Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Caracterização morfológica e eletroquímica dos fosfatos monobásico, dibásico e tribásico como inibidores da corrosão do Zn em meio de cloreto.

Colares, R.P.[1], Vaz, G.L.[2], de Lima Neto, P.[3], Correia, A.N.[4], Nascente, P.A.P[5]

Abstract

The chromate is widely used as a corrosion inhibitor. However, it is highly toxic and carcinogenic, which has done researchers to study environmentally friendly alternatives to this inhibitor. Among these, phosphate anions appear as potential candidates by their inhibitory properties and they are atoxic. Thus, this as a systematic study of phosphate as corrosion inhibitors of Zn. Aqueous solutions of 10^{-1} mol dm^{-3} NaCl were used and the concentrations of the inhibitors ranging from 10^{-4} to 10^{-1} mol dm^{-3}. The efficiency of these with respect to the corrosion of Zn was carried out by testing of potenciodinamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The characterization of the surface of the Zn after the corrosion tests was done by SEM, EDX, XPS and DRX. The electrochemical tests showed that the anions inhibited the Zn corrosion. By SEM could be observed that the films are homogeneous and show a tendency to recover all the surface with the increase in the immersion time. The EDX spectrum showed that the peaks of the phosphates become more intense with the increase of the immersion time. The analysis of XPS showed that the energy values obtained for P 2p3 / 2 correspond to phosphate. The identification of the films was obtained by DRX.

key-words: inhibitors; corrosion; phosphates; electrochemical tests.

Resumo

O cromato é amplamente utilizado como inibidor de corrosão. No entanto, é altamente tóxico e carcinogênico, o que tem levado pesquisadores a buscarem alternativas ecologicamente amigáveis a este inibidor. Dentre estes, fosfatos surgem como potenciais candidatos por apresentarem propriedades inibidoras e serem atóxicos. Assim, este trabalho tem por objetivo desenvolver um estudo sistemático do fosfato como inibidores da corrosão do Zn. Foram utilizadas soluções aquosas de NaCl 10^{-1} mol dm^{-3} com concentrações dos inibidores variando de 10^{-4} a 10^{-1} mol dm^{-3}. A eficiência destes com relação à corrosão do Zn foi avaliada empregando-se curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A caracterização da superfície do Zn após os ensaios foi feita por MEV, EDX, XPS e DRX. Os ensaios eletroquímicos mostraram que os ânions inibiram a corrosão do Zn. Por MEV foi possível observar que os filmes formados são homogêneos e mostram uma

1 Doutorando, Universidade Federal do Ceará
2 Doutorando, Universidade Federal do Ceará
3 Doutor, Universidade Federal do Ceará
4 Doutora, Universidade Federal do Ceará
5 Doutor, Universidade Federal de São Carlos

tendência a recobrir toda a superfície com o aumento do tempo de imersão. Os espectros de raios-X mostraram que os picos referentes aos fosfatos tornam-se mais intensos com o tempo de imersão. A análise de XPS mostrou que os valores de energia obtidos para o P 2p3/2 correspondem a fosfato. A identificação dos filmes foi obtida por DRX.

Palavras-chave: inibidores, corrosão, fosfatos, técnicas eletroquímicas.

1. Introdução

A corrosão é um permanente desafio ao homem, pois quanto mais a ciência cria e evolui, mais ela encontra espaço e maneiras de se fazer presente, assim, existe uma busca permanente de materiais que possam minimizar ou inibir futuros processos corrosivos. Os cromatos são amplamente utilizados como camadas de conversão e inibidores de corrosão. No entanto, são altamente tóxicos e carcinogênicos, o que tem levado pesquisadores a desenvolver formulações inibidoras que estejam centradas no futuro ao ser compatível com os segmentos industriais, com o homem e com o meio ambiente. Dentre estes, fosfatos surgem como potenciais candidatos por apresentarem propriedades inibidoras e serem atóxicos. Por outro lado, existem poucas e contraditórias informações da proteção destes íons como inibidores. Assim, este trabalho tem como objetivos obter informações sobre a atuação dos ânions $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} no processo de corrosão do Zn.

2. Materiais e Métodos

2.1. Soluções

Foram utilizadas soluções aquosas preparadas com reagentes de pureza analítica de NaCl 10^{-1} mol dm^{-3} com concentrações variando de 10^{-4} mol dm^{-3} a 10^{-1} mol dm^{-3} dos inibidores , NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 e Na_3PO_4. A água utilizada no preparo das soluções foi previamente destilada e purificada por sistema de Milli-Q.

2.2. Eletrodos

Foram confeccionados eletrodos de trabalho a partir do embutimento de cilindros de Zn (99,9%) em resina epóxi, expondo uma face circular de 1,13 cm^2 para os ensaios de curvas de Polarização Linear Potenciodinâmicas (PLP) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Todos os eletrodos foram polidos com lixas de granulometria de 400 e 600, lavados com álcool etílico, com água destilada e secos antes dos ensaios.

2.3. Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP)

As curvas de polarização linear potenciodinâmica do eletrodo de Zn foram obtidas na presença e na ausência dos ânions, a temperatura ambiente e a 5 $mV \cdot s^{-1}$, utilizando um potenciostato/galvonostato AUTOLAB modelo PGSTAT 20 acoplado a um computador e controlado pelo programa GPES 4 para aquisição e tratamento dos dados.

2.4. Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizada com o objetivo de estudar a influência da cada inibidor sobre a resistência à polarização da superfície de Zn exposta aos diferentes meios. Para a obtenção dos espectros de impedância foi utilizado um potenciostato/galvanostato PGSTAT30, da Autolab, através da interface USB – IF030 e do programa FRA.EXE. A freqüência foi variada entre 40 kHz e 0,006 mHz. Os espectros de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto sobrepondo a este uma perturbação senoidal de amplitude igual a 0,01 V.

2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras de Zn foi examinada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio PHILIPS XL-30.

2.6. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A identificação química dos elementos presentes na superfície das amostras de Zn após os ensaio de imersão foi obtida por energia dispersiva de raios-X, foi utilizado um espectrômetro digital EDAX, acoplado ao microscópio eletrônico PHILIPS.

2.7. Difração de Raios-X (DRX)

Os produtos de corrosão e/ou filmes formados sobre a superfície das amostras de Zn ao final do ensaio de imersão foram identificado por difração de raios-X utilizando um difratômetro Rigaker, modelo D/MAX, utilizando radiação de cobalto (CoKα). Para tratamento dos resultados obtidos foi utilizado o banco de dados JCPDF.

2.8. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS)

A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, dos filmes passivos formados sobre as amostras de Zn foi feita com o objetivo de se determinar a composição química e, também, o estado de oxidação dos elementos constituintes desses filmes e, por conseguinte, correlacionar com suas propriedades eletroquímicas.

O princípio de XPS é simples: raios-X com energia hν incidem sobre a amostra excitando elétrons, que escapam com uma energia cinética, E_C, dada pela relação de Einstein, $E_C = h\nu - E_L$, onde E_L é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo. Como a energia dos raios-X é bem definida, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Podem ser detectados todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. São estes dois motivos que lhe granjearam a designação ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*).

