.

Fonte: Companhia Siderúrgica Nacional, 2014.

Geralmente teores mais elevados de cromo na camada passiva, como os obtidos nos tratamentos de polarização catódica, propiciam resistência à oxidação durante armazenamentos em longo prazo e nas operações de tratamento térmico, também fornecendo proteção adequada contra corrosão e manchas de sulfetos devido à presença de enxofre nos alimentos como carnes e ervilhas. Porém, estes tratamentos podem diminuir a aderência de vernizes como os epóxi-fenólicos, muito utilizados em flandres. O tratamento de passivação por banho de imersão apresenta um melhor desempenho na aderência de vernizes e migração subcutânea em teste de corrosão em névoa salina quando comparado à polarização catódica, podendo esta aderência ser melhorada utilizando solução de dicromato mais ácida durante a passivação (BIERMANN *et al.*, 2006).

Muitos estudos toxicológicos indicam as propriedades cancerígenas do Cr^{6+} , 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 que utilizam Cr^{6+} e da contaminação ocupacional e ambiental (GUNARATNAM *et al.*, 2002; MISHRA; MOHANTY, 2008; WU *et al.*, 2012; RODRIGUEZ *et al.*, 2012).

Por este motivo, pesquisadores têm se preocupado em desenvolver processos alternativos para substituir o cromo hexavalente em tratamentos de superfícies metálicas.

3.4 Processos alternativos ambientalmente corretos

Dentre os revestimentos que têm surgido como alternativas promissoras e menos poluentes para substituir os cromatos podem ser citados os silanos, os polímeros condutores, os nanocerâmicos, os tratamentos com cromo trivalente e os sais de terras raras, como o cério e lantânio.

3.3.1 Revestimentos à base de silanos

O silano é um grupo à base de silício utilizado como revestimento híbrido por apresentar característica química orgânica-inorgânica. A presença do filme silano aumenta a polarização anódica do sistema e a sua impedância relativa ao substrato, proporcionando melhor proteção à corrosão quando utilizados sozinhos ou combinados com revestimentos (tintas, óleos, vernizes, borracha, etc). A interação química entre o metal e o revestimento ocorre através de ligações metal-oxigênio-silício (Si-O-M) e a formação de uma rede de siloxano (Si-O-Si) na matriz (GUPTA *et al.*, 2012; OOIJ *et al.*, 2006; ZAND *et al.*, 2011).

3.3.2 Revestimentos à base de polímeros condutores

Nos últimos anos tem havido um interesse crescente no estudo de polímeros condutores devido a uma variedade de aplicações, tais como, baterias recarregáveis, dispositivos eletrocrômicos, sensores de gás, etc. Também oferecem grandes vantagens como revestimentos que inibem a corrosão de metais, pois produzem camadas de polímero uniformes e fortemente aderentes que reduzem a corrosão (ZARRAS *et al.,* 2003; TSIRIMPIS *et al.,* 2010; SOLMAZ *et al.,* 2011).

3.3.3 Revestimentos à base de nanocerâmicos

Os revestimentos de conversão à base de nanocerâmicos apresentam melhorias significativas no campo ecológico e econômico. O processo é livre de metais pesados, tais como níquel, manganês, zinco e íons fosfato, oferecendo risco reduzido para os operadores e baixos custos na eliminação de resíduos. Este processo gera finos revestimentos medidos em nanômetros. Eles são baseados em uma combinação de um óxido metálico cerâmico nanoestruturado com metais, tais como titânio e/ou zircônio. O revestimento nanocerâmico é produzido rapidamente e a película é depositada na forma de nanopartículas de óxido metálico (DRONIOU *et al.*, 2005).

3.3.4 Revestimentos à base de cromo trivalente

Um substituto promissor para os tratamentos de conversão à base de cromo hexavalente é o processo utilizando o cromo trivalente, sendo atualmente um dos principais revestimentos de conversão sem cromato, fornecendo proteção contra a corrosão e excelente aderência para revestimentos orgânicos (NICKERSON; LIPNICKAS, 2003).

Os banhos à base de cromo trivalente contem ácido nítrico ou sulfúrico e peróxido de hidrogênio e podem conter ainda ativadores como fluoretos. O processo produz um filme passivo muito fino que promove uma resistência à corrosão limitada. Tratamentos à base de cromo trivalente, apesar de não conter cromatos na camada obtida, são

popularmente chamados de cromatização (TOMACHUK; FREIRE, 2002). Sua principal vantagem é no tratamento de efluentes, onde o íon Cr^{6+} não precisa ser reduzido, além do íon Cr^{3+} não ser tóxico nem oxidante como o cromo hexavalente. Devido à sua utilização crescente como pré-tratamento de metais, sua estrutura e composição, o mecanismo de proteção contra a corrosão necessita de estudos complementares para sua compreensão (GUO; FRANKEL, 2012).

3.3.5 Revestimentos à base de sais de terras raras

Procurando alternativas ambientalmente corretas, estudiosos têm investigado a eficácia dos tratamentos de terras raras como elementos de conversão em ligas metálicas (LI *et al.*, 2008).

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 por fornecer uma proteção à corrosão com eficiência próxima à do cromo (HU *et al.*, 2006; KIYOTA *et al.*, 2011).

A redução do oxigênio molecular no eletrólito é importante no processo de passivação com cério. Em algumas superfícies metálicas, Ce^{3+} é oxidado pelo peróxido de hidrogênio intermediário para hidróxido de Ce^{4+} . À medida que o pH aumenta, como resultado das reações de eletrólise, hidróxido de Ce^{4+} na solução reage com OH⁻ e precipita na superfície do eletrodo predominantemente sob a forma de CeO_2 (LI *et al.*, 1997; MONTEMOR *et al.*, 2002). As reações individuais (1, 2 e 3) e a reação global (4) são ilustradas na Figura 3.

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-,$$
 (1)

$$2Ce^{3+} + 2OH^{-} + H_2O_2 \rightarrow 2Ce(OH)_2^{2+},$$
 (2)

$$2Ce(OH)_2^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2CeO_2 + 4H_2O,$$
 (3)

Reação Global

$$2Ce^{3+} + 4OH^{-} + O_2 + 2e^{-} \rightarrow 2CeO_2 + 2H_2O.$$
 (4)

Figura 3. Reações de oxidação do cério (LI et al., 1997).

Arenas *et al.* (2002) estudaram o mecanismo de proteção à corrosão em folhas de flandres quando sais de cério foram adicionados em soluções de cloreto e concluíram que a precipitação do cério é condicionada pela dimensão das áreas catódicas da superfície. Se houver apenas pequenas áreas que atuam como cátodos, o cério precipita dentro dos defeitos. No entanto, se a região catódica é maior, como no caso da camada interna de Fe - Sn, o cério precipita na área que circunda o local. Se essa camada apresenta uma elevada falta de homogeneidade como arranhões, furos e poros, o filme de cério pode cobrir toda a superfície, como resultado da ligação entre as áreas catódicas em torno de cada defeito.

Geary e Breslin (1997) estudaram a passivação de uma liga 80%Sn-20%Zn eletrodepositada em uma solução de dicromato de sódio (Na₂Cr₂O₇) e uma solução de cério (Ce(NO₃)₃) e concluíram que, embora a película de óxido de cério/hidróxido formado era não-uniforme, forneceu equivalente proteção à corrosão quando comparada ao dicromato.

Kobayashi e Fujiwaro (2006) estudaram o efeito de SO_4^{2-} na resistência à corrosão de revestimentos de conversão de cério em aço galvanizado por meio de ensaios eletroquímicos e de névoa salina. Os resultados indicaram que o comportamento de corrosão foi melhorado pela adição de SO_4^{2-} à solução de revestimento, pois forma um complexo entre Ce³⁺ e SO_4^{2-} .

Dabalà *et al.* (2001) em seu estudo obtiveram revestimentos de conversão em ligas de alumínio utilizando diferentes banhos aquosos de sais de cério, sendo sua resistência à corrosão comparada com a cromatização hexavalente. Eles concluíram que os revestimentos com cério melhoraram a resistência à corrosão e que mais estudos deveriam ser realizados para viabilizar o uso em escala industrial.

Zhao *et al.* (2010) estudaram o cério como inibidor de corrosão em ligas de alumínio através da formação de um filme passivante empregando eletrodeposição catódica em solução de CeCl₃·7H₂O e H₂O₂, com diferentes concentrações de cério. Eles concluíram que o cério atua como inibidor de corrosão para o alumínio quando atinge a concentração ótima de 0,05 mol/L. A micrografia do revestimento revelou depósitos de forma esférica, constituído por hidróxido de cério e óxido de cério hidratado.

Yu e Cao (2003) estudaram o comportamento à corrosão de ligas de alumínio 2024 anodizadas submetidas à selagem em solução de cério através de curvas de polarização, ensaios de imersão e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução de NaCl 3,5%. Eles constataram que a camada externa de Ce perdeu suas propriedades anticorrosivas após 6 dias de imersão. Contudo, a camada interna do anodizado selado com Ce não corroeu após 60 dias de imersão, demonstrando bom desempenho nestas condições.

