

DESENVOLVIMENTO E USO DO COMPÓSITO DE Nb₂O₅/Cu COMO REVESTIMENTO APLICADO POR ASPERSÃO TÉRMICA SOBRE O AÇO AISI 1020 PARA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO PELO SOLO EM ESTRUTURAS ENTERRADAS

Oscar Regis Junior*

Departamento de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 84016-210 Ponta Grossa - PR, Brasil

José Maurílio da Silva e Kleber Franke Portella

Departamento de Pesquisa em Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, CP 19067, 81531-900 Curitiba - PR, Brasil

Ramon Sigifredo Cortes Paredes

Departamento de Mecânica, Universidade Federal do Paraná, CP 19011, 81531-900 Curitiba- PR, Brasil

Recebido em 15/8/11; aceito em 9/4/12; publicado na web em 26/6/12

DEVELOPMENT OF Nb₂O₅/Cu COMPOSITE AS AISI 1020 STEEL THERMAL SPRAY COATING FOR PROTECTION AGAINST CORROSION BY SOIL IN BURIED STRUCTURES. An Nb₂O₅/Cu corrosion-resistant coating was developed and applied onto AISI 1020 steel substrate by Powder Flame Spray. A galvanostatic electrochemical technique was employed, with and without ohmic drop, in four different soils (two corrosively aggressive and two less aggressive). Behavior of coatings in different soils was compared using a cathodic hydrogen reduction reaction (equilibrium potential, overvoltage and exchange current density) focusing on the effect of ohmic drop. Results allow recommendation of Nb₂O₅/Cu composite for use in buried structure protection.

Keywords: soil corrosion; surface coating; Nb₂O₅.

INTRODUÇÃO

A galvanização de estruturas enterradas confere, normalmente, proteção razoável contra a corrosão pelo solo por vários anos, mas quando estas se encontram em solos altamente corrosivos, tal proteção se torna ineficiente muito antes do final do seu período de vida útil.

O solo é uma coleção de corpos naturais constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, que são formados por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do planeta.¹ Suas propriedades exercem grande influência na corrosão eletroquímica de estruturas metálicas enterradas, em função das alterações que podem ser observadas nos processos anódicos e catódicos. Esta influência pode ser ocasionada tanto por propriedades físicas, químicas e biológicas (agressividade específica) como por fatores externos (agressividade relativa).²

A agressividade específica está intimamente ligada às propriedades locais, tais como resistividade, umidade, acidez ou alcalinidade, permeabilidade, presença de sais solúveis e micro-organismos. A agressividade relativa, por sua vez, está relacionada a fatores externos, tais como a corrente de fuga e de contato entre diferentes metais.³ Estes fatores podem atuar de forma conjunta e, por este motivo, a corrosividade dos solos é avaliada por diversos parâmetros físico-químicos simultaneamente, conforme critérios existentes na literatura.⁴⁻⁹

Em complementação aos sistemas existentes de proteção superficial para as estruturas enterradas, optou-se em avaliar o compósito Nb₂O₅/Cu como revestimento superficial aplicado por aspersão térmica *flame spray* (FS), pela maior versatilidade deste processo. A escolha do compósito Nb₂O₅/Cu baseou-se nas características dos seus elementos constituintes. O Nb₂O₅ tem como característica a formação de filmes compactos, não porosos e estáveis, com baixa dissolução e alta resistência à corrosão, em uma ampla variedade de meios¹⁰ e o cobre (Cu) por ser largamente utilizado na indústria, devido as suas

propriedades de condutividade térmica e elétrica, boa maleabilidade, baixa corrosividade e excelente ductibilidade.¹¹

O processo FS, utilizado na deposição de materiais na forma de pó, está bem difundido na literatura¹²⁻¹⁶ e foi utilizado neste trabalho no sentido de formular e validar uma proteção superficial (à base do material compósito Nb₂O₅/Cu) aos processos de corrosão ao aço AISI 1020, para sua aplicação em diferentes tipos e características de solo.

A avaliação experimental foi realizada comparando-se os resultados obtidos das técnicas eletroquímicas do aço AISI 1020 sem revestimento com o aço AISI 1020 revestido com o compósito Nb₂O₅/Cu em quatro diferentes solos previamente caracterizados, segundo os critérios de literatura.⁴⁻⁹

PARTE EXPERIMENTAL

A granulometria do pó do compósito Nb₂O₅/Cu foi estabelecida entre 44 e 63 µm de diâmetro e sua composição final foi elaborada utilizando quantidades iguais de massa dos pós envolvidos.¹⁷

Para garantir a aderência adequada dos revestimentos ao substrato, preparou-se a superfície para permitir que as partículas projetadas no momento do impacto ficassem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais.¹⁸

No processo de aspersão térmica foi utilizada a pistola METCO 6P-II nas condições especificadas na Tabela 1. Procurou-se estabelecer uma espessura média de (250 a 450) µm, por camada depositada.

