

Potencialidade das técnicas eletroquímicas (macro e microeletrodos) na concentração por flotação de minerais sulfetados

Potential of electrochemical techniques (macro and microelectrodes) in front of flotation concentration of sulfide minerals

Marina Martins Mennucci¹, Tatiana Mallet Machado², Vincent Vivier³,
Hercílio Gomes de Melo⁴, Jean Vicente Ferrari⁵

¹Universidade de Aveiro, CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro e DEMaC – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Campus Universitário Santiago, 3810-193 Aveiro, Aveiro, Portugal.

²Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Produção, Av. Prof Almeida Prado, 128, travessa 2 - 2º andar, CEP 05508-070, São Paulo, SP, Brasil.

³Sorbonne Université, CNRS, LISE – Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, 4 Place Jussieu, F-75005, Paris, France.

⁴Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Avenida Prof. Mello Moraes 2463, CEP 05508-030, São Paulo, SP, Brasil

⁵Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Av Prof Mello de Moraes 2373, CEP 05508-030, São Paulo, SP, Brasil,

e-mail: marinamennucci@ua.pt, tatimm@usp.br, vincent.vivier@sorbonne-universite.fr, jeanferrari@usp.br, hgdemelo@usp.br

RESUMO

As interações entre os minerais sulfetados e a química do meio de exposição, desde o processo de moagem dos minérios até a polpa de flotação, podem ser de caráter eletroquímico e/ou de natureza galvânica e influenciam a hidrofobicidade de suas superfícies, resultando em diferentes níveis de recuperação. Na literatura, a maioria dos trabalhos está relacionada à eletroquímica da galena (sulfeto de chumbo), esfarelita (sulfeto de zinco), pirita (sulfeto de ferro), calcopirita (sulfeto de cobre e ferro) e pentlandita (sulfeto de ferro e níquel). Medidas de potencial na polpa são bastante utilizadas para o controle e otimização da recuperação, entretanto, o procedimento apresenta limitações por não permitir compreender os mecanismos eletroquímicos envolvidos. Este trabalho de revisão apresenta e discute: os conceitos eletroquímicos envolvidos nestes processos, uma pesquisa bibliométrica sobre o tema, além de enfatizar as potencialidades da aplicação dos estudos com macro e microeletrodos para o entendimento da eletroquímica de minerais sulfetados. Da busca bibliométrica, obteve-se 85 artigos, sendo a primeira publicação em 1969, assim sendo uma área pouco explorada com pico máximo de 5 artigos em 1984, 1989, e em 2014. Austrália, África do Sul, Turquia, e Canadá, os quatro países que mais publicam, somam 50% dos documentos identificados. As reações que ocorrem, a ativação ou a presença de camadas de óxidos/hidróxidos e a adsorção de coletores na superfície dos minerais sulfetados têm sido investigadas por técnicas eletroquímicas para elucidar as eficiências dos processos de flotação. O uso do microeletrodo com cavidade, além da facilidade do preparo, pode permitir as análises em amostras de partículas minerais.

Palavras-chave: Flotação; Minerais sulfetados; Eletroquímica; Microeletrodos.

ABSTRACT

The interactions between sulfide minerals and the chemistry of the exposure medium, from the grinding process to the flotation pulp, can be electrochemical and/or galvanic and influence the hydrophobicity of their surfaces, resulting in different levels of recovery. In the literature, most works are related to the electrochemistry of galena (lead sulfide), sphalerite (zinc sulfide), pyrite (iron sulfide), chalcopyrite (copper and iron sul-

fide), and pentlandite (iron and nickel sulfide). Potential measurements in the pulp are widely used to control and optimize recovery. However, some limitations exist as they do not allow understanding the electrochemical mechanisms involved. This review presents and discusses the electrochemical concepts involved in these processes, bibliometric research on the topic, and emphasizes the potential of applying studies using macro and microelectrodes to understand the electrochemistry of sulfide minerals. From the bibliometric search, 85 articles were obtained; the first was published in 1969, thus being an underexplored area with a maximum peak of 5 articles in 1984, 1989, and 2014. Australia, South Africa, Turkey, and Canada, the four countries that publish most, total 50% of the identified documents. The nature of the reactions, the activation or the presence of layers of oxides/hydroxides, and the adsorption of collectors on the surface of sulfide minerals have been investigated by electrochemical techniques to elucidate the efficiencies of flotation processes. The use of the cavity microelectrode (CME), in addition to the ease of preparation, may allow the analyses of mineral particulate samples.

Keywords: Flotation; Sulfide minerals; Electrochemistry; Microelectrodes.

1. INTRODUÇÃO

Praticamente todos os recursos minerais do mundo podem estar sujeitos ao processo de flotação [1]. A flotação de minerais é uma tecnologia que envolve a interação de bolhas de ar com as superfícies das partículas de uma maneira bastante seletiva visando separar e concentrar individualmente os componentes minerais, que, por sua vez, é influenciada pela hidrofobicidade das superfícies [2], sendo aplicada frequentemente no processamento dos minérios sulfetados contendo calcopirita (sulfeto de cobre e ferro), galena (sulfeto de chumbo), esfarelita (sulfeto de zinco), pentlandita (sulfeto de ferro e níquel) e na presença de pirita e pirrotita (sulfetos de ferro), entre outros [3]. Em 2007, OLIVEIRA [4] citou que cerca de 95% da produção mundial de cobre, níquel, chumbo e zinco era obtida através deste processo.

No processamento mineral, das diferentes teorias para explicar o desempenho de um processo de concentração por flotação, os mecanismos eletroquímicos são bastantes utilizados, particularmente em estudos envolvendo os minerais sulfetados e os tiocoletores, como os xantatos [5].

Este trabalho apresenta e discute: os conceitos eletroquímicos envolvidos na flotação dos minerais sulfetados, uma pesquisa bibliométrica sobre o tema, além de enfatizar as potencialidades do uso de macro e microeletrodos em estudos que visam otimizar os níveis de recuperação.

2. PESQUISA BIBLIOMÉTRICA

Bibliometria é um método de pesquisa que utiliza análise quantitativa e estatística para descrever padrões em publicações. Os estudos bibliométricos são frequentemente usados para facilitar a investigação de interrelações estruturais e para aumentar a compreensão do estado da arte de uma área, sendo essencial o conhecimento das leis do quadrado inverso de Lotka sobre o cálculo de produtividade de autores, lei de Bradford referente à dispersão de autores em diferentes revistas/periódicos e lei de Zipf sobre a frequência de palavras em determinado texto [6, 7].

Neste trabalho, os estudos bibliométricos serão usados para: (1) identificar o crescimento e as tendências do conhecimento dos temas deste artigo através de gráfico de barras; (2) identificar a disseminação de informação com a quantificação dos assuntos por revistas/periódicos acima de 1 publicação em um gráfico de barras, por universidades e centros de pesquisa acima de 1 publicação em um gráfico de Pareto e por país em um gráfico de Mapa Coroplético; (3) verificar padrões de colaboração entre autores através do gráfico de rede de citações; e (4) verificar a relação de palavras-chaves entre os temas através de sua co-ocorrência no gráfico de rede. As ferramentas utilizadas para elaborar os gráficos foram o Excel e o VOSViewer, sendo este segundo escolhido para os gráficos de rede por ser um programa de fácil interpretação e livre, que tem foco na representação gráfica de mapas bibliométricos de grande volume de publicações [8, 9].

