

RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM DE MERCÚRIO, A PARTIR DE RESÍDUOS PROVENIENTES DE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE OURO, POR ELETROLIXIVIAÇÃO.

Luis Gonzaga Santos Sobral e Ronaldo Luiz Correa dos Santos
Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/CNPq
Rua 4, Quadra D, Ilha do Fundão, RJ.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo de tratamento de resíduos provenientes da mineração de ouro, quando da utilização do processo de amalgamação, no tratamento de concentrados gravífticos, visando a recuperação e reciclagem do mercúrio contido. A técnica utilizada foi a da eletrolixiviação que tem como princípio a eletrólise de uma suspensão do resíduo, em solução de cloreto de sódio, na presença de eletrodos de grafita. Ainda como fruto deste estudo, foram apresentados dados de eficiência de recuperação de mercúrio mostrando que, adicionalmente, com o tempo de reação, o ouro contido no resíduo, na faixa de $g\ t^{-1}$, era também lixiviado e co-depositado na superfície dos catodos, formando um amálgama de ouro. Foi mostrado também a necessidade da reciclagem da solução de cloreto de sódio, após o término do processo de tratamento de tais resíduos, visto que se trata de um efluente com alta salinidade.

ABSTRACT

This paper presents some results for the treatment of mercury bearing residues, from the gold mine industry, which uses elemental mercury to amalgamate gold in gravity concentrates, so as to recover and recycling the remaining elemental mercury. The utilised technique was the electroleaching, which deals with the electrolysis of a suspension of the residue in a sodium chloride solution by using graphite electrodes. Additionally, some results of mercury recovery efficiency were presented showing that, as the reaction goes on, gold particles present in the residue, in the $g\ t^{-1}$ range, were also leached and codeposited on the cathode surface forming a gold amalgam. It has been also shown the necessity of recycling the sodium chloride solution, after finishing the treatment of such residues, as it means a high salinity effluent.

Palavras-chave: eletrolixiviação, amalgamação, grafita, salinidade.

1- INTRODUÇÃO

O número crescente de indústrias e constantes modificações em processos de fabricação têm resultado em um aumento substancial no volume e complexidade dos efluentes liberados para o meio ambiente. Muitos processos de tratamento, tradicionais e mesmo os mais recentes, têm sido modificados e/ou desenvolvidos numa tentativa de eliminar as emanações, para as águas de superfície, das diversas espécies químicas encontradas nos efluentes.

Os processos físico-químicos de tratamento incorporam produtos químicos secundários na precipitação ou reação com poluentes existentes no efluente. O uso de altas doses de tais produtos resulta, freqüentemente, na produção de um efluente inadequado para descarte. Os processos combinados de tratamento são quase sempre necessários no tratamento dos efluentes, no sentido de torná-los apropriados ao descarte, atendendo às exigências das autoridades locais. Tais combinações de processos podem ser efetivas na eliminação de poluentes, mas, usualmente, necessitam de um tempo longo de contato e de áreas extensas para que se tornem aplicações industriais.

O uso de processos eletroquímicos, no tratamento de efluentes, atravessa uma fase de crescimento. A implementação desses processos, no tratamento de águas residuais, pode resultar na destruição de contaminantes orgânicos e conduzir a uma redução total na DQO (demanda química de oxigênio) e DBO (demanda bioquímica de oxigênio) do efluente^[1-5]. Esse método é de simples operação, com poucas operações unitárias, além de utilizar uma área muito menor, quando comparado com os processos físico-químicos de tratamento.

