

# AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DOS INIBIDORES DE CORROSÃO; VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS E CONDIÇÕES DE TRABALHO

Biagio F. GIANNETTI\*

Paulo T. A. SUMODJO\*

Assis V. BENEDETTI\*\*

Francese CENTELLAS\*\*\*

Père L. CABOT\*\*\*

José António GARRIDO\*\*\*

Ernesto PEREZ\*\*\*

■ **RESUMO:** O emprego de inibidores de corrosão é um dos procedimentos utilizados na proteção de metais em meios agressivos. As diferentes técnicas eletroquímicas permitem abordar, no laboratório, o estudo da ação destes compostos. Não obstante, devido ao elevado número de variáveis, é necessário fixar cuidadosamente as condições experimentais. O estabelecimento das condições gerais de uso, determinação da concentração de trabalho, atividades relativas etc., permite eliminar o caráter empírico que algumas vezes acompanha o emprego dos inibidores de corrosão. Entretanto, não se pode excluir o acompanhamento do comportamento inibidor em situações reais.

■ **UNTERMOS:** Inibidores de corrosão; eficiência e utilização de inibidores de corrosão.

## Introdução

A corrosão de um metal pode ser entendida como a sua degradação espontânea por ação do meio ambiente. Ela pode ocorrer com a formação de espécies solúveis, resultando numa perda de massa e, conseqüentemente, numa alteração das suas propriedades mecânicas. A velocidade associada a este processo (velocidade de corrosão) é, do ponto de vista físico-químico, a variável cuja magnitude quantifica a extensão da degradação do material.

\* Instituto de Química da Universidade de São Paulo - São Paulo - Brasil.

\*\* Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista - Araraquara, Brasil.

\*\*\* Facultad de Ciencias - Universidad de Barcelona - Barcelona - Espanha.

Conforme o meio no qual ocorre a corrosão, ela pode ser classificada em (1) corrosão química: quando o metal reage com um meio não-iônico, por exemplo, oxidação ao ar a altas temperaturas; ou (ii) corrosão eletroquímica: quando ocorre um transporte de eletricidade através de um eletrólito, por exemplo, corrosão atmosférica ou corrosão no solo.<sup>1</sup>

Assim, a corrosão de um metal num meio úmido ocorre pela presença de um líquido condutor (eletrólito) entre as regiões anódica (onde há dissolução do metal) e catódica (na qual ocorre, pelo menos, uma reação de redução) no mesmo metal. Este conjunto constitui um sistema conhecido como pilha de corrosão e, como se origina na interface metal-solução, seu estudo é abordado empregando métodos eletroquímicos.

O estudo deste tipo de corrosão constitui um interessante campo de trabalho. A eletroquímica permite que, dia a dia, se alcance um melhor conhecimento teórico e prático do fenômeno e um emprego mais eficaz dos materiais metálicos.

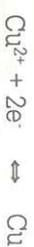
## As pilhas locais

A corrosão, em eletroquímica, pode ser entendida como fruto do acoplamento das reações de transferência de carga que ocorrem entre o metal e o meio eletrolítico que o rodeia. O metal estará oxidando-se (reação anódica), segundo a seguinte equação de reação:



Isto implica, obrigatoriamente, na redução de outra espécie (reação catódica), já que é impossível a existência de uma reação de oxidação sem outra de redução acoplada. Os tipos de reações de redução mais frequentes são:

1. deposição de um cátion metálico (por exemplo  $\text{Cu}^{2+}$ )



2. desprendimento de hidrogênio



3. redução do oxigênio dissolvido no eletrólito



Dependendo da natureza do meio, ocorre uma ou outra reação.

Na Figura 1 apresenta-se o esquema de uma pilha local Fe/eletrólito/Cu, na qual ocorre, simultaneamente, a dissolução do Fe e uma alcalinização do meio. No modelo das pilhas locais, a superfície metálica (inclusive em metais ultrapuros) pode ser considerada como constituída por regiões anódicas, nas quais ocorre a dissolução, e regiões catódicas, que fornecem os elétrons necessários para que se efetue a reação acoplada. O isolamento entre as regiões ou entre as mesmas e o eletrólito originará uma diminuição da corrosão, ou melhor, uma diminuição da velocidade dos processos anódico e catódico. Isto pode ser obtido pelo emprego de inibidores.