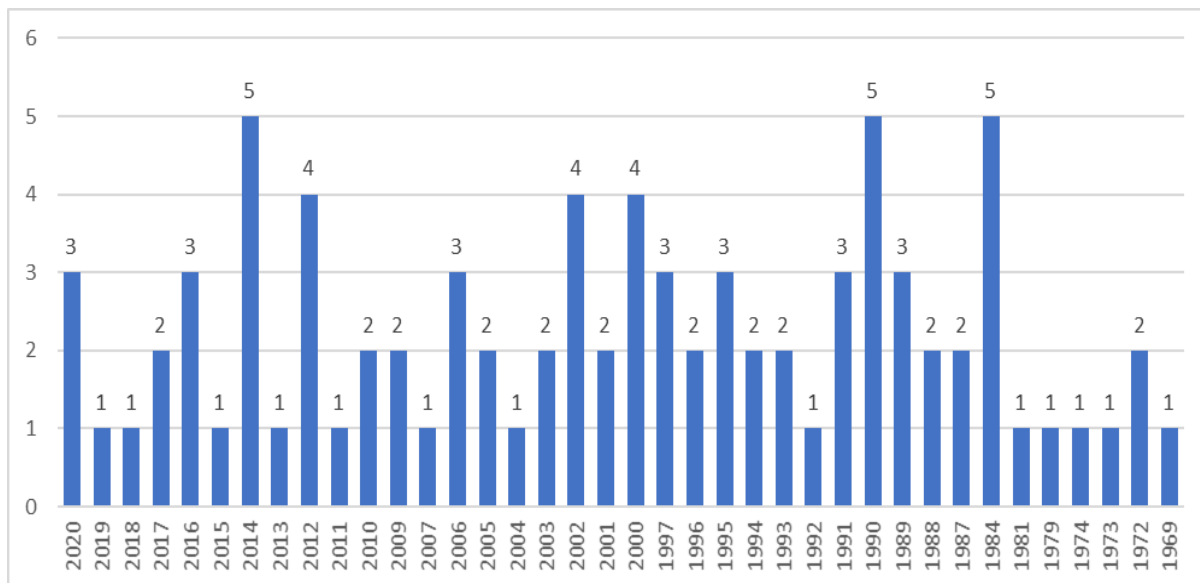
A busca bibliométrica dos temas relacionados a este artigo foi feita nas bases do Web Of Science e do Scopus por meio de uma *string* de busca conectando os temas através do conector e para os campos de título, resumo e palavras-chaves de publicações. O detalhe desta busca e seus resultados são mostradas na Tabela 1, onde é possível observar um total de 110 resultados atendendo aos critérios estabelecidos para os temas de flotação, minerais sulfetados e eletroquímica. Este resultado ainda passou por um processo de eliminação de duplicatas para chegar a um número total de 85 publicações para posteriores análises bibliométricas.

Tabela 1: Temas, strings de busca e seus resultados na Web of Science (WoS) e Scopus

Tema	String	Resultados
Flotação E Minerais sulfetados E Eletroquímica	("flot*") AND ("sulp* miner*") AND ("electro-chem*")	WoS: 35 Scopus: 75

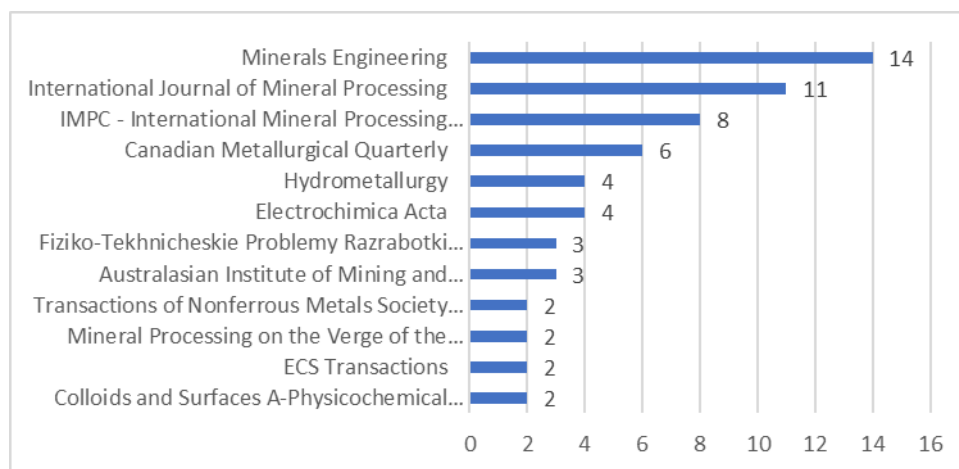
Fonte: Próprio autor

A primeira análise bibliométrica, apresentada na Figura 1, visando identificar o crescimento das publicações ao longo do tempo, mostra que esta área não é recente, por ter sua primeira publicação em 1969, porém, é pouco explorada e teve três picos em 1984, 1989 e 2014, com um total de 5 publicações em cada ano.


Figura 1: Quantidade de publicações por ano.

Fonte: Próprio autor com auxílio do Excel com base em pesquisa na WoS e Scopus

Na Figura 2, sobre o estudo bibliométrico para identificar a disseminação de informações por revistas/periódicos, pode-se constatar que há concentração de publicações em apenas 4 revistas/periódicos: Minerals Engineering, International Journal of Mineral Processing, IMPC - International Mineral Processing Congress e Canadian Metallurgical Quarterly, com 46% do total identificado. Sendo assim, até o presente, pesquisadores desta área devem consultar informações principalmente nestes 4 periódicos.


Figura 2: Quantidade de publicações por revistas/periódicos acima de 1 publicação.

Fonte: Próprio autor com auxílio do Excel com base em pesquisa na WoS e Scopus

Na Figura 3 é apresentado o estudo bibliométrico para identificar a disseminação de informações por país. Pode-se observar que há concentração de publicações principalmente em universidades e centros de pesquisas de 4 países: Austrália, África do Sul, Turquia e Canadá, com total de 50% dos documentos identificados. Depósitos de minérios contendo níquel sulfetado ocorrem na maioria dos continentes, no entanto, Rússia, Austrália, Canadá e África Meridional (África do Sul) detém os maiores depósitos [10], porém os maiores produtores nos últimos anos foram Filipinas, Indonésia, Rússia, Austrália e Canadá [11, 12]. Minérios sulfetados de níquel podem conter, além da pentlandita, calcopirita, pirita e pirrotita, cujos processos de separação e concentração incluem a flotação, o que pode justificar, em parte, esta concentração de publicações, devido à relevância de outros minerais sulfetados, em alguns destes países.

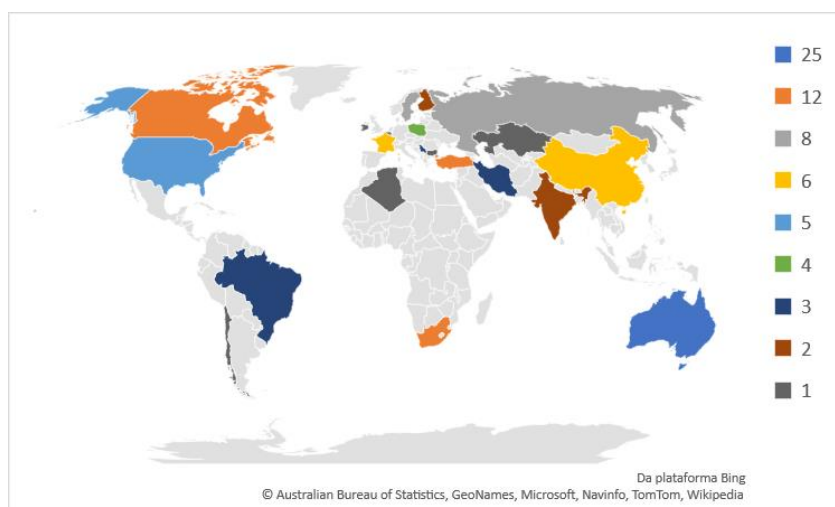
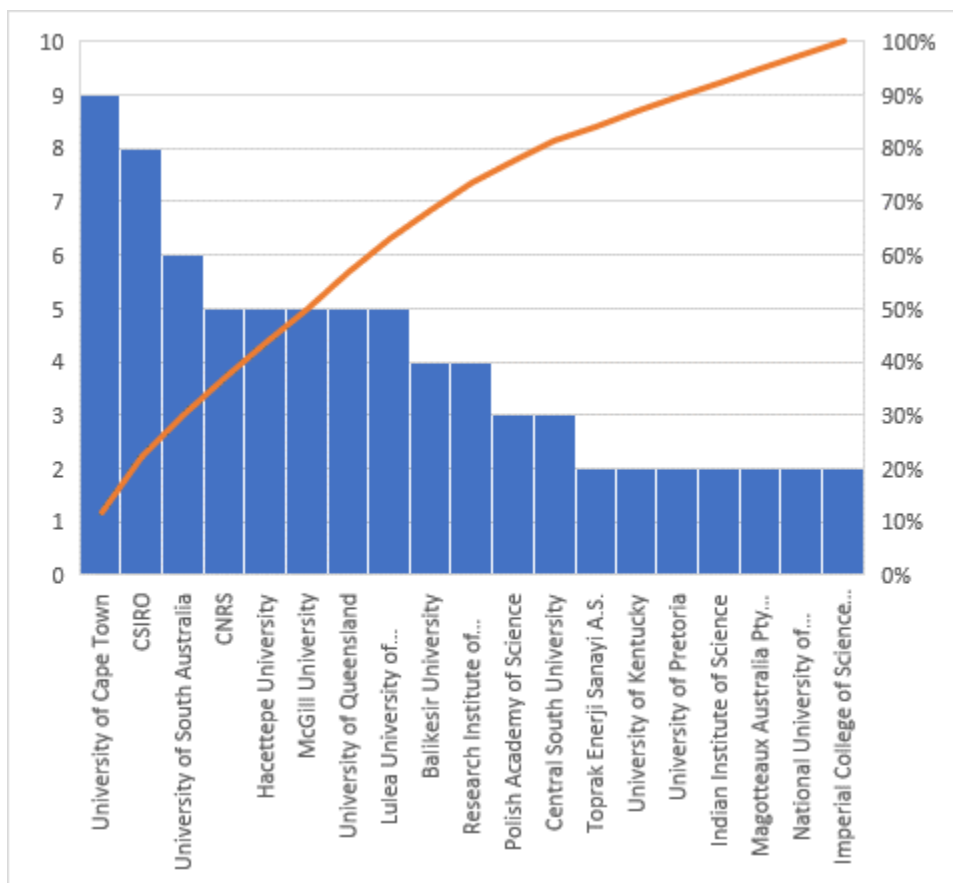


Figura 3: Quantidade de publicações nas universidades e centros de pesquisas acima de 1 publicação e por países.