Análise dos solos

Foram estudados quatro tipos de solos e, para sua classificação quanto à agressividade (agressivo ou pouco agressivo), houve a necessidade da determinação experimental dos parâmetros recomendados na literatura.⁴⁻⁹

Como parâmetros físicos, químicos e, especialmente, eletroquímicos, foram estudados a resistividade do solo em função da quantidade

*e-mail: regis@utfpr.edu.br

Tabela 1. Parâmetros utilizados no processo FS para a deposição do compósito Nb₂O₅|Cu sobre aço AISI 1020¹⁷

Variáveis	Pré-aquecimento	Distância de Projeção	Fluxo O ₂	Fluxo C ₂ H ₂	Fluxo N ₂	Taxa de alimentação	Pressão do ar
Valores	120 °C	150 mm	55[*1]	45[*2]	15[*3]	30 g/min	60 psi

[*1] 55 = 106,82 pés³/h # [*2] 45 = 87,41 pés³/h # [*3] 15 = 29,14 pés³/h

de água adicionada, o pH, o potencial de repouso (E_{Rep}) do aço no meio, a condutividade e a sobretensão do hidrogênio nas condições de resistividade mínima, as curvas potenciodinâmicas catódicas e, avaliadas a acidez total, os teores de sulfato e cloreto e a densidade de corrente (i_p) para proteção do corpo de prova, respectivamente.

Caracterização eletroquímica do compósito Nb₂O₅|Cu

A eficácia do material aspergido foi analisada pelas técnicas eletroquímicas para a obtenção das curvas de polarização do aço carbono, com e sem revestimento e imerso nos quatro diferentes tipos de solos, usando os parâmetros eletroquímicos da redução do hidrogênio, obtidos experimentalmente e complementando com os da literatura.^{19,20}

Para a construção das curvas eletroquímicas pela técnica galvanostática com e sem queda ôhmica, fez-se um incremento da corrente injetada pelo galvanostato/potenciostato, modelo 175 da PARC (*Princeton Applied Research ED&G*) acoplado a uma rampa de potencial modelo 175 da PARC, para se obter os potenciais em condições de circuito fechado (E_{on}), para cada incremento.²¹ Após a estabilização do E_{on} , para cada incremento de corrente foi necessária a obtenção dos potenciais em condições de circuito aberto, E_{off} . Para tanto, fez-se a interrupção da corrente injetada pelo galvanostato.²¹ Com esta interrupção, o E_{on} teve uma queda abrupta para um determinado valor, passando a uma ligeira estabilização com o tempo. O valor da leitura do E_{off} foi considerado como sendo o primeiro potencial resultante imediatamente após se desligar a chave do galvanostato. Para cada incremento no valor da corrente mediu-se o potencial E_{off} . De posse dos valores de E_{off} obtidos, elaborou-se a parte gráfica da polarização potenciodinâmica em condições de circuito fechado e aberto (potenciais em função da densidade de corrente incrementada).

As medições dos E_{Reps} com o tempo foram obtidas pela imersão do eletrodo de referência (cobre/sulfato de cobre saturado) e de trabalho (aço carbono AISI 1020 com e sem o revestimento do compósito Nb₂O₅|Cu) nos quatro solos estudados, cada qual dentro de uma célula eletroquímica à temperatura ambiente. Com a ajuda de um multímetro foram coletados os dados destes potenciais em relação ao eletrodo de referência e em função do tempo. Os resultados foram apresentados na sua forma gráfica e analisados.

Caracterização eletroquímica da reação catódica de redução do hidrogênio

Devido à redução dos íons de hidrogênios existentes no solo úmido, foi possível estabelecer o seu grau de corrosividade, pela determinação da sobretensão do hidrogênio (η_{H_2}).

Na Tabela 2, estão listados os critérios para a classificação da corrosividade dos solos, com base na sobretensão do hidrogênio baseado no E_{Rep} em relação ao eletrodo de referência Cu/Cu(II) saturado (CSC).