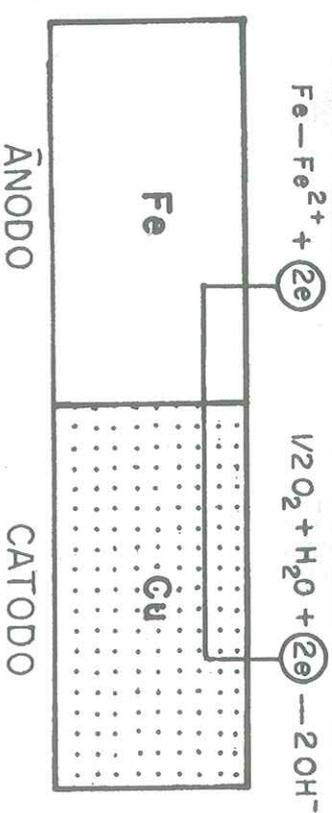


FIGURA 1 - Pilha local Fe/eletrólito/Cu.

## Inibidores de corrosão

Num sentido amplo, entende-se por inibidor de corrosão aquele composto que, adicionado ao meio no qual se encontra o metal (soluções, atmosferas corrosivas etc.), causa uma notável diminuição na velocidade de dissolução. Alguns autores consideram que somente são verdadeiros inibidores aqueles compostos que desenvolvem esta ação com concentrações relativamente pequenas (inferiores a  $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ). De qualquer modo, deve-se admitir como inibidores de corrosão os compostos para os quais a relação custo/benefício, razão entre o valor do custo de utilização do inibidor e o valor das perdas evitadas, apresenta um valor excelente. Porém, é conveniente salientar que o critério da relação custo/benefício não deve ser o único a ser adotado na escolha de um inibidor, já que estas substâncias podem apresentar efeitos indesejáveis, tais como ação poluente, formação de espuma quando agitadas, promover reações que formam depósitos que dificultam as trocas térmicas, toxidez etc.

Como não existe uma classificação única para os inibidores, adotaremos aquela fundamentada nas propriedades eletroquímicas. Baseada nas regiões sobre as quais o inibidor desenvolve sua atividade, classificam-se os inibidores em três categorias:

**Inibidores catódicos:** aqueles que se acomplam à semi-reação de redução, dificultando-a.

**Inibidores anódicos:** quando o fazem sobre a dissolução do metal propriamente dita.

**Inibidores mistos:** quando agem, ou podem agir, simultaneamente sobre ambas as reações. Dentro deste grupo podem ser incluídos os chamados inibidores por *formação de filme* e os de *adsorção*.

Os inibidores por adsorção constituem o grupo mais interessante e o que possui uma maior capacidade inovadora. Estes inibidores são compostos orgânicos derivados do N, S e O (aminas, quinolinas, tiouréias, aldeídos etc.). A primeira etapa do mecanismo de ação desses inibidores consiste na adsorção sobre regiões ativas do metal. Como indicado na Tabela 1, os derivados de oxigênio e, sobretudo, de nitrogênio apresentam uma adsorção muito mais seletiva que os derivados de enxofre?

Tabela 1 – Porcentagem de superfície coberta pelo inibidor. Sistema ferro doce – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 51% A 70°C

[Inibidor]/ molL <sup>-1</sup>	Tolitiourena		β – natioquinolina	
	r. anod.	r. cat.	r. anod.	r. cat.
3x10 <sup>-6</sup>	3	3	4	4
1x10 <sup>-5</sup>	22	22	20	0
3x10 <sup>-5</sup>	70	40	40	0
1x10 <sup>-4</sup>	92	90	70	0
3x10 <sup>-4</sup>	99	90	85	5
1x10 <sup>-3</sup>	100	90	95	20
3x10 <sup>-3</sup>	100	90	98	35
1x10 <sup>-2</sup>	–	–	99	60

Do ponto de vista técnico, define-se o termo *eficiência do inibidor*, Z, em função da diminuição que sua presença provoca na velocidade de dissolução do metal. Este parâmetro depende da natureza química do inibidor, da sua concentração, da temperatura de trabalho, das características da solução agressiva e do próprio metal a proteger e de outras variáveis.

