

ELETRODISSOLUÇÃO DE LIGAS DE LATÃO EMPREGANDO SISTEMAS DE ANÁLISE EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE COBRE, ZINCO E CHUMBO POR ICP-AES

Ana Paula G. Gervasio e Gilmar Caseri de Luca

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - 13560-970 - São Carlos - SP

Amauri Antonio Menegário, Henrique Bergamin Filho[†] e Boaventura Freire dos Reis

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo - 13400-970 - Piracicaba - SP

Ivan Gonçalves de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Universitário - 88040-900 - Florianópolis - SC

Recebido em 2/7/98; aceito em 2/2/99

ELECTRODISSOLUTION OF BRASSES ALLOYS EMPLOYING FLOW SYSTEMS FOR DETERMINATION OF COPPER, ZINC AND LEAD BY ICP-AES. An on-line electrodi dissolution procedure implemented in a flow injection system for determination of copper, zinc and lead in brasses alloys by ICP-AES is described. Sample dissolution procedure was carried out by using a PTFE chamber and a DC power supply with constant current. Solid sample was attached to chamber as anode and a gold tubing coupled in the chamber was used as cathode. An electrolytic solution flowing through the gold tubing closed the electric circuit with sample, in order to provide condition for electric dissolution when the DC power supply was switched on. The best results were achieved by using a 1.5 mol l⁻¹ nitric acid solution as electrolyte and a 2.5 A current intensity. The procedure presented a good performance characterized by a relative standard deviation better than < 5% (n=5) and a sample throughput of 180 determinations per hour for Cu, Zn and Pb. Results were in agreement with those obtained by conventional acid dissolution (99% confidence level).

Keywords: electrolytic dissolution; brasses; ICP-AES; flow system.

INTRODUÇÃO

As ligas de latão são compostas basicamente por cobre, zinco e chumbo. Essas ligas são utilizadas na indústria automobilística para a produção de pastilhas e lonas de freio, e na ausência de chumbo, como material dentário¹. Em alguns casos, a matéria prima utilizada na produção deste tipo de liga é adquirida como sucata de latão e, posteriormente, fundida para obter o produto comercial. Neste caso, uma quantidade significativa de análises é requerida para o controle da qualidade do produto reciclado. Na área metalúrgica, o controle de qualidade requer procedimentos analíticos que forneçam resultados com boa precisão e exatidão, e também com elevada produtividade analítica.

A primeira etapa no procedimento analítico é fazer uma amostragem representativa, em geral obtendo pó ou limalha da amostra. Após esta etapa, o analista deverá buscar a melhor alternativa para dissolução da amostra, sendo os procedimentos por via seca ou via úmida os mais utilizados². No primeiro, a amostra é fundida em alta temperatura com agentes fundentes e a massa resultante é dissolvida com ácido diluído ou água. No segundo, a dissolução é realizada por oxidação do material com ácido mineral ou misturas de ácidos, em sistema aberto ou fechado². Nos procedimentos em sistema aberto há riscos de contaminação, o que pode prejudicar significativamente a confiabilidade na determinação de elementos traços³.

Em geral, as etapas de preparo e solubilização da amostra representam a maior parte do tempo despendido na análise. Deste modo, a possibilidade de efetuar a análise química da amostra sólida é bastante atrativa⁴. Assim, visando otimizar a análise de ligas metálicas, a eletrodissolução foi proposta como uma alternativa aos processos de fusão e

dissolução ácida. O procedimento consiste em fazer da amostra condutora o ânodo e, com o auxílio de um cátodo inerte e de uma solução eletrolítica, oxida-se a liga fazendo circular uma corrente elétrica. Este procedimento foi aplicado para solubilização de ligas de cobre⁵ e aços de baixa e alta liga⁶, e posterior determinação espectrofotométrica, obtendo uma frequência analítica de 20 amostras por hora. Posteriormente, a eletrodissolução anódica foi utilizada na indústria siderúrgica para a determinação de alumínio em aços acalmados por espectrometria de absorção atômica^{7,8}.