Fonte: Próprio autor com auxílio do Excel com base em pesquisa na WoS e Scopus

No terceiro estudo, Figura 4, visando identificar padrões de colaboração e influências de autores, constata-se que o pesquisador Ronald Woods (Griffith University/Austrália) é a maior referência no assunto, sendo citado 166 vezes. Em seguida tem-se os pesquisadores, John Ralston (University of South Austrália/Austrália), Stephen Grano (University of Adelaide/Austrália) e Alan N. Buckley (University of New South Wales – Sidney/Austrália) citados respectivamente 82, 56 e 52 vezes.

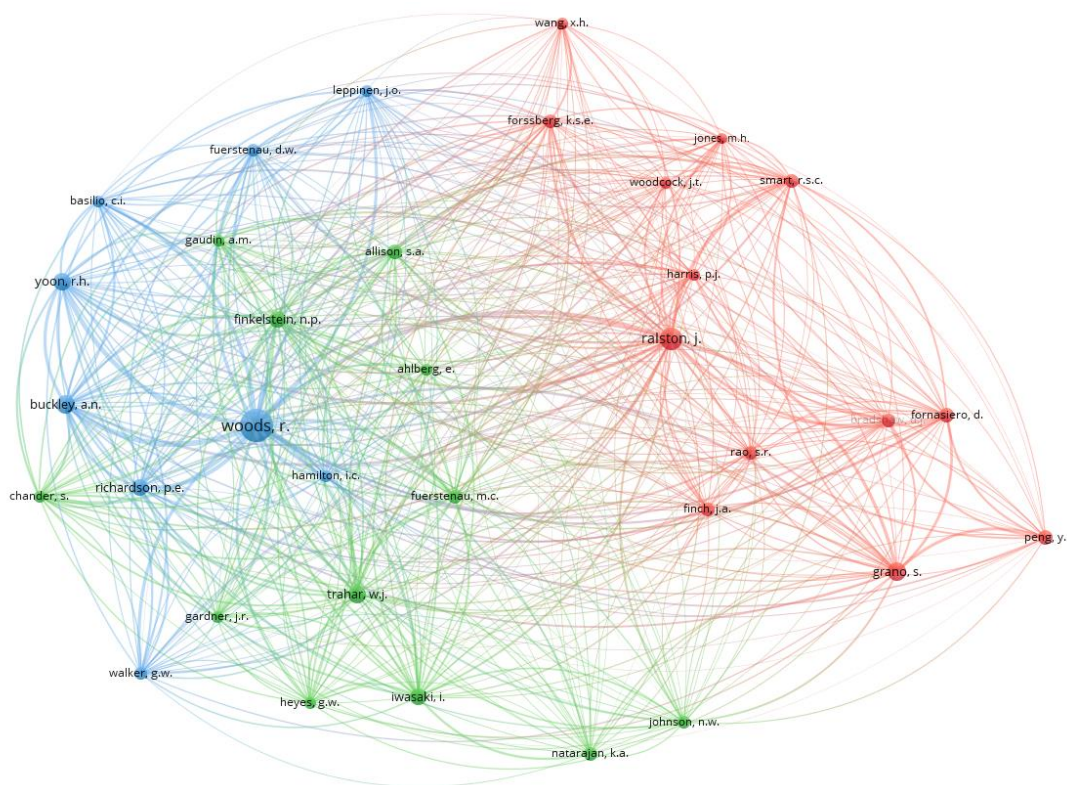


Figura 4: Cocitações de autores

Fonte: Próprio autor com auxílio do VosViewer com base em pesquisa na WoS e Scopus

A Figura 5, referente ao quarto estudo, visa verificar a relação entre os principais temas. Assim foi possível identificar a presença de 3 principais grupos de palavras-chaves diferenciados por cor. O grupo vermelho destaca os minerais sulfetados no âmbito dos processos de flotação contendo coletores, incluindo mecanismos de adsorção e oxidação. O grupo verde engloba os diferentes minerais sulfetados e associações, incluindo interações galvânicas criadas e efeito do meio de moagem. Por fim, o grupo azul está relacionado com os fenômenos eletroquímicos associados à flotação dos já referidos minerais sulfetados.

Portanto, o estudo bibliométrico identificou uma área pouco explorada, e com publicações concentradas em poucos países e meios de divulgação (revistas/periódicos).

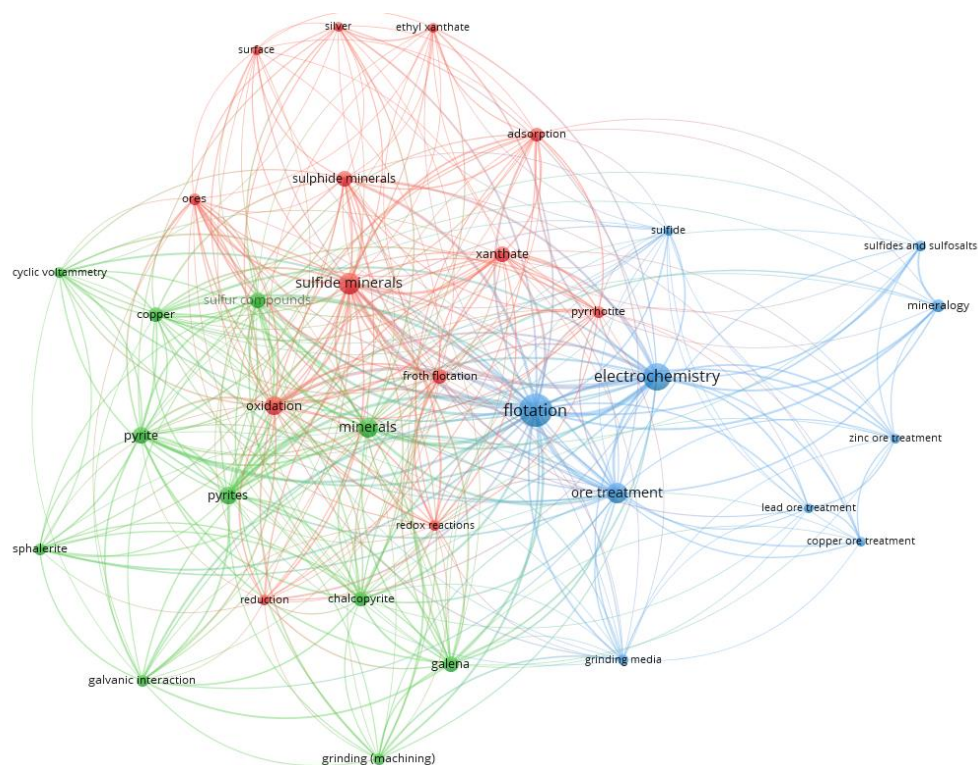


Figura 5: Rede de co-ocorrência de palavras-chave

Fonte: Próprio autor com auxílio do VosViewer com base em pesquisa na WoS e Scopus

3. ELETROQUÍMICA DOS MINERAIS SULFETADOS

Os minerais sulfetados podem ser semicondutores e, apesar de possuírem condutividades elétricas baixas, podem atuar como condutores eletrônicos, atuando como um eletrodo e agindo seja como fonte ou como receptor de elétrons em processos eletroquímicos. Os coletores de flotação são utilizados para alterar as superfícies hidrofílicas dos minerais sulfetados para hidrofóbicas, aumentando sua interação com as bolhas de ar injetadas (também de caráter hidrofóbico) de modo a se obter o flotado do mineral de interesse. Neste sentido, para agir, os coletores devem interagir com o mineral sulfetado. Os tiocoletores do tipo xantatos possuem fórmula geral $ROCSS^-$ com R sendo uma cadeia com 2 a 5 carbonos, o grupo não-polar, e $OCSS^-$ o grupo polar, normalmente representado de modo simplificado por X^- [13], com origem na palavra xantato.

