

Artigo

Dissolução Química do Chumbo em Meio Ácido na Presença de Citrato

Pereira, W. G.; Lima, G. V.; Abreu, F. D.; Magalhães, C. E. C.; Barros, E. B.; da Silva, R. C. B.*

Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (6), 641-652. Data de publicação na Web: 12 de dezembro de 2012

<http://www.uff.br/rvq>

Lead Chemical Dissolution in Acidic Medium in the Presence of Citrate

Abstract: Lead is metal of great interest to scientific community due to the toxicity of its compounds against living beings. Otherwise, the citrate ion is a complexing agent with the ability to solubilize many metallic ions in solution. However, a few works are reported in the literature upon the dissolution of metallic lead in the presence of citrate ions in acidic solutions. The present work aims to study the lead dissolution into acidic solutions (pH 4) in the presence of citrate ions. It was observed the formation of insoluble lead citrate on the metal surface and its stoichiometric structure is $Pb_3(C_6H_5O_7) \cdot 4 H_2O$. The lead dissolution is affected to the concentration of citrate ions in the medium and to the buffering solution characteristics. When increasing citrate ions concentration in solution, the formation of insoluble lead citrate on the metal surface does not occur. Probably this compound is precipitated due to the pH increase nearby the metal surface. The lead dissolution kinetics and the lead citrate morphology are influenced by the stirring of the solution. However, the mechanism of dissolution is practically unchanged.

Keywords: Lead; dissolution; citrate.

Resumo

O chumbo é um dos metais que mais desperta o interesse da comunidade científica devido à sua toxicidade e a de seus compostos frente aos seres vivos. Por outro lado, o íon citrato é um agente complexante que tem a habilidade de solubilizar diversos íons metálicos em solução. No entanto, pouco é reportado na literatura sobre a dissolução do chumbo metálico na presença de íons citrato em soluções ácidas. O presente trabalho tem como objetivo estudar a dissolução do chumbo em soluções ácidas (pH 4) na presença de íons citrato. Foi observada a formação de citrato de chumbo insolúvel na superfície do metal, cuja estrutura estequiométrica é $Pb_3(C_6H_5O_7) \cdot 4H_2O$. A precipitação deste composto ocorre devido ao aumento do pH próximo a superfície do chumbo. Com o incremento de íons citrato em solução é verificado que não há a ocorrência de produtos insolúveis sobre a superfície. Este último fato, provavelmente, está associado ao efeito complexante de íons citrato frente a íons Pb(II) em solução. A cinética de dissolução do metal e a morfologia do citrato de chumbo são influenciadas pela agitação do meio. O mecanismo de dissolução do chumbo não é alterado. Verifica-se que a dissolução do chumbo em meio ácido é influenciada pela concentração de íons citrato no meio e pelas características tamponantes da solução.

Palavras-chave: Chumbo; dissolução; citrato.

* Universidade Estadual do Ceará, Laboratório de Eletroquímica e Corrosão Microbiana (LECOM), Departamento de Química, Campus do Itaperi, CEP: 60740-020, Fortaleza-CE, Brasil.

✉ rui.carlos@uece.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20120049](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120049)

Dissolução Química do Chumbo em Meio Ácido na Presença de Citrato

Walysson G. Pereira,^a Gledson V. Lima,^a Felipe D. Abreu,^a Carlos Emanuel de C. Magalhães,^b Eduardo B. Barros,^c Rui Carlos B. da Silva^{a,*}

^a Universidade Estadual do Ceará, Laboratório de Eletroquímica e Corrosão Microbiana (LECOM), Departamento de Química, Campus do Itaperi, CEP: 60740-020, Fortaleza-CE, Brasil.

^b Universidade Estadual do Ceará, Laboratório de Química Analítica e Meio Ambiente (LAQAM), Departamento de Química, , Campus do Itaperi, CEP: 60740-020, Fortaleza-CE, Brasil.

^c Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Microscopia Avançada (LMA), Departamento de Física, Fortaleza-CE, Brasil.

* rui.carlos@uece.br

Recebido em 20 de abril de 2012. Aceito para publicação em 6 de setembro de 2012

1. Introdução
2. Materiais e métodos
3. Resultados e discussão
4. Conclusão

1. Introdução

Compostos de chumbo têm atraído grande interesse da comunidade científica, não apenas devido às suas propriedades de coordenação e estereoquímica, mas, sobretudo, devido à toxicidade que estes apresentam frente aos seres vivos.¹ Estudos clínicos apontam que o chumbo interage com enzimas e ácidos nucléicos, alterando processos bioquímicos naturais do organismo.² Danos característicos da intoxicação por chumbo são: a obstrução da ação de enzimas envolvidas na síntese da heme,³ a inibição de fosfatases ácidas,⁴ interferência na síntese protéica devido às interações com o RNA⁵ e a lixiviação de cálcio

