

DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE PROTETORA DOS INIBIDORES DE CORROSÃO. II-MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

Biaggio Fernando GIANNETTI*
Francesc CENTELLAS***
Père Lluis CABOT***
José Antonio GARRIDO***
Ernesto PÉREZ***
Paulo Teng-An SUMODJO*
Assis Vicente BENEDETTI**
Koshun IHA****

■ **RESUMO:** Nos estudos da inibição de corrosão úmida dos metais, os métodos eletroquímicos apresentam certas vantagens em relação aos métodos que podem ser chamados de convencionais. Os métodos eletroquímicos são relativamente rápidos e permitem determinar o potencial de corrosão, inclinações de Tafel e a resistência de polarização. Esses parâmetros fornecem informações sobre a atividade do inibidor e sobre seu mecanismo de ação. Além disso, quando a perturbação aplicada ao sistema é pequena, as amostras metálicas podem ser utilizadas em outras experiências de caráter não destrutivo. Se o processo de corrosão varia com o tempo, será obrigatório realizar periodicamente a determinação da atividade do inibidor nas condições reais, o que pode ser feito empregando um corrosívmetro, instrumento portátil baseado na medida da resistência de polarização.

■ **PALAVRAS-CHAVE:** Inibidores de corrosão; atividade protetora; métodos eletroquímicos.

Introdução

Devido à natureza eletroquímica da corrosão úmida, os métodos que determinam as variáveis associadas com as reações que ocorrem no processo – potenciais e

* Instituto de Química - USP - 05463-100 - São Paulo - SP - Brasil.

** Departamento de Química - Universidade de Barcelona - 08028 - Barcelona - Espanha.

*** Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

**** Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - 12228-904 - São José dos Campos - SP - Brasil.

correntes de corrosão, inclinações de Tafel etc. - constituem um procedimento adequado para se conhecer o caráter protetor dos inibidores de corrosão. Entretanto, convém salientar que estes métodos são pouco ou nada adequados para estabelecer a ação dos denominados inibidores gasosos.

Pode-se reunir os métodos eletroquímicos em dois grupos. O primeiro inclui aqueles que são denominados convencionais, dentre os quais podem ser indicados o método da determinação do potencial de corrosão, o da corrente de polarização, o da micropolarização e o das correntes galvânicas. Num segundo grupo, estarão os métodos de capacitância e de impedância eletroquímica.

Os métodos pertencentes ao primeiro grupo caracterizam-se por necessitarem do uso do potenciostato/galvanostato, instrumento comum nos laboratórios de eletroquímica nestas últimas décadas. Há uma vasta bibliografia e a interpretação dos resultados não é mais complexa do que a usual em outras áreas da eletroquímica.

As técnicas de capacitância e de impedância eletroquímica são as mais recentes. Porém, apesar de existirem diferentes modelos de instrumentos comercializados, seu emprego, até o momento, está longe de ser generalizado. Pode ser incluído também neste grupo, como técnica auxiliar, o mapeamento do potencial na superfície do eletrodo, o que se torna bastante importante para a compreensão da influência dos contornos de grão, da natureza das fases presentes nos estágios iniciais e na evolução do processo de corrosão, especialmente aquele que envolve a formação e o crescimento de pites. Esta técnica permite também fazer conjecturas sobre a localização da região com maior ou menor ação protetora de um determinado inibidor.^{26,27,29,30}

Quando se leva a cabo a determinação da atividade inibidora de um composto, através do uso de um método eletroquímico, não se deve perder de vista que, nestes casos, idealiza-se o problema real para que se possa realizar o estudo sistemático. Por esse motivo, é conveniente verificar o comportamento previsto no campo prático. Curiosamente, pode ser empregado um método eletroquímico, como por exemplo o da resistência à polarização, e realizar-se a verificação no campo com um instrumento portátil (corrosivímetro).

Como ocorria no caso dos métodos de natureza não eletroquímica,¹¹ dificilmente com o emprego de um único método pode-se obter uma visão detalhada das características do processo. Neste sentido, os métodos ópticos e de análise da superfície (preferencialmente *in situ*) constituem um excelente complemento às informações obtidas por meio das técnicas eletroquímicas.

Finalmente, é importante assinalar que, graças à ajuda da informática, ocorreu uma sensível melhora no sentido de facilitar a condução dos trabalhos experimentais em eletroquímica. A monitoração dos instrumentos de aplicação de corrente ou de potencial, dos sistemas de aquisição e do tratamento dos dados experimentais por meio do computador permite diminuir o tempo dos ensaios.