Mora *et al.* (2004) avaliaram folhas de flandres tratadas com Ce(NO₃)₃.6H₂O e comparou os resultados obtidos em ensaios eletroquímicos em solução de citrato-cítrico 0,1 M com folhas de flandres sem tratamento e cromatizadas. As amostras passivadas com cério apresentaram propriedades de resistência à corrosão similares às amostras cromatizadas nos ensaios de curvas de polarização, enquanto que resultados inferiores nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Huang *et al.* (2008) avaliaram folhas de flandres tratadas com Ce⁴⁺, Cr⁶⁺ e sem tratamento quanto à resistência a manchas causadas por sulfeto, resistência à corrosão por Tafel e EIS e a adesão de verniz epóxi-fenólico à folha de flandres. A morfologia e composição do filme de cério foram estudadas por microscopia de força atômica, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e espectrometria de fluorescência de raios-X. De acordo com os resultados, a folha de flandres passivada com Ce⁴⁺ apresentou melhor resistência de manchas de sulfeto e melhor proteção contra corrosão em comparação com as amostras cromatizadas e sem tratamento. A adesão do verniz epóxi-fenólico foi satisfatória.

Paussa *et al.* (2012) estudaram o efeito da incorporação de cério em soluções solgel de ZrO_2 como revestimentos substitutos ao cromato em ligas de alumínio e concluíram que os revestimentos com íons cério incorporados melhoram a resistência à corrosão das liga de alumínio quando comparado ao revestimento inicial.

Em relação à toxicidade, segundo U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA - 1998) o cromo hexavalente é caracterizado como grupo A sendo carcinogênico para humanos, enquanto que para o cério não há estudos que indiquem nível carcinogênico em seres humanos (U.S. EPA, 2009).

3.4 Interação embalagem/alimento

As folhas de flandres são empregadas principalmente em embalagens de alimentos (BLUNDEN; WALLACE, 2003), o que gera uma preocupação em termos de interação embalagem/alimento.

A interação embalagem/alimento é caracterizada principalmente pela dissolução dos metais que constituem a embalagem de flandres, como o ferro e o estanho. O resultado dessa interação pode conduzir a alterações no produto, que podem determinar sua vida de prateleira (DANTAS *et al.*, 2010).

De acordo com o diagrama pH x potencial – Diagrama de Pourbaix, ao variar o pH do meio o estanho pode formar óxidos e hidróxidos muito estáveis em ambientes naturais que podem proteger o metal contra corrosão adicional, sendo que esta variação de pH vai depender do alimento que está acondicionado (CALDERÓN; BUITRAGO, 2007).

Em meios agressivos, o processo de corrosão de um revestimento de estanho é similar ao que ocorre em estanho puro. Contudo, as propriedades protetoras estão condicionadas à presença de descontinuidades e outros defeitos da camada externa no caso das folhas de flandres, onde nestes meios o estanho atua como ânodo em relação ao ferro (ADDI *et al.*, 2010).

Conforme o potencial padrão do Fe ($E^\circ = -0,440 V$) e do Sn ($E^\circ = -0,136 V$), o ferro deveria atuar como o ânodo da pilha galvânica e o estanho como cátodo e, portanto, sítio da reação de redução catódica. Todavia, na grande maioria dos alimentos enlatados, devido à ausência de oxigênio, há a inversão de polaridade do sistema fazendo com que estanho se comporte como o ânodo protegendo o ferro (DANTAS *et al.*, 1999).

Na análise do diagrama de Pourbaix para o estanho (Figura 4) observa-se que o estanho pode existir em estado passivo ou ativo, reagindo em meio ácido e básico, mas permanecendo estável em meio neutro (ADDI *et al.*, 2010).



Figura 4. Diagrama de Pourbaix para o estanho (MAPEI, 2014).

3.5.1 Revestimentos orgânicos

A utilização de um revestimento orgânico (verniz) permite o uso de folhas metálicas com menor revestimento de estanho e, quando aplicado internamente nas embalagens, evita o contato da folha de flandres com o produto acondicionado, minimizando o processo corrosivo da embalagem e a interação embalagem/alimento (BERNARDO, 2003).

O bom desempenho do verniz aplicado depende da espessura da camada de revestimento, da aderência sobre a folha, do grau de cura, da porosidade e da flexibilidade. A camada e o tipo de verniz devem ser especificados de acordo com o produto a ser enlatado e com os processos de transformação mecânica que irá sofrer o material metálico envernizado. O manuseio inadequado das folhas envernizadas pode induzir à formação de riscos e porosidade que prejudicarão o desempenho satisfatório da lata (DANTAS, 1999).

Barilli *et al.* (2003) estudaram três métodos para avaliar a adesão diferentes tipos de vernizes (de estufa e de cura UV) aplicados em diferentes substratos de folha de flandres. A adesão foi estudada antes e após o tratamento de esterilização. Os resultados mostraram que a melhor proteção foi conferida pelos vernizes epóxi-fenólico e organosol.

Os vernizes epóxi-fenólicos são muito utilizados para embalagens de folhas de flandres por apresentarem excelente resistência mecânica, boa flexibilidade e adesão, boa resistência ao escoamento e resistência ao processamento. Suas propriedades dependem da quantidade relativa de cada uma das resinas (DANTAS, 1999).

3.5.2 Sulfuração

As proteínas e os aminoácidos presentes nos alimentos enlatados geralmente contêm enxofre, que pode ser denominado como enxofre orgânico. Após o procedimento de esterilização a alta temperatura, o enxofre orgânico é convertido em enxofre inorgânico (H₂S, HS e S₂). Devido à existência do enxofre inorgânico, manchas púrpuras de SnS e manchas negras de FeS podem ser facilmente formadas sobre a superfície interna da folha de flandres, resultando em grave ataque nas paredes das latas, comprometendo a aparência visual do produto. Por este motivo é importante que a resistência das folhas de flandres a manchas causadas por sulfetos seja excelente (KONTOMINAS *et al.*, 2006; HUANG, 2008).

É necessário que ocorra a corrosão do estanho para formação do sulfeto estanhoso, conforme reação que segue,

 $\operatorname{Sn}^{2+} + \operatorname{S}^{2-} \to \operatorname{SnS}$ (1).

As manchas são consequências da exposição dos cristais de estanho mais susceptíveis à corrosão associados com interferência da coloração induzida pelas finas camadas de sulfeto de estanho (DANTAS, 1999).

A Figura 5 apresenta um esquema que representa o processo envolvido na superfície da folha de flandres pela ocorrência de manchas de SnS.



Figura 5. Representação da sulfuração por estanho na superfície da folha de flandres (DANTAS, 1999).

As manchas negras provenientes da formação de sulfeto ferroso (FeS) são não aderentes à superfície centralizadas em determinadas posições da parte interna da lata. Sua formação está associada à presença de pontos na folha de flandres onde o aço está descoberto pelo estanho, conforme pode ser observada pela representação esquemática da Figura 6.



Figura 6. Representação da sulfuração negra na superfície da folha de flandres (DANTAS, 1999).

É importante que as folhas de flandres empregadas na indústria de alimentos apresentem resistência à corrosão, compatibilidade com verniz, e resistência à manchas causadas por sulfetos. Para tanto os tratamentos de superfície são utilizados para garantir estas condições.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

As folhas de flandres utilizadas para este estudo foram fabricadas pela CSN e cedidas pela empresa Conservas Oderich- Divisão de Embalagens, com a composição química do aço-base utilizado na fabricação das folhas descrita na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do aço-base integrante da folha de flandres

Elemento Químico	C	Mn	Р	S	Si	Cu	Ni	Cr	Al	Outros
Teores Máximos (%)	0,13	0,60	0,02	0,03	0,02	0,02	0,15	0,10	0,20	0,02
Fonte: CSN										

As folhas utilizadas no estudo apresentaram revestimento designado pela CSN como E 2,0/2,0, isto é, com 2,0 g/m² de revestimento em ambas as faces e Passivação 311, conforme anteriormente descrito na Tabela 1 em lâminas com tamanho de 20×10 cm.

4.1.1 Tratamento com sais de cério e cromo hexavalente

Os reagentes utilizados na preparação das soluções de sais de cério, como $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $CeCl_3.7H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4$, e na preparação da solução de cromo hexavalente, $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$, foram de pureza analítica da marca VETEC.

O verniz epóxi-fenólico comercial foi fornecido pela empresa Conservas Oderich.

4.2 Métodos

4.2.1 Descromatização

Todas as folhas de flandres comercializadas pela CSN recebem cromatização comercial. Assim, para realização dos tratamentos foi necessário remover a camada cromatizada das folhas de flandres. As amostras foram imersas em etanol comercial (96%) onde permaneceram por 2 minutos com agitação. Na sequência seguiu-se o procedimento descrito por Bertorelle (1974) para realizar a descromatização eletrolítica (Figura 7), onde foram imersas em solução de hidróxido de sódio (1%), sendo a amostra o ânodo e chapas de aço carbono o cátodo. A corrente utilizada foi de 3 mA/cm² e o

tempo da aplicação da corrente foi de 30 segundos. As folhas passaram por três enxagues consecutivos antes de serem secas com ar quente (aproximadamente 70°C).