dos ossos.⁶

Por outro lado, aproximadamente 70% de todo chumbo produzido destina-se a produção das baterias chumbo-ácido.⁷ Considerando-se os efeitos tóxicos do chumbo mencionados anteriormente, tem-se que a reciclagem ou a recuperação dos resíduos gerados nas baterias chumbo-ácido é de grande importância por razões ambientais. Aproximadamente 90% dos resíduos das pastas de baterias chumbo-ácido são reciclados por métodos pirometalúrgicos.⁸ Estes, por sua vez, vêm sendo bastante criticados devido à emissão de SO₂, oriundo da decomposição do PbSO₄ a temperaturas maiores que 1000 °C. Em detrimento a este fato, métodos

hidrometalúrgicos são utilizados para fixar enxofre diminuindo a emissão de SO_2 .⁹ Um dos processos hidrometalúrgicos utilizados na reciclagem da pasta de baterias chumbo-ácido consiste na utilização de soluções de HCl. O chumbo neste meio é convertido em PbCl_2 , o qual é, posteriormente, convertido a Pb^0 por eletrólise.¹⁰

O comportamento eletroquímico de metais e ligas metálicas como estanho e aço na presença de íons citrato é reportado na literatura, evidenciando que este tende a favorecer a dissolução dos metais em meio ácido.¹¹⁻¹² Foi também estudada a utilização do citrato de sódio e do ácido cítrico na lixiviação de compostos insolúveis de chumbo existentes na pasta de acumuladores chumbo-ácido.¹³⁻¹⁴ Foi verificado que PbO , PbO_2 e PbSO_4 são convertidos a citrato de chumbo insolúvel, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$, onde a quantidade de chumbo recuperado foi de, aproximadamente, 99%, contribuindo para a dessulfurização do meio. O íon citrato é um íon orgânico que possui a habilidade de solubilizar íons metálicos no plasma sanguíneo, aumentando a sua absorção.¹⁵ Alguns estudos clínicos apontam que o citrato contribui para a absorção de chumbo no organismo, facilitando assim sua excreção.¹⁶ Contudo, poucos estudos foram voltados para o efeito do citrato na dissolução do chumbo metálico em meio ácido.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a dissolução do chumbo em meio citrato-ácido, através do estudo cinético deste processo, da análise morfológica da superfície metálica e da caracterização dos eventuais produtos insolúveis formados sobre o metal.

2. Materiais e métodos

O experimento de imersão foi efetuado em meio citrato-ácido cítrico (Hcit) e em meio citrato-ácido clorídrico (HCl). A solução de trabalho foi preparada pela dissolução direta de citrato de sódio tribásico

($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de pureza analítica em água destilada, obtendo a concentração $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Em seguida, tal solução foi dividida em duas alíquotas. Em uma destas alíquotas, foi adicionado ácido clorídrico em quantidade suficiente para ajustar o pH a 4. Na outra alíquota, foi adicionado ácido cítrico também em quantidade suficiente para ajustar o pH a 4. O pH foi medido com auxílio de pHmetro de bancada, modelo PA 200, da Marconi, previamente calibrado.

Foram conduzidos ensaios de imersão do chumbo metálico em meio citrato-HCl sob agitação constante, a fim de se verificar a influência das condições hidrodinâmicas do meio na dissolução do chumbo, agitando-se a solução com auxílio de agitador mecânico da Fisatom, modelo 710.

Para a realização dos ensaios de imersão, foram utilizadas amostras de chumbo metálico em formato retangular, com área geométrica exposta de, aproximadamente, 1 cm^2 . A preparação das amostras consistiu do lixamento da superfície, utilizando papel de SiC na granulometria de 220, 400, 1200 e 2000, consecutivamente. A face lixada foi desengordurada com álcool etílico anidro, em banho ultrasônico, da Maxi Clean, modelo 1450, durante 10 minutos. Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente, aproximadamente a $27 \text{ }^\circ\text{C}$.

A concentração de íons chumbo total em solução foi determinada através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA), com espectrofotômetro de absorção atômica, modelo Spectra A55, da Varian. Através dos valores de concentração de íons chumbo em solução pôde-se calcular a taxa de dissolução do chumbo, avaliando assim a cinética de dissolução do metal nos meios de estudo.

Após os ensaios de imersão a superfície das amostras foram caracterizadas topograficamente por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e da técnica de análise de energia dispersiva por raios-X (EDX), utilizando microscópio eletrônico, modelo XMU 2, da Tecsan.

O produto insolúvel, oriundo do processo de dissolução do chumbo em meio ácido na presença de íons citrato (meio citrato-HCl), foi caracterizado pela técnica de difração de raios-X (DRX), em difratômetro de raios-X Rigaku, modelo DMAXB com gerador de raios-X de potência máxima de 2kW. O composto foi ainda caracterizado através da técnica termogravimétrica. As curvas TGA (análise termogravimétrica), DrTG (Derivada da curva TGA) e DTA (Análise Térmica diferencial) do produto insolúvel foram obtidas em termobalança da Shimadzu, modelo DTG-60, em cadinho de alumina. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 800 °C. Utilizou-se uma atmosfera de ar sintético, com vazão de 50mL/min. A espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) foi utilizada como método complementar de caracterização do produto insolúvel, permitindo a identificação dos grupos funcionais existentes. O espectro na região do infravermelho, para o composto insolúvel no estado sólido, foi obtido em pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo, utilizando espectrofotômetro com

transformada de Fourier da Varian, modelo VARIAN FT-IR.