A análise foi feita pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS). A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão de aproximadamente $7x10^{-9}$ Torr), empregando-se a radiação Kα do alumínio como fonte excitadora, com energia de 1486,6 eV e potência de 60 W, dada pela voltagem de 12 kV e emissão de 5 mA. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas e mistas gaussianas-lorentzianas, subtração de *background* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados. Como referência de energia de ligação foi usado o valor de 284,8 eV para a linha C 1s referente a hidrocarboneto.

3. Resultados e Discussão

3.1. Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP)

A Figura 1 mostra as curvas de polarização linear potenciodinâmica do eletrodo de zinco imenrso na solução de NaCl 0,1 mol·dm^{-3} aerada na presença e na ausência do fosfato monobásico nas diferentes concentrações estudadas. Pode ser observado que o potencial de corrosão foi deslocado para valores mais nobres com o aumento da concentração do ânion em solução.

São apresentadas nas Figuras 2 e 3 as curvas de polarização linear potenciodinâmica do eletrodo de zinco imerso na solução de NaCl 0,1 mol·dm^{-3} aerada na presença e na ausência do fosfato dibásico e tribásico, respectivamente. Pode ser observado que o ânion fosfato suprimiu principalmente o processo anódico do zinco, resultando no deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos com o aumento da concentração de fosfato dibásico. Em relação ao fosfato tribásico pode ser observado que não houve um deslocamento significativo no potencial de corrosão em relação ao zinco, no entanto, pode ser observada uma ampla região de passivação para o zinco imerso nas soluções 10^{-1} mol dm^{-3} e 10^{-2} mol dm^{-3} de fosfato tribásico, indicada pela queda da densidade de corrente seguida de sua estabilização.

De acordo com ARAMAKI (1), o íon fosfato é um inibidor indesejável ambientalmente em sistemas de refrigeração de águas, mas parece ser aceitável para usos em tratamentos de superfícies de metais, os ânions inibem o processo anódico do zinco. Adicionalmente esta figura também mostra que dependendo da valência a proteção é mais ou menos efetiva, a ordem decrescente de inibição do E_{corr} é $H_2PO_4^-$ > HPO_4^{2-} > PO_4^{3-}. No entanto, pode ser observada uma melhor passivação para as amostras imersas em HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}, indicada pela queda da corrente anódica. A supressão do processo anódico foi maior para o PO_4^{3-} do que para os demais inibidores.

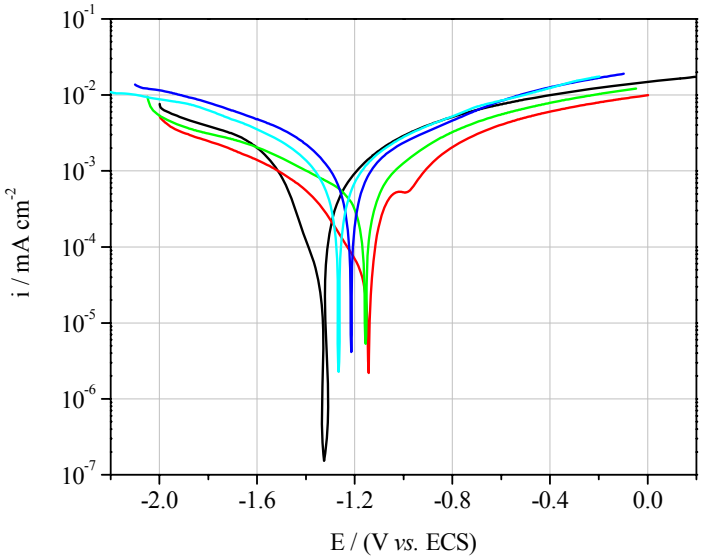

Figura 1. *Curva de Polarização Potenciodinâmica do eletrodo de zinco imerso nas soluções de NaCl 10^{-1} mol·dm^{-3}, contendo diferentes concentrações de $H_2PO_4^-$, onde (□) 0; (□) 10^{-1} mol·dm^{-3}; (□) 10^{-2} mol·dm^{-3}; (□) 10^{-3} mol·dm^{-3} e (□) 10^{-4} mol·dm^{-3}.*

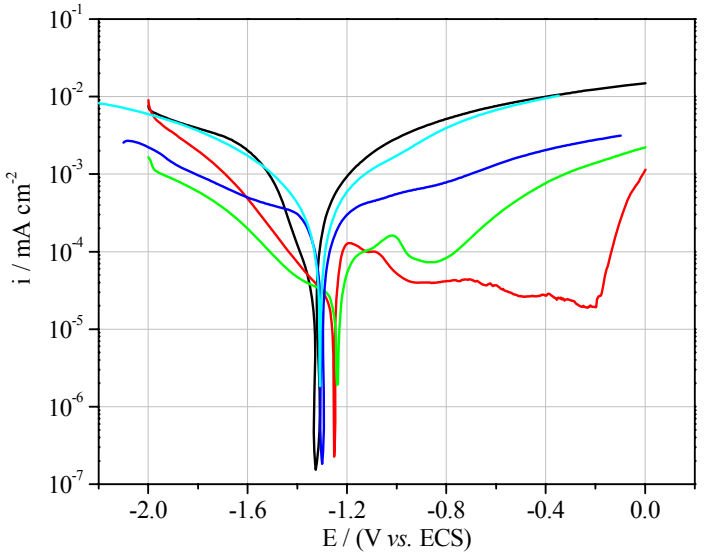

Figura 2. *Curva de Polarização Potenciodinâmica do eletrodo de zinco imerso nas soluções de NaCl 10^{-1} mol·dm^{-3}, contendo diferentes concentrações de HPO_4^{2-}, onde (□) 0; (□) 10^{-1} mol·dm^{-3}; (□) 10^{-2} mol·dm^{-3}; (□) 10^{-3} mol·dm^{-3} e (□) 10^{-4} mol·dm^{-3}.*

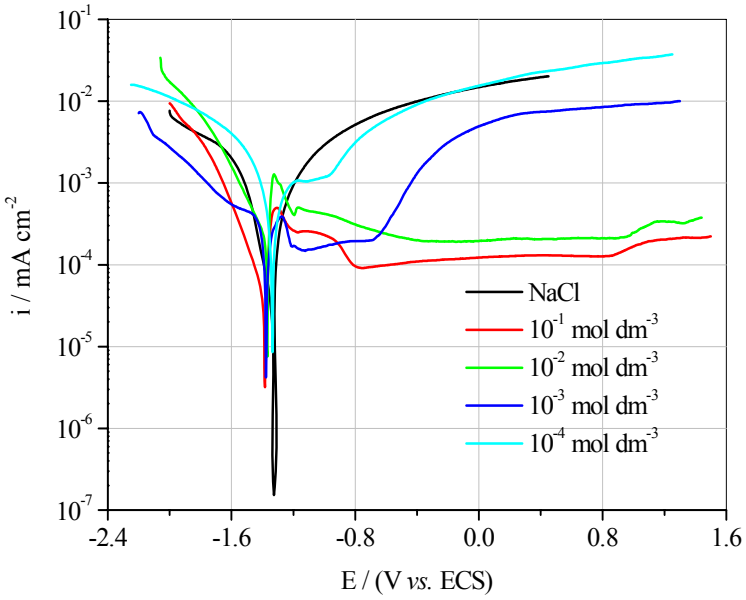

Figura 3. *Curva de Polarização Potenciodinâmica do eletrodo de zinco imerso nas soluções de NaCl 10^{-1} mol·dm^{-3}, contendo diferentes concentrações de PO_4^{3-}, onde (□) 0; (□) 10^{-1} mol·dm^{-3}; (□) 10^{-2} mol·dm^{-3}; (□) 10^{-3} mol·dm^{-3} e (□) 10^{-4} mol·dm^{-3}.*