O valor da sobretensão de hidrogênio (η_{H_2}) para o solo em estudo foi obtido pela Equação 1,

$$\eta_{H_2E_{Rep}} = E_{Rep} - E_{Equil}^{H_2/(H_2/H^+)} \quad (1)$$

A densidade de corrente de troca do hidrogênio (i_{H_2/H^+}^0) traduz a

Tabela 2. Critério para a corrosividade de solos, com base na sobretensão do hidrogênio, baseado no E_{Rep} vs eletrodo de referência Cu/Cu(II) saturado⁴

η_{H_2} (mV)	Corrosividade do solo
Mais positivo que zero	Não agressivo
0 a -150	Pouco agressivo
Mais negativo que -150	Muito agressivo

parcela de potenciais relacionados com a polarização ou deslocamento do equilíbrio da redução do hidrogênio.¹⁷ Quando a eficácia do eletrodo do hidrogênio é alta, o deslocamento do equilíbrio da redução do hidrogênio fica dificultado, conforme mostrado na Equação 2.

$$E_{H_2/H^+} = E_{rev_{H_2/H^+}} - 120 \log \frac{ic}{i_{H_2/H^+}^0} \quad (2)$$

A partir do potencial reversível ou potencial de equilíbrio do hidrogênio, foi possível obter a densidade de corrente de troca do hidrogênio (i_{H_2/H^+}^0) pela relação de Tafel²² (Equação 2).

Caracterização eletroquímica da reação anódica de oxidação do ferro

A caracterização eletroquímica da reação anódica de oxidação do ferro foi feita de acordo com a Equação 3.

$$E_{Fe/Fe(II)} = E_{rev_{Fe/Fe(II)}} - 60 \log \frac{ia}{i_{Fe/Fe(II)}^0} \quad (3)$$

O potencial reversível ou potencial de equilíbrio do eletrodo Fe/Fe(II) foi estabelecido como -850 mV²⁰ e a densidade de corrente de troca do Fe/Fe(II) foi estabelecido como 4 μ A/cm².¹⁹

Com os resultados das caracterizações eletroquímicas de redução do hidrogênio e da oxidação do ferro no meio considerado, bem como das correntes e potenciais resultantes, construiu-se a curva ilustrada na Figura 1. A partir desta, obteve-se o potencial de corrosão, por cálculo, para os corpos de prova de aço com e sem revestimento expostos aos solos. De posse destes resultados e de modelos existentes na literatura²¹ foram obtidos o potencial e a densidade de corrente de proteção dos materiais (i_p^{IR}), na ausência de queda ôhmica.

Na Figura 1 estão demonstrados, como exemplo, os pontos de interseção das curvas para a obtenção dos parâmetros para o revestimento de Nb₂O₅|Cu exposto ao solo "B". E_{off} é o potencial em condição de circuito aberto; Log I, o logaritmo da corrente injetada durante o experimento; Cu/Cu(II) o eletrodo de referência cobre/sulfato de cobre saturado; E_{corr} , o potencial de corrosão; I_{corr} , a corrente de corrosão e I_p^{IR} é a corrente de proteção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico-química dos solos

Após a realização dos ensaios de laboratório foi possível fazer uma análise da agressividade dos solos, baseada nos critérios

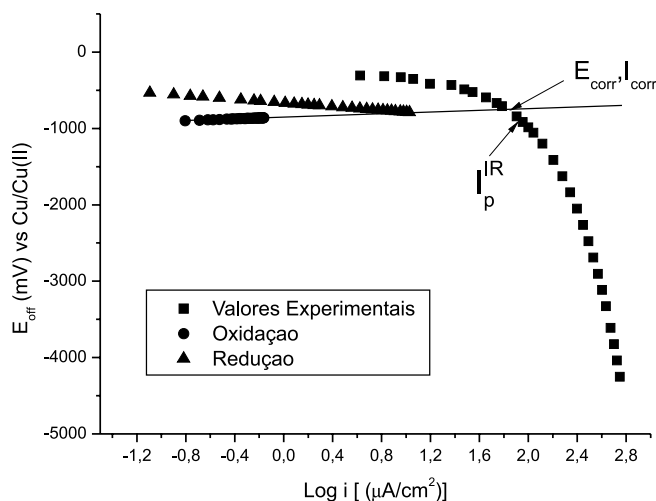


Figura 1. Curvas potenciodinâmicas envolvendo todos os processos corrosivos do revestimento do compósito Nb₂O₅/Cu no solo “B” saturada com H₂O¹⁷

existentes na literatura.⁴⁻⁹ O resumo dos valores obtidos está demonstrado na Tabela 3 para os solos A, B, C e D. A partir destes valores os solos foram classificados em: agressivos - “A” devido ao alto índice de acidez presente e “B” devido ao valor da resistividade obtido nas condições de saturação e, pouco agressivos, “C” e “D”.