No presente trabalho, são descritos os métodos eletroquímicos de maior interesse que possibilitam obter informações, a partir dos dados experimentais, do mecanismo da inibição.

Método do potencial de corrosão

A determinação do potencial em circuito aberto de um metal ou sua ligação submersa num meio inibidor serve, geralmente, como um complemento ou suporte das conclusões elaboradas por meio de outros métodos. Em outras palavras, não se considera que este método permite, por si só, estabelecer conclusões sobre a natureza e as características da inibição.

Do ponto de vista experimental, o método do potencial de corrosão é, às vezes, simples e rápido, e a partir de resultados complementares é possível estabelecer, com facilidade, algumas conclusões. Para vários sistemas já está bem estabelecido o procedimento experimental a ser empregado na determinação do potencial de corrosão, devendo ser, portanto, consultada a literatura especializada antes de se proceder a tal determinação. No caso de ligas de alumínio, por exemplo, já há um procedimento aceito para se determinar o potencial de corrosão.²

Quando se submerge o metal na solução, o potencial de eletrodo varia até alcançar um valor estacionário. Este potencial se designa potencial de corrosão, E_{corr} . Alcançado o potencial E_{corr} , a dissolução do metal ocorre a velocidade constante. Quando este potencial se desloca, por ação de um inibidor, para valores mais positivos, considera-se que há um enobrecimento do metal. Nestas situações pode ser estimado o desempenho do inibidor, baseado na magnitude do deslocamento causado.^{3,16} O enobrecimento do metal supõe uma diminuição da corrente de corrosão (ou velocidade de dissolução do metal) (Figura 1a).

Em qualquer situação de passivação anódica (inclusive a formação de um composto superficial metal-inibidor ou uma simples adsorção), pode ocorrer que, a um determinado potencial - denominado potencial de pite -, haja o aparecimento de uma corrosão localizada, provocada pela agressividade do eletrólito.⁹ Este fato deve ser levado em conta, já que a presença do inibidor pode deslocar demasiadamente o potencial do eletrodo, de modo a aproximá-lo, perigosamente, do potencial de pite, causando, dessa forma, a perda da ação protetora. Aparentemente, sempre há grande diferença entre os potenciais de corrosão e de pite, porém isto nem sempre ocorre. Deve ser lembrado que, no caso do Al e suas ligas, por exemplo, em meio neutro com cloreto os potenciais de corrosão e pite já são praticamente coincidentes, na ausência de inibidores.¹² Com a finalidade de poder obter uma informação realmente confiável, é necessário conhecer o potencial de pite, que pode ser obtido por meio da análise de uma curva de polarização potenciodinâmica. Fica evidente, portanto, que o potencial medido contém contribuições das diferentes regiões da superfície do eletrodo, podendo variar significativamente de um ponto para outro, sendo, então, conveniente conhecer a distribuição do potencial na superfície.

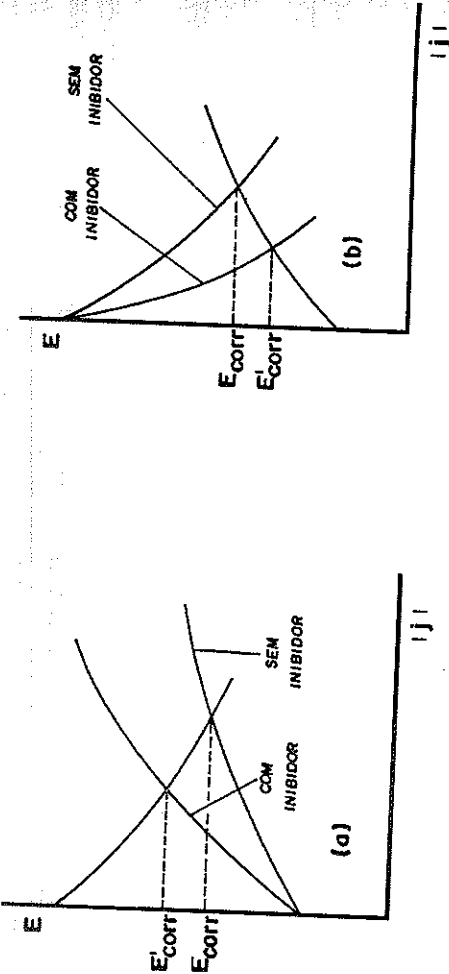


FIGURA 1 - Curvas E-j ilustrativas da ação do inibidor deslocando o potencial e reduzindo a corrente de dissolução do metal: (a) inibidor anódico; (b) inibidor catódico.