A determinação da eficiência de um inibidor é conveniente para:

i) direcionar estudos para proteger um determinado metal ou liga metálica num certo meio agressivo;

ii) melhorar a ação dos inibidores existentes;

iii) comparar a ação inibidora entre vários compostos com o objetivo de estabelecer relações estrutura/atividade, seus comportamentos relativos etc.

Devido à complexidade que usualmente apresentam as reações eletroquímicas, a determinação da eficiência dos inibidores não é simples. Por este motivo discutiremos, a seguir, o significado que possuem os dados obtidos no laboratório bem como o seu valor para a previsão do comportamento do inibidor numa situação real.

### Variáveis experimentais no estudo da eficiência inibidora

A introdução do potenciostato nos laboratórios de eletroquímica, a partir dos anos de 1950, possibilitou o avanço do conhecimento no campo da cinética das reações de eletrodo e, conseqüentemente, da corrosão e proteção dos metais e suas ligas. Apesar disso e da incorporação de novas técnicas eletroquímicas (impedância) microscópicas (microscopia eletrônica de varredura, MEV) e espectroscópicas (efeito SERS), é difícil conseguir uma boa reprodutibilidade nas determinações experimentais da eficiência inibidora de uma substância. Estas dificuldades são devidas não tanto à sensibilidade e versatilidade do equipamento – hoje em dia monitorizado, inclusive, por computador – mas à intrínseca complexidade do mecanismo da inibição e às numerosas variáveis que nela incidem.

Nos estudos de eficiência dos inibidores de corrosão, os parâmetros experimentais, cujos controles são essenciais para garantir tanto a reprodutibilidade experimental como a validade dos critérios e das conseqüentes conclusões, são:

### 1. Composição e características do metal

É evidente, mas é preciso assinalar a necessidade do conhecimento do metal sobre o qual se desenvolvem os estudos de inibição. Não é possível extrapolar o comportamento de um inibidor num determinado metal para suas ligas e, com mais motivo, a outros metais diferentes. Vale, a título de exemplo, mencionar que a adição de diferentes quantidades de manganês no aço faz com que as ligas resultantes apresentem distintos comportamentos na inibição. Mais ainda, os aços trabalhados a frio dissolvem-se muito mais rapidamente do que aqueles de mesma composição, mas submetidos a um tratamento térmico. Nossos grupos, em trabalho conjunto, puderam comprovar que o comportamento de ligas de alumínio

é, frequentemente, muito diferente ao do metal base. Em estudos com ligas metálicas é necessário precisar:

- a composição da liga metálica;
- tamanho do grão;
- formação e natureza das fases;
- situação e estabilidade das fases;
- propriedades mecânicas da liga metálica.

## 2. Estado da superfície metálica

O comportamento eletroquímico do metal depende do estado de sua superfície. A reação de dissolução sobre superfícies lisas será diferente daquela sobre os metais com superfícies que são rugosas ou que apresentam trincas ou estão cobertas por um óxido etc. Estrudos da corrosão do cobre em meio de cloreto<sup>3</sup> evidenciam que a natureza do acabamento superficial pode conduzir a resultados distintos para os parâmetros eletroquímicos. Portanto, conclusões resultantes destes dados (velocidade e mecanismo da corrosão), ainda que corrigidas admitindo a área real dos eletrodos, serão igualmente diferentes. Os resultados experimentais obtidos para eletrodos submetidos a distintos polimentos mecânicos e eletrolíticos demonstram que a velocidade de corrosão é independente da área real do eletrodo, mas não de sua microestrutura. Assim, quanto maior as heterogeneidades da superfície, maior será a velocidade de corrosão.

A Figura 2 mostra a superfície de um eletrodo de cobre polido mecanicamente até brilho especular. Esta situação é esquematizada na Figura 3: os diferentes cristais do retículo possuem valores distintos da energia livre superficial de Gibbs e, conseqüentemente, uma reatividade distinta.

A princípio, seria desejável que a superfície metálica fosse a mais parecida àquela apresentada pelo metal nas condições reais de uso. Desta forma, os resultados da ação do inibidor obtidos poderiam corresponder aos apresentados na prática. Este critério opõe-se, infelizmente, àquele que estabelece condições que permitam assegurar uma adequada reproduzibilidade dos resultados experimentais. No geral, prevalece o critério de reproduzibilidade ao da semelhança com as condições reais de uso. Por este motivo, no estudo da ação inibidora adota-se o emprego de superfícies polidas e limpas.

