

MÉTODOS DE ANÁLISE DE SULFETOS EM AMOSTRAS DE ROCHAS E SEDIMENTOS⁽¹⁾

M. L. T. CORRÊA⁽²⁾, J. W. V. MELLO⁽³⁾,
A. C. RIBEIRO⁽⁴⁾ & L. M. COSTA⁽³⁾

RESUMO

O presente trabalho foi realizado no período de agosto a dezembro de 1998, com o objetivo de comparar métodos de análise de sulfetos, visando obter uma técnica rápida, exata e reprodutível para avaliar o potencial de drenagem ácida em rochas e sedimentos. As amostras foram submetidas a digestões oxidativas com H₂O₂ e água régia. Nos extratos, foram determinados o S por gravimetria, por meio do Ba remanescente por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), por turbidimetria e por colorimetria. Os teores de Fe e Pb foram determinados por EAA. Nos extratos de H₂O₂, determinou-se, também, a acidez por titulação com NaOH. A técnica mais indicada para avaliar o teor de sulfetos foi a digestão das amostras com água régia, seguida da determinação indireta do S, por meio do Ba remanescente por EAA. A digestão com H₂O₂ não foi eficiente para a oxidação total dos sulfetos presentes nas amostras, devendo subestimar o potencial de geração da drenagem ácida em amostras de rochas e sedimentos.

Termos de indexação: drenagem ácida, potencial de acidificação, oxidação de sulfetos, técnicas analíticas de S.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada à Universidade Federal de Viçosa – UFV. Realizado com auxílio do CNPq e FAPEMIG. Recebido para publicação em janeiro de 2001 e aprovado em outubro de 2001.

⁽²⁾ Doutorando do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa – UFV. Av. P.H. Rolfs, s/n, CEP 36571-000 Viçosa (MG). E-mail: mauro@solos.ufv.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos, UFV. Bolsista do CNPq. E-mails: jwvmello@mail.ufv.br; liovando@solos.ufv.br

⁽⁴⁾ Professor titular aposentado do Departamento de Solos, UFV. E-mail: aribeiro@mail.ufv.br

SUMMARY: METHODS OF SULFIDE ANALYSIS IN ROCKS AND SEDIMENTS

This work was carried out to study methods of sulfide analysis to obtain a fast, accurate and reproducible procedure to evaluate acid drainage in samples of rocks and sediments. The samples were submitted to oxidative digestions with H₂O₂ and nitric-hydrochloric acid solutions (3:1, v/v). The S in the extracts was determined by gravimetry, atomic absorption spectrophotometry (AAS) for remaining Ba, turbidimetry and colorimetry. The Fe and Pb contents in the extracts were determined by AAS. Acidity was also determined by titration with NaOH in the H₂O₂ extracts. The nitric-hydrochloric oxidative digestion followed by S determination by AAS for remaining Ba, after BaCl₂ treatment of the extracts, was the most suitable technique for measuring the sulfide contents of the samples. On the other hand, H₂O₂ digestion was not efficient for the total oxidation of the sulfides, underestimating the acid drainage potential in rock and sediment samples.

Index terms: acid drainage, potential acidity, sulfide oxidation, S analytical techniques.

INTRODUÇÃO

A presença de compostos sulfetados associados ao carvão mineral e a minérios, como de níquel, chumbo, zinco, cobre, urânio, ouro e prata, pode provocar a drenagem ácida que constitui um dos mais sérios problemas de cunho ambiental.

A atividade mineradora expõe à atmosfera os sulfetos que, ao entrarem em contato com a água e ar, oxidam-se, formando soluções ácidas. Essas soluções promovem a solubilização e mobilização de metais pesados que se encontram presentes no meio, os quais são lixiviados ao longo do perfil. Desta forma, esses elementos químicos, nocivos aos seres vivos, podem afetar a saúde humana via cadeia trófica.

Existem, descritos na literatura, vários métodos de análises de enxofre, como os desenvolvidos por Johnson & Nishita (1952), Beaton et al. (1968), Aspiras et al. (1972), Sorensen et al. (1979), Schiavon & Zotti (1995), Tse et al. (1995), dentre outros. Alguns deles têm sido utilizados com o propósito de avaliar o potencial de drenagem ácida. Neste particular, o método analítico que tem recebido maior destaque foi proposto por O'Shay et al. (1990), que utiliza H₂O₂ como agente oxidante e determina a acidez gerada por titulação com base forte.

Todavia, até o momento, não se encontram na literatura relatos sobre a utilização desta técnica aplicada a substratos sulfetados encontrados no Brasil. Soares (1995) utilizou água régia para oxidar sulfetos em amostras provenientes do complexo carbo-energético de Candiota (RS) e determinou o sulfato dos extratos por gravimetria. Contudo, testes quanto à exatidão e precisão desta técnica não foram realizados. Além disso, segundo Beaton et al. (1968),

a técnica gravimétrica é trabalhosa, demorada e, em alguns casos, apresenta precisão inaceitável.

O presente trabalho objetivou estudar alguns métodos para análise de sulfetos após sua oxidação a sulfatos, com vistas em obter um método rápido, exato e reprodutível para avaliar a drenagem ácida em amostras de rochas e sedimentos.