Em 1975, a análise por injeção em fluxo foi proposta como um novo conceito de gerenciamento de soluções⁹. Os módulos de análises, devidamente dimensionados, facilitaram a automatização e a concepção de métodos analíticos rápidos para a determinação de espécies químicas com diferentes tipos de detectores. A versatilidade para a construção dos módulos de análises possibilitou o primeiro acoplamento da dissolução eletrolítica de amostras metálicas em sistemas de injeção em fluxo contínuo¹⁰. O acoplamento foi realizado inserindo-se uma câmara eletrolítica no sistema de fluxo, onde a amostra (ânodo) era colocada fechando o circuito elétrico, e a corrente que circulava agia como oxidante. O sistema foi empregado para a solubilização de aço e a subsequente determinação de alumínio por espectrometria de absorção atômica, obtendo uma velocidade analítica de 20 determinações por hora. Utilizando a mesma câmara, foi possível a determinação espectrofotométrica de molibdênio em aços, com frequência analítica de 40 determinações por hora¹¹.

Considerando-se que a eletrodissolução oxida todos os componentes da liga, o módulo de análise foi acoplado a equipamentos para detecção multi-elementar^{12,13,14}. Este tipo de acoplamento permitiu atingir uma frequência analítica de 300 determinações por hora, empregando espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES)¹³. A aplicação deste processo também foi demonstrada para a determinação de componentes de ligas por espectrometria de

[†] In Memoriam

absorção atômica (AAS)¹⁵ e espectrofotometria de absorção molecular¹⁶.

Além de possibilitar a dissolução quantitativa dos metais presentes na amostra sólida, a eletrodissolução é utilizada em processos de usinagem¹⁷ e polimento eletroquímico¹⁸. Para esses casos, também é relevante o estudo da composição do eletrólito, vazão, tempo de eletrólise e intensidade de corrente aplicada durante o processo.

Na eletrodissolução de um metal, reações secundárias podem ocorrer na célula eletroquímica, portanto, parte da corrente aplicada não contribui para o processo. Além disso, dependendo do eletrólito, o metal pode ser passivado e, em consequência, reduzir a quantidade de material dissolvido por unidade de tempo. As soluções eletrolíticas contendo ácido nítrico tem uma forte tendência de formar óxidos metálicos na superfície anódica^{19,20}, podendo resultar em passivação²¹. Além deste efeito, pode ocorrer a dissolução ativa, importante em estudos de corrosão e processos eletrometalúrgicos^{22,23}, mas a dissolução tende a ser preferencial e, portanto, não é apropriado para procedimentos analíticos.

As Leis de Faraday poderiam ser aplicadas para a determinação quantitativa dos elementos eletrodissolvidos, desde que o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica fosse conhecido. Além disso, seria ideal que a eficiência de corrente se mantivesse constante, independente da composição da liga e da estrutura cristalina.

Outra possibilidade para a quantificação dos metais eletrodissolvidos seria a utilização de curvas analíticas obtidas com padrões. Neste caso, seria necessário empregar material de referência certificado com matriz idêntica à da amostra, condição difícil de ser atendida. Para contornar este problema, foi proposto o método de cálculo por somatória, que consiste na determinação de todos os constituintes da liga. Este método foi utilizado para determinar ferro, cromo, níquel e manganês em aços austeníticos e ferríticos por ICP-AES¹³.

No presente trabalho, é proposta a dissolução anódica em sistema de análise por injeção em fluxo, como procedimento de dissolução de ligas de latão, para as determinações de Pb, Cu e Zn por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio (ICP-AES). A determinação da composição da liga será obtida empregando o cálculo por somatória ICP-AES¹³.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

Espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido em argônio Jarrel-Ash modelo 970, equipado com nebulizador tipo *cross flow*. Bomba peristáltica Ismatec, modelo MP-8 com tubos de Tygon de diâmetros variados. Politriz (APL - 40) com lixas de granulometria 180 e 400 *mesh* (Arotec). Fonte de corrente contínua controlada, capaz de fornecer intensidade de corrente de 0,1 a 3,0 A, com precisão de 0,01 A, em intervalos de tempo de 2,0; 4,0; 6,0; 9,0; 12,0; 32,0; e 39,0 s, construída no Laboratório de Química Analítica do Cena. Injetor manual feito em acrílico com 3 seções de comutação. Para as linhas de transmissão de fluidos, foi utilizado tubo de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm.