Os processos eletroquímicos na polpa de flotação envolvendo os tiocoletores compreendem tanto reações de adsorção, oxidação ou quimissorção numa região anódica do mineral, que fornece os elétrons para a redução do oxigênio na região catódica [14]. Estas reações podem explicar a interação dos tiocoletores com os minerais sulfetados, aumentando sua hidrofobicidade [15]. As reações a seguir exemplificam os fenômenos de quimissorção do tiocoletor ($X_{adsorvido}$) (Eq. 1) ou oxidação do tiocoletor a dixantógeno (X_2 dixantógeno) (Eq. 2) e de redução do oxigênio (Eq. 3), exemplificando a transferência de elétrons que pode ocorrer do tiocoletor para o oxigênio sobre o mineral sulfetado [13, 16], resultado na adsorção do coletor.

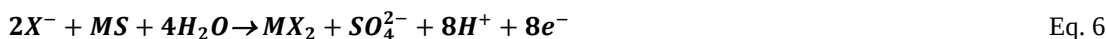


Com as reações globais representadas pelas Eq. 4 e Eq. 5:



O dixantato do metal (MX_2) também pode ser formado, e geralmente é aceito como a estrutura hi-

drofóbica na superfície da galena em flotações induzidas por xantatos [16], sendo os elétrons fornecidos pela reação envolvendo o mineral sulfetado (representado por MS, sendo M um metal como o Pb, na galena) com o tiocoletores (Eq. 6) numa região anódica, com os elétrons também sendo consumidos pelo oxigênio (Eq. 3) numa região catódica [13, 16].



Com a reação global (Eq. 3 e Eq. 6) representada por:



HU *et al.* [14] ilustraram as interações por mecanismos eletroquímicos entre o tiocoletores e o mineral na presença de oxigênio: adsorção, quimissorção e oxidação do tiocoletores. As reações eletroquímicas já apresentadas e as interações do tiocoletores com o mineral sulfetado resultam em um potencial no eletrodo de mineral sulfetado, denominado de **potencial de repouso**. Em resumo, e considerando os conceitos básicos de processos eletroquímicos, quando um condutor (ex.: mineral sulfetado ou seu eletrodo) é imerso em um meio aquoso (ex.: polpa de flotação contendo oxigênio e tiocoletores), este assume um potencial resultante das reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que ocorrem em sua superfície, dependentes da natureza do mineral sulfetado e da atividade das espécies do meio. Este potencial pode ser medido em relação a um eletrodo de referência (ex.: Ag/AgCl - KCl 3 M). Por este motivo, o potencial de repouso também pode ser denominado de **potencial de circuito aberto** ou simplesmente por **potencial de eletrodo**.

Das reações apresentadas anteriormente verifica-se o papel crítico do oxigênio, sendo o receptor dos elétrons. Sem o oxigênio, a transferência de carga (por mecanismo eletroquímico) é reprimida, com as partículas do mineral sulfetado interagindo escassamente com o tiocoletores levando a um grau de hidrofobicidade insuficiente para flotar [13]. Considerando condições padrão, para o etil xantato, o **potencial padrão de redução** da Eq. (2) ($E_o X_2/X$) é igual a -0,06 V/EPH [17], e o da reação da Eq. (3) ($E_o O_2/OH^-$) é igual a +0,40 V/EPH [18] em pH alcalino, o que justifica, por exemplo, a reação global da Eq. (5), considerando um potencial de repouso (eletrodo) no mineral acima de -0,06 V/EPH e abaixo de +0,40 V/EPH. Neste caso, o dioxantógeno é o produto da reação presente na superfície mineral [17].

É importante destacar também que a oxidação dos minerais sulfetados pode ocorrer pela interação direta com o oxigênio em meio aquoso por mecanismo redox [13], segundo a reação representada pela Eq. 8 [19], influenciando também o processo de flotação [14] devido à formação de uma camada de enxofre elementar. A oxidação de partículas de galena pode efetivamente permitir a adesão às bolhas, pelo fato de o enxofre elementar também ter caráter hidrofóbico [2]. Entretanto, embora a moderada oxidação das superfícies de minerais sulfetados tenha se mostrado benéfica para a formação de espécies de enxofre, a oxidação excessiva é deletéria para uma efetiva separação destes minerais [20].



As reações eletroquímicas na superfície dos minerais sulfetados também podem ser iniciadas pelo contato entre minerais dissimilares que apresentam diferentes potenciais de repouso na polpa de flotação (um se comportando como anodo e o outro como catodo) e durante o processo de moagem [14]. As reações anódica e catódica podem ocorrer inclusive no próprio mineral, com a primeira acontecendo na região do mineral com menor potencial de repouso e a segunda na região com maior potencial. Estes processos podem influenciar a concentração por flotação pela diminuição da interação entre o mineral e o tiocoletores.

No caso do contato entre minerais dissimilares, conforme já citado, a reação catódica é atribuída principalmente à redução do oxigênio, que tende a alcalinizar a solução na interface mineral/meio [21, 22] o que pode levar à formação de precipitados, causando sua passivação, e interferindo na interação com o coletor. GU *et al.* [23] apresentam potenciais de repouso de diversos minerais sulfetados em meio aerado de água destilada (pH próximo a neutro), dentre eles o da pirita e o da galena, além do aço-carbono, com a pirita apresentando o potencial de repouso de 0,445 V/EPH e a galena 0,172 V/EPH. No caso do contato entre a pirita e a galena, a pirita atuaria como catodo acelerando a oxidação da galena (anodo), enquanto a redução do oxigênio ocorreria na superfície da pirita.

GU *et al.* [23] também destacam que os potenciais de repouso dos minerais sulfetados são muito maiores do que o do aço-carbono. A reação da Eq. 9 apresenta potencial padrão de redução ($E_o Fe^{2+}/Fe$) igual a -0,44 V/EPH [18].



Em água destilada em pH neutro, o aço-carbono apresenta potencial de eletrodo -0,335 V/EPH [23],

indicando que, durante a moagem, o aço-carbono atua como anodo levando a sua oxidação, enquanto a redução do oxigênio (Eq. 3) ocorre no mineral sulfetado, como na pirita, que apresenta o maior potencial de repouso entre os minerais sulfetados. Assim, o meio de moagem (precedente à flotação) também pode facilitar o processo de passivação dos minerais sulfetados afetando negativamente as etapas posteriores do processamento mineral [24]. Neste caso, os íons de ferro gerados no anodo podem precipitar sobre o mineral sulfetado, também pela alcalinização da interface, levando à sua passivação antes mesmo de chegar ao processo de flotação. Adicionalmente os precipitados de óxidos de ferro como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e FeOOH possuem caráter hidrofílico [25] diminuindo a eficiência do processo de flotação.

A Figura 6 ilustra as interações anteriormente descritas no processamento mineral relevantes ao processo de flotação de minerais sulfetados, e destaca a necessidade do entendimento dos mecanismos eletroquímicos envolvidos.

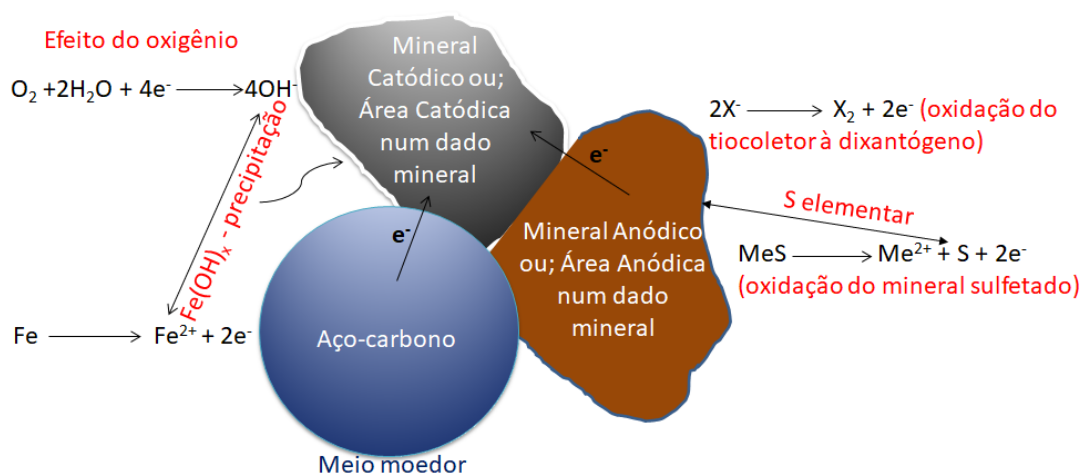


Figura 6: Exemplo da interação entre minerais sulfetados com tiocoletores (adsorção pela oxidação do tiocoletor à dixantógeno), incluindo minerais ou regiões de um mesmo mineral com diferentes potenciais de eletrodo (áreas anódicas e catódicas), além do efeito da interação com o meio de moagem (aço-carbono).