Uma das maiores fontes de efluente contendo mercúrio tem sido, tradicionalmente, a indústria de soda-cloro. Embora outras fontes, tais como os rejeitos do processo de amalgamação de concentrados gravíticos na indústria de mineração de ouro, possam também contribuir para a poluição do meio ambiente. As rotas convencionais de recuperação de mercúrio envolvem precipitação química, como sulfeto ^[6,7] ou tiossulfato ^[8], troca iônica ^[9], ou cementação, usando-se níquel metálico revestido com cobre ^[10] ou um leito fluidizado de metal de base ^[11]. Outras rotas envolvem o uso de hipoclorito ^[9, 12,113] para gerar íons de mercúrio (Hg^{2+}), a partir de sais desse metal e do próprio metal, que podem ser reduzidos na superfície de diferentes catodos. O hipoclorito pode ser usado, no processo de dissolução do mercúrio, na forma de um reagente químico ou ser gerado eletroliticamente no meio reacional.

O objetivo deste trabalho é estudar, eletroquimicamente, a remoção do mercúrio de resíduos da amalgamação dos concentrados gravíticos da mineração de ouro.

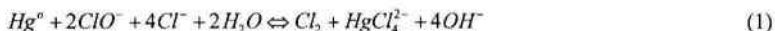
2) CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

O uso desregado de mercúrio, nos processos de recuperação de ouro, através de amalgamação de concentrados gravíticos, tem gerado rejeitos sólidos, quase sempre com teores elevados em mercúrio elementar. A permanência desses resíduos, durante algum tempo expostos às intempéries e à ação de ozônio, presente no ar, favorecem a sua

dissolução e posterior absorção pela fauna e flora, acarretando assim, a contaminação dos seres vivos.

O processo eletroquímico de recuperação dos resíduos ocorre pela ação dos íons hipoclorito (ClO^-), gerados durante a eletrólise de uma suspensão dos rejeitos numa solução aquosa de cloreto de sódio. O processo de geração dos íons hipoclorito é o resultado da oxidação dos íons cloreto (Cl^-) a cloro elementar (Cl_2) que, em contato com o meio aquoso, gerando os íons hipoclorito, que é responsável pela dissolução do mercúrio elementar (Hg^0).

Esse processo de tratamento, de resíduos contendo mercúrio elementar, favorece a dissolução sob a forma de HgCl_4^{2-} que é, em seguida, depositado (extraído) na superfície de catodos de grafita. Nesse caso particular, o sucesso do método proposto vai depender, em grande parte, de quão efetiva for a reação do cloro gasoso com o meio aquoso, reação que gera o agente oxidante (ClO^-), assim como da disponibilidade desses íons para que a reação de dissolução ocorra, segundo a reação abaixo:



Os íons mercúrico (Hg^{2+}) são altamente solúveis, em meio cloreto, devido à complexação dos mesmos. As reações de equilíbrio devem ser consideradas, conforme a seguir:^[14]



Assim, a concentração total de mercúrio (C) na solução é dada através da expressão:

$$C = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_{2(\text{aq})}] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}] \quad (6)$$

Substituindo nessa expressão as concentrações das espécies envolvidas, a partir das expressões de equilíbrio das reações 2, 3, 4 e 5 e rearranjando-a, a relação entre a concentração dos íons HgCl_4^{2-} e a concentração total de mercúrio pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{C} = \frac{K_4 [\text{Cl}^-]^4}{1 + K_1 [\text{Cl}^-] + K_2 [\text{Cl}^-]^2 + K_3 [\text{Cl}^-]^3 + K_4 [\text{Cl}^-]^4} \quad (7)$$

De acordo com a Equação 7, quando a concentração de cloreto de sódio for 0,86 M (50 g dm^{-3}), aproximadamente 90% do total das espécies iônicas de Hg^{2+} estarão na forma de HgCl_4^{2-} . O tratamento matemático, baseado nas equações acima, deve ser considerado aproximado, visto que os coeficientes de atividade não foram utilizados. No entanto, esse

procedimento é bastante útil devido à sua simplicidade e nos permite propor a seguinte reação:



como sendo a predominante durante a deposição do mercúrio de uma solução contendo alta concentração de íons cloreto. A reação 8 possui um potencial reversível, em condições padrão, de 0,4033 V(EPH). Esse potencial foi calculado a partir de dados de energia livre de Gibbs [15].