3. Resultados e discussão

A análise em EAA permitiu verificar a velocidade de dissolução do chumbo nos meios de estudo, através da determinação da concentração de íons Pb(II) em solução com o tempo de imersão.

A Figura 1 denota a dissolução do chumbo no meio, evidenciando a forte influencia dos íons citrato no processo de dissolução do metal. É provável que este acentuado perfil de dissolução seja devido ao efeito complexante que ligantes citrato exercem sobre íons de chumbo. Além disso, a tendência do processo de perda de massa torna-se constante para maiores tempos de imersão. A taxa de dissolução calculada é de $9,1 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

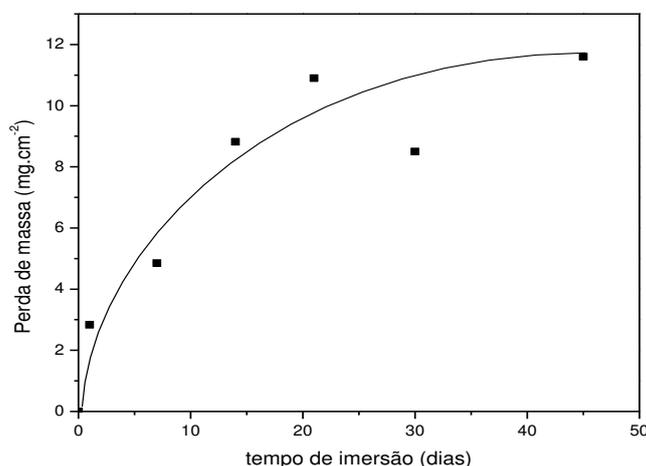


Figura 1. Perda de massa de chumbo em função do tempo de imersão em meio citrato-Hcit, pela técnica gravimétrica

A Figura 2 ilustra a velocidade de dissolução do chumbo em meio citrato-HCl. A análise da Figura 2 sugere que, inicialmente, o processo de dissolução do chumbo no meio

é similar ao observado anteriormente (Figura 1). No entanto, o perfil se modifica, sendo que, para maiores tempos de imersão, tem-se o decréscimo da concentração de íons de

chumbo em solução. Esta evidência corrobora com a avaliação qualitativa do processo de dissolução do chumbo no meio, denotando que, no processo de dissolução do metal, existem etapas onde são consumidos

íons Pb(II) em solução. Provavelmente, tal fato decorre da formação de produtos insolúveis, como será discutido adiante. A taxa de dissolução calculada para este meio foi de $7,8 \times 10^{-3} \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

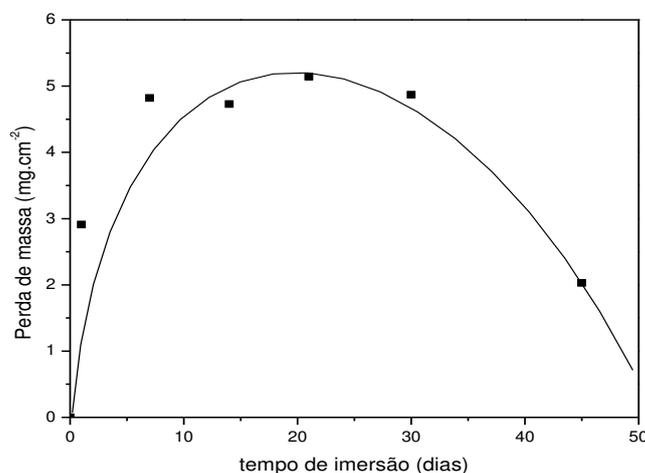
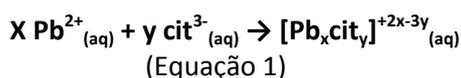


Figura 2. Perda de massa de chumbo em função do tempo de imersão em meio citrato-HCl, por espectrometria de absorção atômica

A diferença das curvas observadas nas Figuras 1 e 2 é melhor elucidada considerando a reação de complexação dos íons de chumbo pelo íons citrato (equação 1).



Como no meio citrato-Hcit há incremento de íons citrato (oriundos do ácido cítrico), o equilíbrio da equação 1 é deslocado para direita, formando um complexo solúvel entre íons citrato e íons Pb(II). Tal complexo mantém os íons Pb(II) dissolvidos, evitando que estes possam formar produtos insolúveis. No meio citrato-HCl inexistem íons citrato, sendo que, os íons Pb(II) em solução são, posteriormente, consumidos devido à formação de produtos insolúveis. Logo, é provável que o incremento de íons citrato favoreça a dissolução do chumbo metálico devido à complexação de íons Pb(II) em solução.