Este critério não exclui os estudos que estimam a eficiência inibidora numa situação que se assemelha à realidade, empregando superfícies usinadas, um pouco corroídas, contaminadas etc. A comparação entre ensaios realizados nas distintas condições permitirá que se conheça o excesso de inibidor a ser empregado na situação real.

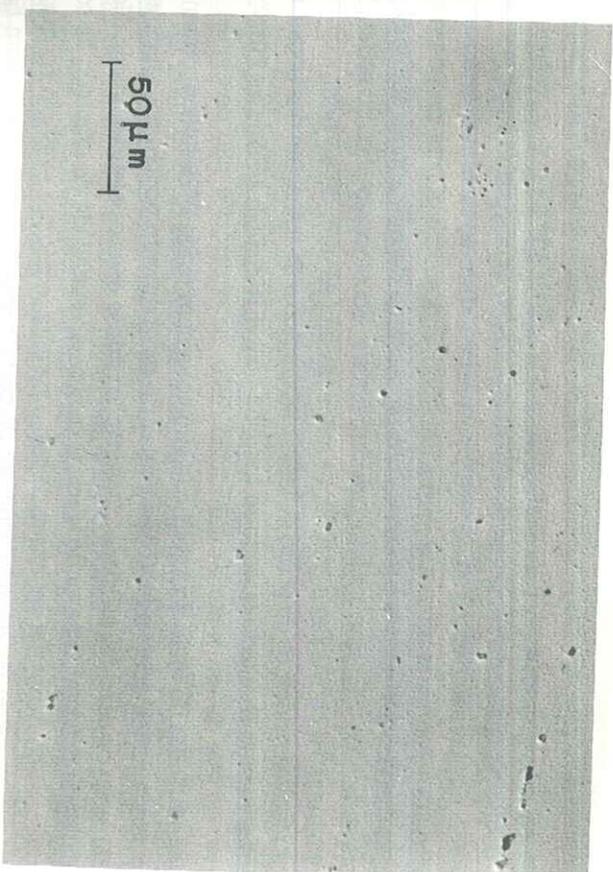


FIGURA 2 - Eletrodo de cobre polido mecanicamente até brilho especular.

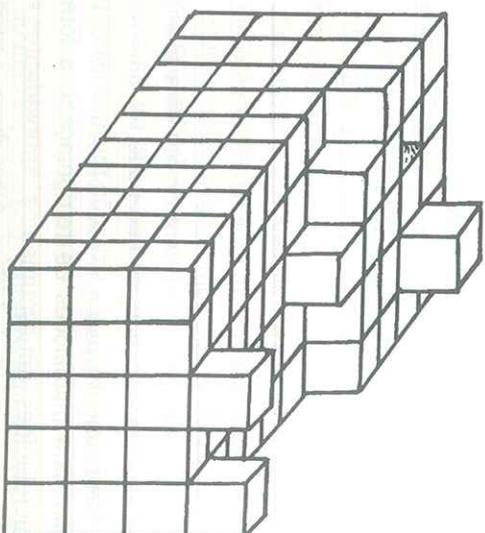


FIGURA 3 - Idealização de uma superfície metálica que mostra cristais com distintas energias livre-superficial de Gibbs.

Nas situações onde se requer um desengorduramento do metal, é recomendável o emprego de acetona ou de outros solventes, como o benzeno (com riscos tóxicos para o manipulador) e os hidrocarbonetos clorados (com a possibilidade de que contenham ou liberem pequenas quantidades de ácido clorídrico). O procedimento é muito simples: dependendo das características da amostra, é suficiente um algodão encharcado ou o emprego de um banho de ultra-som ou um soxhlet. O desengraxe será desnecessário quando a peça já tenha sido submetida a um processo de decapagem ao ácido. Neste caso, será suficiente uma simples lavagem com água e álcool isopropílico ou etílico. Em qualquer situação é conveniente guardar as amostras limpas num dessecador.