A utilização de cloreto de sódio como eletrólito, em um processo eletrolítico, proporciona as seguintes reações eletródicas:



Em uma célula em que os produtos das reações eletródicas (9 e 10) não são separados, a seguinte reação se processa:



Ambas as espécies químicas, cloro elementar e íon hipoclorito, podem atuar como agentes oxidantes.

Com o decorrer da eletrólise, o poder oxidante do meio é aumentado devido à formação de íons clorato, por dois caminhos distintos e simultâneos, a saber: o caminho químico ocorre quando, com o aumento do tempo de eletrólise, se intensifica a formação de íons hipoclorito, que se combinam entre si para formar íons clorato, conforme a reação:



Na rota eletroquímica, por sua vez, os íons hipoclorito são oxidados a clorato (ClO_3^-), na superfície do anodo, com simultânea evolução de oxigênio:



Essa reação mostra-se, em geral, muito favorável quando do tratamento de resíduos sólidos contendo mercúrio, provenientes de processos de amalgamação. Esses resíduos quase sempre contêm baixos teores em ouro elementar ($\cong 1 \text{ g t}^{-1}$), que é dissolvido pelos íons clorato (ClO_3^-), de acordo com a seguinte reação:



O ouro dissolvido (segundo a reação 14), é em seguida co-depositado com o mercúrio, resultando assim na formação de um amalgama. O diagrama de fase do sistema Au-Hg [16] indica que, na temperatura ambiente, em combinações superiores a 5 % em ouro geram

compostos intermetálicos sólidos com uma única fase. A deposição de mercúrio, a partir de soluções em meio cloreto, na superfície de eletrodos onde não acontece reação deste metal com o substrato eletródico, acarreta desprendimento de gotas de mercúrio da superfície do eletrodo, com o tempo de eletrólise, causando a precipitação de cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2) no fundo da célula. Esse fenômeno pode ser representado pela seguinte reação:



Como pode ser observado, na reação acima, espécies eletroativas de Hg^{2+} são removidas do meio reacional para formar cloreto mercurioso, composto extremamente insolúvel, que permanece junto ao resíduo da eletrolixiviação. Nesse caso é necessário a utilização de dispositivos capazes de coletar o mercúrio elementar, que se desprenda da superfície catódica, eliminando-o do meio reacional.

Na superfície do catodo, acontece, inicialmente, a evolução de hidrogênio (H_2), segundo a reação 10. Essa reação é responsável, no estágio inicial de eletrólise, por um aumento de pH. Posteriormente, esse aumento corre por conta das reações de dissolução do mercúrio elementar pelos íons hipoclorito e da reação de dissolução do ouro, reações (1) e (14) respectivamente. Com o tempo de eletrólise, e conseqüente formação dos íons HgCl_4^{2-} , ocorre a redução simultânea desse íon complexo (HgCl_4^{2-}) a mercúrio elementar, na superfície do catodo, segundo a reação 8.

Deve-se controlar o pH, ao longo do processo de eletrolixiviação, para que este não ultrapasse os limites de segurança. A faixa ótima de operação se encontra entre 4 e 9. Quando o pH desce a valores abaixo de 4, ocorre a formação de cloreto mercurioso (Hg_2Cl_2), composto bastante insolúvel no meio reacional. Caso o pH ultrapasse o valor 9, ocorre a formação de óxido mercúrico (HgO), produto tão insolúvel quanto o Hg_2Cl_2 , permanecendo também no resíduo sólido.

3) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as soluções utilizadas, nos ensaios voltamétricos, apresentaram uma concentração de 50 g dm^{-3} em cloreto de sódio, que funcionava como eletrólito suporte, e uma concentração em mercúrio de $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, obtida pela introdução de cloreto mercúrico (HgCl_2), anidro. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água bidestilada e deionizada, além de serem deaeradas, pelo borbulhamento de nitrogênio livre de oxigênio, antes do início de cada teste. Um fluxo de nitrogênio foi mantido acima da solução, durante os ensaios voltamétricos, visando a evitar a entrada de oxigênio no sistema de reação.