A análise micrográfica da superfície do chumbo permite caracterizar a morfologia da superfície do metal, colaborando para a avaliação do mecanismo de dissolução do chumbo no meio. A Figura 3 corresponde à micrografia da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-Hcit.

A imagem micrográfica apresentada na Figura 3 evidencia a deterioração da superfície do chumbo no meio, sendo que esta ocorre concomitantemente de forma uniforme e localizada. Alguns autores encontraram que íons citrato podem ter significativo efeito na promoção da corrosão localizada em superfície de estanho metálico.¹⁷⁻¹⁸ Tal fato sugere que os íons citrato podem estar induzindo a dissolução localizada no presente caso. No entanto, não é evidenciada a formação de produtos insolúveis na superfície do metal. Tal fato corrobora com o mecanismo de dissolução-complexação proposto anteriormente.

A Figura 4 ilustra a superfície do chumbo após 14 dias de imersão no meio citrato-HCl.

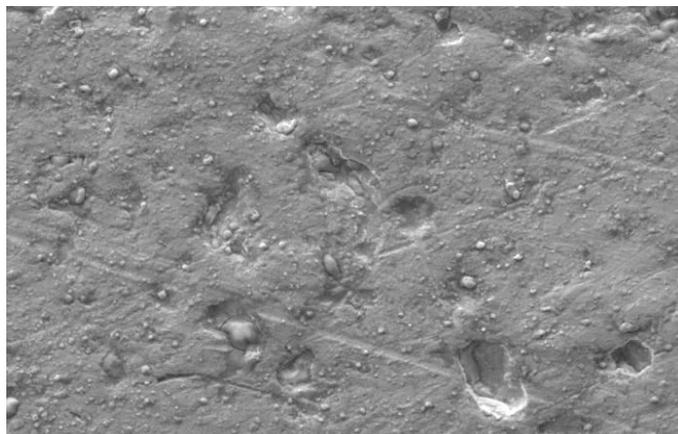


Figura 3. Micrografia da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-Hcit.
Aumento: 100 X

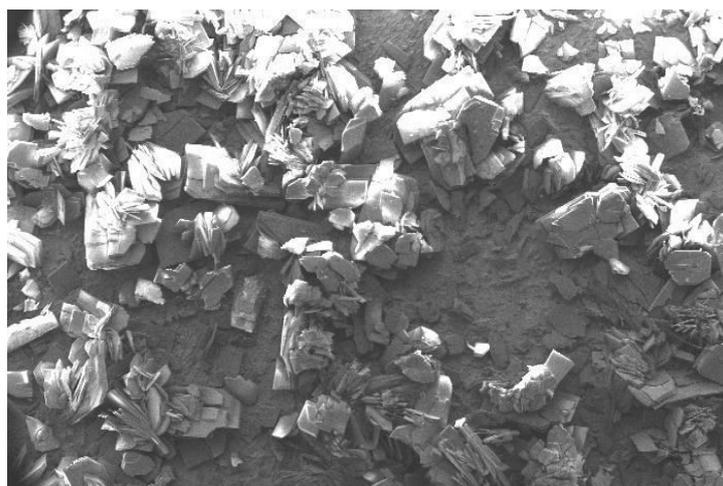


Figura 4. Micrografia da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-HCl.
Aumento: 100 X

A caracterização superficial do chumbo em meio citrato-HCl evidencia a presença de produtos insolúveis, os quais se apresentam em forma de plaquetas crescidas perpendicularmente e formadas em regiões distintas sobre a superfície do metal (Figura 4). Este fato também foi demonstrado por Rocca e Steinmetz,¹⁹ que observaram

produtos insolúveis sobre a superfície do chumbo quando este era imerso em solução salina na presença de carboxilatos de sódio.

A partir das análises por EDX das superfícies das amostras de chumbo, após os ensaios de imersão em meio citrato-Hcit e em meio citrato-HCl, têm-se os espectros ilustrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

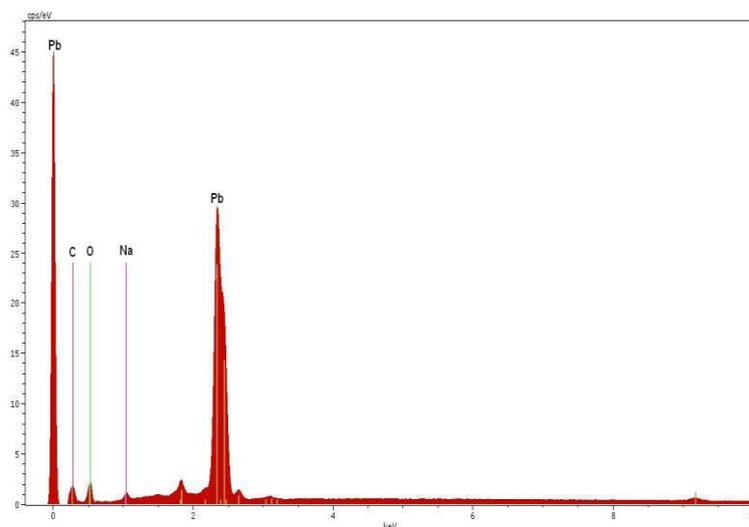


Figura 5. Espectro da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-Hcit, obtido por EDX