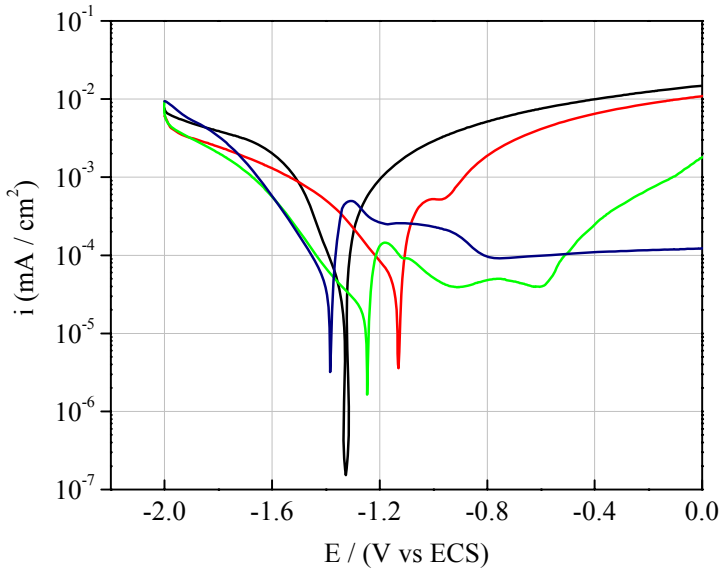

Figura 4. *Curva de Polarização Potenciodinâmica do eletrodo de zinco imerso nas soluções de NaCl 10^{-1} mol·dm^{-3}, na presença de fosfatos, onde (□) 0; (□) $H_2PO_4^-$; (□) HPO_4^{2-}; (□) PO_4^{3-}, todas 10^{-1} mol·dm^{-3}.*

3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

As Figuras 5-8 mostram os resultados de impedância, sob a forma de gráficos de Nyquist, para o Zn exposto à solução de NaCl na ausência e na presença dos diferentes inibidores, em função da concentração de cada inibidor e do tempo de imersão.

Cada diagrama de impedância mostrado nas Figuras 5-8 consiste de um grande arco capacitivo, em regiões de freqüências elevadas. Quando o arco capacitivo intercepta o eixo da parte real da impedância (Z_{Re}) a um ângulo de 90º, o valor da impedância nas intersecções fornecem, respectivamente, a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e auxiliar (R_s - intersecção no lado esquerdo do arco) e o valor da resistência da solução mais a resistência a polarização (Rs + Rp - intersecção no lado direito do arco). O diâmetro do arco = [(Rs + Rp) – Rs] = Rp, onde Rp é a resistência à polarização (resistência equivalente de todas as contribuições ôhmicas que ocorrem na interface eletrodo / solução). Sendo assim, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência à corrosão (2, 3).

A Figura 5 mostra os diagramas de Nyquist, em relação ao tempo, das amostras de zinco imersa em solução de NaCl 0,1 mol dm^{-3}. Pode-se observar que nas medidas iniciais já apresentam uma multiplicidade de fenômenos, caracterizada pela presença de mais de um arco capacitivo.

Observando a forma dos diagramas, eles podem ser considerados como sendo formados, aproximadamente, por semicírculos. O diâmetro dos semicírculos (Rp) decresce com o aumento do tempo de imersão, ou seja, a resistência à corrosão do Zn exposto à solução aquosa contendo íons cloreto diminui com o aumento do tempo de imersão. Esses resultados estão coerentes com os resultados da literatura (4). Esse fato foi interpretado como uma conseqüência da difusão de íons a superfície do eletrodo o que favorece o processo de dissolução do Zn. O processo em baixas freqüências é bem definido nas primeiras horas de imersão, mas mostrou uma tendência a desaparecer após 24h de exposição, isto pode estar associado com a formação de um filme de óxido que se torna solúvel em solução de cloreto.

O processo em altas freqüências foi deslocado para freqüência mais baixas, o qual corresponde ao aumento da capacitância da dupla camada, enquanto o processo de corrosão progride (possivelmente devido o aumento da área ativa). Os espectros obtidos para o zinco em solução de NaCl são bem parecidos com o espectro modelado por Titz et al. (5) para um metal coberto com uma camada porosa de óxido, em que a corrosão prossegue sob o controle da difusão do oxigênio.

A Figura 6 mostra os diagramas de Nyquist para diferentes tempos de imersão do zinco em solução de NaCl na presença de HPO_4^{2-}, ambas 10^{-1} mol dm^{-3}. Pode ser verificado que com 8 horas de imersão o espectro de impedância foi similar ao do zinco imerso na ausência de inibição, caracterizado pela presença de dois arcos capacitivos. Porém, após 24 horas de imersão os espectros apresentam apenas um arco capacitivo, o qual aumenta com o aumento do tempo de imersão. Este resultado pode estar associado com o crescimento do filme e/ou produto de corrosão, o qual minimiza os processos de corrosão, resultando no deslocando da resistência à polarização para valores mais altos.

Na Figura 7 pode ser observado os diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco imerso em solução de NaCl 10^{-1} mol dm^{-3} contendo diferentes concentrações de HPO_4^{2-}. Para a concentração de 10^{-4} mol dm^{-3}, os espectros foram similares aos obtidos para o zinco na ausência de inibição. A partir da concentração de 10^{-3} mol dm^{-3} os espectros apresentam somente um arco capacitivo. Aproximando este arco a um semicírculo, o diâmetro deste evolui com o aumento da concentração de HPO_4^{2-}, ou seja, a proteção oferecida pelos possíveis filmes de óxidos formados torna-se mais eficiente com o aumento da concentração dos inibidores. Estes resultados estão de acordo com os obtidos nas curvas de polarização,

onde o potencial de corrosão foi deslocado para valores mais positivos com o aumento da concentração de cada inibidor, Figura 1.

Comparando os diferentes inibidores, Figura 8, pode ser observada que a resistência à polarização, assim como, o potencial de corrosão, depende da valência do ânion. Como pode ser verificada a ordem da resistecia a polarização, PO_4^{3-}> HPO_4^{2-} >. $H_2PO_4^-$, é inversa à obtida para o potencial de corrosão, estes resultados podem estar associados a maior região de passivação apresentada pelos inibidores PO_4^{3-} e HPO_4^{2-}.