Por motivos evidentes do ponto de vista metalúrgico e da usinagem das peças, não se obtém o mesmo resultado quando se trabalha com a superfície lateral ( $S_l$ ) ou com a seção central ( $S_c$ ) de um material. Em razão disto, as superfícies não desejadas são geralmente isoladas do meio de trabalho (eletrolítico) empregando PTFE (teflon) ou embutindo-as numa resina adequada. Estas formas de recobrimento podem ser igualmente úteis para isolar os contatos elétricos, necessários para os ensaios eletroquímicos. Neste sentido podemos indicar, a partir de nossa experiência, a utilidade do emprego de solda Sn-Ag ou, quando o metal a ser ensaiado não o permitia (como por exemplo no caso de alumínio), do emprego de adesivo condutor de prata coloidal, para contatos com baixa solitação mecânica e elétrica, ou uma suspensão de resina epóxi e cobre em pó, para situações em que se requiera uma maior resistência mecânica da amostra.

### 3. Soluções de trabalho

Com o objetivo de permitir a reprodutibilidade experimental, é conveniente que se dissolva o eletrólito e o inibidor em água destilada ou, melhor ainda, em água obtida por osmose reversa. Isto supõe, novamente, uma idealização da realidade. No entanto, pode-se optar por trabalhar com algum dos diferentes meios artificiais – descritos segundo normas ASTM – que simulam soluções a diferentes pH, contendo cloretos e/ou sulfatos, dureza e, inclusive, oxigênio dissolvido<sup>15</sup>. Mesmo que a diversidade de situações reais seja elevada, sempre é possível escolher um meio cujas características se assemelhem às do problema. Uma vez estabelecido o comportamento do inibidor na solução padrão, se for o caso, pode-se compará-lo com o apresentado em uma situação em particular.

Mesmo com todas as precauções, não se pode ter garantias na predição do comportamento real. Efetivamente, numa situação real (por exemplo, no emprego de inibidores de corrosão para instalações de refrigeração), a fórmula comercial do inibidor apresenta microbicidas, antiespumantes, antioxidantes etc., que alteram – aumentando ou diminuindo – a ação inibidora. Além disso, a própria composição da solução varia com o tempo, seja pela alteração das substâncias inicialmente dissolvidas ou pela incorporação dos íons procedentes do metal na solução, mudando continuamente as condições experimentais.

As soluções de trabalho podem ser estáticas ou possuir movimento, dando lugar, em cada caso, a resultados diferentes. Simular adequadamente no laboratório o movimento de uma solução não é simples. Com esta finalidade pode-se empregar uma circulação da solução por bombeamento peristáltico, agitação por borbulhamento de gás inerte, agitadores magnéticos, ou outras medidas afins ou, muito melhor, uma rotação da amostra metálica por meio da técnica do eletrodo de disco rotatório, que proporciona um padrão de fluxo bem conhecido e permite reproduzir com mais facilidade o comportamento do metal em função da convecção.

### 4. Concentração do inibidor

Na prática, o objetivo dos estudos da ação inibidora é o estabelecimento da chamada concentração crítica do inibidor,  $C_c$ , definida como sendo a menor concentração de inibidor para a qual o metal não sofre corrosão.

O valor da concentração crítica é notavelmente influenciado pelas condições do ensaio (pH, agitação, condições da superfície etc.). Quando através de uma série de ensaios chega-se a conhecer  $C_c$ , é comum estabelecer para seu uso na prática um fator de segurança de 2 (Figura 4):

$$\text{Concentração de Uso} = 2 C_c$$

Além disso, é necessário ter conhecimento acerca da estabilidade química do inibidor no meio em que vai ser aplicado. Isto permitirá estabelecer o período de tempo útil da solução inibidora antes de sua renovação ou substituição. Porém, as características da cinética de decomposição não excluem a necessidade de, com periodicidade, determinar-se analiticamente as concentrações do inibidor, objetivando evitar danos no material metálico devido a situações imprevisíveis.