Tabela 3. Resultados físico-químicos utilizados para a classificação dos solos¹⁷

Parâmetros	Solo			
	A	B	C	D
Resistividade mínima (W m)	14	40	110	350
Cloreto (mg/kg)	40	3	60	10
Sulfato (mg/kg)	15	5	< 1	10
pH	4,18	5,73	5,87	5,85
Teor de água (%)	44	30	24	31
Umidade de saturação (%)	38	44	39	28
Acidez total (meq/L)	1,84	0,08	0,08	0,08

Caracterização eletroquímica do compósito Nb₂O₅/Cu

E_{Rep} vs eletrodo de referência Cu|Cu(II) saturado

Na Figura 2 pode ser observado o perfil do comportamento da variação do E_{Rep} do aço carbono AISI 1020, sem revestimento e com revestimento (Nb₂O₅/Cu), inserido nos solos saturados com H₂O e em função do tempo de inserção. Observou-se uma variação dos

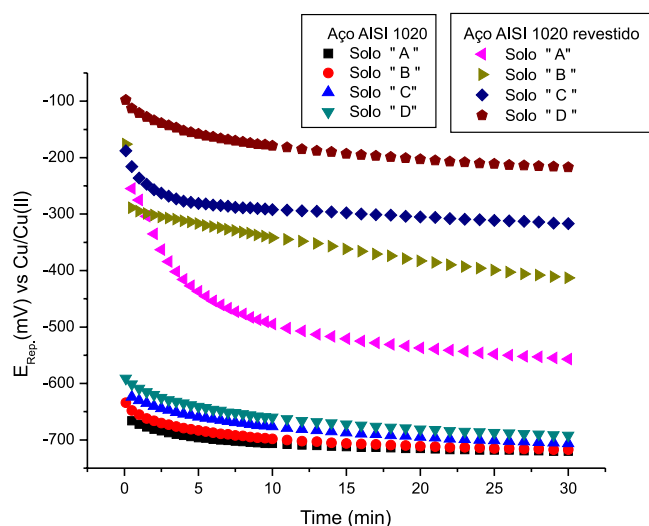


Figura 2. Potenciais de repouso (E_{Rep}) do aço carbono AISI 1020, sem revestimento e com revestimento (Nb₂O₅/Cu), para os solos saturados com H₂O. (E_{Rep} vs Cu/Cu(II))¹⁷

mesmos no sentido mais catódico em relação aos seus potenciais iniciais. Também, pela análise geral da curva, notou-se que o E_{Rep} resultante teve relação direta com a resistividade do solo. Quanto maior o valor da resistividade do solo, menos negativo será o valor do potencial inicial e maior será a variação de potenciais no sentido catódico.

O solo “D” foi o que apresentou maior resistividade, 350 W m. Isto explica a maior variação na evolução dos potenciais neste solo.

Ao se analisar o aço revestido nos solos, observou-se que os potenciais iniciais e o E_{Rep} (após 30 min) apresentaram valores menos negativos que os potenciais iniciais e de repouso do aço AISI 1020 sem revestimento. Isto indica que o revestimento propiciou uma proteção ao substrato contra a corrosão pelo solo.

Caracterização eletroquímica da reação catódica de redução do hidrogênio

Sobretensão do hidrogênio (η_{H₂})

Na Tabela 4 estão apresentados os valores das sobretensões de hidrogênio do aço AISI 1020 e do revestimento nos solos estudados. Estes valores foram obtidos pelos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio, para um E_{Rep} de 30 min de exposição.