A câmara de eletrodissolução, medindo 5 mm de profundidade e 8 mm de diâmetro (0,5 cm² de área anódica), foi construída em um cilindro de PTFE de 30 mm de diâmetro e 20 mm de altura (Fig.1). A amostra atua como ânodo, sendo mantida na câmara sob pressão contra um anel de borracha para evitar vazamento da solução eletrolítica. No centro da câmara, foi introduzido um tubo de ouro (0,7 mm d.i. e 1,7 mm d.e.), que atua como cátodo e permite a entrada do eletrólito na câmara. Um orifício de 1,0 mm de diâmetro, perpendicular ao cátodo, possibilitava o escoamento da solução eletrolítica para a unidade de mistura (M).

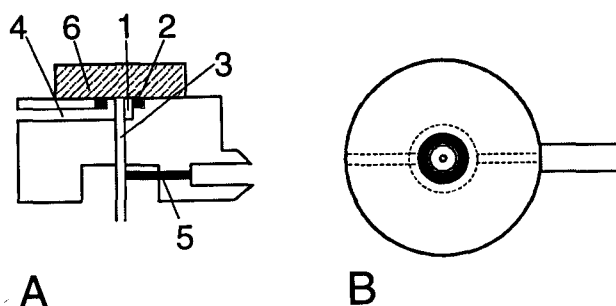


Figura 1. (A) Vista Lateral da câmara de eletrólise. 1- célula de eletrólise; 2- o-ring; 3- tubo de ouro (cátodo); 4- saída do fluxo de eletrólito; 5- conexão do cátodo; 6- amostra (ânodo). (B) Vista superior da câmara de eletrólise.

Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico usando água destilada e deionizada. As soluções padrão estoque de Zn, Cu e Pb 1000,0 mg l⁻¹ foram preparadas a partir dos óxidos ou dos metais puros (Johnson Matthey Chemical), em ácido nítrico (Merck). As soluções padrão de trabalho multi-elementares, contendo 2,0; 5,0 e 10,0 mg l⁻¹ de Zn, Cu e Pb, foram obtidas a partir de diluições sucessivas das soluções padrão estoques. Essas soluções foram preparadas na mesma acidez da solução eletrolítica (1,5 mol l⁻¹ de HNO₃).

Preparo e solubilização das amostras

A superfície de contato das amostras para a dissolução eletrolítica foi polida com lixas d'água de granulometria 180 e 400 *mesh*, utilizando a Politriz rotativa para remoção de possíveis óxidos ou outras impurezas presentes na superfície metálica.

A dissolução ácida convencional foi feita solubilizando-se 0,2000 g de limalhas da amostra e do padrão certificado de latão (IPT- 40) com 20,0 ml de uma solução aquosa de ácido nítrico 1:1, em chapa aquecedora a 200°C, durante 10 minutos. Após o resfriamento, o volume foi completado para 200,0 ml com água.

Diagrama de fluxos do módulo de análise

O diagrama de fluxos do sistema proposto é apresentado na Fig.2. Na posição indicada, as alças de amostragem A₁ e A₂ selecionam o volume das soluções E₁ e E₂. Com a comutação do injetor, um fluxo de ar C₁ transporta a alíquota da solução eletrolítica contida em A₁ para a câmara de eletrodissolução (1). Através do cátodo, a solução jorra contra a superfície da amostra, fechando o contato elétrico entre o ânodo e o cátodo. Um pulso de corrente constante é aplicado, pressionando-se a chave de comando da fonte. A corrente elétrica, ao circular através do circuito compreendendo a amostra e a câmara, promove a oxidação dos metais presentes na liga. A solução contendo o material eletrodissolvido é recolhida na câmara de mistura (M). Nesta posição, a solução contida em A₂, transportada pelo fluxo de ar C₂ para a câmara de mistura (M), promove a diluição (1:1) do material eletrodissolvido. O fluxo de ar C₃ promove a homogeneização da solução na câmara de mistura (M). Em seguida, a solução é aspirada da câmara (M) pelo sistema de nebulização do ICP-AES para detecção dos analitos. Após otimizar as condições de operação, tais como: vazão; comprimento das alças de amostragem; concentração da solução eletrolítica; intensidade de corrente; intervalo de tempo para eletrólise; um conjunto de amostras foi analisado.