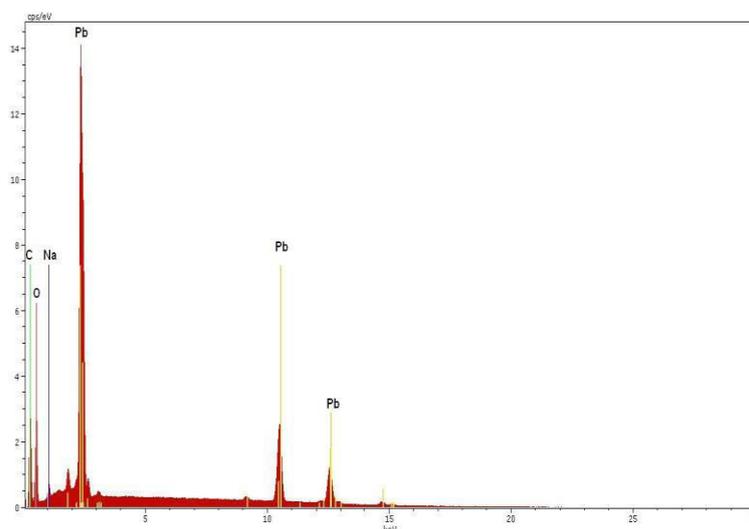


Figura 6. Espectro da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-HCl, obtido por EDX

No espectro da Figura 5 é verificada a presença dos elementos químicos carbono, oxigênio e sódio, além, evidentemente, da presença de chumbo. Tal fato mostra que há interação entre a superfície do metal e os componentes da solução. No espectro da Figura 6, além da presença de chumbo, é evidenciada a presença dos elementos químicos carbono e oxigênio. No entanto, os picos correspondentes a estes dois elementos no espectro da Figura 6 são maiores do que aqueles observados no espectro da Figura 5. Tal fato deve-se a

presença de produtos insolúveis na superfície do chumbo, quando este é imerso em meio citrato-HCl. Logo, o produto insolúvel apresenta os elementos químicos carbono e oxigênio em sua estrutura. Este fato indica que o composto insolúvel formado na superfície do chumbo é o citrato de chumbo. A caracterização deste composto será enfocada posteriormente.

A fim de verificar a influência da agitação do meio na dissolução do chumbo e na formação de compostos insolúveis na sua

superfície, foi realizado o ensaio de imersão do chumbo em meio citrato-HCl. A Figura 7 denota a velocidade de dissolução do

chumbo em meio citrato-HCl em condições de agitação constante e em solução estática.

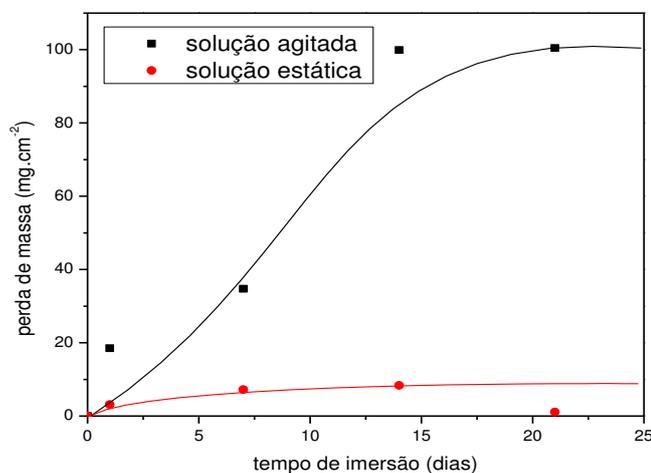


Figura 7. Perda de massa do chumbo em função do tempo de imersão na presença e na ausência de agitação do meio, por espectrometria de absorção atômica

É evidenciado um acentuado perfil de dissolução quando a solução é submetida à agitação. Tal fato deve estar relacionado com o favorecimento da difusão de íons chumbo das proximidades da superfície para o seio da solução sob esta condição. A taxa de dissolução estimada foi de $2,08 \times 10^{-1} \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

A caracterização da superfície do chumbo quando exposta a solução de citrato-HCl, sob agitação, revela que há produtos insolúveis depositados sobre a superfície do metal (Figura 8). O composto se apresenta uniformemente distribuído sobre a superfície, em forma de escamas, diferentemente daquele obtido sem agitação da solução, como mostrado na Figura 4. Logo, a agitação do meio não só influencia na velocidade de dissolução do chumbo, mas também na morfologia do composto formado na superfície do metal.