Para (a) poder conhecer a velocidade de corrosão em  $C_c$  e o aumento que se experimenta quando a concentração do inibidor é alterada (margem de segurança do inibidor), (b) aumentar a eficiência protetiva por meio da associação de outro inibidor que se acople à reação de eletrodo oposta (uma só formulação contendo dois inibidores: anódico e catódico), e (c) num campo mais teórico, estabelecer o mecanismo pelo qual ocorre a inibição, além do conhecimento de  $C_c$ , do ponto de vista físico-químico, é conveniente que se estabeleça:

- i) o tipo e grau da corrosão que o sistema apresenta nas proximidades da concentração crítica;
- ii) a natureza do inibidor (anódico, catódico ou misto);
- iii) sua possível sinergia com outros inibidores;
- iv) o mecanismo da inibição;
- v) o grau de recobrimento do metal pelo inibidor etc.

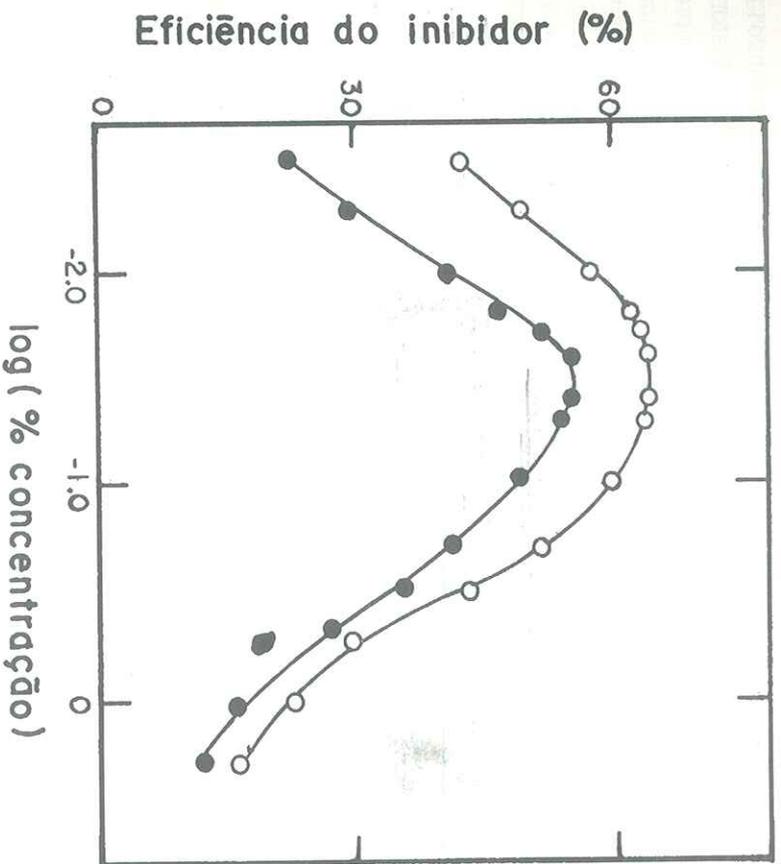


FIGURA 4 - Variação da porcentagem de inibição em função da concentração de inibidor a 25°C. (○) fenihoúreia; (●) hóurêia.

Este conhecimento permitirá o desenvolvimento de melhores produtos (relações estrutura-atividade) e a otimização de seu emprego.<sup>7</sup> Geralmente, associações de dois inibidores, um anódico e outro catódico, apresentam efeitos sinérgicos, isto é, os benefícios obtidos pela associação são superiores à soma dos obtidos com os inibidores em separado.

## 5. Temperatura e duração do ensaio

Os estudos eletroquímicos da eficiência dos inibidores são realizados em sistemas termostataizados. Para prever o comportamento real, é recomendável trabalhar na temperatura em que o sistema se encontra na prática. No caso de fluidos de trocadores de calor, o estabelecimento da temperatura de trabalho é difícil (existem gradientes de temperatura, entrada do fluido frio e saída do quente etc.). Nesse caso

é comum trabalhar em duas ou mais temperaturas, intermediárias àquelas do ponto quente e frio, ou simular as condições do gradiente de temperatura.<sup>8,9</sup>  
A velocidade de dissolução dos metais obedece à expressão do tipo Arrhenius (Figura 5). Um aumento em 10°C na temperatura resulta, aproximadamente, numa duplicação da velocidade de corrosão.<sup>10</sup> Na maioria dos casos, a presença do inibidor não altera qualitativamente este comportamento e é freqüente observar uma corrosão mais intensa na saída dos trocadores de calor (fluido quente) do que na sua entrada (fluido frio).