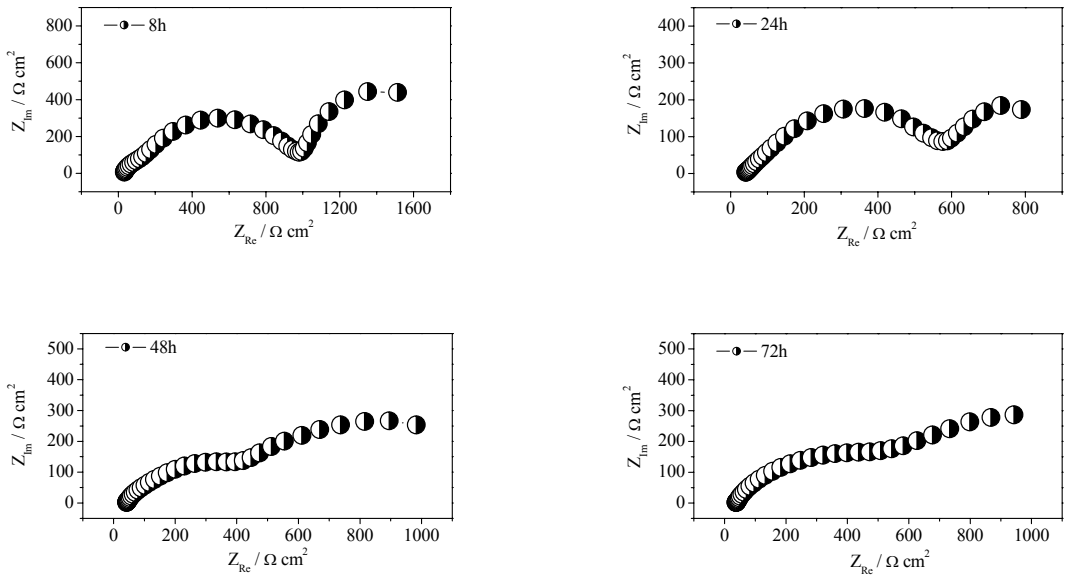

Figura 5. *Diagramas de Nyquist para diferentes tempos de imersão do zinco em solução de NaCl, ambas 10^{-1} mol dm^{-3}.*

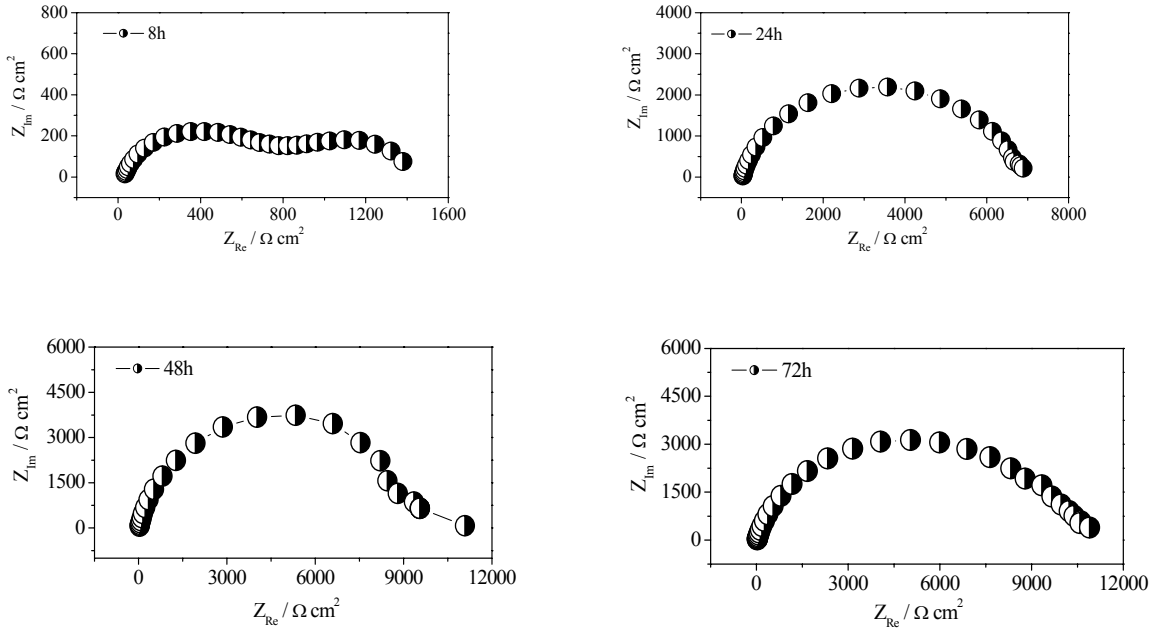

Figura 6. *Diagramas de Nyquist para diferentes tempos de imersão do zinco em solução de*

NaCl na presença de HPO_4^{2-}, ambas 10^{-1} mol dm^{-3}.

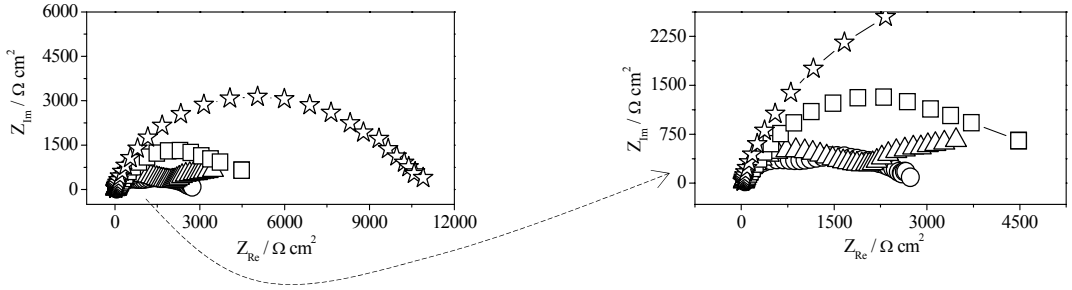

Figura 7. *Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco imerso em solução de NaCl 10^{-1} mol dm^{-3} contendo diferentes concentrações de HPO_4^{2-}, onde (–) 0; (8)10^{-4-}; (∀)10^{-3}; (ψ)10^{-1} mol·dm^{-3}, todos com 72 h de imersão.*