O espectro de EDX da superfície do chumbo para 14 dias de imersão, sob agitação, revela a presença dos elementos carbono e oxigênio (Figura 9). É possível notar a presença dos mesmos elementos

observados no espectro obtido sem agitação (Figura 6). Embora o produto insolúvel apresente aspecto morfológico distinto daquele obtido em condições estáticas da solução, ambos devem ser de mesma natureza química. Tal fato sugere que o mecanismo de dissolução do chumbo em meio citrato-HCl, sob condições de agitação do meio, não é alterado.

A caracterização do composto formado na superfície do chumbo foi realizada, e a Figura 10 ilustra o padrão de difração do produto insolúvel formado na superfície do chumbo em meio citrato-HCl, em comparação ao obtido para o ácido cítrico. A presença de picos de difração para o mesmo valor de 2θ , nos dois compostos, sugere a existência de grupos estruturalmente idênticos, sendo estes provavelmente o grupamento citrato. No entanto, alguns picos característicos do produto insolúvel foram observados, diferenciando o composto do ácido cítrico. Estes picos provavelmente estão relacionados à presença do elemento chumbo no composto.

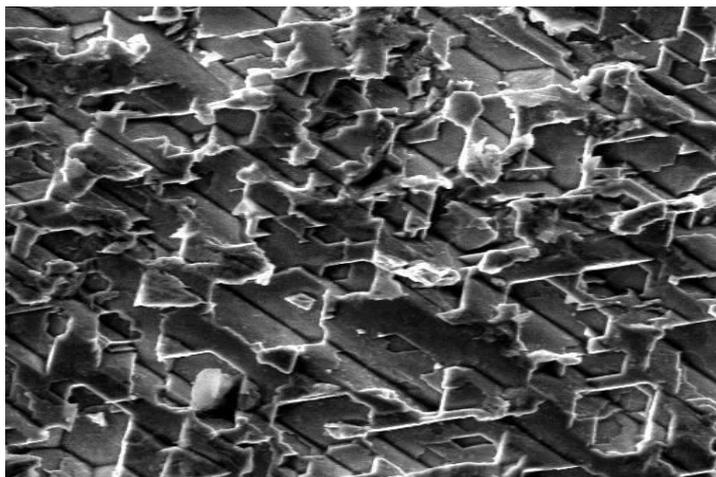


Figura 8. Micrografia da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-HCl sob agitação. Aumento: 1000 X

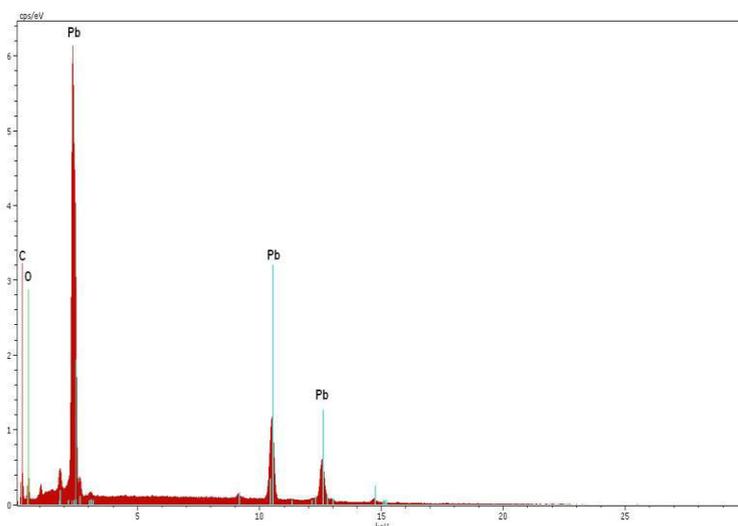


Figura 9. Espectro da superfície do chumbo após 14 dias de imersão em meio citrato-HCl sob agitação, obtido por EDX

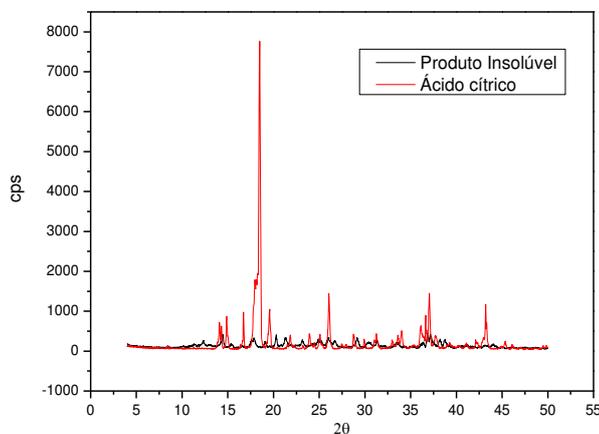


Figura 10. Difratograma do produto insolúvel formado e do ácido cítrico

A Figura 11 exibe o termograma do composto insolúvel. A curva TGA denota cinco etapas de perda de massa. A primeira etapa ocorre com perda de massa de 1,097% e é acompanhada de um pico endotérmico, sugerindo a eliminação de água residual.²⁰ A segunda etapa corresponde a desidratação do composto com eliminação de 4 mols de H₂O (valor calculado: 6,723%; valor experimental: 6,787%). Tal evidencia corrobora para que o composto seja o citrato de chumbo, e sugere a estrutura estequiométrica $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$. A terceira etapa de perda de massa observada

entre 174 e 254 °C é atribuída à combustão do composto com a consequente formação de carbonato de chumbo II (PbCO₃). A quarta etapa de perda de massa é acompanhada de um pico exotérmico e corresponde a oxidação do carbonato de chumbo e formação de dióxido de chumbo (PbO₂). A quinta etapa de perda de massa é complexa, sendo provavelmente relacionada à sublimação do PbO₂ com consequente redução para PbO. A perda de massa total do composto corrobora com os resultados calculados (valor calculado: 62,511%; valor experimental: 63,011%).