A técnica de mapeamento do potencial na superfície consiste em varrer a superfície do eletrodo de trabalho com um microeletrodo ou ultramicroeletrodo de referência, obtendo mapas em duas dimensões com informação sobre a atividade microgalvânica em qualquer região da superfície.^{26,27,29,30} Uma técnica alternativa para se determinar o potencial em microáreas de eletrodos foi descrito por Brandl.⁴ Esta técnica consiste em isolar uma determinada área da amostra com menos de 40 µm de diâmetro, como, por exemplo, uma região contendo o contorno de grão, e movimentar a extremidade do capilar do eletrodo de referência para determinar o potencial de um grão ou de seu contorno.

Sabe-se que o efeito inibidor da corrosão pode ser consequência da alteração do potencial de corrosão e/ou da diminuição da densidade da corrente de corrosão. Pode-se, portanto, proteger o metal fazendo com que seu potencial relativo torne-se igual ou menor que o potencial de equilíbrio da reação de dissolução desse metal. A diminuição da densidade da corrente de corrosão será resultado da modificação das densidades das correntes de troca do metal (reação anódica) e da reação catódica. Um inibidor tanto pode aumentar como diminuir o potencial de corrosão do sistema em estudo, dependendo se agir sobre áreas anódicas ou catódicas, e ainda poderá atuar sobre toda a superfície do metal ou liga. Neste caso, dificilmente se conhecerá, *a priori*, o sentido do deslocamento do potencial.³

A eficiência do inibidor poderá ser avaliada, por exemplo, por meio do deslocamento do potencial estacionário para valores mais nobres.

Quando o inibidor é do tipo catódico, a adsorção ou formação de compostos na superfície ocorre, preferencialmente, nas regiões catódicas do metal.^{3,28} Esses inibidores provocam um deslocamento do potencial estacionário para valores mais catódicos (negativos). Na Figura 1a e b são apresentados os deslocamentos do potencial (E_{corr}) em função da natureza anódica ou catódica do inibidor. Este fato constitui uma prova adicional de que o método da medida de potencial não é, por si só, conclusivo para estabelecer a eficiência do inibidor.

Método das correntes de polarização

A corrosão úmida, sob a luz do modelo de célula local, é causada pelo fluxo de correntes que se estabelecem entre as regiões catódicas e anódicas do metal ou da liga metálica. Apesar destas correntes possuírem valores diferentes de zero, a sua determinação é feita por métodos estacionários, uma vez que não são passíveis de medição direta. Quando é aplicado ao eletrodo um potencial, que o desloca de sua situação de equilíbrio, obtém-se como resposta uma corrente elétrica. A relação existente entre o potencial aplicado (perturbação) e a densidade de corrente produzida é do tipo exponencial, cuja forma geral pode ser vista na Figura 2a. Quando estes dados são representados na forma E vs. ln j, encontra-se uma região linear que se conhece como região de Tafel (Figura 2b).¹³ Extrapolando o comportamento da região linear até o potencial de equilíbrio (correspondente à dissolução do metal puro), é possível calcular a densidade de corrente de troca, j_0 . Se se trata de um sistema em que há corrosão, mede-se o potencial de estado estacionário e não o de equilíbrio, uma vez que o sistema não se encontra em equilíbrio. Então, a partir das curvas de Tafel²⁴ ou das de polarização linear (micropolarização),^{13,22,24,25} obtém-se a corrente de corrosão. Para encontrar a região linear nas representações semilogarítmicas, é necessário aplicar ao eletrodo sobretensões de dezenas ou até centenas de mV (dependendo da natureza do metal ou liga e do meio agressivo), ou seja, o potencial aplicado pode ser notadamente superior àquele que o eletrodo apresenta no estado de repouso. Considerando este fato, percebe-se que o método baseia-se em atribuir ao eletrodo em repouso um comportamento que é resultado de uma extrapolação do que está ocorrendo numa região de potenciais relativamente afastada da condição de repouso. Este procedimento pode ser bastante questionável, pois a extrapolação é feita a partir da região em que o metal está em seu estado mais ativo (condição que pode ser muito diferente daquela correspondente ao estado estacionário). Ao se alterar significativamente o potencial do metal, deslocando-o para uma região mais ativa, Frequentemente, as alterações promovidas restringem-se à superfície e não inutilizam o metal para posteriores estudos. Porém, obrigam efetuar um cuidadoso tratamento da superfície, previamente a cada ensaio, com o objetivo de obter a reprodutibilidade requerida nos experimentos.