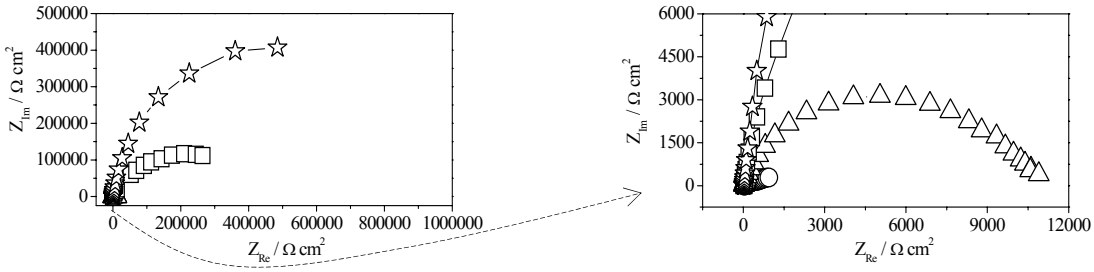

Figura 8. *Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco imerso em solução de NaCl 10^{-1} mol dm^{-3} na presença de fosfatos, onde (–) 0; (8) $H_2PO_4^-$; (∀) HPO_4^{2-}; (ψ) PO_4^{3-}, todos 10^{-1} mol·dm^{-3}.*

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 9-11 mostram as micrografias obtidas por MEV e o espectro de EDX correspondente da superfície do zinco após 24, 48 e 72 horas de imersão nas respectivas soluções estudadas, todas 0,1 mol dm^{-3}. A micrografia da amostra imersa em solução de NaCl sem inibidor, Figura 9, revela um produto de corrosão granular distribuído na superfície do zinco. Os elementos zinco e oxigênio foram detectados pela análise de EDX. Em todos os casos estudados o sinal de zinco foi atribuído ao substrato e aos possíveis filmes e/ou produtos de corrosão formados. Ainda observando a Figura 9 verifica-se que o produto de corrosão formado na superfície do zinco mostra uma tendência a aumentar com o aumento do tempo de imersão, o que pode ser comprovado pelo aumento no percentual de oxigênio obtido por EDX, o qual foi atribuído à formação de óxidos e/ou hidróxidos de zinco. De acordo com a literatura, óxidos e hidróxidos de zinco são filmes solúveis em meios contendo íons cloreto, ou seja, não inibem a corrosão do zinco (6). Adicionalmente, por MEV foi possível observar a presença de pites em alguns pontos da superfície do zinco, os quais aumentam de tamanho com o aumento do tempo de exposição.

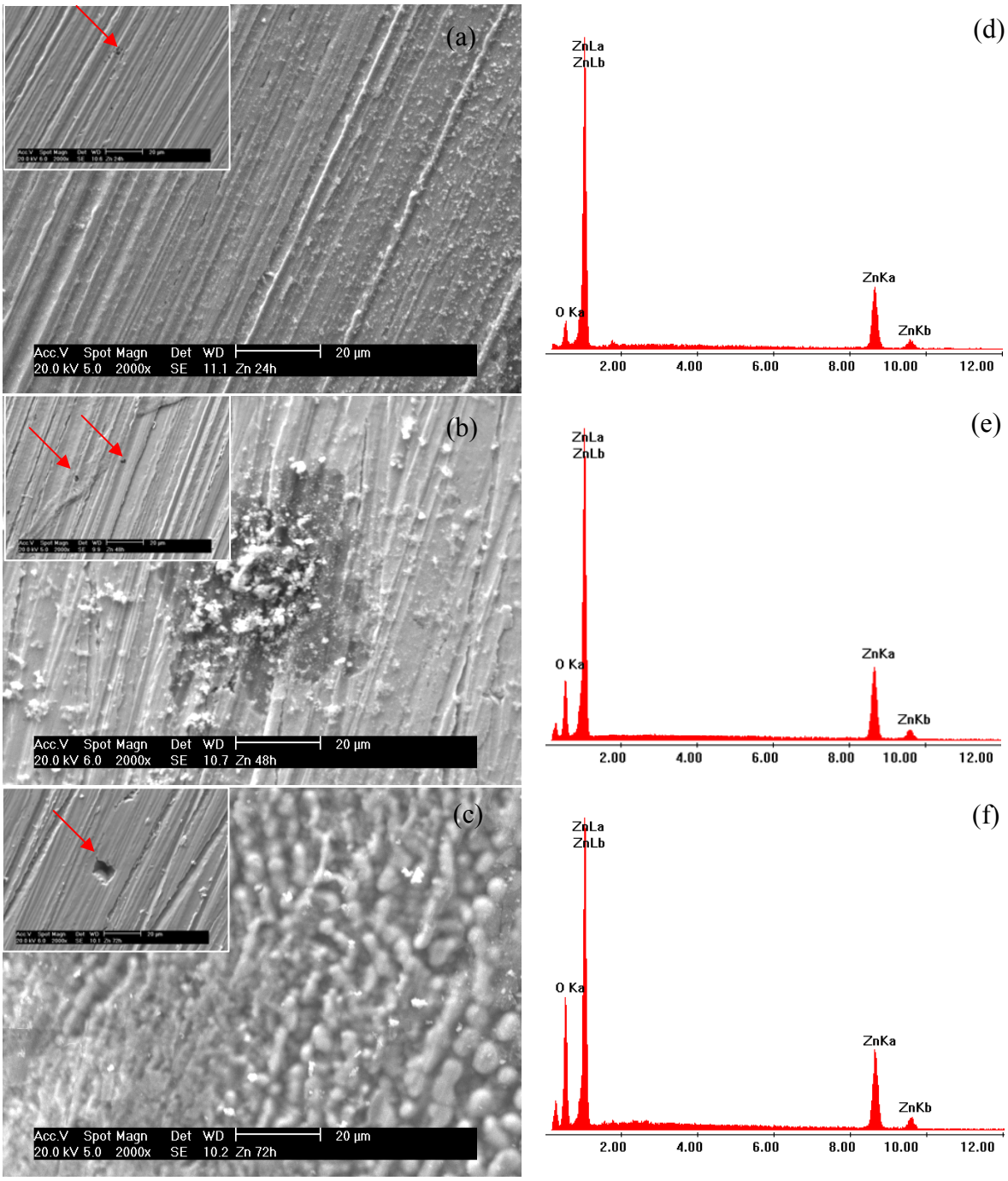

Figura 9. *Micrografias obtidas por MEV (a, b, c) e espectros de EDX (d, e, f) da superfície do Zn exposta à solução de NaCl 0,1 mol dm^{-3}, a diferentes tempos de imersão.*

A Figura 10 mostra a micrografia da superfície do zinco exposta a solução aquosa de NaCl + $H_2PO_4^-$, ambas 0,1 mol dm^{-3}. É possível observar que os produtos de corrosão formados possuem forma cúbica e recobrem toda a superfície com 24h de imersão. É possível observar ainda que, com o aumento do tempo de exposição ocorre um crescimento destes cristais. Os espectros de EDX mostram que os picos referentes à P e O não variaram com o

aumento do tempo de exposição, o que sugere que a composição do filme não varia com o tempo.