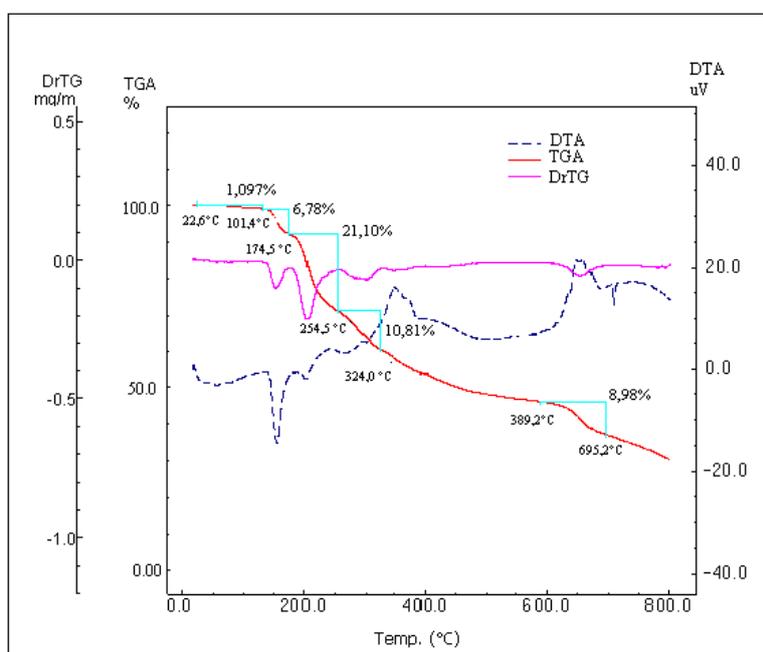


Figura 11. Curvas TGA, DrTG e DTA do composto insolúvel formado na superfície do chumbo

O espectro de absorção no infravermelho do composto insolúvel é ilustrado na Figura 12. Observa-se a presença de uma banda de média intensidade em 3402 cm^{-1} , e outra de maior intensidade em 3297 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas à deformação axial da ligação O-H, sendo que a primeira corresponde à presença de OH livre e a segunda à presença de OH em ligação de hidrogênio.²¹ Estas ligações de hidrogênio podem ser estabelecidas devido à presença de água de hidratação na estrutura do

composto, como demonstrado pela análise térmica. Duas bandas de intensidade fraca entre 3000 e 2800 cm^{-1} são observadas. Tais bandas correspondem às deformações axiais, simétrica e assimétrica, da ligação C-H do metileno (-CH₂-). A banda intensa em 1741 cm^{-1} é característica da deformação axial da ligação C=O, evidenciando a sua presença no composto. A presença de duas bandas fortes em 1611 e 1410 se deve à presença do grupo carboxilato, grupo funcional existente nos sais de citrato.²¹ Em 1268 cm^{-1} é observada

uma banda relacionada à deformação axial da ligação C-O, sugerindo a presença da função álcool. A absorção de baixa intensidade em 705 cm^{-1} pode ser atribuído à

deformação axial da ligação Pb-O. Esta banda sugere que os íons Pb são coordenados aos átomos de oxigênio do grupo carboxilato.