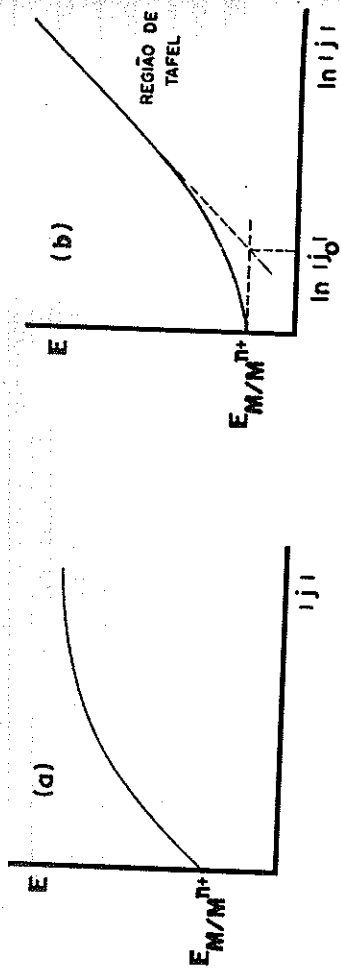


FIGURA 2 - (a) Curva E-j ilustrativa da dissolução do metal; (b) Curva de Tafel.

Uma vez obtida a densidade de corrente à sobretensão nula, j_0 , pode-se definir a eficiência do inibidor segundo a equação:

$$Z(\%) = [j_0 - j_0^{in}] \cdot 100/j_0 \quad (1)$$

já que a densidade de corrente (associada ao processo de dissolução) será menor em presença do inibidor, j_0^{in} , que em sua ausência, j_0 .

Como foi indicado em trabalho anterior,¹¹ os inibidores da corrosão atuam adsorvendo-se ou formando compostos (supostamente em monocamadas) sobre as regiões anódicas ou catódicas do metal. Baseado nisso e aceitando a existência destas monocamadas como a responsável pela diminuição da corrente de dissolução, pode-se definir o grau de recobrimento da superfície θ ou fração de superfície coberta (e protegida) pelo inibidor por:¹⁴

$$\theta = 1 - [j_0^{in}/j_0] \quad (2)$$

uma vez que a densidade de corrente de corrosão encontrar-se-á diminuída em função da extensão da superfície recoberta:

$$j_0^{in} = (1 - \theta) \cdot j_0 \quad (3)$$

O grau de cobertura pode ser estabelecido, mesmo fazendo uso dos parâmetros obtidos com o emprego de métodos não eletroquímicos (como o da perda de massa ou do desprendimento de hidrogênio). Assim sendo, o grau de cobertura constitui-se num parâmetro que permite a comparação dos resultados e conclusões obtidas por meio de técnicas diferentes. Da mesma forma, é possível estabelecer o valor de θ a partir de outros métodos eletroquímicos, por exemplo, o da capacitância da dupla camada elétrica. O conhecimento do grau de cobertura permite efetuar diferentes tratamentos teóricos com o objetivo de estabelecer o mecanismo da inibição. Serão

comentados a seguir, de forma breve, os principais modelos de adsorção que podem ser considerados na inibição da corrosão e as correspondentes equações existentes para o grau de cobertura da superfície.^{8,10}

Modelo de Langmuir

O modelo mais simples pelo qual pode ocorrer a adsorção do inibidor é o de Langmuir.

Segundo este modelo, a adsorção tem lugar sobre regiões determinadas - denominadas regiões ativas -, não existindo nenhum tipo de interação entre elas nem entre as moléculas de inibidor adsorvidas. Portanto, a energia de adsorção (calor de adsorção) é independente do grau de cobertura, mantendo-se constante em todo o processo.

Sob o ponto de vista geométrico, a adsorção se realiza formando uma monocamada. O modelo de Langmuir pode ser representado pela seguinte equação:

$$\theta = K \cdot C_{in} / (1 + K \cdot C_{in}) \quad (4)$$

$$\theta / (1 - \theta) = A \cdot C_{in} \cdot e^{-Q/RT} \quad (5)$$

na qual A é uma constante que independe da temperatura e é característica para o sistema estudado, e Q é o calor de adsorção. Aplicando logaritmo à equação (5) obtém-se:

$$\log [\theta / (1 - \theta)] = \log A + \log C_{in} - Q / 2,303RT \quad (6)$$

Quando o modelo é aplicável, trabalhando isotermicamente, obter-se-á uma boa linearidade dos dados experimentais num gráfico no qual $\log [\theta / (1 - \theta)]$ é colocado em função de $\log C_{in}$ com um coeficiente angular próximo da unidade. Experimentalmente, este modelo é comprovado para graus de cobertura inferiores a 0,2.