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na superfície do mineral sulfetado, como a redução do oxigênio dissolvido no meio, o acompanhamento dos processos de passivação dos minerais e acompanhamento de molhabilidade são temas que têm sido objetos de pesquisas para elucidação de questões relacionadas à eficiência dos processos de flotação. Neste sentido, ensaios eletroquímicos como a voltametria cíclica, curvas de polarizações anódicas e catódicas, acompanhamento do potencial de repouso (potencial de circuito aberto) e espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando eletrodos de trabalho minerais, tanto em condições estáticas ou dinâmicas (eletrodo de disco rotatório), são rotineiramente utilizados para acompanhar os estudos que envolvem o processamento mineral [1].

Entretanto, geralmente, uma medida eletroquímica mais simples, denominada de **potencial redox (Eh)**, é a mais considerada, porque pode indicar a natureza oxidante ou redutora do meio no qual o mineral está imerso, também influenciando no processo de flotação. O potencial redox num dado meio é a medida da diferença de potencial entre um eletrodo “inerte” (normalmente de platina) e o eletrodo padrão de hidrogênio. Como o manuseio de um eletrodo padrão de hidrogênio não é simples, normalmente a medida é feita usando um eletrodo de referência secundário como o $\text{Ag}/\text{AgCl} - \text{KCl } 3\text{M}$ (assim como na medição do potencial de repouso do mineral) e uma conversão é feita de modo a se determinar o valor deste potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (eletrodo de referência primário). Quando o meio é a polpa de flotação, o Eh, normalmente, é denominado de **potencial de polpa**.

Medidas de potenciais usando eletrodos de platina para a obtenção de Eh (versus um eletrodo de referência secundário) possuem a vantagem da estabilidade pelo fato do eletrodo ser inerte (resistente à corrosão) [26], entretanto, a medida pode sofrer interferências pelo bloqueio da superfície do eletrodo inerte por espécies presentes no meio, como as sulfetadas. O valor de Eh pode ser usado para controlar os processos de flotação com relação a parâmetros de seletividade do mineral a recuperar, mas apresenta limitações no que con-

cerne à compreensão dos mecanismos eletroquímicos. Isto porque, embora a flotabilidade de um mineral possa ser controlada por este potencial, a presença de diversos minerais na polpa pode ocasionar, conforme já citado, interações galvânicas que podem levar a oxidação ou recobrimento com hidróxidos de um dado mineral. Em realidade, o Eh é uma medida mais diretamente relacionada com as espécies químicas oxi-redutoras dissolvidas (Ex.: O_2 e Fe^{3+}) do que com a eletroquímica da superfície do mineral e suas interações galvânicas. Portanto, a manipulação de Eh é possível quando estão bem estabelecidas as interações entre todos os minerais e os meios de flotação [27]. Entretanto, o emprego deste parâmetro carece de uma maior compreensão no que se refere ao mecanismo das reações interfaciais, o que justifica estudos eletroquímicos mais aprofundados nesta área.

Nas últimas décadas, grandes avanços para o entendimento da interação dos minerais sulfetados com os reagentes de flotação foram obtidos, graças aos estudos eletroquímicos em células de três eletrodos, utilizando as técnicas mencionadas anteriormente, sendo o eletrodo de trabalho, o próprio mineral sulfetado [28], juntamente com um eletrodo de referência e contra eletrodo (normalmente um material inerte como a platina). Nestes estudos podem ser empregados como eletrodos de trabalho: eletrodos maciços de diâmetros variados (partículas de micro a milímetros) embutidos numa matriz polimérica, sendo usualmente do mineral de interesse ou eletrodos de pasta de carbono mineral, no qual são realizadas misturas de minerais na forma pulverulenta com pó de grafite juntamente com um aglomerante [21, 29-32].

Foi mencionado que o controle da flotabilidade através do acompanhamento de Eh possui algumas limitações. Por outro lado, os eletrodos minerais, pelo fato de poderem sofrer rápido processo de passivação devido à interação com espécies no meio ou até mesmo com a atmosfera, rapidamente atingem uma condição na qual não respondem mais à evolução das espécies redox na polpa, não sendo adequados para o controle do processo. NIU *et al.* [33] destacam que o desenvolvimento de novos eletrodos, como os compósitos com pasta de carbono, pode fornecer avanços nas análises eletroquímicas de amostras minerais.

4. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE MINERAIS SULFETADOS

Na literatura existem estudos eletroquímicos com a galena (sulfeto de chumbo), esfarelita (sulfeto de zinco), pirita (sulfeto de ferro), calcopirita (sulfeto de cobre e ferro) e pentlandita (sulfeto de ferro e níquel) [24-27, 34-43]. Como apresentado a seguir, os estudos têm sido desenvolvidos utilizando macroeletrodos e poucas investigações foram realizadas utilizando microeletrodos.

4.1 Macroeletrodos

Macroeletrodos são os eletrodos clássicos/convencionais utilizados nos experimentos eletroquímicos, sua menor dimensão é maior que 50 μm [44]. Eletrodo representa um condutor elétrico/semicondutor em uma célula eletroquímica; corresponde à fase condutiva onde ocorre a transferência de elétrons, podendo ser um ânodo ou um cátodo [45].

A pentlandita, umas das principais fontes de níquel, pertence ao grupo de minerais sulfetados, sendo concentrada por flotação. Durante a flotação, sua oxidação pode resultar em baixas taxas de recuperação devido à pobre adsorção dos coletores na superfície [36]. No Brasil, no processo de beneficiamento da mina de Santa Rita, utiliza-se a flotação de sulfetos (níquel ocorre essencialmente como pentlandita) como a operação unitária de concentração [46]. As interações que podem ocorrer na superfície da pentlandita foram abordadas no trabalho de CAO *et al.* [32], em meio alcalino de flotação com coletor xantato e na presença e ausência de dois tipos de ativadores: um contendo sulfato de cobre ($CuSO_4$) e outro contendo uma mistura de $CuSO_4$ e sulfato de amônio $[(NH_4)_2SO_4]$. Os autores [32] demonstraram que, na ausência de qualquer um dos ativadores, a recuperação foi insatisfatória devido à falta de locais ativos para interação com o coletor, que parece não ter tido função alguma. Isto porque o meio alcalino converte o níquel e o ferro da superfície em seus respectivos óxidos e hidróxidos desativando-os para interagir com o coletor, além de tornar a superfície das partículas mais hidrofílica. A recuperação da pentlandita foi restaurada com a adição dos ativadores. Com adição do ativador de $CuSO_4$, o mineral apresentou uma melhor recuperação de flotação. No entanto, a maioria dos sítios de reação para xantato ainda estavam mascarados pela camada de passivação. Já a pentlandita em sistema de ativação contendo a mistura de $CuSO_4$ e $(NH_4)_2SO_4$ mostrou mudanças claras em suas características de superfície, melhorando a adsorção do coletor e consequentemente melhora na recuperação no teste de flotação.

Para chegar a essas conclusões, os autores [32] realizaram teste de microflotação, análises por espectroscopia ultravioleta visível e ensaios eletroquímicos (voltametria cíclica, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica). Os testes eletroquímicos foram feitos em um sistema clássico de 3 eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho uma pasta de pentlandita e grafite, com área 0,67 cm^2 , a qual foi fabricada conforme KOZAN *et al.* [47]. A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para investigar as reações ele-

troquímicas na superfície da pentlandita em meio contendo o ativador de mistura (CuSO_4) e $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. As curvas de polarização e os espectros de impedância eletroquímica foram usados para investigar a ativação na superfície e a presença de camadas de passivação (óxidos e hidróxidos) no eletrodo de pentlandita em contato com soluções contendo ativadores em diferentes valores de pH.

No depósito de zinco e chumbo em Paracatu-MG, o minério é sulfetado, sendo a esfalerita e a galena os minerais de minério principais. O minério é retirado da mina subterrânea, enviado ao concentrador onde é submetido às etapas de britagem, moagem, flotação de chumbo, flotação de zinco e filtragem [48]. Adicionalmente, o minério também possui a pirita que é um mineral contaminante para o processo de concentração por flotação. Os estudos eletroquímicos que envolvem estes minerais são de interesse, por possibilitarem melhorias no processo de concentração dos minérios sulfetados de zinco-chumbo por flotação, o que pode incluir, entre outras, as medidas de potencial de polpa, como abordado no trabalho de SÃO JOSÉ [49].

QIN *et al.* [31] estudaram as interações galvânicas entre a galena e a pirita com técnicas eletroquímicas. Na Figura 7 está apresentado um modelo dessas interações.