O estudo voltamétrico foi realizado usando-se um eletrodo rotatório de carbono vítreo (área geométrica de $3,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2$) encapsulado em Teflon® (Dupont) e acoplado a um sistema motor que promove a rotação do eletrodo (Oxford Electrodes - England). Uma célula convencional de três compartimentos (Figura 1), confeccionada em vidro Pyrex, foi utilizada nos ensaios voltamétricos, incorporando um eletrodo de referência de calomelano saturado, ligado ao compartimento central por um capilar de Luggin. Um eletrodo de chapa de platina ($0,03 \times 0,05 \times 0,0005 \text{ m}$) foi utilizado como contra-eletrodo.

As varreduras lineares de potencial foram geradas por um potenciostato (EG&G - Princeton Applied Research, modelo 363) acoplado a um gerador de ondas (EG&G - Princeton Applied Research, Universal Programmer, modelo 175). Os valores de potencial aplicado e correntes resultantes foram armazenados em um computador PC 486-50 MHz, para posterior análise, pelo uso de um *software* de aquisição de dados (Labtech Notebook), usando um circuito eletrônico de alta resolução, (Mini-16-Strawberry Tree - Computer Instrumentation & Controls).

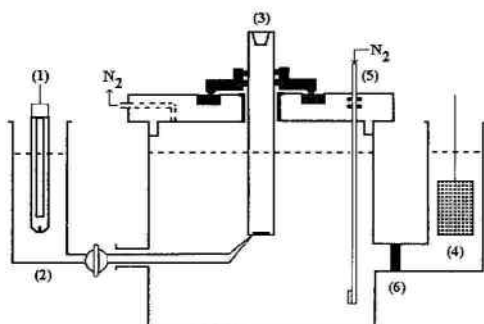


Fig. 1- Arranjo experimental para os experimentos com eletrodo rotatório. (1) eletrodo de referência, (2) capilar de Luggin, (3) eletrodo rotatório, (4) eletrodo de platina, (5) borbulhador de nitrogênio, (6) placa de vidro sinterizado.

O sistema de reação, mostrado esquematicamente na Figura 2, consiste em um reator cilíndrico de vidro Pyrex, de 1 litro de capacidade. Em cada teste foram utilizados 0,20 kg de resíduo, suspenso em 1 litro de solução 0,86 mol dm^{-3} em cloreto de sódio.

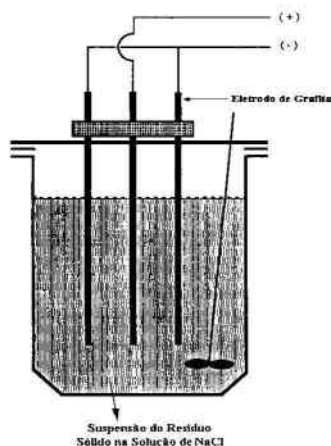


Fig. 2 - Arranjo experimental dos testes de eletrolixiviação.

4) DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

a- Cinética da Redução do Íon Complexo de Mercúrio (HgCl_4^{2-})

O comportamento cinético da Reação 8 foi estudado utilizando-se as condições experimentais descritas no item anterior. A Figura 3 mostra curvas típicas de densidade de corrente em função do potencial, em diferentes velocidades angulares, *i.e.* curvas (a), (b), (c) e (d). O eletrólito utilizado na obtenção dessas curvas, foi uma solução de NaCl 0,86 mol dm^{-3} contendo 5×10^{-4} mol dm^{-3} em Hg^{2+} . A curva (e) representa a evolução de hidrogênio em um disco de carbono vítreo revestido com mercúrio elementar, utilizando-se uma solução de NaCl 0,86 mol dm^{-3} em uma velocidade de rotação de 1000 rpm.