Modelos de Temkin e Frumkin

O modelo de Langmuir, geralmente, corresponde ao caso mais simples de adsorção e, portanto, pode não representar bem o que ocorre na realidade. Por este motivo, raramente os resultados experimentais são descritos pelas equações matemáticas do modelo, principalmente num amplo intervalo de concentrações.

No modelo de Temkin aceita-se que as regiões ativas são energeticamente distintas. Conseqüentemente, o calor de adsorção varia com o grau de cobertura. Segundo este modelo, o calor de adsorção é uma função de constantes, intrínsecas ao processo, e da concentração do inibidor:

$$Q = K_1 \log (K_2 - C_{in}) \quad (7)$$

de maneira que o calor de adsorção diminui ao aumentar o grau de cobertura. Se a equação de Langmuir é aceitável nos estágios iniciais da adsorção, o modelo de Temkin, costumeiramente, é válido para valores de θ maiores que 0,2.

O modelo que geralmente explica melhor os resultados experimentais é o de Frumkin. Neste caso, é aceito que há interação entre as moléculas adsorvidas, fato muito provável de ocorrer em sistemas reais.¹⁷ A equação geral correspondente à isoterma de Frumkin é:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp [F(\theta)] = K \cdot C_m \quad (8)$$

na qual a função $F(\theta)$, que está no expoente, representa a interação entre as moléculas adsorvidas, ou seja, o efeito de interação lateral.

A Figura 3 mostra o ajuste do modelo para a adsorção de diferentes aminas de cadeia média, na inibição da corrosão do ferro em H_2SO_4 1M.¹⁷

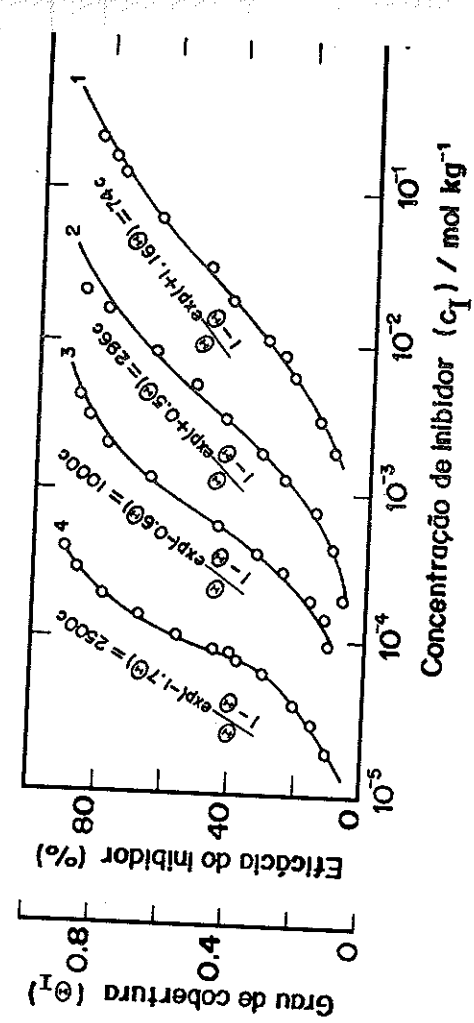


FIGURA 3 - Isotermas de Frumkin para a adsorção de várias aminas sobre ferro em ácido sulfúrico 1 M.²²

Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich, obtida empiricamente, pode ser deduzida a partir do modelo de Langmuir, considerando energias diferentes para os sítios de adsorção.¹⁰ O modelo permite, na maioria das vezes, um bom tratamento dos resultados experimentais até valores intermediários de concentração do inibidor. Sua expressão matemática é:

$$\theta = K \cdot C_m^{1/m} \quad (9)$$

na qual K e m representam duas constantes experimentais, com $1 > m > 0$. Com o adequado ajuste dos parâmetros, a região inicial das curvas estabelecidas segundo o modelo de Frumkin equivale ao estabelecido pelo modelo de Freundlich.