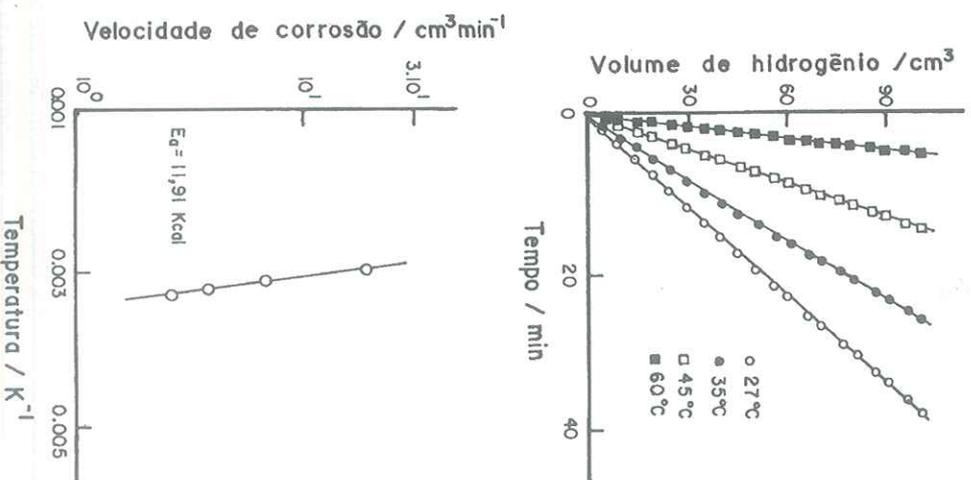


FIGURA 5 - Efeito da temperatura sobre a velocidade de corrosão do alumínio em NaOH 2 mol.L<sup>-1</sup>.

Quanto mais prolongados forem os ensaios, maior será a probabilidade de que não apareçam surpresas ou fenômenos imprevistos. Como norma geral, não é conveniente extrapolar os resultados para tempos superiores aos estudados. Suponhamos um metal recoberto por uma película de óxido (por exemplo, óxido de alumínio). Nesta situação é suficiente uma concentração baixa de inibidor para prevenir a dissolução do metal naqueles pontos onde a película inexistente ou tenha perdido a capacidade protetiva. Pode ocorrer, e é freqüente, que a película se dissolva gradualmente pela ação do eletrólito. Quando o grau de dissolução for apreciável, a quantidade de inibidor – inicialmente estimada como correta – será insuficiente para prevenir a corrosão do metal.

Em determinadas situações é possível trabalhar com experimentos de curta duração. Isto se aplica ao estudo do comportamento de inibidores empregados na decapagem ao ácido de metais ferrosos (as peças são submetidas à ação do ácido durante um breve período de tempo).

## 6. Detalhes experimentais

O equipamento com que se realizam as medidas experimentais e inclusive as técnicas empregadas podem influir no valor dos resultados e, conseqüentemente, introduzir erros nas conclusões deles obtidas. Na determinação, por meios eletroquímicos, da capacidade inibidora da corrosão de um determinado material, é comum utilizar concentrações de eletrólito iguais ou superiores a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , que são muito maiores que as apresentadas no ambiente corrosivo real. Por este motivo, muitos resultados de laboratório são de difícil extrapolação prática. Entretanto, este problema pode ser evitado fazendo uso de microeletrodos (diâmetro inferior a  $0,1 \text{ mm}$ ). Recentemente, Wikkel & Osteryoung<sup>11</sup> estabeleceram as condições de trabalho nos métodos eletroquímicos, com o objetivo de validar os resultados para as condições reais, inclusive no caso de soluções de elevada resistividade.

Num posterior estudo, serão expostos e comentados a natureza e limitações das diferentes técnicas e métodos empregados na estimativa da capacidade inibidora, e discutidos somente os aspectos relativos ao método experimental.

É obngatório, neste tipo de estudo, descrever com detalhe o sistema de trabalho adotado bem como as condições experimentais: a geometria da célula de trabalho, a disposição dos eletrodos de trabalho, o tipo de agitação e inclusive o material que está em contato com a solução.<sup>12</sup> Nem todos os materiais são adequados para um determinado meio e nem sempre é possível trabalhar com um sistema construído integralmente com vidro pyrex.