As curvas analíticas para quantificação das espécies de interesse foram obtidas usando soluções padrão multi-elementares. As condições de operação do espectrômetro estão mostradas na Tabela 1.

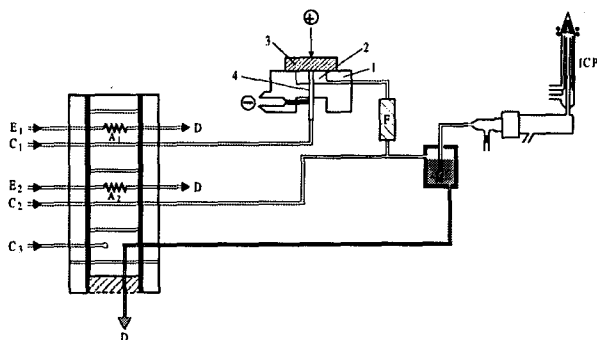


Figura 2. Diagrama de Fluxos. A_1 e A_2 = alças de amostragem (4,0 ml, respectivamente); E_1 e E_2 = solução eletrolítica 1,5 mol l⁻¹ HNO₃; C_1 ; C_2 e C_3 = fluxo de ar (22,0 ; 10,0 e 5,0 ml min⁻¹, respectivamente); D = descarte; M = câmara de mistura; F = unidade de filtração; ICP = espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido; 1 = câmara eletrolítica; 2 = célula eletrolítica; 3 = ânodo (amostra); 4 = cátodo (tubo de ouro); área hachurada = posição alternativa do injetor.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-AES.

Potência Incidente	1,0 kW
Potência Refletida	10 W
Tempo de Integração	10 s
Vazão de Argônio:	
Refrigeração	16,00 l min ⁻¹
Auxiliar	1,00 l min ⁻¹
Nebulização	0,40 l min ⁻¹
Altura de Observação	16 mm
Nebulizador e Tocha	Cross-flow, quartzo
Comprimento de Onda:	
Cobre	213,8 nm
Zinco	324,7 nm
Chumbo	220,3 nm

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Pb, Cu e Zn nas ligas eletrodissolvidas foram obtidos segundo o procedimento proposto por Souza *et al.*¹³, considerando que os elementos determinados representam, pelo menos, 98% (m/m) dos constituintes das ligas. Esses teores foram comparados aos obtidos com a dissolução convencional e posterior determinação por ICP-AES.

Inicialmente, estudou-se a melhor concentração da solução eletrolítica variando-se a concentração e a composição da mesma. As soluções eletrolíticas estudadas constituíram-se de soluções de ácidos nítrico e perclórico e o peróxido de hidrogênio em concentrações e misturas variadas. Apesar de se utilizarem soluções com natureza oxidante, a composição destas soluções foi estabelecida considerando que são recomendadas para a dissolução eletrolítica de ligas metálicas¹⁸. Os demais parâmetros foram mantidos constantes: intensidade de corrente, 2,5 A; intervalo de tempo para circulação da corrente, 4 s; e vazão da solução eletrolítica, 22,0 ml min⁻¹. Soluções eletrolíticas contendo ácido clorídrico não foram usadas para evitar a precipitação de chumbo. Os resultados obtidos empregando-se misturas eletrolíticas contendo ácidos nítrico e perclórico ou ácido nítrico e peróxido de hidrogênio ou a mistura das três substâncias apresentaram erros superiores a 30% para todos os constituintes. Nestas condições, ocorreu formação de compostos insolúveis passando a superfície da amostra. Quando as soluções eletrolíticas contendo apenas ácido nítrico foram utilizadas, a passivação da superfície da amostra foi eliminada e os resultados apresentaram boa exatidão (Fig.3). No entanto, para a concentração de ácido nítrico inferior a 1,0 mol l⁻¹, os resultados para o chumbo apresentaram desvios