(a)



Figura 7. Sistema utilizado para descromatização: (a) Potenciostato ligado à célula utilizada para descromatização e (b) detalhe da célula.

4.2.1.1 Teste de identificação de cromo hexavalente pelo método colorimétrico

Para verificar a remoção completa do cromo após o processo de descromatização, as amostras foram imersas em solução de 10% de $HNO_3 + 0,25\%$ de H_3PO_4 (m/V) com correção de pH utilizando NaOH 1% (pH 2 ± 0,5) por aproximadamente 2 minutos. Em seguida, foram imersas em solução de 250 mg de 1,5-difenilcarbazida dissolvidos em

50 mL de acetona por aproximadamente 10 minutos. A análise foi feita através da constatação visual de alteração de cor da solução original de amarelo-pálido para laranja quando a descromatização foi incompleta.

4.2.2 Tratamento superficial com cério

Foram considerados sais de cério III e IV no tratamento superficial das folhas de flandres descromatizadas. O processo foi realizado por aplicação de corrente catódica com auxílio de potenciosatato Scanning Potentiostat – EG&G Instruments – modelo 362 (Figura 8). Reagente, tempo de imersão e agitação foram considerados como variáveis de processo baseado nos trabalhos de Huang *et al.* (2008), Hamlaoui *et al.* (2009) e Zhao *et al.* (2010) descritas no Quadro 1. Todos os tratamentos foram realizados sob agitação mecânica, uma vez que apresentaram melhor uniformidade no aspecto da superfície em relação aos tratamentos sem agitação.



Figura 8. Sistema utilizado para realizar eletrodeposição de cério e cromo hexavalente.

Solução / Concentração	Corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	Tempo (s) com agitação
10 c/I			15
$(NH_4)_2Ce(NO_2)_2$	40	25±5	30
(1114)200(1103)6			60
11 g/L			15
$CeCl_3.7H_2O +$	40	25±5	30
$30 \text{ mL } H_2O_2$			60
5 g/L			15
$CeCl_3.7H_2O +$	40	25+5	30
7 g/L (NH ₄) ₂ SO ₄			60

Quadro 1. Avaliação das variáveis no tratamento de folhas de flandres com sais de cério.

Após avaliação por microscopia ótica selecionou-se o melhor tratamento, que foi utilizado como padrão para os ensaios subsequentes.

A passivação com cromo hexavalente foi realizada para efeitos comparativos baseado no trabalho de Huang *et al.*, 2008, sendo os parâmetros descritos no Quadro 2.

Quadro 2. Parâmetros para a cromatização hexavalente em folhas de flandres.

Solução / Corrente Concentração (mA/cm ²)		Tempera-tura (°C)	Тетро		
25 g/L de	40	40±5	30 s com agitação		
$Na_2Cr_2O_7.2H_2O$	40	40±5	60 s com agitação		

4.2.3 Caracterização da camada passiva

Os filmes de cério obtidos foram visualizados no microscópio ótico a fim de detectar possíveis imperfeições. Foi utilizado o microscópio Epiphot 2000 com ampliação de 100 vezes.

Para caracterização da camada passiva a superfície das amostras de folhas de flandres tratadas com Ce³⁺, Cr⁶⁺ e descromatizadas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com equipamento da marca Shimadzu modelo Superscan SSX-550 e por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) com um equipamento da marca Jeol modelo JSM 5800.

Também foi realizado MEV para amostras de aço carbono e estanho com depósitos de cério para avaliar se os depósitos de cério ocorrem preferencialmente sobre o aço ou sobre o estanho.

A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas e obter informações sobre a estrutura da camada de cério depositada no flandres. Em virtude da espessura da camada de deposição ser muito pequena a análise foi realizada de forma rasante radiação CuK α com ângulo de 2° utilizando difratômetro da marca Shimadzu-XRD do LCMAT/UCS.

A análise de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) foi realizada em uma estação de Omicron-SPHERA usando radiação Al K α (1486,6 eV). O ânodo foi operado a 225 W (15 kV, 15 mA). O espectro global (*survey spectrum*) foi obtido com um passe de energia de 50 eV. Regiões específicas foram realizadas com uma maior resolução (passe de energia de 5 eV). O ângulo de detecção dos fotoelétrons (Θ) em relação à superfície da amostra foi fixado em 53° para todas as medições.

Para determinar a molhabilidade das superfícies tratadas e descromatizada foi medido o ângulo de contato superficial pelo método da gota séssil segundo a ASTM D7334-08(2013), aplicando uma gota de água deionizada sobre a amostra com uma seringa sendo a imagem capturada com um dispositivo adaptado pelo Laboratório de Química dos Materiais-UCS, a qual foi processada em software Surftens 3.0 para medição do ângulo de contato. O ensaio foi realizado em triplicata, sendo realizadas três medidas para cada imagem.

4.2.4 Ensaios eletroquímicos

Para avaliar as variações superficiais na amostra e o OCP foram realizados ensaios de imersão com monitoramento do potencial de corrosão e estes resultados foram registrados ao longo do tempo de imersão. As amostras tratadas (em triplicata) com área de teste de 2 cm² foram imersas em copos de Becker contendo 100 mL de solução de NaCl 3,5% (m/v). Para isto foi utilizado um sistema de dois eletrodos: eletrodo de trabalho (amostra) e eletrodo de referência (calomelano saturado com KCl), sendo as medidas tomadas com o auxílio de um multímetro Minipa.

Para verificar o potencial e a taxa de corrosão foi realizado extrapolação de Tafel nas amostras com área de teste de 1cm² onde curvas de polarização foram realizadas em Curvas de polarização potenciodinâmicas foram realizadas com o propósito de avaliar o comportamento anódico e catódico das amostras. Para realização das curvas catódicas e anódicas foi aplicado potencial a partir do OCP aberto até -0,9 V_{ECS} e até 0 V_{ECS}, respectivamente, com varredura de 5 mV/s e área de teste de 1 cm². Foi empregado 100 mL de solução de NaCl 3,5% (m/v) como eletrólito e os testes foram realizados em triplicata em meio aerado.

Tanto para o ensaio de Extrapolação de Tafel como para as curvas de polarização as técnicas foram realizadas com um potenciostato/galvanostato IviumStat da Ivium Technologies utilizando uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS), a amostra como eletrodo de trabalho e fio de platina como contra eletrodo.

Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizados em triplicata com um potenciostato/galvanostato IrviumStat da Irvium Technologies em solução de cloreto de sódio 3,5% (pH 5,7), em meio aerado. As medições foram realizadas no potencial de circuito aberto na faixa de 10 kHz a 1,7 mHz com 8 pontos de freqüência por década logarítmica. A amplitude foi de 5 mV. Os dados foram registrados após 0,5, 2 e 24 horas de imersão no eletrólito.

Também foram realizados ensaios de curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando SSA para verificar o efeito da acidez na resistência à corrosão. Nestes ensaios o eletrólito foi substituído por solução contendo 2% de cloreto de sódio, 1% de sacarose e 0,1% de ácido cítrico, com pH de 2,5.


Figura 9. Sistema utilizado para realizar curvas de polarização, extrapolação de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica em meio aerado.

Para simular as condições internas da lata de folha de flandres foram realizados os ensaios de curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica em meio desaerado, introduzindo gás nitrogênio no eletrólito durante os 30 minutos de imersão e durante todo o tempo de ensaio. Demais parâmetros foram os mesmos já descritos para esta técnica.



Figura 10. Sistema utilizado para realizar curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica em meio desaerado.

4.2.5 Migração de metais

Para verificar a possível contaminação da solução por íons Fe, as amostras foram imersas em SSA, composta por 2%(m/v) de NaCl, 1%(m/v) de sacarose e 0,1%(m/v) de ácido cítrico (pH=2,5). Para simular as condições internas da lata durante o período de imersão, a solução foi aquecida até 80 °C e acondicionada em frasco de vidro contendo a à amostra de folha de flandres, sendo os frascos imediatamente selados. Os frascos foram cobertos com papel alumínio para que não ocorresse interferência da luz.

As soluções foram coletadas a cada 15 dias durante um período de 60 dias e encaminhadas para realização de ensaio de absorção atômica para detectar a presença dos íons ferro.

4.2.6 Teste de manchamento por sulfeto

A fim de determinar a resistência de manchas por sulfeto, um teste de manchas utilizando cisteína foi realizado preparando uma solução 4 g/L de cloridrato de L-cisteína, sendo o pH ajustado para 7,0 utilizando fosfato de sódio, com base no procedimento descrito por Huang *et al.*, 2012. As amostras foram imersas em frascos de vidro contendo a solução durante 1 hora para posteriormente serem analisadas.

4.2.7 Compatibilidade com verniz epóxi-fenólico

Para determinar a compatibilidade da amostra tratada com Ce^{3+} com verniz, muito utilizado tanto na parte interna quanto na parte externa das folhas de flandres, foi realizada a aplicação de um verniz epóxi-fenólico aplicando 2 g/m² nas amostras descromatizadas e tratadas com Cr^{6+} e Ce^{3+} pelo método industrial.