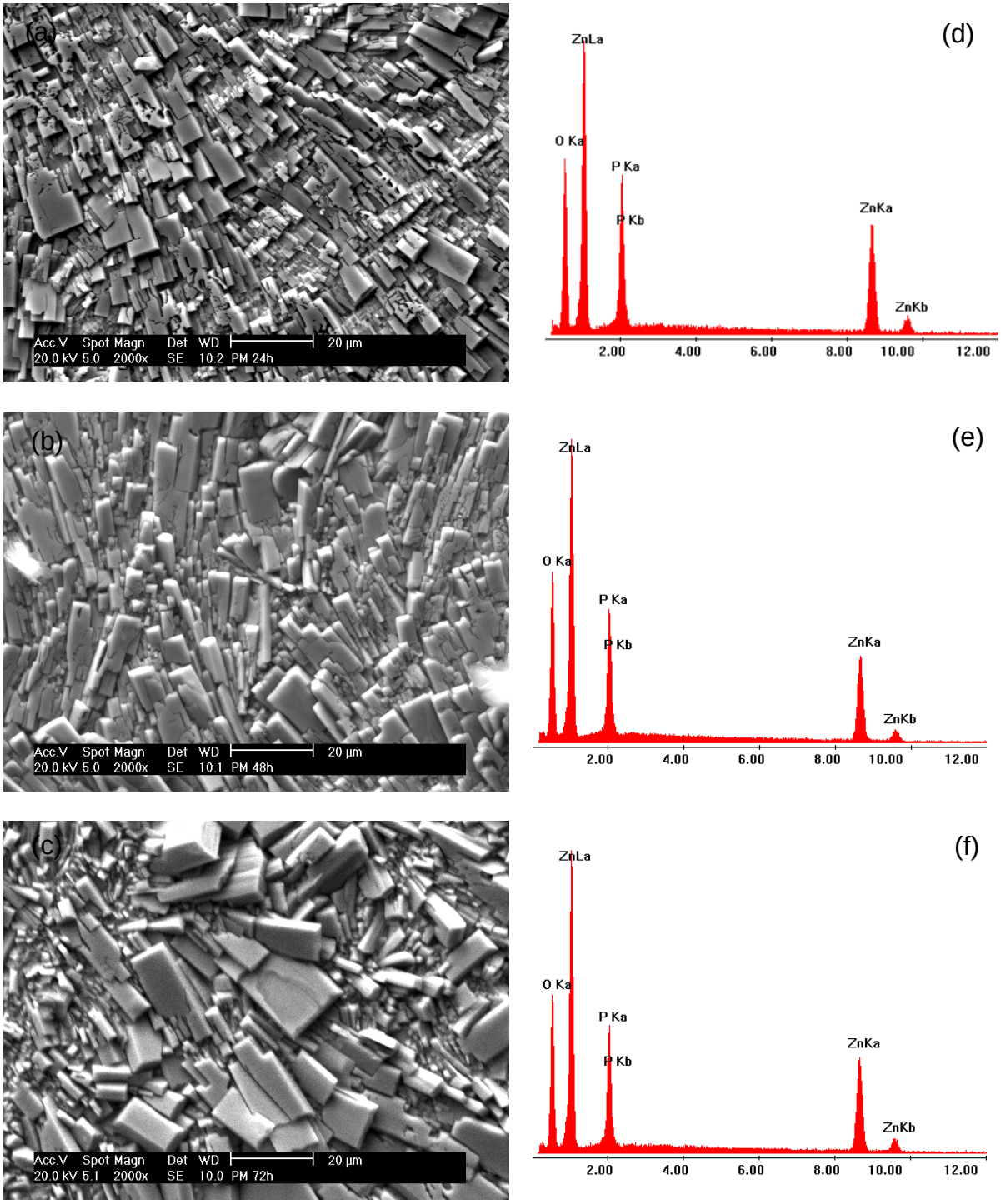

Figura 10. *Micrografias obtidas por MEV (a, b, c) e espectros de EDX (d, e, f) da superfície do zinco exposta em solução de NaCl + $H_2PO_4^-$, ambos 0,1 mol dm^{-3} a diferentes tempos de imersão.*

A Figura 11 apresenta as micrografias da superfície do Zn antes e após exposição por 72 h nas soluções de NaCl + HPO_4^{2-} e NaCl + PO_4^{3-}, ambas 0,1 mol dm^{-3}. As micrografias

mostram que pela técnica de MEV não foi possível observar os produtos de corrosão e/ou filmes formados, mesmo após 72 h de imersão nas respectivas soluções. Os espectros de EDX revelam que somente Zn e O foram identificados. Adicionalmente, os espectros mostram que apenas uma pequena quantidade de oxigênio foi detectada, permanecendo praticamente constante com o aumento do tempo de imersão. Comparando estes resultados com os de eletroquímicos discutidos anteriormente, é possível verificar que apesar de não ter sido visualizado produtos de corrosão e/ou filmes formados, a presença de HPO_4^{2-} e + PO_4^{3-}, inibem a corrosão do Zn.