padrão relativos muito alto (Fig.4). Estes efeitos podem ser atribuídos à oscilação da corrente elétrica, que ocorria durante a eletrólise, quando a concentração da solução era menor que 1,0 mol l⁻¹. Isto porque, paralelo a oxidação do metal no ânodo pode ocorrer a redução dos íons H₃O⁺(aq) da solução eletrolítica no cátodo, produzindo H_{2(g)}, o que altera a impedância da célula eletrolítica. Para a concentração de ácido nítrico de 1,5 e 2,0 mol l⁻¹, para todos os elementos determinados, os valores dos erros e desvios padrão relativos obtidos foram inferiores a 10 e 5 %, respectivamente. É importante salientar que a densidade de corrente é de 5,0 A cm⁻² quando se emprega a intensidade de corrente de 2,5 A. Considerando-se os valores dos erros e desvios padrão relativos observados, a concentração de ácido nítrico foi mantida em 1,5 mol l⁻¹.

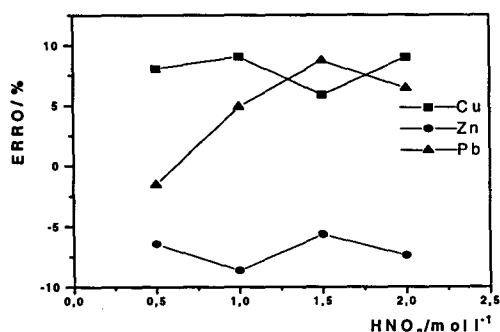


Figura 3. Influência da acidez da solução eletrolítica na exatidão dos resultados obtidos para uma amostra típica de latão.

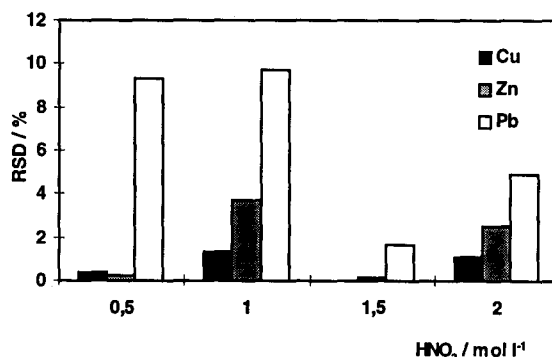


Figura 4. Influência da acidez da solução eletrolítica na precisão dos resultados obtidos para uma amostra típica de latão.

A vazão de bombeamento da solução eletrolítica foi variada de 15,0 a 30,0 ml min⁻¹, considerando-se a sua importância na refrigeração dos eletrodos e na remoção das bolhas de gás da superfície da amostra. Durante a eletrólise ocorre uma liberação considerável de gases provenientes de reações paralelas. Empregando-se uma vazão de 15,0 ml min⁻¹, a remoção das bolhas não foi eficiente, afetando a exatidão dos resultados, principalmente para o chumbo, conforme mostra a Fig.5. Quando utilizou-se a vazão da solução eletrolítica de 22,0 ml min⁻¹, os valores dos erros obtidos foram inferiores a 10%. Para a vazão de 30,0 ml min⁻¹, observou-se um aumento da concentração de chumbo eletrodissolvido em comparação com a dos outros componentes, provavelmente devido à dissolução química preferencial. Considerando-se os resultados apresentados na Fig.5, a vazão da solução eletrolítica foi definida em 22,0 ml min⁻¹. Deve-se salientar que, durante a eletrólise, o tempo de residência da solução dentro da câmara deveria ser mínimo para evitar a hidrólise dos íons metálicos em solução.

Tabela 2. Teores de cobre, zinco e chumbo em amostras de latão determinados após eletrodissolução e dissolução convencional.