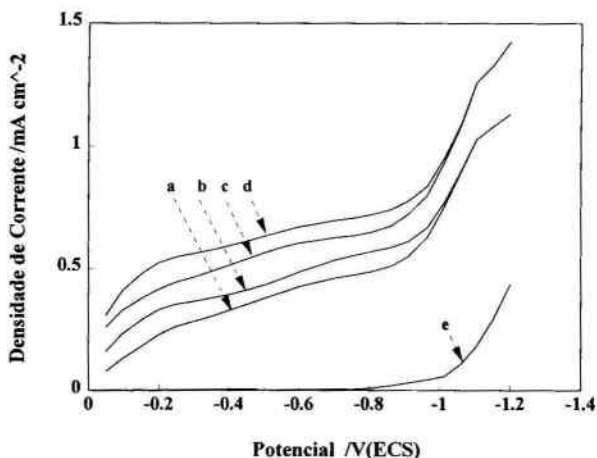


Fig. 3 - Densidade de corrente em função do potencial do eletrodo, em diferentes velocidades angulares. (a) 500 rpm, (b) 750 rpm, (c) 1000 rpm e (d) 1250 rpm.

Embora as curvas não apresentem um patamar definido de corrente, a figura indica que a redução do mercúrio é controlada por transporte de massa, numa faixa ampla de potencial, *i.e.* de -0,30 V até -1,00 V(ECS), onde a evolução de hidrogênio começa aumentar consideravelmente.

É sabido que devido às características do processo, no qual as baixas densidades de corrente limitam a deposição efetiva de mercúrio, faz-se necessário, então, aumentar a eficiência do reator, através do aumento da área superficial dos eletrodos. Usando esse mesmo princípio, diversas configurações de reatores eletroquímicos têm sido propostos. Williams e Olson [17] mostraram a viabilidade técnica da remoção de traços de mercúrio pelo uso de catodos com altas áreas superficiais. Robertson *et al.* [18] reduziram a concentração desse metal a níveis inferiores a 0,01 mg dm^{-3} , em efluentes líquidos, empregando a célula Swiss-roll com um catodo de aço inoxidável revestido com cádmio. Uma célula industrial, com um eletrodo de leito fluidizado, foi utilizada por van der Heiden *et al.* [19] e, Kreysa [20] reporta resultados experimentais obtidos com um eletrodo

tridimensional compacto. O uso de grânulos de grafita, utilizado como eletrodo poroso na remoção de traços de mercúrio de eletrólitos aquosos, foi investigado por Orem e Soffer [21]. Matloz e Newman [22] investigaram a remoção de mercúrio de salmouras contaminadas, utilizando um eletrodo de carbono vítreo reticulado.

A Figura 4 mostra o gráfico de Levich para uma concentração de íons mercúrico (Hg^{2+}) de $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, onde as densidades de corrente limite foram medidas considerando um potencial de $-0,90 \text{ V(ECS)}$.

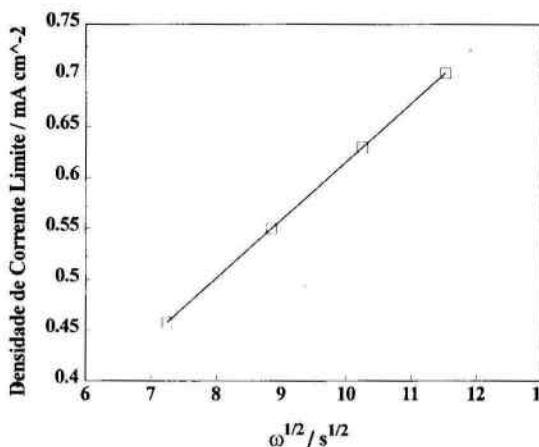


Fig. 4 - Gráfico de Levich, expresso pela densidade de corrente vs raiz quadrada da velocidade angular do eletrodo rotatório. $[\text{Hg}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

A partir da inclinação da reta obtida e, usando-se o valor da viscosidade cinemática da solução em estudo [23], como sendo de $8,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, o coeficiente de difusão calculado foi de $2,21 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Esse resultado está em harmonia com o reportado anteriormente na literatura [22].

b- Estudo da Eletrolixiviação de Mercúrio

A Figura 5 mostra resultados experimentais obtidos, com o sistema de reação descrito, nas condições experimentais já mencionadas.