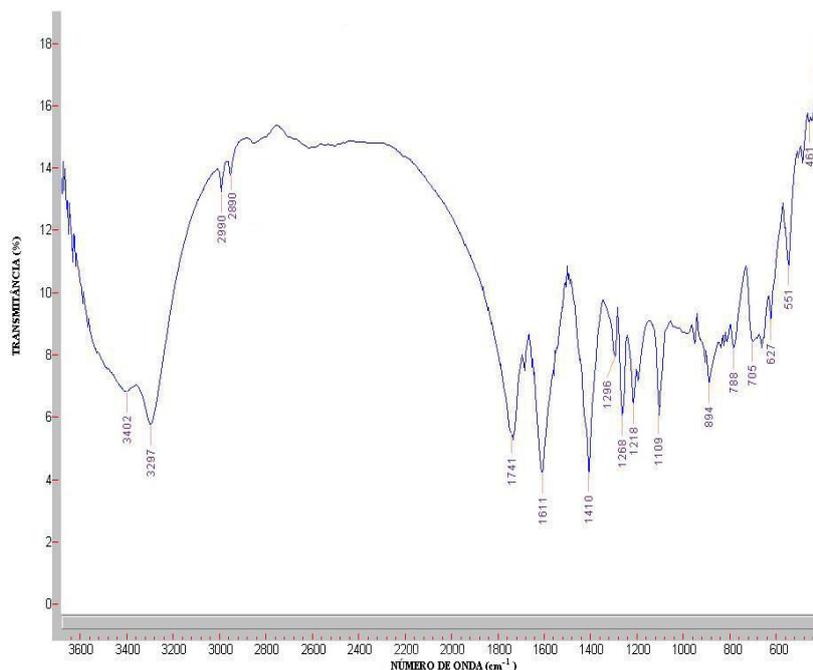


Figura 12. Espectro de absorção no Infravermelho do composto insolúvel

Os grupos funcionais evidenciados a partir da espectroscopia de absorção no infravermelho corroboram com a existência do citrato de chumbo na superfície do metal. Tal composto foi sintetizado por A. Salifoglou e cols.²². A precipitação do citrato de chumbo em soluções aquosas ocorre com aumento da alcalinidade do meio, sendo que valores de $\text{pH} > 4$ resultam em imediata precipitação. Tal fato sugere que, no presente caso, a dissolução do chumbo em meio citrato-HCl ocorre com aumento da alcalinidade próximo a superfície do metal, levando a precipitação do citrato de chumbo. No meio citrato-Hcit, o pH da solução não é alterado devido ao efeito tamponante da solução, não havendo precipitação do citrato de chumbo.

influenciada pela concentração de íons citrato no meio e pelas características tamponantes da solução. Na ausência de incremento de íons citrato em solução, tem-se a formação de citrato de chumbo, $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, insolúvel na superfície do metal. Este composto é precipitado devido ao aumento do pH próximo a superfície do metal. A cinética de dissolução do metal e a morfologia do citrato de chumbo são influenciadas pela agitação do meio. No entanto, o mecanismo de dissolução aparentemente não é alterado. Portanto, o uso de citrato, principalmente, em processos de recuperação de chumbo, é viável.

4. Conclusão

A dissolução do chumbo em meio ácido é

Referências Bibliográficas

- ¹ Harrison, P. G.; Steel, A. T. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 239, 105. [CrossRef]

- ² Moreira, F. R.; Moreira, J. C. *Rev. Panam. Salud Pub.* **2004**, *15*, 119. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³ Gnonolonfoun, N.; Filella, M.; Berthon, G. J. *Inorg. Biochem.* **1991**, *42*, 207. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴ Harrison, P. G., King, R. B.; *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley: New York, v. 4, 1994.
- ⁵ Pyle, A. M.; Sigel, A.; Sigel, H.; *Metal ions in Biological Systems*, Marcell Derek: New York, v. 32, 1996.
- ⁶ Mavropoulos, E.; *Dissertação de Mestrado*. Fundação Oswaldo Cruz, Brasil, 1999. [[Link](#)]
- ⁷ Dutrizac, D. M.; Gonzales, J. A.; Henke, D. M.; James, S. E.; Siegmund, J. A.; *The Minerals, Metals & Materials Society*, Pennsylvania, 2000.
- ⁸ Habashi, F.; *Handbook of Extractive Metallurgy*, VCH: Weinheim, 1997.
- ⁹ Gill, J. B.; Goodall, D. C.; Jeffreys, B. *Hydrometallurgy* **1984**, *13*, 221. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Araújo, R. V. V.; Trindade, R. B. E.; Soares, P. S. M.; *VII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*, Buenos Aires, Argentina, 2004.
- ¹¹ Hassan, H. H. *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 526. [[CrossRef](#)]
- ¹² Jafarian, M.; Gobal, F.; Danaee, I.; Biabani, R.; Mahjani, M. G. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4528. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Sonmez, M. S.; Kumar, R. V. *Hydrometallurgy* **2009**, *95*, 53. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Sonmez, M. S.; Kumar, R. V. *Hydrometallurgy* **2009**, *95*, 82. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Sandström, B., Kivistö, B., Cederblad, Å. *J. Nutr.* **1987**, *117*, 321. [[Link](#)]
- ¹⁶ Nolan, C. R.; DeGoes, J. J.; Alfrey, A. C. *South. Med. J.* **1994**, *87*, 894. [[PubMed](#)]
- ¹⁷ Gianneti, B. F., Sumodjo, P. T. A., Rabockai, T. J. *Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 672. [[Link](#)]
- ¹⁸ Stirrup, B. N.; Hampson, N. A. *J. Appl. Electrochem.* **1976**, *6*, 353. [[Link](#)]
- ¹⁹ Rocca, E.; Steinmetz, J. *Corros. Sci.* **2001**, *43*, 891. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Nakamoto, K; *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons: New York, v. 1, 1978.
- ²¹ Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 5a. ed., Editora Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994.
- ²² Salifoglou, A.; Kourgiantakis, M.; Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *297*, 134. [[CrossRef](#)]