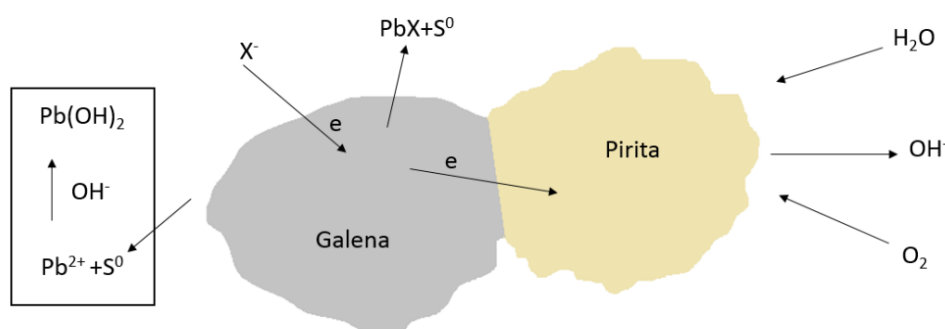


Figura 7: Modelo das interações galvânicas entre galena e pirita

Fonte: Adaptado de QIN *et al.* [31].

Nesse estudo, os autores usaram um sistema tradicional de 3 eletrodos, o eletrodo de trabalho foi fabricado a partir de amostra de rocha e para simular o sistema misto, o eletrodo de galena e o eletrodo de pirita foram conectados eletronicamente através do potenciostato. Concluíram que a galena é eletroquimicamente mais ativa que a pirita e, portanto, serve como anodo em combinação galvânica com esta última. Quando acoplada à pirita, a densidade de corrente de corrosão da galena aumenta significativamente de 0,18 para 0,78 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, o que indica que a reação do eletrodo é exacerbada [31].

DE ALMEIDA [30], realizou estudos do comportamento eletroquímico de eletrodos de pirita, pirrotita e arsenopirita em meio ácido, por voltametria cíclica, medidas de capacitância, medidas fotoeletroquímicas e microscopia eletrônica de varredura. Investigou tanto a dissolução dos minerais (isolados ou combinados dois a dois) como a deposição de íons prata sobre eles, levando em consideração as propriedades semicondutoras de cada um. Constatou-se que a quantidade relativa de sulfato produzida pela pirita é maior que a quantidade obtida do eletrodo de pirrotita, e a arsenopirita apresentou comportamento intermediário. Já o hidróxido de ferro produzido pela pirrotita é maior que o obtido da pirita e da arsenopirita. Sob iluminação todos os eletrodos apresentaram fotoefeitos.

Larios-Durán com diferentes colaboradores [37-43] estudaram galena e a calcopirita, e trabalharam com uma célula eletroquímica de três eletrodos, ou fizeram simulações. Em 2015, foram [41] realizados estudos eletroquímicos de superfícies de calcopirita na presença e ausência do xantato isopropílico de sódio em meio muito concentrado por voltametria cíclica, capacitância associada à dupla camada e espectroscopia de impedância eletroquímica. A resposta voltamétrica da superfície da calcopirita exibe um efeito passivador com a adição de xantato devido à sua adsorção, o que também impede o transporte das espécies oxidadas Fe^{2+} e Cu^{2+} para fora da matriz mineral. Uma grande alteração superficial da interface da calcopirita em soluções com alta concentração de tiocoletores também se torna evidente através da análise das curvas de capacitância-potencial para diferentes concentrações de xantato. A medição do potencial de carga zero (PZC) do sistema é igual a 0,2 V/ECS e corresponde ao potencial de adsorção e oxidação do xantato (X^-) na amostra de calcopirita. Os espectros de impedância adquiridos na região passiva indicam um efeito pseudocapacitivo do sistema, consistente com a adsorção de xantato e espécies bloqueadoras na interface. Os espectros de impedância apresentam três constantes de tempo atribuídas ao processo oxidativo da calcopirita e do X^- , e à for-

mação de xantato covellita e cuproso na superfície do mineral, que estão de acordo com a resposta voltamétrica obtida para o sistema.

3.2 Microeletrodo Com Cavidade (CME)

Célula eletroquímicas clássicas de três eletrodos são ideais para avaliar semirreações em processos redox heterogêneos. Estudos eletroquímicos dos processos redox em minerais têm se limitado aos envolvidos com o processamento de separação de minerais. Entretanto, estes estudos apresentam desafios, muitos deles associados ao preparo do eletrodo mineral, que podem influenciar os resultados experimentais: o estado da superfície (por exemplo: polimento mecânico, polimento químico, ou pré-tratamento), a qualidade (por exemplo: contatos elétricos, bom posicionamento do mineral na resina), a presença de impurezas na superfície (por exemplo: óxidos), e a orientação cristalográfica na superfície [50]. A fim de superar alguns destes desafios, o micro eletrodo com cavidade pode ser uma alternativa. O sistema é semelhante a um microeletrodo convencional [44, 51-54], sendo que apresenta pelo menos uma dimensão na escala de micrômetro (algumas dezenas de micrômetros ou menos, menor que 50 μm), porém apresenta uma cavidade na extremidade que será exposta ao eletrólito, e na qual será inserido o material pulverizado de interesse [48]. Principalmente, três propriedades eletroquímicas são afetadas significativamente pelo tamanho do eletrodo: o regime de transporte de massa, o carregamento da dupla camada, e a queda ôhmica na solução [44].

Fisicamente, o micro eletrodo com cavidade (*cavity microelectrode* (CME)) consiste em um fio de platina (algumas dezenas de micrômetros de diâmetro) selado em um tubo de vidro ‘grande’ (com diâmetro da ordem de milímetros). Neste é produzida em sua extremidade uma pequena cavidade cilíndrica (com diâmetro igual ao do fio de Pt e aproximadamente 25 μm de profundidade) por ablação a laser ou ataque químico do fio de platina [55]. Esta cavidade pode ser preenchida com o mineral sulfetado usando o eletrodo como um pilão e sendo colocada em contato com o eletrólito. O contato elétrico é feito com um fio de cobre, o qual também é selado no tubo de vidro. A Figura 8 mostra o esquema de um CME e a Figura 9 exibe o detalhe da cavidade na qual será inserido o material a ser investigado.

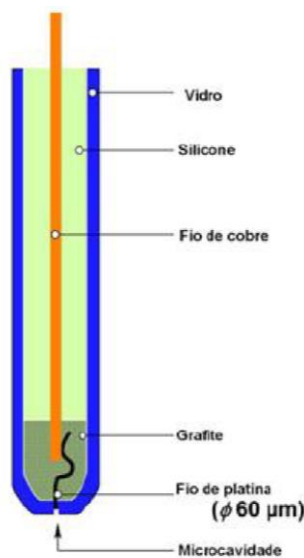


Figura 8: Desenho esquemático de um micro eletrodo com cavidade

Fonte: MENNUCCI *et al.* [55].

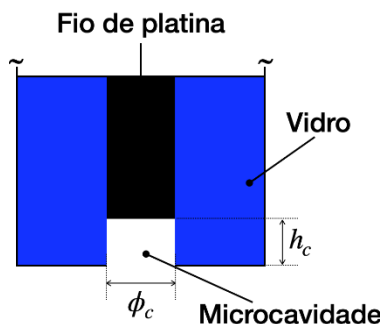


Figura 9: Detalhe da microcavidade do CME

Fonte: Adaptado de: CACHET-VIVIER *et al.* [56]; BOUAZZA *et al.* [57].

O CME tem sido utilizado para estudar diversos processos físico-químicos envolvendo material particulado [58, 59]. Por exemplo, VIVIER *et al.* [56, 60, 61] estudaram a redução e a oxidação eletroquímicas do Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ através das análises diretas de voltamogramas e de respostas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) obtidas com o microeletrodo com cavidade associadas à espectroscopia Raman. Este tipo de eletrodo também vem sendo usado para estudar o comportamento eletroquímico do pó de polianilina por voltamogramas obtidos em eletrólitos aquosos e não aquosos em pesquisas para a avaliação da potencialidade deste pó como material de bateria [62, 63]. Por sua vez, UMEDA *et al.* [64] estudaram sistemas de catálise de Pt/C para eletro-oxidação do metanol através de voltamogramas obtidos com o CME.

Dois trabalhos [35, 50] utilizaram o CME com minerais sulfetados, embora não com o objetivo de estudar o efeito de processos eletroquímicos na flotação. Estes autores comprovam a possibilidade de utilização deste microeletrodo para estudar o comportamento eletroquímico de minerais. RENOCK *et al.* [50] estudaram a meia reação de redução do U(VI) na superfície de pirita, hematita e magnetita usando um CME, que eles chamam de PME (“powder microelectrode”). Enquanto LI *et al.* [35] estudaram o mecanismo de decomposição da pentlandita durante o processo eletroquímico de bio-oxidação.