Como as amostras apresentavam tamanho reduzido (aproximadamente 3 x 4 cm²), foram fixadas em um molde (Figura 11) para passar pela máquina que realiza a aplicação do verniz com auxílio de rolos de borracha (Figura 12). Após aplicação do verniz as amostras foram retiradas do molde e enviadas para estufa, onde permaneceram por 10 minutos à temperatura de 200 °C para a realização da cura (Figura 13).



Figura 11. Imagem das amostras fixadas em molde para aplicação do verniz.



Figura 12. Imagem da máquina utilizada para aplicação do verniz.



Figura 13. Imagem das amostras na estufa para cura do verniz.

Após a cura, foram realizados ensaios mecânicos que compreendem medidas de espessura de camada pelo método magnético (ASTM D7091-13), grau de aderência do revestimento pelo método da fita adesiva (ASTM D3359-09e2), flexibilidade em mandril cônico da Byk-Gardner (ASTM D522/D522M-13) e resistência ao impacto com um *impact tester* da Byk-Gradner (ASTM D2794-93(2010)).

Também foi realizado ensaio de corrosão por exposição à névoa salina (*salt-spray*) – LCOR/UCS com o propósito de avaliar o desempenho à corrosão dos sistemas obtidos em um meio que simula a atmosfera marítima, segundo a norma ASTM B117-11. Os parâmetros que foram avaliados no ensaio de névoa salina compreendem grau de empolamento (ASTM D714-02(2009)), grau de enferrujamento (ASTM D610-08(2012) e migração subcutânea (ASTM D1654-08). Foi utilizada uma câmara da marca BASS modelo USX-6000/2012.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teste de identificação de cromo hexavalente pelo método colorimétrico

A Figura 14 (a) mostra o aspecto da solução de teste (branco) empregada para verificação da descromatização das folhas de flandres. Pode-se observar que a coloração da solução com a amostra descromatizada Figura 14 (b) apresentou coloração mais clara que a solução da amostra cromatizada, Figura 14 (c). Analisando a coloração da amostra descromatizada com o branco, pode-se observar que não houve alteração significativa da cor da solução, indicando que o procedimento de descromatização foi eficaz para remoção do cromo hexavalente da superfície das folhas de flandres.



Figura 14. Solução de difenilcarbazida utilizada para detectar presença de cromo hexavalente: (a) branco, (b) após imersão da amostra descromatizada e (c) após imersão da amostra cromatizada.

5.2 Tratamento superficial com cério

A Figura 15 mostra as imagens de microscopia ótica para as amostras tratadas com as diferentes soluções de cério nos tempos de 30 e 60 segundos com ampliação de 100x.



Figura 15. Microscopia ótica com ampliação de 100 x para as amostras tratadas com $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$: (a) 30 s e (b) 60 s, com $CeCl_3.7H_2O + H_2O_2$: (c) 30 s e (d) 60 s e com $CeCl_3.7H_2O + (NH_4)_2SO_4$: (e) 30 s e (f) 60 s.

Pelas imagens da Figura 15 pode-se observar que as amostras tratadas com $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ e CeCl₃.7H₂O + H₂O₂ apresentaram muitos pontos de oxidação e a amostra tratada com CeCl₃ + $(NH_4)_2SO_4$ apresentou uma superfície homogênea. Em relação ao tempo de eletrodeposição, os resultados foram similares para os tempos de 30 e 60 segundos.

Após avaliação das imagens o tratamento utilizando solução de $CeCl_3 + (NH_4)_2SO_4$ aplicando corrente catódica de 40 mA/cm² por 30 s com agitação e temperatura ambiente foi selecionado para a continuidade dos testes. O tratamento definido para as amostras comparativas com cromo hexavalente foi utilizando solução de 25 g/L de Na₂Cr₂O₇.2H₂O aplicando corrente catódica de 40 mA/cm² por 30 s com agitação e temperatura de 45±5 °C.

5.3 Caracterização da camada passiva

5.3.1 Microscopia ótica (MO)

As imagens de microscopia ótica para as amostras são ilustradas na Figura 16.





(c) Figura 16. Microscopia ótica (a) amostra tratada com Ce³⁺,

0.2mm

Figura 16. Microscopia ótica (a) amostra tratada com Ce^{3^+} , (b) amostra tratada com $Cr^{6_+}e$ (c) amostra descromatizada.

Pode-se observar que a amostra tratada com Ce^{3+} apresentou superfície semelhante à amostra descromatizada e a amostra tratada com Cr^{6+} apresentou pequenos pontos escuros por toda a superfície do substrato, possivelmente pontos de oxidação. Pontos escuros maiores presentes nas três imagens são provenientes de defeitos pré-existentes na folha de flandres.

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

A Figura 17 apresenta morfologia da superfície descromatizada, após o tratamento com cloreto de cério e Cr⁶⁺. Para a amostra descromatizada observa-se uma superfície

homogênea com ranhuras. Para a amostra tratada com Ce³⁺ observa-se que os depósitos de cério se apresentam em aglomerados de forma esférica como já observado em alguns estudos (ARENAS, 2002; CONDE, 2008; ZHAO, 2010). A amostra cromatizada apresentou a formação de um filme homogêneo com a presença de algumas fissuras sobre a superfície da folha de flandres.



Acc Prote Mag VD Det _____ 50hen Acc Prote Mag VD Det _____ 1mm

(c) (d)

Figura 17. MEV da superfície da amostra da folha de flandres tratada com Ce^{3+} : (a) 30.000x e (b) 10.000x, tratada com Cr^{6+} : (c) 30.000x e (d) 10.000x e descromatizada: (e) 30.000x e (f) 10.000x.

A análise de EDS foi realizada para verificar os elementos químicos presentes na superfície após tratamento com Ce^{3+} . Figura 18 (a) e (b), confirmando que houve a deposição em ambos os casos.



Figura 18. EDS para folha de flandres tratada com (a) Ce³⁺ e (b) Cr⁶⁺.

Na Figura 19 pode-se observar que pelo mapeamento químico da amostra para o cério os aglomerados visualizados na imagem de MEV Figura 19 (a) correspondem aos pontos do mapeamento onde há um acúmulo de depósitos de cério, Figura 19 (b) confirmando que houve depósitos irregulares de sais de cério com o tratamento realizado.





Figura 19. Folha de flandres tratada com Ce^{3^+} : (a) MEV e mapeamento do (b) cério, (c) ferro e (d) estanho.

Para verificar se os depósitos de cério estão preferencialmente depositados sobre o estanho ou sobre o aço carbono foi realizado MEV para amostra de aço com depósito de cério e estanho com depósito de cério e as imagens são apresentadas na Figura 20.





Figura 20. MEV (a) Amostra de aço tratada com $Ce^{3^+} e$ (b) amostra de estanho tratada com Ce^{3^+} .

Pelas imagens da Figura 20 (a) pode-se observar que os depósitos de cério ocorrem na forma de aglomerados de forma esférica quando depositado sobre o aço, com aspecto parecido ao que ocorre na amostra de folha de flandres. Para a amostra de estanho, Figura 20 (b), observou-se uma pequena deposição em pontos isolados da amostra. Este resultado indica que os sais de cério se depositam preferencialmente no aço, quando comparado ao estanho. Isto pode explicar porque a deposição não ocorre de forma homogênea sobre a folha de flandres.

Também foi realizado MEV da seção transversal da folha de flandres comercial para verificar o aspecto das camadas que constituem a folha de flandres, e a imagem é apresentada na Figura 21.





Figura 21. MEV (a) Seção transversal da folha de flandres comercial, (b) mapeamento para Fe e (c) mapeamento para Sn.

Pelo mapeamento pode-se observar que a amostra é constituída basicamente por aço com uma fina camada de estanho não homogênea na superfície. A presença de estanho em algumas partes sobre a camada de aço, Figura 21 (c), pode ser atribuída a falhas no processamento de corte e polimento da amostra, devido à folha de flandres ser um material muito maleável.

5.3.3 Difração de raios-X (DRX)

Foi realizada análise por difração de Raios-X para a amostra tratada com Ce^{3+} a fim de verificar a presença de compostos de cério. O difratograma obtido é apresentado na Figura 22.



Figura 22. DRX para folha de flandres tratada com Ce³⁺.

Para 2 Θ em 30° e 35° observa-se dois picos que podem ser atribuídos aos planos de reflexão para o cério (111) e (200), respectivamente, com estrutura cúbica cristalina corroborando com os estudos de Hamlaoui *et al.* (2008) e Atayoui *et al.* (2012). Este resultado indica a presença de depósitos de CeO₂ na superfície da amostra.

5.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

Para os resultados de XPS, se observa a partir da Figura 23 (a) que o pico de fotoelétrons para Ce3d aparece em uma energia de ligação (BE) de aproximadamente 900 eV, O1s em BE = 530 eV, C1s em BE = 290 eV e Sn3d em BE = 490 eV.



Figura 23. XPS (a) Espectro global (*survey*) e (b) espectro de alta resolução Ce3d para amostra tratada com Ce³⁺.