A difusão de espécies solúveis que saem do eletrodo (metal) depende da geometria adotada para os eletrodos, de sua orientação (eletrodos verticais ou horizontais) e da célula de trabalho.

Podem ocorrer situações onde os instrumentos de medida, escolhidos com pouco rigor, introduzem erros nos resultados obtidos (como no caso do emprego de potenciostatos de baixa impedância de entrada).

## Conclusões

As numerosas variáveis experimentais que intervêm nas reações eletroquímicas em eletrodos sólidos obrigam a fixar e descrever adequadamente as condições de trabalho, com o objetivo de conseguir uma boa reprodutibilidade e validade dos resultados experimentais. Dado que a corrosão úmida dos metais é um fenômeno eletroquímico, no estudo da ação protetiva dos inibidores as considerações discutidas anteriormente devem ser levadas em consideração.

A complexidade do processo não permite que se extrapolem os comportamentos obtidos numa determinada situação para outras que, inclusive, possam parecer semelhantes. Por isso, o trabalho deve ser conduzido em condições que permitam a reprodutibilidade e, se for necessário, a comparação posterior desses resultados com os obtidos em outras condições mais próximas das reais. Inclusive nestes casos, não se pode excluir o emprego dos corrosívimetros, instrumentos utilizados para determinar a velocidade de corrosão no local, geralmente, empregando a técnica da resistência de polarização.

Dada a importância econômica que tem a proteção dos metais em nossa sociedade, é, no entender dos autores, obngatório realizar precisos estudos de laboratório com o acompanhamento de sua ação nas condições reais. Só assim será possível orientar e melhorar as condições de emprego dos inibidores de corrosão.

GIANNETTI, B. F. et al. Corrosion inhibitors activity avalliation; experimental variables and work conditions. *Ecl. Quim.*, São Paulo, v. 17, p. 79-91, 1992.

■ **ABSTRACT:** Corrosion inhibitors are used, among other procedures, for metal protection in aggressive environments. In the laboratory electrochemical techniques enable the inhibition studies but, as a result of the high number of variables, experimental conditions should be closely fixed. These laboratory studies, such as determination of working concentration, relative activities etc., avoid the empirism sometimes present in the practice. However, "out-door" experimental corroboration of the presumptive inhibitor's behaviour is necessary.

■ **KEYWORDS:** Corrosion inhibitors; efficiency and utilization of corrosion inhibitors.

1. GALVELE, J. R. *Corrosion*, Organização dos Estados Americanos, Washington D. C., 1979, (Coleção de Monografias Científicas da OEA, série química n° 21).
2. WEST, J. M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. New York: van Nostrand, 1965.
3. RAICHEVA, S. N., ZLATEVA, D. S. Proceedings 7<sup>th</sup> Meeting on Metallic Corrosion, Rio de Janeiro, 1978, 341.
4. ANS/ASTM D1384, *Standard method for corrosion test for engine coolants in glassware*.
5. BS 5117, Testing corrosion inhibiting, engine coolant concentrates (antifreeze). Section 2.2., 1985. Glassware test.
6. SINGH, D. D. N., SINGH, M. M., CHAUDHARY, R. S., AGARWAL, C. V. *Electrochim. Acta*, v. 26, p. 1.051, 1981.
7. EVANS, U. R. *Corrosiones Metálicas*, Reverté, Barcelona, 1976.
8. BUTLER, G., MERCER, A. D., WARREN, G. M. *European Congress on Metallic Corrosion*, Society of Chemical Industry, London, 1977, p.349.
9. MERCER, A. D. In: ALLOR, W. H (ed.), *Engine coolant testing: state of the art STP 705*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1980, p. 53-80.
10. MOJRAD, M. Y., SELIMAN, S. A., Ibrahim, F. H. *J. Chem. Techn. Biotech.*, v. 46, p. 27 1989.
11. WIKIEL, K., OSTERYOUNG, J. J. *Electrochem. Soc.*, v. 185, p. 1.915 1988.
12. BRASHER, D. M., MERCER, A. D. *Proceedings 3<sup>rd</sup> International Congress on Metallic Corrosion*, Mir, Moscow, 1966.

Recebido em 20.1.1992.

Aceito em 19.3.1992.