Utilizando o E_{Rep} do aço AISI 1020 (E_{rep, t=30}^{Aço}) em um tempo de 30 min, para a obtenção da sobretensão do hidrogênio (η_{H₂Rep, t=30}^{Aço}),

Tabela 4. Valores da sobretensão do hidrogênio obtidos pelos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio dos revestimentos e do aço AISI 1020 para o E_{Rep} em um tempo de 30 min de exposição nos respectivos solos estudados¹⁷

		Solos			
		Agressivo		Pouco agressivo	
		A	B	C	D
Aço AISI1020	E _{rep, t=30} ^{Aço} (mV)	-722	-717	-706	-692
	η _{H₂Rep, t=30} ^{Aço} (mV)	-151	-53	-34	-21
Compósito	E _{Rep, t=30} ^{Nb₂O₅/Cu} (mV)	-557	-413	-317	-217
	η _{H₂Rep, t=30} ^{Nb₂O₅/Cu} (mV)	14	251	355	454

observou-se pelos resultados, que este apresentou sobretensão negativa para todos os solos. Pela análise destes valores a partir do E_{Rep} do aço revestido com o compósito de $Nb_2O_5|Cu$ ($E_{Rep}^{Nb_2O_5/Cu}$), observou-se que a sobretensão ($\eta_{H_2Rep, t=30}^{Nb_2O_5/Cu}$) passou a ser positiva para todos os revestimentos em todos os solos. Os valores positivos da sobretensão do hidrogênio, que é o parâmetro relacionado com a redução dos íons de hidrogênio existentes na umidade do solo, evidenciaram que os revestimentos auferiram melhor proteção quanto à corrosão ao aço no solo.

Densidade de corrente de troca do hidrogênio (i_{H_2/H^+}^0)

Os valores da (i_{H_2/H^+}^0) do aço exposto na água do mar é 0,1 $\mu A/cm^2$ e na água potável é 1 $\mu A/cm^2$.^{19,23} Isto comprova que no meio mais agressivo, a densidade de corrente de troca é menor. Observou-se que este fato foi verificado com o aço e com o revestimento quando expostos aos solos estudados, conforme listado na Tabela 5. O valor da (i_{H_2/H^+}^0) para o aço revestido com o compósito foi obtido de maneira similar ao convencionalmente adotado para o aço sem revestimento. Embora a área reacional não seja a mesma, os valores encontrados apresentaram uma grande coerência.

Tabela 5. Resumo dos valores da densidade de corrente de troca do hidrogênio obtidos pelos parâmetros eletroquímicos da reação catódica de redução do hidrogênio do aço sem revestimento e com o revestimento de $Nb_2O_5|Cu$ ¹⁷

	Solos			
	Agressivo		Pouco Agressivo	
	A	B	C	D
	i_{H_2/H^+}^0	i_{H_2/H^+}^0	i_{H_2/H^+}^0	i_{H_2/H^+}^0
	($\mu A/cm^2$)	($\mu A/cm^2$)	($\mu A/cm^2$)	($\mu A/cm^2$)
Aço AISI 1020	5,4	28,2	19,5	12,6
$Nb_2O_5 Cu$	8	52,5	40,7	21,8

Potencial de corrosão (E_{corr})

Na Tabela 6 estão apresentados os valores do E_{corr} para o aço AISI 1020 e para o aço revestido com o compósito $Nb_2O_5|Cu$ nos diferentes solos estudados. Nesta Tabela está apresentada, também, a queda ôhmica verificada nos sistemas. A diferença existente entre o E_{Rep} e o E_{corr} forneceu o valor da queda ôhmica (IR) no sistema.

Tabela 6. Valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e da queda ôhmica (IR) do aço AISI 1020 e do aço revestido com o compósito $Nb_2O_5|Cu$ nos solos¹⁷

	Solos			
	Agressivo		Pouco Agressivo	
	(A)	(B)	(C)	(D)
	E_{corr} (mV)		E_{corr} (mV)	
Aço AISI 1020	-797	-755	-768	-780
$Nb_2O_5 Cu$	-790	-715	-756	-723
	IR (mV)		IR (mV)	
Aço AISI 1020	75	38	62	88
$Nb_2O_5 Cu$	233	302	439	506

Na Tabela 6 está demonstrado que o E_{corr} do aço nos solos estudados foi mais catódico que o dos aços revestidos com o compósito $Nb_2O_5|Cu$. Pela sua análise, observou-se que houve variação da queda ôhmica para o aço com e sem revestimento de $Nb_2O_5|Cu$ imerso nos quatro solos estudados. Esta queda ôhmica ficou diretamente relacionada com a resistividade dos solos.

Para o solo "D" ($\rho_{min} = 350 W m$) foi verificada a maior queda ôhmica tanto no aço sem revestimento (88 mV) quanto no aço revestido com o compósito (506 mV).

Desta forma, tem-se que o revestimento de $Nb_2O_5|Cu$ sobre o aço imerso nos 4 solos apresentou aumento da queda ôhmica, comprovando, assim, a eficiência do revestimento.