Para o espectro Ce3d, Figura 23 (b), constatam-se dois picos característicos nas regiões entre 880-890 eV que podem ser associados com Ce3d_{5/2} e entre 900-910 eV associado a uma mistura de Ce3d_{5/2} e Ce3d_{3/2}. Isso indica que a composição da camada de óxido de cério contém uma mistura de estados de oxidação de cério (III) e cério (IV) (MORA *et al.*, 2004; HUANG *et al.*, 2008).

5.3.5 Análise de ângulo de contato superficial

Imagens da gota foram registradas em intervalos de 10 minutos para as amostras a partir do tempo zero. Os resultados médios das triplicatas são apresentados na Tabela 3. As imagens da gota no tempo zero são apresentadas na Figura 24.

Tempo (min)	Ce ³⁺	Cr ⁶⁺	Descromatizada
0	$69,4^{\circ}\pm8,6$	$71,4^{\circ} \pm 6,5$	$53,6^{\circ} \pm 4,0$
10	$62,4^{\circ} \pm 10,7$	$67,1^{\circ}\pm7,6$	$48,4^{\circ}\pm0,6$
20	$55,4^{\circ} \pm 9,6$	$59,1^{\circ}\pm7,2$	$45,5^{\circ} \pm 1,1$
30	$45,5^{\circ} \pm 9,1$	$48,0^{\circ}\pm8,6$	39,7 ° ± 1,7
40	$40,0^{\circ}\pm10,2$	39,1° ± 10,8	33,1° ± 1,7
50	28,9° ±1,8	35,8° ± 12,2	$29,4^{\circ} \pm 1,7$

Tabela 3. Ângulo de contato de gota de água em superfície de folha de flandres





(b)



(c)



Figura 24. Imagem da gota aplicada sobre a superfície da folha de flandres no tempo zero para amostra (a) tratada com Ce³⁺, (b) Cr⁶⁺, (c) descromatizada e (d) imagem do software utilizado para determinar o ângulo de contato.

Segundo ASTM D7734-13, quanto menor a molhabilidade maior será o grau de hidrofobicidade da superfície. Ângulos menores que 45° indicam boa molhabilidade (comportamento hidrofílico) e acima de 90° indicam um comportamento hidrofóbico. Pode-se observar que ambos os tratamentos efetuados não foram capazes de deixar a superfície da folha de flandres com caráter hidrofóbico, sendo a molhabilidade aumentada com o tempo de contato conforme se pode observar pelos valores de ângulo em relação ao tempo.

Foi observado ao final do ensaio, quando não havia mais ângulo a ser medido, que para a amostra tratada com Cr^{6+} a gota foi absorvida pelo substrato, já a amostra descromatizada e a amostra tratada com Ce^{3+} a gota se espalhou pela superfície. Isto indica que o tratamento com cério é capaz de manter a hidrofobicidade por um período relativamente curto enquanto que o tratamento com cromato não possibilitou a manutenção da água na superfície, a qual foi rapidamente absorvida em seus poros. Esta ocorrência pode indicar que a amostra tratada com cério apresenta menor absorção de água, tornando possível a utilização de verniz com menor espessura quando comparado à amostra cromatizada.

5.4 Ensaios eletroquímicos em meio aerado

5.4.1 Ensaios de imersão com monitoramento do potencial de corrosão

Medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas para as amostras e os resultados são apresentados na Figura 25.



Figura 25. Curvas do potencial de circuito aberto *versus* tempo para as amostras tratadas com Ce³⁺, Cr⁶⁺ e descromatizada em solução aerada de NaCl 3,5%.

Até aproximadamente 197 horas de imersão as amostras tratadas com Ce^{3+} apresentavam potencial mais positivo (nobre) quando comparado ao Cr^{6+} . Após este período, as amostras com Ce^{3+} tornaram-se mais ativas que as tratadas com cromo. Este comportamento sugere que os produtos de cério depositados na superfície metálica são capazes de manter o potencial de circuito aberto em um valor mais nobre que o obtido com a cromatização hexavalente. Contudo, esta proteção aparentemente pouco significativa falha em maiores períodos de imersão, não sendo verificada a passivação da superfície. Estes resultados estão de acordo com as observações de Yu e Cao (2003) ao constatarem que a camada depositada de cério em alumínio perdia suas propriedades anticorrosivas em períodos de imersão superiores a 6 dias.

5.4.2 Extrapolação de Tafel

Os valores médios obtidos por extrapolação de Tafel das curvas de polarização são apresentados na Tabela 4 e no gráfico na Figura 26.

Amostra	$E_{corr}(V_{ECS})$	i _{corr} (A/cm ²)	R _p (Ω)
Ce ³⁺	-0,52655	$2,22.10^{-7}$	$2,4.10^5$
Cr ⁶⁺	-0,59160	6,09.10 ⁻⁸	4,6.10 ⁵
Descromatizada	-0,47185	1,87.10 ⁻⁶	$1,5.10^4$

Tabela 4. Valores obtidos da extrapolação de Tafel

Ecorr-potencial de corrosão

 I_{corr} – corrente de corrosão

 R_p – resistência de polarização

rep resistenena ae ponannação

Avaliando os dados da Tabela 4 pode-se observar que a amostra descromatizada apresentou potencial de corrosão cerca de 0,11 V e 0,17 V superior ao das amostras tratadas com Ce³⁺ e com Cr⁶⁺, respectivamente, contudo apresentou maior taxa (corrente) de corrosão. O melhor comportamento foi constatado para o Cr⁶⁺, uma vez que a corrente de corrosão foi reduzida em duas ordens de magnitude em relação à amostra descromatizada e aproximadamente uma ordem de magnitude em relação à amostra tratada com Ce³⁺.



Figura 26. Extrapolação de Tafel para as amostras tratadas com $Ce^{3+} e Cr^{6+} e$ descromatizada em solução aerada de NaCl 3,5%.

Pela Figura 26 pode-se observar que tanto a amostra cromatizada quanto a amostra com cério apresentaram deslocamento do valor de E_{corr} e i_{corr} para valores menores, indicando comportamento de inibição anódica em relação à amostra descromatizada.

5.4.3 Curvas de polarização em meio aerado - solução de NaCl 3,5% (m/v)

Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram realizadas separadamente para avaliação da resistência à corrosão e são apresentadas na Figura 27 (a) e (b), respectivamente.



Figura 27. Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas em meio aerado com solução de NaCl 3,5%.

Pode-se observar que o tratamento com Ce^{3+} apresentou uma pequena elevação no potencial de corrosão, porém em potenciais próximos à -0,30 V_{ECS}, Figura 27 (a), a amostra com cério apresenta valores de corrente superiores às demais amostras. Para a

região catódica, Figura 27 (b), a amostra tratada com Ce^{3+} apresenta menores valores de corrente até aproximadamente -0,90 V_{ECS}.

Os resultados indicam que o cério atua em ambas as reações anódicas e catódicas do processo de corrosão e que não é capaz de providenciar formação de filme passivo em solução salina. No estudo de Huang *et al.* (2008) a passivação de folhas de flandres com nitrato de cério dificultou as reações anódicas em relação às reações catódicas, mas também não houve efeito de passivação em solução de NaCl.

Desta forma os fenômenos observados neste estudo corroboram com o comportamento observado para tratamentos com cério em solução salina. O efeito de redução das correntes anódicas e catódicas é perceptível, porém, ainda assim, próxima ao do tratamento com Cr^{6+} .

5.4.4 Curvas de polarização em meio aerado - SSA

Curvas de polarização anódicas e catódicas foram realizadas em meio aerado com SSA para avaliar o efeito da acidez na resistência à corrosão e são apresentadas na Figura 28.





Figura 28. Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas em meio aerado em SSA.

Pode-se observar que nas curvas anódicas, Figura 28 (a), o tratamento com Ce³⁺ e a amostra descromatizada apresentaram potenciais de circuito aberto de aproximadamente -0,57 V_{ECS} e a amostra tratada com Cr⁶⁺ apresentou potencial próximo à -0,50 V_{ECS}. A amostra de cério apresentou corrente constante em 1×10^{-3} A/cm² entre -0,52 e -0,42 V_{ECS}, não sendo este comportamento observado nas demais amostras.

Nos estudos de Mora *et al.* (2004), com folhas de flandres tratadas com solução de nitrato de cério, não foi constatada redução de correntes anódicas e catódicas, mas foi possível obter passivação em solução de citrato cítrico. De forma análoga, o comportamento eletroquímico na região anódica, observado na SSA, a qual contém ácido cítrico, o tratamento com Ce³⁺ apresentou passivação e não houve redução nos valores de corrente quando comparados às demais amostras.

Nas curvas catódicas, Figura 28 (b), a amostra descromatizada apresentou maiores valores de corrente quando comparado às amostras tratadas, sendo que o tratamento com Ce^{3+} apresentou valores intermediários entre a amostra tratada com Cr^{6+} e a descromatizada.

A diferença de comportamento observado nas soluções de NaCl (Figura 27) e de solução sintética (Figura 28) está relacionado à natureza da solução e ao pH, visto que a solução sintética, por ser mais ácida, pode estar conduzindo o estanho para a região de dissolução, conforme o Diagrama de Pourbaix.