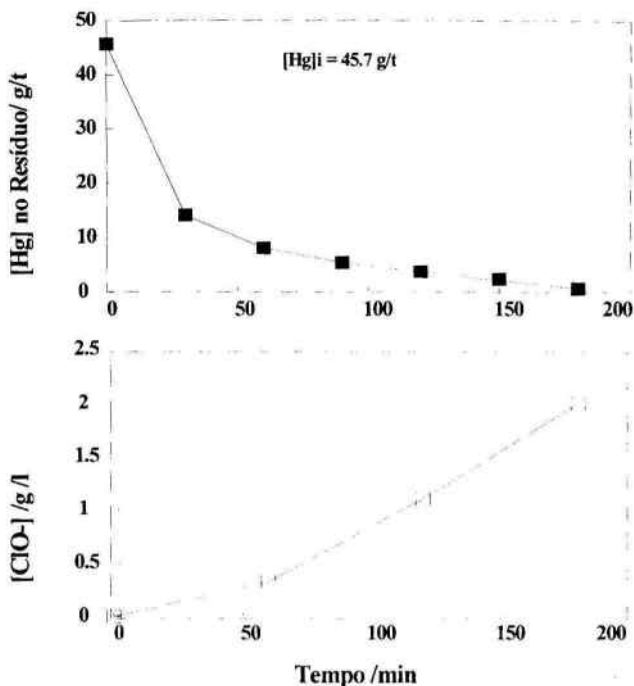


Fig. 5 - Teste de eletrolixiviação mostrando o efeito do aumento da concentração de hipoclorito, com o tempo de reação, na dissolução do mercúrio elementar. $[Hg]_{res.} = 45,7$ g/t, $[NaCl]_{sol.} = 0,86$ mol dm^{-3} , densidade de corrente anódica = $0,6$ A dm^{-2} e a catódica = $0,83$ A dm^{-2} .

Analisando a figura acima, pode ser visto que o processo de dissolução do mercúrio elementar ocorre com uma alta eficiência, chegando, num tempo de 3 horas de teste, a uma concentração de $0,1$ g/t no resíduo, representando uma eficiência de extração superior a 99%. Deve-se acrescentar que, ao final de cada teste, a suspensão era filtrada e o sólido retido não sofria nenhuma lavagem, antes de ser enviado para análise. Tal fato significa que parte do mercúrio, encontrado no resíduo da eletrolixiviação, deve ser proveniente da solução remanescente no resíduo, após a filtração. As lixívias continham, em média, uma concentração de mercúrio de $0,09$ mg dm^{-3} , ao fim de três horas de teste. Essa concentração, no entanto, não é suficientemente baixa para que o efluente seja descartado, o que exigiria uma concentração de $0,01$ mg dm^{-3} . A concentração de mercúrio, remanescente nos resíduos da eletrolixiviação, é, da mesma forma, imprópria para descarte, indicando ser necessário estender o tempo de eletrólise ou utilizar outro método para polimento final.

A Figura 6 mostra o efeito da crescente concentração dos íons hipoclorito na produção dos íons clorato. Como dito anteriormente, existem dois mecanismos de geração dos íons

clorato (Reações 12 e 13), como consequência da formação de íons hipoclorito (Reação 11). A elevação da concentração de íons clorato acarreta o aumento do poder oxidante do meio, tornando possível não somente a dissolução do ouro contido no resíduo (Reação 14), como também a intensificação do processo de dissolução do mercúrio elementar. Salienta-se que a formação de íons clorato fica condicionada à produção de íons hipoclorito que, por sua vez, fica condicionada à geração de cloro gasoso (Reação 9). A geração desse gás vai ser tão intensa quanto maior for a densidade de corrente anódica e a disponibilidade de íons cloreto na solução (Reação 9). O aumento da densidade de corrente anódica, para efeito de descontaminação, ficará condicionado à quantidade de mercúrio e/ou ouro elementar presentes no resíduo.