As isotermas de adsorção comentadas não são aplicáveis no caso da formação de multicamadas.¹⁰ Nestes casos, deve-se recorrer à isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), inicialmente estabelecida para estudar o comportamento da adsorção de gases sobre sólidos. Para não estender em demasia este artigo, decidiu-se não discutir a isoterma de B.E.T.

Método da resistência de polarização

Um dos maiores inconvenientes do método das correntes de polarização é que a magnitude da perturbação imposta (até centenas de mV) promove mudanças apreciáveis nas características da interface metal/solução. Por este motivo, é passível de crítica quando se extrapola o comportamento dessa situação para outra, na qual o sistema apresenta comportamento estacionário (perturbação nula).

Estes inconvenientes são evitados fazendo-se uso do método da resistência de polarização, também conhecido como da micropolarização.^{3,13,22,24,25} Neste método, a perturbação é, no máximo, de 20 mV em relação ao potencial estacionário ou E_{corr} .

Durante a micropolarização registra-se a corrente que flui no eletrodo. As curvas potencial-corrente obtidas têm formato do tipo biexponencial e, comumente, são representadas da forma indicada na Figura 4a.

Quando a polarização imposta é pequena, a corrente varia linearmente com o potencial (segmento reto na curva 4a), de modo que:

$$R_p = \Delta E / \Delta I = cte = \text{coeficiente angular da reta} \quad (10)$$

Como não se conhece a priori o E no qual o comportamento $E-I$ é linear, a melhor definição de R_p é dada pela expressão:

$$MR_p = [\delta E] / [\delta I]_{I=0} \quad (11)$$

Os valores da resistência à polarização, R_p , são adotados, na maioria das vezes, como representativos da corrosão que ocorre nas condições estacionárias. O parâmetro R_p é a variável determinada nos corrosívetros, aparelhos empregados para determinar a velocidade de corrosão nas situações reais. Fazendo-se uso de eletrodos bem caracterizados, como padrões de referência, os valores de R_p podem ser expressos como os empregados nas medidas de perda de massa. Nestes casos, é costumeiro empregar os valores de mpy (milipolegadas por ano).

O método da resistência de polarização possui outra característica interessante: as amostras submetidas às micropolarizações estão sujeitas a alterações que não comprometem o material para o uso em outros ensaios (ensaio não destrutivo), como, por exemplo, micropolarizações a outras velocidades de varredura, voltametrias cíclicas e perturbações potenciostáticas.

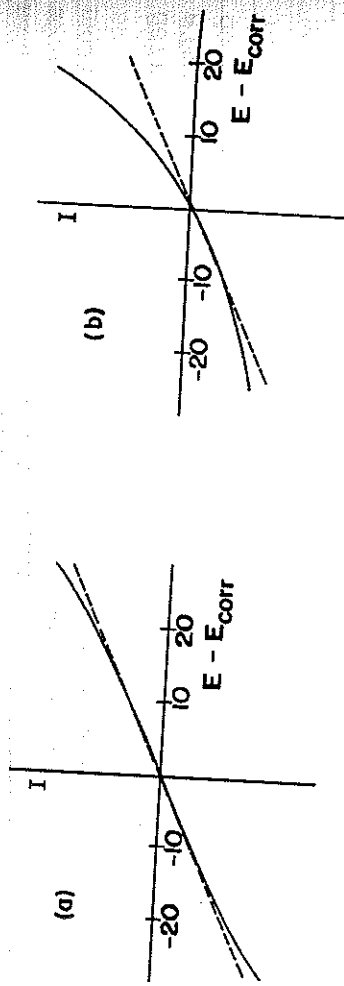


FIGURA 4 - Curvas de micropolarização: (a) ilustração da região linear para sobretensões tendendo a zero; (b) curva de micropolarização para os casos em que os coeficientes de Tafel são bastante diferentes.

Os resultados obtidos, a partir da técnica, são mais precisos quanto mais semelhantes forem os coeficientes angulares de Tafel anódico e catódico. Em situações como as apresentadas na Figura 4b, na qual os coeficientes angulares de Tafel são diferentes, o ramo correspondente à variação linear de I vs. E é muito pequeno (em alguns casos, somente se estende por alguns mV). Portanto, supor um comportamento retilíneo num intervalo de 20 mV implica um erro experimental considerável. Nestas situações, é possível aplicar satisfatoriamente um procedimento iterativo para o cálculo independente do coeficiente angular de Tafel do processo anódico e catódico, estabelecendo a partir desses valores as características da ação inibidora.^{13,22}

Método de determinação das correntes galvânicas

Este método fundamenta-se na determinação das correntes que fluem entre metais diferentes e que constituem, em seu conjunto, um sistema de corrosão. A partir da medida dessas correntes é possível determinar a velocidade de dissolução do material.²¹ O papel do inibidor impõe uma diminuição destas correntes.²³

No planejamento do experimento deve-se procurar que a relação entre as áreas das superfícies dos metais seja representativa da realidade, e cuidar para que o instrumento de medida (microamperímetro) conectado ao sistema não introduza uma resistência de tal valor (suficientemente elevada) que desloque o potencial estacionário de seu valor real.