5.4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica em meio aerado - solução de NaCl 3,5% (m/v)

Os resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para 30 minutos de imersão, Figura 29 (a), indicam uma maior resistência à corrosão da amostra tratada com Cr^{6+} , seguida pela amostra tratada com Ce^{3+} e a amostra descromatizada, confirmando os resultados apresentados por extrapolação de Tafel.





Figura 29. EIS em meio aerado de solução de NaCl 3,5% para (a) 30 minutos, (b) 2 horas e (c) 24 horas de imersão.

Também foi verificada a influência do tempo de imersão conforme Figura 29 (b) e (c). Para o tempo de 2 horas, Figura 29 (b), a resistência à corrosão diminuiu para todas as amostras. Quando as amostras foram expostas pelo tempo de 24 horas, Figura 29 (c), além da redução da resistência para todas as amostras, a resistência da amostra tratada com Ce³⁺ se aproximou à resistência da amostra descromatizada.

5.4.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica em meio aerado - SSA

Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em meio aerado com SSA e os resultados são apresentados na Figura 30.



Figura 30. EIS em meio aerado de SSA para 30 minutos de imersão.

Os resultados apresentados na Figura 30 indicam uma maior resistência da amostra tratada com Ce^{3+} , seguida pela amostra tratada com $Cr^{6+}e$ a amostra descromatizada. Comparando estes resultados aos obtidos com solução de NaCl 3,5% pode-se observar uma inversão na resistência entre a amostra com $Cr^{6+}e$ com Ce^{3+} . Isto indica que o cério apresenta melhor resultado quando comparado ao cromo hexavalente em soluções mais ácidas.

5.5 Ensaios eletroquímicos em meio desaerado

Para verificar a influência da presença do oxigênio, curvas de polarização anódicas e catódicas e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em meio desaerado e os resultados foram comparados aos resultados dos ensaios realizados em solução de NaCl 3,5% em meio aerado.

5.5.1 Curvas de polarização em meio desaerado - solução de NaCl 3,5% (m/v)

As curvas de polarização realizadas em meio desaerado em solução de NaCl 3,5% são mostradas na Figura 31.





Figura 31. Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas em meio desaerado em solução de NaCl 3,5%.

Pode-se observar que nas curvas anódicas, Figura 31 (a), o cério continua apresentando resultado similar à amostra descromatizada, com potencial de corrosão em aproximadamente -0,70 V_{ECS} para ambas as amostras e a amostra tratada com Cr^{6+} apresentou potencial de corrosão próximo a -0,65 V_{ECS}. Até o potencial de aproximadamente -0,20 V_{ECS} a amostra tratada com Cr^{6+} apresentou menores valores de corrente em relação à amostra tratada com Ce^{3+} .

Nas curvas catódicas, Figura 31 (b), a amostra descromatizada apresentou menores valores de corrente que os demais tratamentos, indicando que os mesmos não são capazes de minimizar as reações catódicas do processo corrosivo.

Em relação à ausência de oxigênio, comparando os resultados com os obtidos nas curvas de polarização em meio aerado para eletrólito de NaCl 3,5%, pode-se observar que os valores de correntes são reduzidos significativamente e que o tratamento com Ce^{3+} passou a apresentar valores de densidade de corrente anódica superiores ao do tratamento com Cr^{6+} . Isto indica que o oxigênio participa das reações de superfície de modo a manter a integridade dos depósitos de cério.

5.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica em meio desaerado - solução de NaCl 3,5% (m/v)

Os ensaios de EIS realizados em meio desaerado em solução de NaCl 3,5% (m/v) são mostrados na Figura 32.



Figura 32. EIS em meio desaerado em solução de NaCl 3,5% (m/v) para 30 minutos de imersão.

Observando os resultados da Figura 32, a amostra tratada com Ce^{3+} apresentou maior resistência quando comparada à amostra tratada com Cr^{6+} e à amostra descromatizada.

Comparando estes resultados com os apresentados para meio aerado pode-se observar uma mudança de comportamento entre as amostras tratadas com Ce^{3+} e Cr^{6+} , tendo o cério apresentado melhor desempenho de resistência à corrosão na ausência de oxigênio. Além disso, todas as amostras apresentaram aumento considerável em sua resistência à corrosão quando comparado aos resultados em meio aerado.

A divergência entre os resultados observados nas curvas de polarização e na EIS pode estar relacionada a heterogeneidades dos depósitos de cério na superfície e às diferentes condições de ensaio. Na polarização há uma perturbação maior no sistema induzindo à corrosão pela imposição do potencial nos sentidos anódico e catódico, criando uma situação mais agressiva para os tratamentos efetuados.

5.5.3 Curvas de polarização em meio desaerado - SSA

Para verificar a influência da acidez e simular as condições internas da lata de folha de flandres utilizada como embalagem para alimentos, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em meio desaerado em SSA. Estas curvas foram comparadas as curvas realizadas em solução de NaCl 3,5% (m/v) em meio desaerado.

As curvas de polarização realizadas em meio desaerado em solução de SSA são mostradas na Figura 33.



Figura 33. Curvas de polarização potenciodinâmicas (a) anódicas e (b) catódicas em meio desaerado em SSA.

Pode-se observar pelos resultados das curvas em solução sintética que a amostra com cério apresentou passivação na curva anódica, Figura 33 (a), como já havia sido observado na curva em meio aerado para esta solução. Os potenciais de corrosão para as três amostras ficaram entre -0,59 e -0,61 V_{ECS}, cerca de 0,10 V_{ECS} acima dos potenciais obtidos em meio aerado. A corrente de corrosão foi reduzida com a ausência do oxigênio, evidenciando o aumento de resistência à corrosão neste meio. O comportamento obtido com o tratamento com Ce³⁺ nestas condições foi similar ao obtido por Mora *et al.* (2004) em meio desaerado empregando uma solução de citrato cítrico.

5.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica em meio desaerado - SSA

Os ensaios de EIS realizados em meio desaerado em SSA são mostrados na Figura 34.



Figura 34. EIS em meio desaerado em SSA para 30 minutos de imersão.

Pode-se observar que o aumento da acidez no eletrólito reduziu a resistência para todas as amostras, resultado também observado para as curvas de polarização realizadas em SSA desaerado.

A amostra tratada com Cr^{6+} apresentou maiores valores de resistência quando comparada às demais amostras, diferente do resultado encontrado para esta solução em meio aerado, onde a amostra tratada com Ce^{3+} apresentou maior resistência quando comparada à amostra cromatizada.

Os resultados indicam que a presença de oxigênio, a natureza dos íons presentes e o pH da solução têm influência marcante na proteção oferecida pelo tratamento com Ce³⁺. Assim, estes fatores devem ser considerados na proposição de reações e mecanismos de proteção oferecidos por este tipo de tratamento.

5.6 Determinação de migração de metais

Os resultados referentes à migração de ferro em solução sintética em relação ao tempo de estocagem são apresentados na Tabela 5.

	8 3	0		8
Amostra	15 dias	30 dias	45 dias	60 dias
Ce ³⁺	10,68	19,82	22,59	28,62
Cr ⁶⁺	14,46	19,11	28,93	33,09
Descromatizada	18,71	25,04	39,77	57,57

Tabela 5. Valores obtidos da migração de ferro em mg/L para SSA em relação ao tempo de estocagem.

A dissolução de ferro e estanho depende da composição do alimento, acidez, presença de oxigênio no espaço livre, tempo e temperatura de estocagem (PERRING e BASIC-DVORZAK, 2002).

Pelos dados apresentados na Tabela 5 pode-se observar que quanto maior o tempo de estocagem, maior é a dissolução de ferro na solução para todas as amostras. O tratamento com Ce^{3+} reduziu a migração de ferro para a solução em cerca de 14% e 50% em relação ao tratamento com Cr^{6+} e à amostra descromatizada, respectivamente, ao final de 60 dias de imersão. Isto indica que, embora os depósitos de cério na superfície metálica sejam irregulares (não formam uma camada contínua) são capazes de reduzir a dissolução do substrato em condições que simulam o armazenamento de alimentos.

5.7 Teste de manchamento por sulfeto

Os resultados referentes aos ensaios de testes de manchas causadas por sulfeto são apresentados na Figura 35.



Figura 35. Imagens para a superfície da folha de flandres após 1 hora de imersão em solução de difenilcarbazida para a amostra tratada com (a) Ce³⁺, (b) Cr⁶⁺ e (c) descromatizada.

Pode-se observar que para nenhuma das amostras houve alteração da superfície, mantendo o brilho e a coloração original, indicando que todas as amostras apresentaram boa resistência a manchas causadas por sulfeto.

5.8 Teste de compatibilidade com verniz epóxi-fenólico

5.8.1 Medida de espessura

Foram realizadas medidas de espessura de camada pelo método magnético (ASTM D7091-13), e os resultados são apresentados na Tabela 6..

Tabela 6. Valores médios obtidos para medida de espessura do verniz epóxi-fenólico (unidades expressas em μm).