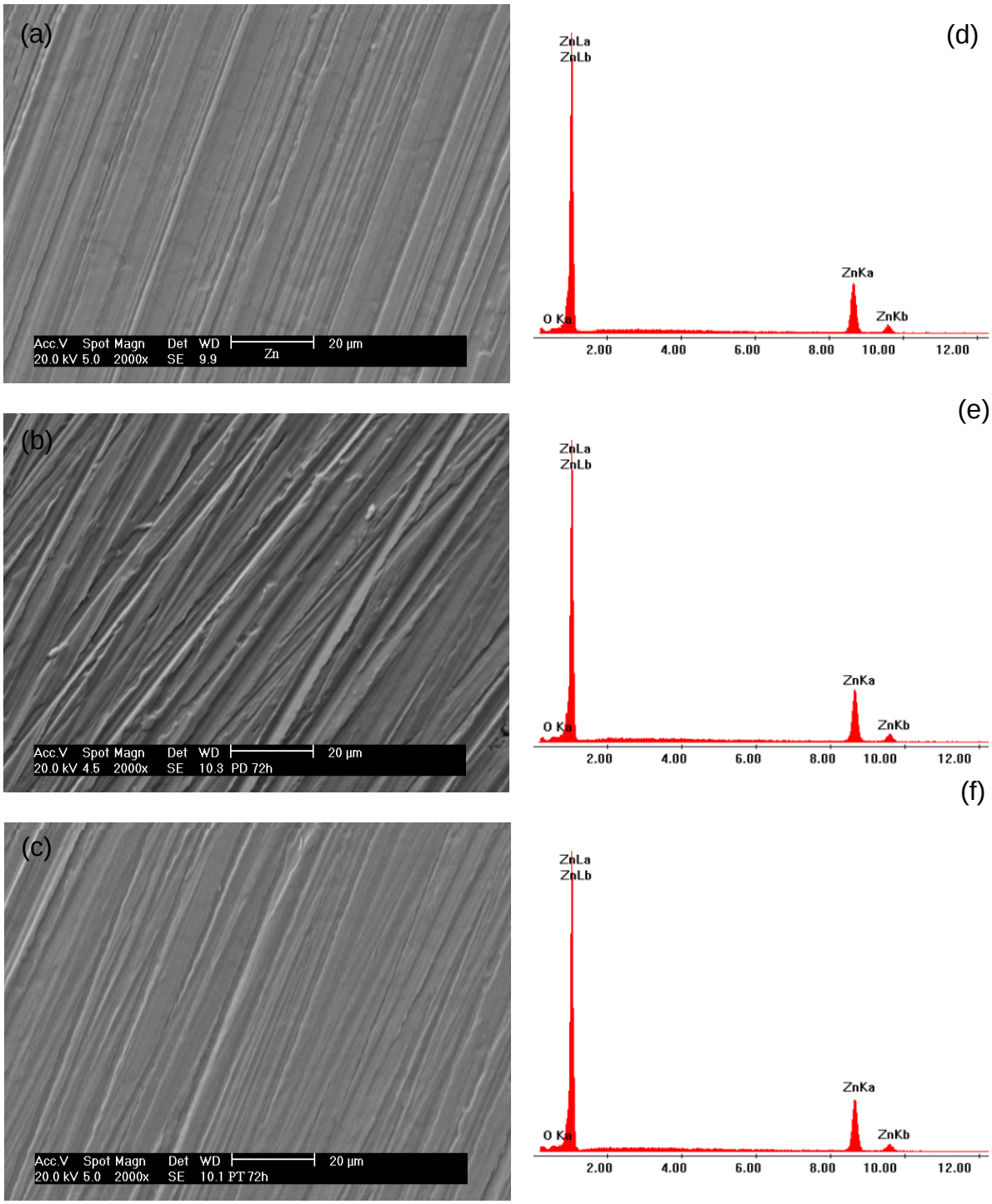

Figura 11. *Micrografias obtidas por MEV da superfície do zinco antes (a) e após imersão*

por72 h nas soluções aquosas de NaCl 10^{-1} mol·dm^{-3}, na presença de fosfatos, onde (b)HPO_4^{2-}; (c) PO_4^{3-}, ambos 10^{-1} mol·dm^{-3} e seus respectivos espectros de EDX (d, e, f).

3.4. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X são apresentados na Figura 12. Todos os difratogramas mostram a presença de Zn, a qual foi atribuída ao substrato.

A Figura 12a mostra o difratograma de raios-X para o Zn imerso em solução de NaCl 0,1 mol dm^{-3}. Os compostos ZnO, $Zn(OH)_2$ e $Zn_2(CO_3)(OH)_6$ foram identificados. Um melhor detalhamento da formação destes produtos de corrosão pode ser encontrado na literatura (7, 8). Além da fase de Zn, foi encontrada na amostra imersa em solução de NaCl + $H_2PO_4^-$ 0,1 mol dm^{-3} a fase $Zn_3(PO_4)_2(H_2O)_4$, indicando a formação de um filme/e ou produto de corrosão contendo fosfato, Figura 12b. Para as demais amostras, pela técnica de DRX não foi possível detectar a presença de filmes/ e ou produtos de corrosão formados durante a imersão, Figuras 12c e 12d.

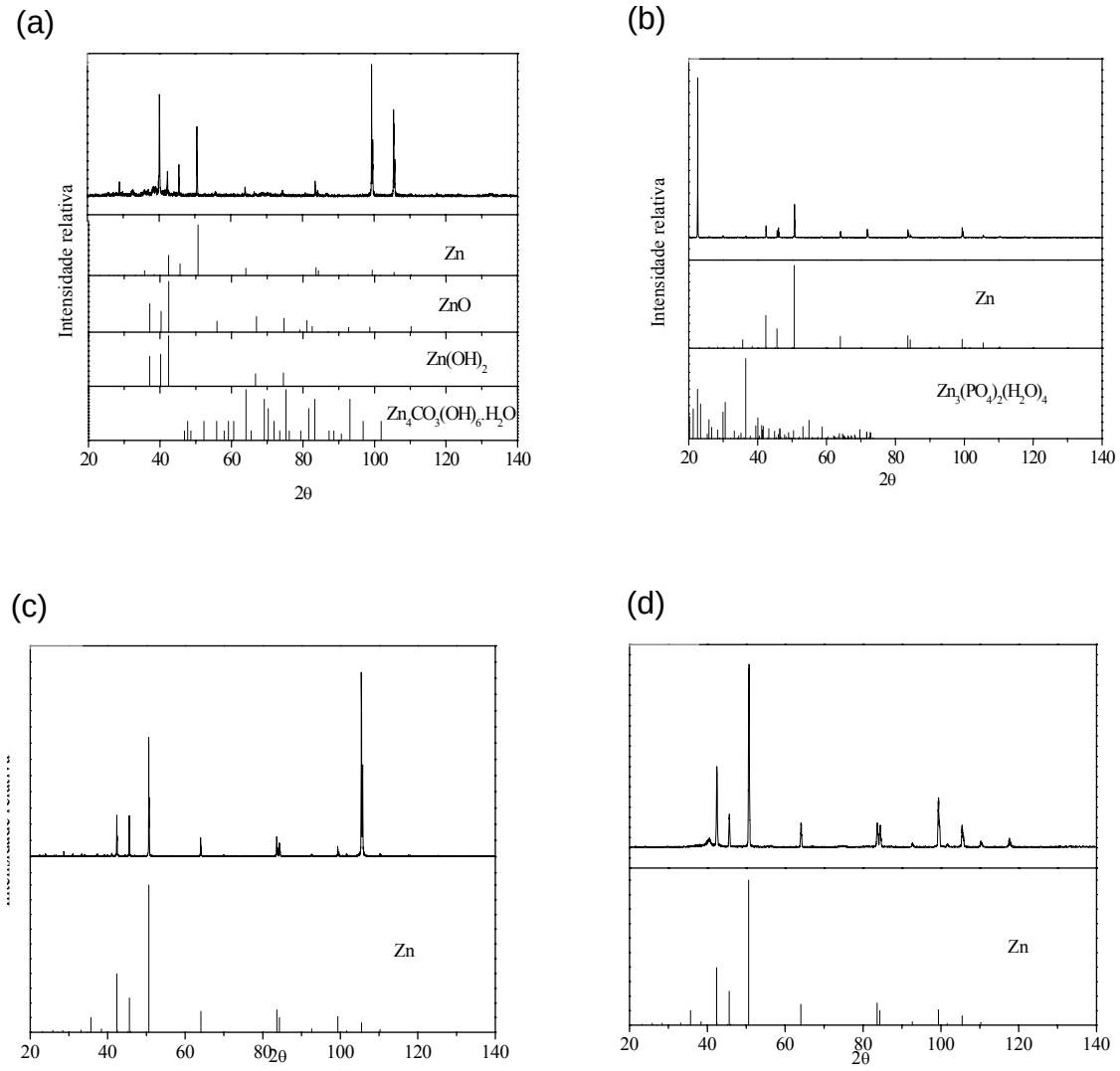

Figura 12. *Difratogramas do Zn imerso em solução de NaCl 0,1 mol dm^{-3}, na ausência (a) e na presença de $H_2PO_4^-$ (b), HPO_4^{2-} (c) e PO_4^{3-} (d), todos 0,1 mol dm^{-3}.*

3.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS)

A análise por XPS dos possíveis filmes passivos formados sobre substrato de Zn foi realizada com o objetivo de se determinar à composição química e o estado de oxidação dos elementos constituintes dos filmes.