Amostras	Dissolução Convencional*			Eletrodissolução*		
	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
1	59,53 ± 0,07	36,14 ± 0,07	2,75 ± 0,03	62,42 ± 0,01	34,09 ± 0,06	2,99 ± 0,05
2	60,01 ± 0,05	34,64 ± 0,14	3,01 ± 0,06	62,33 ± 0,12	34,30 ± 0,05	3,07 ± 0,07
3	61,19 ± 0,28	34,14 ± 0,09	3,26 ± 0,04	62,69 ± 0,10	33,84 ± 0,05	3,28 ± 0,09
4	65,75 ± 0,68	32,88 ± 0,28	0,35 ± 0,02	66,41 ± 0,92	33,30 ± 0,94	0,28 ± 0,01

* Médias e desvios padrão obtidos (n=3).

Segundo as Leis de Faraday, a quantidade de massa eletrodissolvida depende da intensidade de corrente e do tempo de eletrólise. Assim, variaram-se os intervalos de tempo de eletrólise em 2,0; 4,0 e 6,0 s, mantendo-se constante a intensidade de corrente em 2,5 A. Para o intervalo de tempo de 2,0 s, o erro obtido entre as replicatas foi superior a 10 %, provavelmente porque a quantidade de material eletrodissolvido não era representativa. Para intervalos de tempo de 4,0 e 6,0 s, os valores dos erros obtidos foram inferiores a 10 %, em vista disso, fixou-se o intervalo de tempo em 4,0 s.

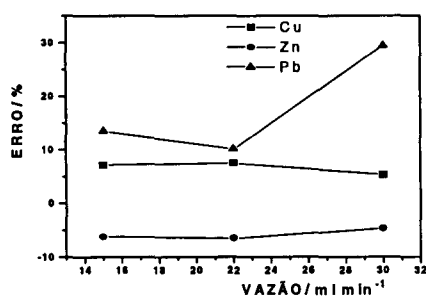


Figura 5. Influência da vazão da solução eletrolítica na exatidão dos resultados obtidos para uma amostra típica de latão.

A intensidade de corrente aplicada deve ser bem dimensionada para evitar a eletrodissolução seletiva¹³. Conforme mostra a Fig. 6, a diminuição da intensidade de corrente aplicada promoveu um aumento da concentração de chumbo e um decréscimo da concentração de cobre e zinco. Acredita-se que, para intensidade de corrente inferior a 2,25 A, ocorreu um processo de eletrodissolução preferencial para o chumbo. Deste modo, optou-se por empregar a intensidade de corrente em 2,5 A, estabelecendo um bom compromisso entre o intervalo de tempo de eletrólise (4,0 s) e a quantidade de material eletrodissolvido. Deve-se ressaltar que, após o processo eletrolítico, para qualquer intensidade de corrente, a superfície da amostra era brilhante, o que evidencia que não houve passivação da superfície.

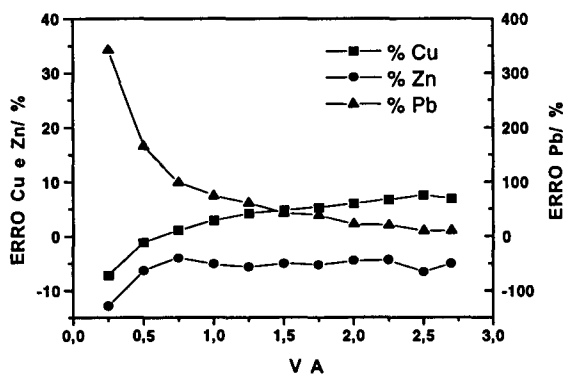


Figura 6. Influência da intensidade de corrente na exatidão dos resultados obtidos para uma amostra típica de latão.

Na ausência de corrente externa e utilizando-se a solução 1,5 mol l⁻¹ HNO₃, verificou-se a solubilização de todos os elementos que compõe a liga, o que evidenciou um ataque químico da amostra, mas que não foi proporcional a concentração dos metais na liga. No entanto, a razão entre a quantidade de massa quimicamente dissolvida e eletrodissolvida, utilizando-se 2,5 A, era desprezível no cálculo final da porcentagem dos metais, não prejudicando a exatidão dos resultados.