O método das correntes galvânicas resulta particularmente útil nos estudos de inibição da corrosão de sistemas bimetálicos (por exemplo, metais com anodos de sacrifício).

Outros métodos eletroquímicos: determinação da capacitância e da impedância

Além dos já comentados, podem ser empregados outros métodos eletroquímicos para determinar a atividade dos inibidores. Cabe destacar, entre os métodos, aqueles baseados em medidas de capacitância e de impedância, que usam correntes alternadas. A capacitância pode também ser determinada por voltametria cíclica de pequena amplitude ou técnicas galvanostáticas como o método da corrente interrompida. Estes métodos, quando comparados com os anteriores, não possuem uma natureza tão simples, e a interpretação dos resultados experimentais requer um conhecimento mais aprofundado não apenas das técnicas, mas também do sistema em estudo.^{1,15,18,19,20}

No método das capacitâncias, a interface metal/solução é considerada equivalente a um condensador plano, no qual a adsorção do inibidor produz mudanças. Quando é empregado o método da impedância, aceita-se que a resistência de polarização, R_p , está modificada pela natureza do eletrólito e pelo filme do inibidor adsorvido (ou combinado com o substrato).

Em última instância, a eficiência do inibidor é estabelecida por meio do cálculo de R_p e, da mesma forma que foi indicado anteriormente, é muito conveniente conhecer os valores dos coeficientes de Tafel.

O método das impedâncias é adequado para o estudo de metais com pouco acabamento da superfície (maior semelhança com as situações reais) e com um eletrólito de baixa condutividade (água com pequena concentração iônica, o que evidentemente exclui a água do mar).

Conclusão

O emprego dos métodos eletroquímicos para verificar o comportamento dos inibidores de corrosão é adequado tanto em condições de laboratório como em estudos em condições de campo (corrosivímetros cujo fundamento é determinar a resistência de polarização).

Entretanto, é conveniente analisar as conclusões alcançadas a partir destes métodos levando em consideração aquelas obtidas com técnicas ópticas (microscopia óptica, S.E.M., AFM, análise espectroscópica da superfície etc.). Com estas informações poder-se-á estabelecer a eficiência dos inibidores à corrosão e, também, apresentar propostas acerca do mecanismo da ação inibidora.^{5,6,7}

Diferentemente dos métodos não eletroquímicos, os métodos eletroquímicos, apesar de sua natureza destrutiva, não inutilizam a amostra, bastando, nos piores casos, apenas uma nova preparação da superfície para prosseguir o experimento com a mesma amostra.

Os métodos eletroquímicos possuem um caráter de previsão considerável. Desta forma, é possível estudar o comportamento de um sistema num tempo consideravelmente pequeno, obtendo-se informações sobre o processo em situações nas quais o ataque do metal se mantém em níveis discretos. Portanto, trabalha-se numa situação que possui interesse técnico e econômico. Porém, há o risco de que a cinética de corrosão mude com o tempo e invalide as conclusões obtidas. Por isso, é recomendável efetuar periodicamente (fazendo uso da técnica da micropolarização com um corrossivômetro portátil) ensaios de controle na situação real.

GIANNETTI, B. F. et al. Protective activity determination of corrosion inhibitors. II-Electrochemical methods. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.20 p.101-113, 1995.