A Figura 13 apresenta os espectros de XPS das diferentes amostras estudadas. A desconvolução dos picos presentes nos espectros de XPS forneceu Zn $2p_{3/2}$; para ambos os zinco metálico e óxido de zinco ocorre a 1021,8 eV. Os valores obtidos para P $2p_{3/2}$ correspondem a fosfato (9).

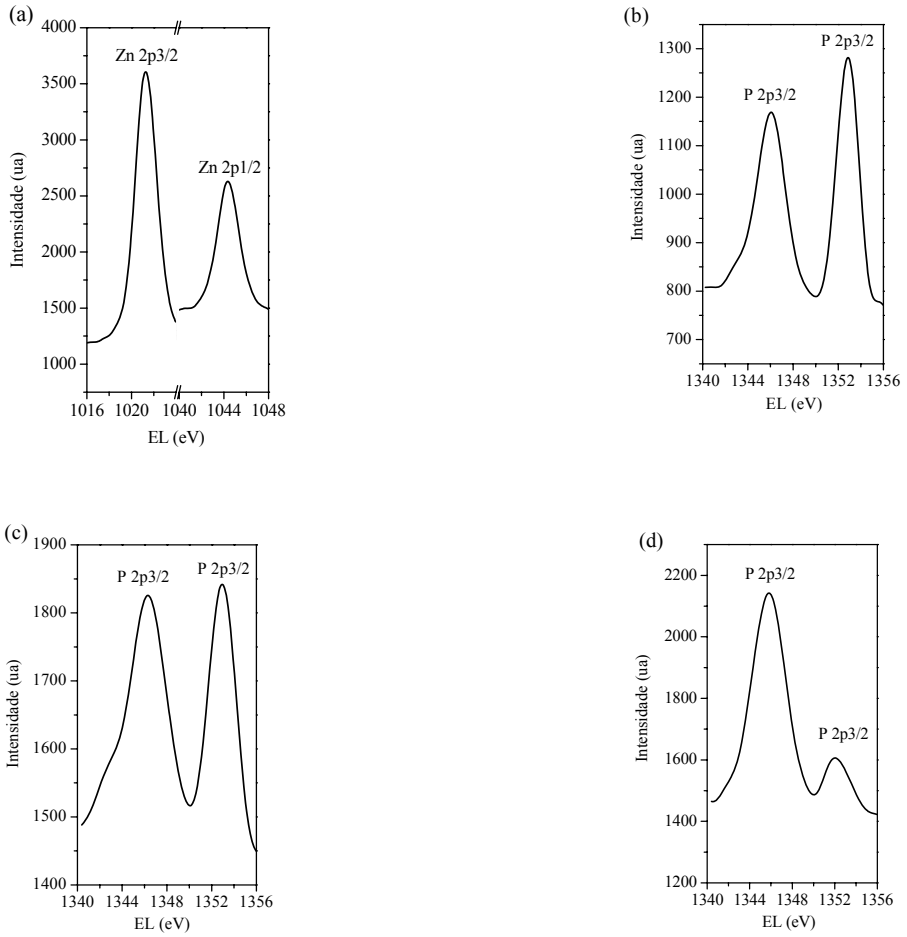

Figura 13. *Espectros de XPS para ionizações (a) Zn 2p, (b), (c) e (d) P 2p3/2. As amostras de Zn foram imersas em NaCl, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}, todos 0,1 mol dm^{-3}.*

A Tabelas I mostra as concentrações em percentagens atômicas das amostras de zinco imersas nas respectivas soluções em estudo. Como pode ser observado, pela técnica de XPS foi possível detectar a presença de fosfatos na superfície do Zn e estes aumentam com o aumento da valência dos ânions utilizados.

Tabela I. Composições (% atômica). em percentagens atômicas das amostras de zinco imersas nas respectivas soluções em estudo.

Zinco	C	O	Zn	P
Sem inibidor	44,29	47,39	8,32	—

$H_2PO_4^-$	32,82	52,42	6,27	8,49
HPO_4^{2-}	65,43	28,92	2,49	3,16
PO_4^{3-}	63,20	29,84	5,15	1,81

4. Conclusões

A avaliação dos inibidores de corrosão $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}, conduziram às seguintes conclusões:

As curvas PLP mostraram que os ânions fosfatos suprimiu principalmente o processo anódico do Zn, resultando no deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos com o aumento da concentração. Em geral, a presença dos inibidores deslocou os potenciais de corrosão para valores mais nobres.

Pelos diagramas de Nyquist foi possível observar que a resistência à polarização aumenta com o aumento da concentração dos inibidores. Da comparação entre os inibidores, o PO_4^{3-}, foi o que apresentou uma maior resistência à polarização.

As micrografias mostraram que as amostra imersas na presença de $H_2PO_4^-$, os produtos de corrosão formados possuem forma cúbica e recobrem toda a superfície com 24h de imersão. É possível observar ainda que ocorre um crescimento destes cristais com o aumento do tempo de exposição. Para demais amostras foi possível detectar a presença de filmes / e ou produtos de corrosão

Por DRX, além da fase de Zn, foi encontrada na amostra imersa em solução de NaCl + $H_2PO_4^-$ 0,1 mol dm^{-3} a fase $Zn_3(PO_4)_2(H_2O)_4$, indicando a formação de um filme/e ou produto de corrosão contendo fosfato. Para as demais amostras, pela técnica de DRX não foi possível detectar a presença de filmes/ e ou produtos de corrosão formados durante a imersão.

A análise de XPS mostrou que os valores obtidos para P $2p_{3/2}$ correspondem a fosfato.

5. Referências Bibliográficas

(1) K. ARAMAKI, "The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl", Corrosion Science**, 43**, 2001, p. 591.

(2) MCINTYRE, J.M.; PHAM, H.Q. *Progress in Organic Coattings,* **27** (1996) 201.

(3) NAVARRO-LABOULAIS, J.; TRIJUEQUE, J.; GARCÍA-JAREÑO, J.J. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* **44** (1998) 173.

(4) BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G.S.; SIMÕES, A.M. *Progress in Organic Coattings,* 52 (2005) 339.

(5) TITZ, J; SPÄHN, W.H.; HERBERT, M.; JÜTTNER, K.; LORENZ, W.J. *Corrosion,* **46** (1990) 221.

(6) BEREKET, G.; YURT, A. *Corrosion Science,* **43** (2001) 1179.

(7) FALK, T.; SVENSSON, J.E.; JOHANSSON, L.G. *Journal Electrochemical Society,* **145** (1998) 39.

(8) PAULSON, A.J.; MARD, B.M.; FERGUSON, J.F. *Wat. Res.* **23** (1989) 1563.

(9) Handbooks of Monochromatic XPS ESpectra. Commercially Pure Binary Oxides and a few Common Carbonates and Hydroxides. **2** (2005).