CHA *et al.* [65] já afirmavam na década de 90 que o CME é uma técnica útil para química eletroanalítica e o estudo cinético eletroquímico de vários materiais em pó. Os autores destacaram os méritos do CME: permite obter uma superfície de eletrodo significativamente aprimorada e uma polarização homogênea simultaneamente; apresenta melhor reversibilidade e melhor definição da corrente limite de difusão e permite uma análise mais fácil dos dados experimentais.

O estudo eletroquímico de pós se torna mais fácil e rápido, pois o CME é muito mais simples de preparar do que um eletrodo poroso, e o comportamento de carga-descarga cíclico de materiais eletroativos pode ser estudado muito mais rapidamente com o CME do que com o método convencional de eletrodo poroso. Os resultados obtidos com o eletrodo poroso e com o microeletrodo de pó estão geralmente de acordo entre si [65]. Cachet-VIVIER *et al.* [56] também apresentam o CME como uma ferramenta eficiente para investigar a cinética eletroquímica de processos que ocorrem no eletrodo de material em pó. Ressaltam que manipular o CME é tão fácil quanto os outros tipos de eletrodos comumente usados em experimentos eletroquímicos. E ainda, que o eletrodo (CME) é reutilizável e não requer equipamentos específicos. O CME demonstrou ser muito vantajoso para estudar materiais em pó através de variedade de exemplos: testes de materiais de bateria; reação redox em catalisadores dispersos; e compostos com grande área específica. Condições de voltametria incomum podem ser trabalhadas, dando novas visões aos processos eletroquímicos complexos, incapazes de serem estudados através de experimentos que são mais químicos. Modelagem apropriada adequada para cada sistema estudado deve ser desenvolvida em estudos de voltametria com CME.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A busca bibliométrica mostrou ser uma área pouco explorada, já que obteve 85 artigos, e a primeira publicação foi em 1969. No processo de flotação, os mecanismos eletroquímicos que ocorrem na superfície dos minerais sulfetados, incluindo as interações com os coletores, podem elucidar os valores de recuperação obtidos dos concentrados, que também podem ter influência de etapas precedentes, como da moagem, com potencial para novos trabalhos sobre o tema. As análises de resultados provenientes de outras técnicas eletroquímicas nestes sistemas, adicionalmente ao monitoramento do potencial $E(h)$ ou medidas de potenciais de repouso podem auxiliar no aumento da recuperação. Nestas técnicas eletroquímicas, o uso do microeletrodo com cavidade, além da facilidade do preparo, pode permitir as análises em amostras de partículas minerais.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] VIGDERGAUZ, V. "Electrochemistry and mineral processing". <https://doi.org/10.1007/s100080050001>. *Journal of Solid State Electrochemistry*. v.4, 63, 2000.
- [2] OZDEMIR, O., HAMPTON, M.A., NGUYEN, T.A., et al. Difference in flotation behavior of galena by single and multi-step chronoamperometric oxidation". doi:10.5277/ppmp19025. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 55 n. 3, pp. 812-821, 2019.
- [3] VAUGHAN, D.J., CORKHILL, C.L. "Mineralogy of Sulfides". doi: <https://doi.org/10.2113/gselements.13.2.81>. *Elements*; v. 13, n. 2, pp. 81-87. 2017
- [4] OLIVEIRA, J. F. Flotação. In: *Tendências tecnológicas Brasil 2015: geociências e tecnologia mineral*. <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1287> Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. p.133-156.
- [5] NAVA, J. L., GONZÁLEZ, I. "Los electrodos de pasta de carbono en el estudio electroquímico de minerales metálicos". *Química Nova*, 28, no. 5 (2005), 901-909.
- [6] ARAÚJO, C.A. "Bibliometria: evolução histórica e questões atuais". *Em Questão*, v. 12, n. 1, p. 11-32, 2006.
- [7] GUEDES, V.L.S., BORSCHIVER, S. "Bibliometria: uma ferramenta estatística para a gestão da informação e do conhecimento em sistemas de informação, de comunicação e de avaliação científica e tecnológica". In: Encontro Nacional de Ciência da Informação, 6., pp. 1-18, Salvador, 2005.
- [8] VAN ECK, N.J., WALTMAN, L. Visualizing Bibliometric Networks. In: Ding Y., Rousseau R., Wolfram D. (eds) *Measuring Scholarly Impact*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10377-8_13. Springer, Cham, 2014.
- [9] VAN ECK, N.J., WALTMAN, L. "Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping". <https://doi.org/10.1007/s11192-009-0146-3>. *Scientometrics* v.84, pp. 523-538, 2010.
- [10] HOATSON, D.M., JAIRETH, S., JAKUES, A.L. "Nickel sulfide deposits in Australia: Characteristics, resources, and potential", <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.05.002>. *Ore Geology Reviews*, v.29, n. 3-4, pp. 177-241, 2006.
- [11] TEIXEIRA, J.B.G. Minério de níquel sulfetado no Brasil. In: Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios, cap.1. Rio de Janeiro, Academia Brasileira de Ciências, 2016. Disponível em: <http://www.abc.org.br/IMG/pdf/doc-7006.pdf>
- [12] ORUE, B.P. Estudo da recuperação do manganês por precipitação oxidativa via ozônio do lixiviado de minério de níquel laterítico, 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. Doi:10.11606/D.3.2020.tde-04112020-110348.
- [13] RAO, S.R. Collector Mechanism I. Thiol Collectors in Sulfide Minerals. In: *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Springer, Boston, MA, 2004.
- [14] HU, Y., SUN, W., WANG, D. General Review of Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals In: *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*, 2009, pp. 1-19. Springer.
- [15] BOWDEN, J.L. *Voltammetric Investigation of Xanthate Chemisorption on a Chalcopyrite Surface*. Graduate Theses & Non-Theses. 12, Montana Tech of the University of Montana (2015). http://digitalcommons.mtech.edu/grad_rsch/12
- [16] HU, Y., WU, M., LIU, R., et al. "A review on the electrochemistry of galena flotation", ISSN 0892-6875, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106272>. *Minerals Engineering*, v. 150, 2020, 106272,
- [17] FUERSTENAU, M.C. (ED.), HAN, K.N. (ed.). Flotation - Chapter 8. In: *Principles of Mineral Processing*. Published by the Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.; Colorado, USA, p. 245-306, August 2003.
- [18] WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, 1st ed. EDUSP.2013.
- [19] RAO, S.R. Aqueous Solutions, Slurries And Pulp. In: *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Springer, https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4302-9_3. Boston, MA, 2004.
- [20] CLARKE, P., FORNASIERO, D., RALSTON, J., et al. "A study of the removal of oxidation products from sulfide mineral surfaces", ISSN 0892-6875. *Minerals Engineering*, v. 8, Issue 11, pp.1347-1357, 1995,
- [21] SUBRAHMANYAM, T.V., FORSSBERG, K.S.E. "Mineral solution-interface chemistry in minerals engineering" *Mineral Engineering*, 6, pp. 439-454, 1993.
- [22] BRUCKARD, W.J., SPARROW, G.J., WOODCOCK, J.T. "A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides". <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.04.001>. *International journal of Mineral Processing*, v.100, pp. 1- 13, 2011.
- [23] GU, G., DAI, J., WANG, H., et al. "Galvanic coupling and its effect on origin potential flotation system of sulfide minerals". <https://doi.org/10.1007/s11771-004-0056-8>. *Journal of Central South University of Technology*. v.11, pp. 275-279, 2004.