Ensaio	Ce ³⁺	Cr ⁶⁺	Descromatizada
Impacto	$3,42 \pm 0,80$	$5{,}14\pm0{,}77$	$4,57 \pm 0,90$
Flexibilidade	$5,33 \pm 1,36$	$7{,}93 \pm 1{,}10$	$4,\!24 \pm 0,\!86$
Aderência	$2,\!62\pm0,\!79$	$5,10\pm1,22$	$2,\!81\pm0,\!62$
Névoa Salina	$2,\!76\pm0,\!70$	$4,\!07\pm0,\!74$	$4{,}98\pm0{,}90$

Pelas medidas de espessura pode-se observar que a amostra tratada com cério apresentou espessura de camada menor quando comparada as demais amostras. Isto ocorreu porque as amostras tratadas com cério foram colocadas em momentos diferentes para aplicação do verniz.

5.8.2 Ensaios de flexibilidade, impacto e aderência

Os resultados obtidos para os ensaios de flexibilidade e impacto são apresentados nas Figuras 36 e 37, respectivamente.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO





Figura 36. Ensaio de flexibilidade para as amostras tratadas com: (a) Ce^{3+} , (b) $Cr^{6+}e$ (c) descromatizada.







(c) Figura 37. Ensaio de impacto para as amostras tratadas com: (a) Ce³⁺, (b) Cr⁶⁺ e (c) descromatizada.

Pelos resultados obtidos para os testes de flexibilidade e impacto pode-se observar que tanto as amostras tratadas com Ce^{3+} e Cr^{6+} como a amostra descromatizada não apresentaram a ocorrência de fissuras ou desplacamento da tinta.

A Figura 38 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de aderência.





Figura 38. Ensaio de aderência para as amostras tratadas com: (a) Ce^{3+} , (b) $Cr^{6+}e$ (c) descromatizada.

Para o teste de aderência, todas as amostras foram classificadas, segundo a ASTM D3359-09e2, como 5B (0% de desplacamento). Isto demonstra que o tratamento com Ce^{3+} apresenta compatibilidade com verniz epóxi-fenólico, permitindo boa adesão ao substrato.

5.8.3 Ensaios de névoa salina

Os resultados obtidos para os ensaios de névoa salina para as amostras revestidas com verniz epóxi-fenólico são apresentados na Tabela 7.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

_

Amostra	Ce ³⁺	Cr ⁶⁺	Descromatizada
Tempo (h)			
24	Sem alteração	Manchas claras e pontos de corrosão vermelha.	Pontos escuros e vermelhos.
48	Poucos pontos de corrosão vermelha	Poucos pontos de corrosão vermelha.	Sem alteração
72	Intensificação da corrosão vermelha.	Poucos pontos escuros e pontos com corrosão vermelha.	Pontos escuros e alguns pontos de corrosão vermelha.
96	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
168	Vários pontos de corrosão vermelha com escorrimento dos produtos de corrosão.	Pontos de corrosão vermelha.	Sem alteração.
192	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
216	Sem alteração	Pontos de corrosão vermelha com escorrimento sutil em alguns dos pontos.	Pontos e manchas escuras e alguns pontos evidentes de corrosão.
240	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
264	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração
336	Aumento de pontos de corrosão vermelha e escorrimento dos produtos.	Intensificação do escorrimento dos produtos de corrosão vermelha.	Pontos e manchas escuras em grande parte da superfície e escorrimento de produtos de corrosão vermelha.
360	Sem alteração	Sem alteração	Sem alteração

Tabela 7. Resultado da exposição em névoa salina

Nas Figuras 39, 40 e 41, são apresentadas as imagens para os tempos 0 e 360 horas das amostras tratadas com Ce^{3+} , $Cr^{6+}e$ descromatizada, respectivamente.



Figura 39. Ensaio de névoa salina para a amostra tratada com Ce³⁺ nos tempos (a) 0 h e (b) 360 h.

Observou-se que após o tempo de 360 horas as amostras apresentaram vários pontos de corrosão vermelha e escorrimento evidente destes pontos de corrosão e algumas manchas escuras, sendo mais acentuadas em algumas amostras.



Figura 40. Ensaio de névoa salina para a amostra tratada com Cr^{6+} nos tempos (a) 0 h e (b) 360 h.

Observou-se pelas imagens da Figura 40 que após o tempo de 360 horas as amostras apresentaram alguns pontos de corrosão vermelha e escorrimento de produtos destes pontos.



Figura 41. Ensaio de névoa salina para a amostra descromatizada nos tempos (a) 0 h e (b) 360 h.

Observou-se pelas imagens da Figura 41 que após o tempo de 360 horas as amostras apresentaram alguns pontos de corrosão vermelha e escorrimento evidente destes pontos de corrosão em todas as amostras. Também observou-se a presença de várias manchas escuras, principalmente ao redor dos pontos de corrosão.

Comparando os resultados concluiu-se que a amostra tratada com Cr^{6+} apresentou uma maior resistência à corrosão neste meio após 360 h de exposição. Contudo, pela análise em 24 h de exposição o tratamento com Ce^{3+} demonstrou melhor proteção. Isto demonstra que este tratamento é efetivo na proteção à corrosão em períodos de tempo muito curtos, dando sequência ao processo quando a exposição é prolongada. O fato de ter sido observado apenas corrosão localizada, com produtos de corrosão característicos de substratos ferrosos, sugere que tanto os tratamentos superficiais empregados como a própria camada de estanho são descontínuos, permitindo o acesso do eletrólito ao metal base (aço carbono).

6 CONCLUSÃO

Definiu-se o tratamento utilizando CeCl₃ com aplicação de corrente catódica por 30 segundos e temperatura 25±5 °C (com agitação) como condição padrão para realização dos ensaios. A caracterização morfológica por MEV e EDS constatou a presença de depósitos de compostos de cério de forma esférica distribuídos de forma irregular na superfície. A análise por XPS e DRX evidenciaram picos característicos de óxidos de cério.

No ensaio de ângulo de contato superficial, observou-se que nenhuma das amostras apresentou caráter hidrofóbico.

Para os ensaios eletroquímicos, pela extrapolação de Tafel foi observado que o tratamento com Ce^{3+} apresentou um comportamento anódico na proteção à corrosão, porém inferior ao tratamento com Cr^{6+} .

Nas curvas de polarização potenciodinâmicas em solução de NaCl (meio aerado), pode-se observar que o tratamento com cério apresentou características de resistência à corrosão melhores às apresentadas pelo tratamento à base de cromo hexavalente em uma ampla faixa de potenciais. Contudo, este comportamento se inverte na ausência de oxigênio. Em SSA o tratamento com Ce^{3+} mostrou passivação, porém com valores de corrente superiores ao tratamento com Cr^{6+} tanto em meio aerado como desaerado.

Nos resultados de EIS em solução de NaCl (meio aerado) pode-se observar que o tratamento com Cr^{6+} apresentou maior resistência à corrosão quando comparado as demais amostras, tendo a amostra tratada com Ce^{3+} apresentando resultado melhor que a amostra descromatizada. Já na ausência de oxigênio, ocorre uma inversão de comportamento, onde a amostra tratada com Ce^{3+} apresentou resistência superior à amostra tratada com Cr^{6+} , o que sugere que a presença do oxigênio interfere na resistência à corrosão das amostras. Em SSA ficou constatado que com o aumento da acidez da solução a resistência à corrosão das amostras diminuiu.

A divergência entre os resultados observados nas curvas de polarização e na EIS pode estar relacionada a heterogeneidades dos depósitos de cério na superfície e às diferentes condições de ensaio. Os resultados indicam que a presença de oxigênio, a natureza dos íons presentes e o pH da solução têm influência marcante na proteção oferecida pelo tratamento com Ce^{3+} . Assim, estes fatores devem ser considerados na proposição de reações e mecanismos de proteção oferecidos por este tipo de tratamento.

Tanto no ensaio de imersão com monitoramento do potencial de circuito aberto como na exposição à névoa salina a proteção oferecida pelo tratamento com Ce³⁺
apresentou proteção por curtos períodos de tempo, acentuando o processo corrosivo localizado em períodos prolongados de exposição.

Quanto à aplicação do tratamento com cério voltado para a indústria alimentícia pode-se concluir que foi possível boa compatibilidade com verniz epóxi-fenólico, redução na migração de íons ferro para a solução e resistência a manchas causadas por sulfetos.

REFERÊNCIAS

ADDI, E.A., MIHIT, M., BAZZI, L., SALGHI, R. Comparative study of the action of oxoanions on the corrosion and passivation of tin and tinplate in synthetic industrial water. **Journal Material Environmental Science**, v.2, p. 111-118, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM B117**: Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, EUA, 2011.

_____. ASTM D522/D522M-13: Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings, EUA, 2013.

_____. ASTM D610-08(Reapproved 2012): Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces, EUA, 2008.

_____. ASTM D714-02(Reapproved 2009): Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints, EUA, 2002.

_____. **ASTM D1654-08:** Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments, EUA, 2008.

_____. ASTM D2794-93(Reapproved 2010): Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact), EUA, 1993.

_____. **ASTM D3359-09e2:** Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, EUA, 2009.

_____. **ASTM D7091-13:** Standard Practice for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to Ferrous Metals and Nonmagnetic, Nonconductive Coatings Applied to Non-Ferrous Metals, EUA, 2013.