Densidade de corrente para proteção do aço e dos revestimentos no solo (i_p^{IR}) com a interferência da queda ôhmica nos processos de redução

Na Tabela 7 tem-se o resumo dos valores de (i_p^{IR}) para o aço com e sem o revestimento, nos solos estudados. Ao comparar os revestimentos de $Nb_2O_5|Cu$ com o aço sem revestimento nos solos pouco agressivos, observou-se que houve uma melhora em relação ao aço sem revestimento, pois o mesmo forneceu uma maior densidade de corrente necessária para proteção. Um dos prováveis fatores que fez com que a i_p^{IR} aumentasse foi o aumento da queda ôhmica propiciada pela qualidade do revestimento depositado.

Tabela 7. Resumo dos valores da densidade de corrente necessária para proteção do aço e dos revestimentos nos solos¹⁷

	Solos			
	Agressivo		Pouco Agressivo	
	A	B	C	D
	i_p^{IR} ($\mu A/cm^2$)	i_p^{IR} ($\mu A/cm^2$)	i_p^{IR} ($\mu A/cm^2$)	i_p^{IR} ($\mu A/cm^2$)
Aço AISI 1020	16,7	128,0	43,0	25,9
$Nb_2O_5 Cu$	17,8	75,8	61,6	32,3

CONCLUSÕES

Com base na obtenção de parâmetros físico-químicos dos solos e pelos critérios da literatura, estes foram classificados em agressivos (A e B) e pouco agressivos (C e D).

O revestimento de $Nb_2O_5|Cu$ propiciou uma melhor proteção ao aço AISI 1020, com aumento da queda ôhmica resultante e com os valores da sobretensão do hidrogênio mais positivos em todos os solos analisados.

O valor da densidade de corrente de proteção proporcionada pelo revestimento foi maior do que a do aço sem revestimento para os solos poucos agressivos, devido ao aparecimento da queda ôhmica proporcionada pelo filme aspergido.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR/PG, UFPR, ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, Embrapa Solos: Rio de Janeiro, 1999.
2. Ferreira, C. A. M.; Ponciano, J. A. C.; Vaitzman, D. S.; Pérez, D. V.; *Sci. Total Environ.* **2007**, 308, 250.
3. Serra, E. T.; *Corrosão e proteção anticorrosiva dos metais no solo*, Cepel: Rio de Janeiro, 2006.
4. Silva, J. M.; Brasil, S. L. D. C.; *Corr. Prot. Mater.* **2009**, 29, 1.
5. Trabaneli, G.; Zucchi, F.; Arpaia, M.; *Pure Appl. Chem.* **1972**, 3, 43.
6. Booth, G. H.; Cooper, A. W.; Cooper, P. M.; Wakerley, D. S.; *British Corrosion J.* **1967**, 104.
7. Girard, R.; *Corrosion Trait. Protec. Fin.* **1970**, 18, 75.
8. Stratfull, R. F.; *Corrosion* **1961**, 17, 493.

9. Department of Transportation; *Method for Estimating the Service Life of Steel Culverts – Test 643*, California, 1999.
10. Robin, A.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1915.
11. Robin, A.; *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 623.
12. Habib, K. A.; Saura, J. J.; Ferrer, C.; Damra, M. S.; Giménez, E.; Cabedo, L.; *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 1436.
13. Cano, C.; Osendi, M. I.; Belmonte, M.; Miranzo, P.; *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 3307.
14. Uyulgan, B.; Dokumaci, E.; Celik, E.; Kayatekin, I.; Ak Azem, N. F.; Ozdemir, I.; Toparli, M.; *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *190*, 204.
15. Cano, C.; Garcia, E.; Fernandes, A. L.; Osendi, M. I.; Miranzo, P.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 2191.
16. Bandyopadhyay, P. P.; Hadad, M.; Jaeggi, C.; Siegmann, St.; *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *203*, 35.
17. Regis Junior, O.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2011.
18. Kanouff, M. P.; Neiser Jr., R. A.; Roemer, T. J.; *J. Thermal Spray Technol.* **1998**, *2*, 219.
19. Panossian, Z.; *INTERCORR*: Recife, 2008.
20. Silva J. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1994.
21. Glass, G. K.; *Corrosion* **55** **1999**, *3*, 286.
22. Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A.; *Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações*, 3ª ed., Almedina: Coimbra, 1996.
23. White, R. E.; Bockris, J. O'M.; Conway, B. E.; *Modern Aspects of Electrochemistry*, 15th ed., Plenum Press: New York, 1983.