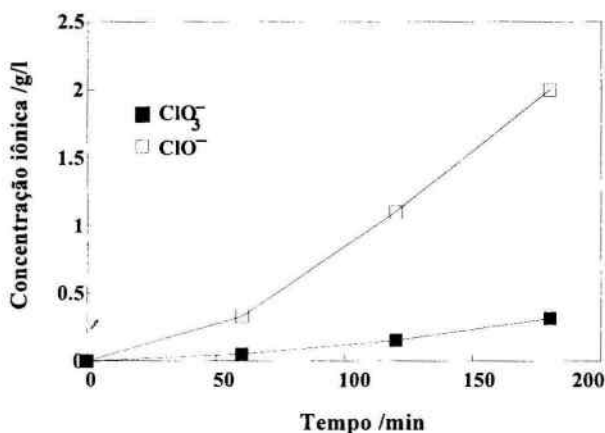


Fig. 6 - Efeito do aumento da concentração do íon hipoclorito na geração de íons clorato. As condições experimentais foram iguais às mencionadas na Figura 5. $[Hg]_{res.} = 45,7$ ppm, $[NaCl]_{sol.} = 0,86$ mol dm^{-3} , densidade de corrente anódica = $0,6$ A dm^{-2} e a catódica = $0,83$ A dm^{-2} .

A Figura 7 mostra a variação de pH da lixívia com o tempo de reação. O aumento de pH, com o tempo de reação, pode ser interpretado como sendo consequência das reações de dissolução de mercúrio e ouro (Reações 1 e 14), que geram íons hidroxilas. Este aumento, conforme mostra a figura, acontece de forma muito lenta, visto que as reações de formação de íons clorato (Reações 12 e 13), que acontecem de forma menos intensa, exercem efeito contrário, mediante a geração de íons H^+ . Durante os ensaios realizados, o pH das lixívias não ultrapassou o limite superior da faixa ótima de operação (que é de 4 a 9). Caso o pH tenda para um desses extremos, com o ônus da geração de produtos indesejáveis, recomenda-se a utilização de soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio para retornar à faixa adequada de operação.

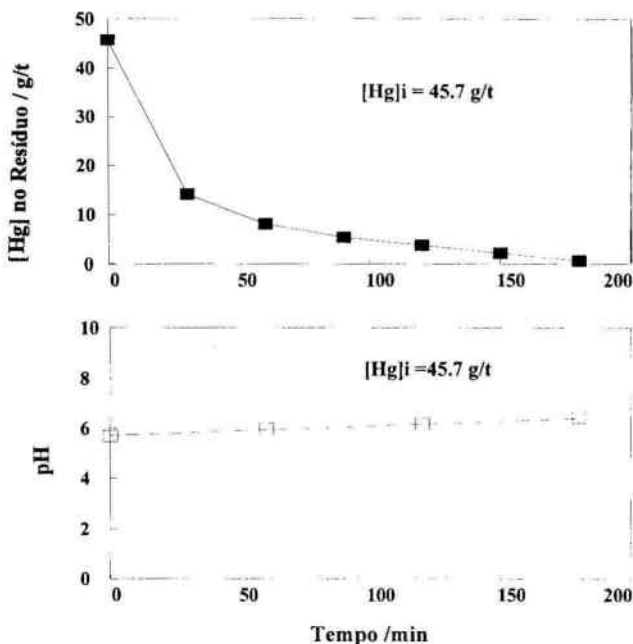


Fig. 7 - Variação da concentração de mercúrio no resíduo e do pH com o tempo de reação. Condições experimentais: $[Hg]_{\text{res.}} = 45,7 \text{ g t}^{-1}$, $[NaCl]_{\text{sol.}} = 0,86 \text{ mol dm}^{-3}$, densidade de corrente anódica = $0,6 \text{ A dm}^{-2}$ e a catódica = $0,83 \text{ A dm}^{-2}$.