- [24] VATHSALA, K.A.N. "Some electrochemical aspects of grinding media corrosion and sphalerite flotation". [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(89\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0301-7516(89)90029-X). *International Journal of Mineral Processing*, v.26, pp. 193-203, 1989.
- [25] NOOSHABADI, A.J., LARSSON, A., KOTA, H.R. "Formation of hydrogen peroxide by pyrite and its influence on flotation", <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.016>. *Minerals Engineering*, v. 49, pp. 128-134, 2013. ISSN 0892-6875,
- [26] RAND, D.A.J., WOODS, R. "Eh measurements in sulphide mineral slurries". *International Journal of Mineral Processing*, v.13, pp. 29-42, 1984.
- [27] ALEXANDRINO, J.A., ROCHA, G.M., RUSSO, M.C., et al. "Eletroquímica de flotação de minerais de sulfetos de chumbo e zinco". *REM: Revista Escola de Minas*, v.62, n.4, pp. 533-538, 2009.
- [28] RICHARDSON, P.E., HU, Q., FINKELSTEIN, N.P., et al. "An electrochemical method for the study of the flotation chemistry of sphalerite". *International Journal of mineral Processing*, v.41, n.1-2, pp. 71-76, 1994.
- [29] AHLBERG, E., ÁSBJÖRNSSON, J. "Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite" *Hydrometallurgy*, v.36, n.1, pp.19-37, 1994.
- [30] DE ALMEIDA, C.M.V.B. *Estudo eletroquímico das interações entre sulfetos de ferro*. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1999.
- [31] QIN, W., WANG, X., MA, L., et al. "Electrochemical characteristics and collectorless flotation behavior of galena: With and without the presence of pyrite", *Minerals Engineering*, v. 74, pp. 99-104, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.010>
- [32] CAO, J., QI, L., TIAN, X., et al. "Investigation on the promoted flotation behavior of pentlandite by ammoniacal copper(II) solution". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 546, pp. 67-73, 2018.
- [33] NIU, Y., SUN, F., XU, Y., et al. "Applications of electrochemical techniques in mineral analysis", *Talanta*, v.127, pp. 211-218, 1 September 2014.
- [34] WARNER, T.E., RICE, N.M., TAYLOR, N. "An electrochemical study of the oxidative dissolution of synthetic pentlandite in aqueous media". *Hidrometallurgy*. v.31, n. 1-2, p.55-90, 1992.
- [35] LI, H., LI, C., ZHANG, Z. "Decomposition mechanism of pentlandite during electrochemical bio-oxidation process", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.22, n.3, pp. 731-739, 2012.
- [36] MARAPE, G., VERMAAK, M.K.G. "Fundamentals of pentlandite mineralogy and its effect on its electrochemical behaviour", *Minerals Engineering*, v. 32, pp. 60-67, 2012.
- [37] MORENO-MEDRANO, E.D., CASILLAS, N., CRUZ, R., et al. "Impedance Study During Anodic Oxidation of Native Galena in a Highly Concentrated Xanthate Solution". *International Journal of Electrochemical Science*, v.6, pp. 6319- 6331, 2011.
- [38] MORENO-MEDRANO, E.D., CASILLAS, N., CRUZ, R., et al. "Study of adsorption of sodium isopropyl xanthate on galena". <https://doi.org/10.1149/1.3660641>. *ECS Transactions*, v.36, 463, 2011.
- [39] MORENO-MEDRANO, E.D., CASILLAS, N., CRUZ, R., LARIOS-DURÁN, E.R., et al. "Adsorption study of sodium isopropyl xanthate on chalcopyrite". <https://doi.org/10.1149/04701.0069ecst>. *ECS Transactions*, v.47, n.1, 69, 2013.
- [40] MORENO-MEDRANO, E.D., CASILLAS, N., CRUZ, R., et al. "EIS evaluation of kinetics parameters for the oxidation of galena in presence of xanthate". <https://doi.org/10.1149/04701.0173ecst>. *ECS Transactions* v.47, n.1, 173, 2013.
- [41] MORENO-MEDRANO, E.D., CASILLAS, N., LARIOS-DURÁN, E.R., et al. "Electrochemical assessment accounting for the interaction of chalcopyrite/xanthate system". *International Journal of Electrochemical Science*, v. 10, pp.10619-10630, 2015.
- [42] MORENO-MEDRANO, E.D., OSUNA-ENCISO, V., CASILLAS, N., et al. "Mechanistic Interpretation for Xanthate Adsorption onto Galena through Electrochemical Impedance Spectrum Fitting by a Differential Evolution Algorithm". *International Journal of Electrochemical Science* v.15, pp. 666-676, 2019.
- [43] URBANO, G., LÁZARO, I., RODRÍGUEZ, I., et al. "Electrochemical and spectroscopic study of interfacial interactions between chalcopyrite and typical flotation process reagents". <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1219-y>. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* v. 23, pp. 127–136, 2016.
- [44] DENUAULT, G., SOSNA, M., WILLIAMS, K-J. 11 - Classical Experiments, Editor(s): Cynthia G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50024-0> . Elsevier, pp. 431-469, 2007.
- [45] CIOBANU, M., WILBURN, J.P., KRIM, M.L., et al., 1 - Fundamentals, Editor(s): Cynthia G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50002-1>. Elsevier, Pages 3-29, 2007.

- [46] CONTESSOTTO, R. *Classificação de domínios mineralógicos e caracterização de minérios de níquel da mina de Santa Rita - BA, em apoio à geometalurgia*. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2017. doi:10.11606/D.3.2017.tde-22062017-141549.
- [47] KOZAN, J.V.B., SILVA, R.P., SERRANO, S.H.P., et al. "Amperometric detection of benzoyl peroxide in pharmaceutical preparations using carbon paste electrodes with peroxidases naturally immobilized on coconut fibers", *Biosensors and Bioelectronics*. v.25, n.5, pp. 1143–1148, 2010.
- [48] SILVESTRE, M.O. *Estudo do estado de dispersão das partículas em polpa de minério sulfetado de chumbo-zinco*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais. 2007. <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/MAPO-76DNQE>
- [49] SÃO JOSÉ, F. *Estudo da flotação coletiva de sulfetos de zinco-chumbo*. 2015. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.
- [50] RENOCK, D., MUELLER, M., YUAN, K., et al. "The energetics and kinetics of uranyl reduction on pyrite, hematite and magnetite surfaces: A powder microelectrode study". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.118, pp. 56-71, 2013.
- [51] MOLINA, A., GONZÁLEZ, J., LABORDA, E., et al. "Analytical solutions for fast and straightforward study of the effect of the electrode geometry in transient and steady state voltammetries: Single- and multi-electron transfers, coupled chemical reactions and electrode kinetics", <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.030>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 756, pp. 1-21, 2015,
- [52] FORSTER, R.J., KEYES, T.E., 6 - Ultramicroelectrodes, Editor(s): Cynthia G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50007-0>. Elsevier, pp. 155-171, 2007.
- [53] 6.2 - MICROELECTRODE APPLICATIONS, Editor(s): Cynthia G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50008-2>. Elsevier, 2007, Pages 171-188.
- [54] SCHARIFKER, B.R. "Microelectrode Techniques in Electrochemistry". In: Bockris, J.O., Conway, B.E., https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3376-4_5. White, R.E. (eds) Modern Aspects of Electrochemistry. v. 22, Springer, Boston, MA, 1992.
- [55] MENNUCCI, M.M., AOKI, I.V., VIVIER, V., et al. "Microeletrodo com cavidade: técnica eletroquímica utilizada para estudo da estabilidade de produtos de corrosão de metais". *Revista CPC*, n.10, 234-251, 2010.
- [56] CACHET-VIVIER, C., VIVIER, V., CHA, C.S., et al. "Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME)" *Electrochimica Acta*, v.47, n. 1–2, pp. 181–189, 2001.
- [57] BOUAZZA, S., SALLOUM, D., GAUTIER, R., et al. "Cations Insertion in Molybdenum Cluster Compounds: Electronic Structure and Electrochemical Study Using Cavity Microelectrode". *Journal of Cluster Science*. v.20, pp. 133-143, 2009.
- [58] VIVIER, V., MOTTIN, S. (org.) *Microélectrode à cavité: Principe, développement et applications pour l'étude de la réactivité de matériaux insolubles*. Publications de l'Université de Saint-Étienne. 2009. 186p.
- [59] CACHET-VIVIER, C., KEDDAM, M., VIVIER, V., et al. "Development of cavity microelectrode devices and their uses in various research fields". *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, v. 688, pp.12-19, 2013.
- [60] VIVIER V., CACHET-VIVIER, C., MEZAILLE, S., et al. "Electrochemical study of Bi₂O₃ e Bi₂O₃CO₃ by means of a cavity microelectrode. I. observed phenomena and direct analysis of results". *Journal Electrochemical Society*, v. 11, n. 147, p. 4252-4262, 2000.
- [61] VIVIER, V., RÉGIS, A., SAGON, G., et al. "Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi₂O₃ powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry". *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 907-914, 2001.
- [62] VIVIER V., CACHET-VIVIER, C., CHA, C.S., et al. "Cavity microeletrode for studying battery materials: application to polyaniline powder". *Electrochemistry Communications*, n. 2, p. 180-185, 2000.
- [63] VIVIER, V. *Etude de matériaux en poudre au moyen de la microélectrode à cavité*. Tese (doutorado) – Université Paris XII. Val de Marne, 174 p, 2000.
- [64] UMEDA, M., KOKUBO, M., MOHAMEDI, M., et al. "Porous-microeletrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation". *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1367-1374, 2003.
- [65] CHA, C.S., LI, C.M., YANG, H.X., et al. "Powder microelectrodes", [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03016-I](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03016-I), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 368, n.1-2, pp. 47-54, 1994.

ORCID

Marina Martins Mennucci
Tatiana Mallet Machado

<https://orcid.org/0000-0001-7188-6804>
<https://orcid.org/0000-0002-6656-0356>



Vincent Vivier
Hercílio Gomes de Melo
Jean Vicente Ferrari

<https://orcid.org/0000-0001-5424-0083>
<http://orcid.org/0000-0002-9116-681X>
<https://orcid.org/0000-0002-6335-379X>