ARENAS, M.A., CONDE, A., DAMBORENEA, J.J. Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate. **Corrosion Science**, v. 44, p. 511-520, 2002.

ATYAOUI, M., DIMASSI, W., MONTHER, G., CHTOUROU, R., EZZAOUIA, H. Electrochemical deposition of cerium on porous silicon to improve photoluminescence properties. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 277-281, 2012.

BALAKRISHNAN, G., RAGHAVAN, C.M., GHOSH, C., DIVAKAR, R., MOHANDAS, E., SONGA, JUNG IL, BAE, S.I., TAE GYU KIM. X-ray diffraction, Raman and photoluminescence studies of nanocrystalline cerium oxide thin films. **Ceramics International**, v. 39, p. 8327–8333, 2013.

BARILLI, F., FRAGNI, R., GELATI, S., MONTANARI, A. Study on the adhesion of different types of lacquer used in food packaging. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, p. 91–96, 2003.

BIERMANN, M.C., SANDENBERGH, R.F., VON MOLTKE, T.V.S. Characteristics and lacquer adhesion on dip and CDC chromium passivated tinplate. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2925–2936, 2006.

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.

BERNARDO, P. E. M. Avaliação da influência do sistema de recravação da tampa e do verniz interno do corpo na migração de ferro em latas de duas peças para o acondicionamento de refrigerante. 2003. 121 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais para a Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, 2003.

BERNARDO, P. E. M., CAMARGO, C. D-T., COSTA, N. G. Avaliação do processo de corrosão em folhas-de-flandres com e sem revestimento orgânico interno, utilizadas em conservas de pêssegos. 6°COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos - 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão - Salvador – Bahia, 2002.

BERTORELLE, E. Trattato di Galvanotecnica. 4.ed. Rev. Ampl. Atual. Milano: U. Hoepli, 1974, v.1, p. 1197.

CALDERÓN, J. A., BUITRAGO, C. P. Assessment of the susceptibility of lacquered tinplate cans to corrosion in different solutions using electrochemical methods. **Revista** Faculdad Ingeniería Universidad de Antioquia, v. 42. p. 30-37, 2007.

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.

COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL. Folhas Metálicas. Disponível em: <u>http://www.csn.com.br/irj/go/km/docs/csn_documentos/CSN/CATALOGO%20FM.pdf</u>. Acesso em: 27/06/2014.

DABALÀ, M., ARMELAO, L., BUCHBERGER, A., CALLIARI, I. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. **Applied Surface Science**, v. 172, p. 312±322, 2001.

DANTAS, S.T., GATTI, J.A.B., SARON, E.S. **Embalagens metálicas e sua interação com alimentos e bebidas.** Campinas: CETEA/ITAL, 1999, 232 p.

DANTAS, S.T., SOARES, B. M. C., SARON, E. S., GATTI, J. A. B., KIYATAKA, P. H. M. Avaliação de latas de folha de flandres para acondicionamento de leite condensado. **Brazilian Journal of Food Technology,** v. 13, n. 1, p. 52-59, 2010.

DRONIOU, P., FRISTAD, W. E., LIANG, J-L. Nanoceramic-based conversion coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems. **Metal Finishing**, v. 103, n. 12, p. 41-43, 2005.

FELIPE, A. M. P.F. **Estudo da interação produto embalagem em folha de flandres aplicada à polpa de cupuaçu (Theobroma grandifloum)**. 2008. 74 p. Tese (doutorado em engenharia Mecânica). Universidade de Campinas, Campinas, 2008.

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.

GELATI, S. PENALBA, F., GOMEZ, X., FERRETTI1, C., MONTANARI, A. Stress corrosion cracking in tinplate destined for legume and pet food packaging. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 41 n. 4 p. 297-303, 2006.

GENTIL, V. Corrosão. 2ª edição. Editora Guanabara 2 S.S. Rio de Janeiro, p. 174, 1982.

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.

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.

GUO, Y., FRANKEL, G.S. Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, n. 3895–3902, 2012.

GUPTA, G., PATHAK, S.S., KHANNA, A.S. Anticorrosion performance of eco-friendly silane primer for coil coating applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 106–114, 2012.

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.

HANSEN, P.A., SERIN, G. Materials and strategies for successful innovation and competition in the metal packaging industry. **Technology in Society**, v. 21, p. 307–322, 1999.

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.

HUANG, X., LI, N. Structural characterization and properties of lanthanum film as chromate replacement for tinplate. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1463–1470, 2007.

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.

HUGHES, A.E., SCHOLES, F.H., GLENN, A.M., LAU, D., MUSTER, T.H., HARDIN, S.G. Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, part I: The role of Al³⁺ ions. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 2927–2936, 2009.

KIYOTA, 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, n. 10, p. 961-968, 2011.

KOBAYASHI, Y., FUJIWARA, Y. Effect of SO42- on the corrosion behavior of ceriumbased conversion coatings on galvanized steel. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4236–4242, 2006. KONTOMINAS, M. G., PRODROMIDIS, M. I., PALEOLOGOS, E. K., BADEKA, A. V., GEORGANTELIS, D. Investigation of fish product-metal container interaction using scanning electron microscopy–X-ray microanalysis. **Food Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 225-230, 2006.

LI, F-B. NEWMAN, R.C., THOMPSON, G.E. In situ atomic force microscopy studies of electrode position mechanism of cerium oxide films: nucleation and growth out of a gel mass precursor. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 16, p. 2455-2464, 1997.

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.

MAPEI, MA.P.E./Cr 05. Disponível em:<http://www.ibermapei.info/news/marzo2011/producto.html>. Acesso em: 27/06/2014.

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.

MONTEMOR, F.; SIMÕES, A.M.; FERREIRA, M.G.S. Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation. **Progress** in Organic Coatings, v. 44, p. 111-120, 2002.

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.

NICKERSON, B.C., LIPNICKAS, E. Characterization of A Viable Non-Chromated Conversion Coating for Aluminum and its Alloys by Electrochemical and other Methods. **TriService Corrosion Conference Proceedings**, 2003.

OOIJ, W. J. V, ZHU, D., PALANIVEL, V., LAMAR, J. A., STACY, M. The Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. **Silicon Chemistry**, v. 3, n. 1-2, p. 11-30, 2006.

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, 2012.

PERRING, L.; BASIC-DVORZAK, M. Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 374, n. 2, p. 235-243, 2002.

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.

SANDENBERGH, R., BIERMANN, M., MOLTKE, T. V. Surface Analytical Characterization of Chromium Passivation on Tinplate. **Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers**, p. 143-148, 2006.

SARKIS, A.M., ROBIN, A., SOUZA, V.A., SUZUKI, P.A. Woodgrain defect on tinned steel Flandres foil. **Material Characterization**, v. 62, p. 621-625, 2011.

SCHOLES, F.H., SOSTE, C., HUGHES, A.E., HARDIN, S.G., CURTIS, P.R. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings. **Applied Surface Science,** v. 253, p. 1770–1780, 2006.

SOLMAZ, R., SAHIN, E. A., KARDAS, G. Electrochemical preparation and characterization of nickel and zinc-modified poly-2-aminothiazole films on mild steel surface and their corrosion inhibition performance. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 12, p. 1148-1154, 2011.

TOMACHUK, C. R.; FREIRE, C. M. A. Alternativas ao cromo hexavalente, de baixo impacto ambiental, para eletrozincados e chapas de alumínio – Parte 1. **Tratamento de Superfície**, v. 23, n. 111, p. 38-43, jan/fev, 2002.

TSIRIMPIS, A., KARTSONAKIS, I., DANILIDIS, I., LIATSI, P., KORDAS, G. Synthesis of conductive polymeric composite coatings for corrosion protection applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 67, p. 389–397, 2010.

USEPA, 1998. Integrated risk information system (IRIS). Disponível em: <<u>http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0144tr.pdf</u>>. Acesso em: 04/07/12.

USEPA, 2009. Integrated risk information system (IRIS). Disponível em: <<u>http://www.epa.gov/iris/toxreviews/1018tr.pdf</u>>. Acesso em: 04/07/12.

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.

YU, X., CAO, C. Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy. **Thin Solid Films**, v. 423, n. 252–256, 2003.

ZAND, R. Z., VERBEKEN, K., ADRIAENS, A. The corrosion resistance of 316 L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, p. 709–715, 2011.

ZARRAS, P., ANDERSON, N., WEBBER, C., IRVIN, D.J., IRVIN, J.A., GUENTHNER, A., STENGER-SMITH, J.D. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 68, p. 387–394, 2003.

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.

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.

ZULETA, A.A., CORREA, E., VILLADA, C., SEPÚLVEDA, M., CASTAÑO, J.G., ECHEVERRÍA, F. Comparative study of different environmentally friendly (Chromiumfree) methods for surface modification of pure magnesium. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 5254–5259, 2011.