Após a otimização dos parâmetros envolvidos, algumas amostras foram analisadas e os resultados são mostrados na Tabela 2. Os desvios padrão relativos para uma amostra contendo 2,75% Pb, 59,53% Cu e 36,14% Zn (n= 5) foram 1,77%, 0,02% e 0,19%, respectivamente. O procedimento proposto apresentou uma frequência analítica de 180 determinações por hora. Aplicando-se um teste *t* pareado entre os resultados obtidos com a solubilização química convencional, não houve diferença significativa em um nível de confiança de 99%.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo auxílio concedido. Ao Prof. Dr. Joaquim Araújo Nóbrega (UFSCar), pela ajuda na correção e discussão. Ao Prof. Dr. Wagner L. Polito (IQSC/USP), pela discussão.

REFERÊNCIAS

- Polito, W. L.; Tremiliosi Fo, G.; Guastaldi, A. C.; *IV Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal.* 1984, anais, p. 531.
- Vandecasteele, C.; Block, C. B.; *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley & Sons 1993.
- Van Loon, J. C.; *Selected Methods of Trace Metal Analyses, Biological and Environmental Samples*, John Wiley & Sons 1985, volume 80.
- Souza, I. G.; Bergamin F^o, H.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Oliveira, P. V.; Nóbrega, J. A.; *Quim. Nova* 1992, 15, 204.
- Barabas, S.; Lea, S. G.; *Anal. Chem.* 1965, 32, 1132.
- Barabas, S.; *Techicon Symposia* 1966, vol.1.
- Coutinho, C. A.; Azevedo, J. C.; Arruda, C. E.; *Metallurgia-ABM* 1981, 37, 683.
- Coutinho, C. A.; Arruda, C. E.; Etrusco, G. S. P.; *Metallurgia-ABM* 1983, 39, 87.
- Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* 1975, 78, 145.
- Bergamin F^o, H.; Krug, F. J.; Zagatto, E. A. G.; Arruda, E. C.; Coutinho, C. A.; *Anal. Chim. Acta* 1986, 190, 177.
- Bergamin F^o, H.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Nóbrega, J. A.; Mesquita, M.; Souza, I. G.; *Anal. Chim. Acta* 1988, 214, 397.
- Flock, J.; Ohls, K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1988, 331, 408.
- Souza, I. G.; Bergamin Fo, H.; Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; Oliveira, P. V.; Reis, B. F.; Giné, M. F.; *Anal. Chim. Acta* 1991, 245, 397.
- Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P.; Huang, B.; *Anal. Chim. Acta* 1991, 251, 187.
- Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P.; Huang, B.; *Anal. Chim. Acta* 1991, 243, 65.

16. Yang, J-N.; Ou, K.; Tao, Y.; Yin, X-Y.; *Analytical Proceedings* **1995**, 32, 155.
17. Stock, J. T. & Orna, M. V.; *Eletrochemistry, Past and Present, ACS Symposium Series*, Washington D. C. 1989.
18. Petzow, G.; *Metallographic Etching, American Society for Metals*, USA 1978.
19. Springborn, R. K.; *Non-traditional machining process. ASTME (American Society Tools and Manufacturing Engineers)*, Michigan 1967.
20. Kahles, J. F.; *Electrochemical machining (ECM)*. In metal handbook. 3rd. ed. Volume two. Machinability data center (MDC), Ohio 1980.
21. Kiss, L.; *Kinetics of Eletrochemical Metal Dissolution*, Elsevier, New York, 1988.
22. Gentil, V.; *Corrosão*, Guanabara Dois, 2a ed., 1987.
23. Ribbe, A. P.; Foldes, A. G.; Correa, A.; Hugenneyer, C.; Bauer, P.; Reuss, F.; Lichtenfed, H.; Agosti, G.; Ferreira, J. D.; Spier, L. R.; Ett, R. H.; Grundig, W.; *Corrosão e Tratamentos Superficiais dos Metais*, Associação Brasileira de Metais 1971.