5) CONCLUSÕES

Os resultados experimentais nos permitem concluir que, com a escolha adequada das condições operacionais, elevadas eficiências de extração de mercúrio (maiores que 99 %) podem ser obtidas, considerando-se o resíduo utilizado. Foi possível reduzir a concentração de mercúrio, desse resíduo, a valores da ordem de $0,1 \text{ g t}^{-1}$, podendo, com o prolongamento do tempo de eletrólise, atingir valores apropriados para descarte.

A lixívia final, do processo de eletrolixíviação, não deve ser descartada por possuir, não somente uma alta salinidade, como também concentrações de mercúrio não adequadas para descarte. Essa solução deve ser reciclada ao processo de tratamento dos resíduos.

Recomenda-se a utilização de catodos com alta área superficial, devido aos baixos valores das densidades de corrente limite de deposição de mercúrio, no sentido de aumentar a eficiência do reator.

Quando do tratamento de resíduos contendo somente mercúrio, é imperativa a utilização de dispositivos para a sua remoção, evitando que gotas desse elemento, acumulado ao longo

do tempo de reação, se desprendam e reajam com ions Hg^{2+} , na solução, o que aconteceria a formação de um produto insolúvel (Hg_2Cl_2), que permanecerá no resíduo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kaba, L., Hitchens, G. D. & Bockris, J. O'M., *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 1341-5.
2. Comninellis, C. & Plattner, E., *CHIMIA*, **42** (1988), 250-2.
3. Pletcher, D., Walsh, F. C., & White, I., *I. Chem. E. Symp. Ser.*, **116** (1990), 195-218.
4. B. Commoner, *Chem. Br.*, **8** (1972), 52.
5. R. Caban e T. W. Chapman, *AIChE J.*, **18** (1972), 892.
6. Por exemplo, *Chem. Abs.*, **81**, 82126e.
7. *ibid.*, **81**, 111188j.
8. Sumitomo Chemical Co. Ltd., German Patent 2 321 196 (1973).
9. W. C. Gardiner e F. Munoz, *Chem. Eng.*, **78** (1971), 57.
10. D. J. Flood e C. J. Kraynik, *Chem. Abs.*, **83** (1973), 65287g.
11. P. E. Waltrich, US Patent 3 704 875 (1972).
12. E. Wygasch e G. Weiss, US Patent 3 755110 (1973).
13. BP Chemicals Ltd., British Patent 1 336 084 (1973).
14. Latimer, W. M., The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution, 2nd edn., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1952, 181 pp.
15. Balej, J., Mercury. Standard Potentials in Aqueous Solutions, eds A. J. Bard, R. Parsons & J. Jordan. Marcel Dekker, New York, 1985, pp. 265-85.
16. M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, London (1958).
17. Williams, J. M. & Olson, M. C., *AIChE Symp. Ser.*, **73** (1976), 119-31.
18. Robertson, P. M., Scholder, B., Theis, G. & Ibl, N., *Chem. Ind. (London)*, **1 July** (1978), 459-65.
19. van der Heiden, G., Raats, C. M. S. & Boon, H. F., *Eine, Chem-Ing-Tech.*, **51** (1979)651-3.
20. Kreysa, G., *Metalloberfläche*, **34** (1980), 494-501.
21. Oren, Y. & Soffer, A., *Electrochim. Acta*, **28** (1983), 1649-54.
22. Matlosz, M. & Newman, J., *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986), 1850-9.
23. Washburn, E. W. (ed), International Critical Tables of Numerical Data. Physics, Chemistry and Technology. McGraw-Hill, New York, 1929, Vol. III, 79 pp e Vol. V, 15 pp.