■ **ABSTRACT:** *In the studies of wet corrosion inhibition, the electrochemical methods present some advantages with respect to the others. The electrochemical methods are relatively fast, allowing the determination of the corrosion potential, Tafel slopes and polarization resistance, required for the inhibitor's activity determination. The metallic specimens are not destroyed, under small electrochemical perturbations, and therefore, can be used in further experiments. When the corrosion rate changes with time, the periodical evaluation of the inhibitor activity in the real situation must be done. This can be easily performed by means of the corrossivimeter, portable instrument based on the polarization resistance measurement.*

■ **KEYWORDS:** *Corrosion inhibitors; inhibitor's activity; electrochemical methods.*

Referências bibliográficas

- 1 AKSUT, A. A., LORENZ, W. J., MANSFELD, F. *Corros. Sci.*, p.611, 1982.
- 2 ASTM G 69-81: *Standard Practice for Measurement of Corrosion Potentials of Aluminium Alloys.* ASTM, 1981.
- 3 BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A. K. N. *Modern Electrochemistry.* New York: Plenum Press, 1970. v.2, p.1306-09.
- 4 BRANDL, W. *Electrochim. Acta*, v.37, p.2263, 1992.
- 5 CASTLE, J. E. *The use of the scanning electron microscope.* Oxford: Pergamon, 1972. p.104-38.
- 6 CHANG, R. K., FURTAK, T. E. *Surface enhanced Raman Spectroscopy.* New York: Plenum, 1982.
- 7 COLTHUP, N., DALY, L., WILBERLEY, S. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.* New York: Applied Science, 1981.
- 8 DAMASKIN, B., PETRII, O., BATRAKOV, V. *Adsorption of Organic Compounds at Electrodes.* New York: Plenum, 1971.
- 9 FRANKENTHAL, R. P., KRUGER, J. *Passivity of Metals.* Princeton: The Electrochemical Society, 1978.
- 10 FRUMKIN, A. *Hidrogen Overvoltage and adsorption phenomena.* In: TOBIAS, G., DELAHAY, P. (Eds.) *Advances in electrochemistry and Electrochemical Engineering.* New York: Interscience, 1961. v.1. p.45 e v.3, p.287.

11 GIANNETTI, B. F. et al. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.17, p.93, 1992.
12 HOLLINGSWORTH, E. H., HUNSICKER. *Corrosion of Aluminium and Aluminium Alloys.* In: *Metals Handbook.* 9. ed. Ohio: ASM International, 1987. p. 583-609.

13 ISSSELING, F. P. *Br. Corros. J.*, v.21, p.95, 1986.

14 KAESCHKE, H. *Metallic Corrosion; Principles of Physical Chemistry and Current Problems.* S.l.: s.n., 1988. cap.7, p.178-93.

15 KICHIGIN, V. I. *Theory and Practice of the Inhibition of Metal Corrosion.* Izhevsk, 1984. p.36.

16 LEIDHEISER JR., H. *Fundamentals of Corrosion Protection in Aqueous Solutions.* In: *Metals Handbook.* 9.ed. Ohio: ASM International, 1987. p.377-9.

17 LEVINE, I. N. *Fisicoquímica.* McGraw-Hill, 1981. p.241-2.

18 LORENZ W. J., MANSFELD, F. *Corros. Sci.*, p.647, 1981.

19 MACDONALD, D. D., MCKUBRE, M. C. H. *Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science.* In: SIMPÓSIO DA AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, San Francisco, California, 21-23 de maio de 1979. *Electrochemical Corrosion Testing.* 2.ed., 1984, p.110-49.

20 MACDONALD, D. D. *Transient Techniques in Electrochemistry.* New York: Plenum, 1977.

21 MANSFELD, F. *Corrosion-NACE*, v.29 p.403, 1973.

22 _____ *Corrosion-NACE*, v.29, p.397, 1973.

23 MERCER, A. D. *Report of the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors.* 1984.

24 Nota Técnica: *Basics of Corrosion Measurements.* APPLICATION NOTE CORR 1, EG&G.

25 Nota Técnica: *Linear Polarization.* APPLICATION NOTE 140, EG&G.

26 Nota Técnica: *Scanning Reference Electrode Technique - Evaluation of the protection offered by polymer coatings applied to aluminium food containers.* APPLICATION NOTE 1012, EG&G.

27 Nota Técnica: *Scanning Reference Electrode Technique - A study of the effect of surface finish on corrosion initiation.* APPLICATION NOTE 1016, EG&G.

28 POUBAIX, M. *Lectures on electrochemical corrosion.* New York: Plenum, 1973.

29 SARGEANT, D. A., HAINSE, J. G. C., BATES, S. J. *Mater. Sci. Technol.*, v.5, p.487, 1987.

30 TRETHERWEY, K. R. et al. *Corros. Sci.*, v.35, p.127, 1993.

31 UHLIG, H. H. *Corrosión y Control de la Corrosión.* Bilbao: Urmo Ed., 1979. p.46-68.

Recebido em 14.9.1994.

Aceito em 16.12.1994.