MATERIAL E MÉTODOS

Dezoito amostras de materiais sulfetados, oriundas de diversos estados do Brasil (Quadro 1), foram selecionadas e caracterizadas mineralogicamente por difração de raios-X, utilizando difratômetro Rigaku, radiação Cu-K α com filtro de níquel. Para tanto, foram trituradas, peneiradas, visando obter partículas inferiores a 149 μ m (< 100 mesh), e acondicionadas em lâminas escavadas. A identificação dos minerais foi efetuada, conforme Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1974).

Digestões oxidativas (via úmida)

Digestão das amostras por água régia - Esta extração, em cinco repetições, foi realizada segundo método descrito por Soares (1995), com algumas adaptações e constou das seguintes etapas:

- Foram pesados 8,00 g de cada amostra (< 149 μ m) em erlenmeyers de 250 mL e agitados a 180 rpm com 100 mL de CaCl₂ 1 mol L⁻¹, por 30 min. A suspensão obtida foi filtrada a vácuo, utilizando papel de filtração lenta, e o material sólido retido no papel de filtro foi lavado com 200 mL de água destilada, visando eliminar o sulfato porventura presente na amostra.

Quadro 1. Identificação, procedência e composição mineralógica das amostras, conforme JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (1974)

Amostra	Descrição	Procedência	Composição mineralógica
P	Mineral padrão (FeS ₂)	Ouro Preto (MG)	Marcassita e pirita
1	Material piritoso de mineração de carvão	Candiota (RS)	Calcopirita, esfalerita, marcassita e pirita
2	Estéril de mineração de carvão	Candiota (RS)	Coquimbita, marcassita, pirita e titanita
3	Concentrado de sulfetos de mineração de ouro	Raposos (MG)	Dolomita, marcassita, pirita, quartzo e siderita
4	Material piritoso de mineração de carvão	Candiota (RS)	Calcopirita, esfalerita, grafite, marcassita, pirita e quartzo
5	Minério de ouro	Sabará (MG)	Calcita, dolomita, esfalerita, pirita, quartzo e siderita
6	Minério de chumbo	Canguçu (RS)	Galena e quartzo
7	Rejeito de mineração de ouro	Raposos (MG)	Calcosiderita, dolomita, esfalerita, quartzo e siderita
8	Minério de ouro	Raposos (MG)	Calcopirita, caulinita, esfalerita, lizardita, quartzo e siderita
9	Solo tiomórfico (coletado a 70-80 cm de profundidade)	Campos (RJ)	Caulinita, jarosita, quartzo e romerita
10	Rejeito de mineração de ouro (depositado a 1 ano)	Raposos (MG)	Calcosiderita, forsterita, quartzo e siderita
11	Minério de ouro	Paracatu (MG)	Calcosita, forsterita, quartzo e siderita
12	Rejeito de mineração de carvão (granulometria > 4 mm)	Butiá (RS)	Caulinita, jarosita, pirita e quartzo
13	Rejeito de mineração de carvão (granulometria < 4 mm)	Butiá (RS)	Barita, calcosiderita, caulinita, grafite, ilita, micas e quartzo
14	Estéril de carvão (exposto a 12 anos)	Candiota (RS)	Barita, caulinita, ilita, jarosita, micas e quartzo
15	Estéril de carvão (exposto a 2 anos)	Candiota (RS)	Barita, caulinita, ilita, jarosita, micas e quartzo
16	Estéril de carvão	Palermo (RS)	Barita, caulinita, ilita, quartzo e titanita
17	Minério de ouro	Raposos (MG)	quartzo

- b) O material retido no papel de filtro foi seco em estufa com circulação de ar a 40°C, por 24 h.
- c) Amostras de 1,00 g deste material foram transferidas para balão de fundo chato de 500 mL, adicionando-se 50 mL de água régia (1HCl:3HNO₃, v/v). O material foi fervido por 30 min, usando condensador de refluxo. No topo do condensador, foi colocada uma tira de papel de filtro embebido em acetato de chumbo 0,1 mol L⁻¹, como indicador da volatilização do sulfeto.
- d) Após esfriar, foram adicionados 50 mL de água destilada e a suspensão foi filtrada, utilizando papel de filtração lenta. O material presente no papel de filtro foi lavado com água destilada para balão volumétrico de 250 mL, depois completou-se o volume com água destilada.

Digestão das amostras por H₂O₂ 30% - Antes de iniciar esta digestão, foi necessário identificar as amostras que apresentaram sinais de volatilização de sulfetos quando foram previamente lavadas com HCl 6,0 mol L⁻¹ a 180 rpm por 2 h. Este procedimento visava eliminar os carbonatos, porventura presentes na amostra, segundo o método proposto por O'Shay et al. (1990).

Em frascos tipo americano de 50 mL, foram colocados 2,00 g de cada amostra e 10 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹. Imediatamente, os frascos foram tampados com papel de filtro previamente embebido em acetato de chumbo 0,1 mol L⁻¹. Após 4 h, foram avaliados os resultados (em caso de volatilização de sulfeto, este reagiria com o acetato de chumbo, contido no papel, formando sulfeto de chumbo, de cor escura).

Seguem-se abaixo os passos da técnica em que se utilizou o H_2O_2 como oxidante, em cinco repetições, conforme proposto por O'Shay et al. (1990), com adaptações:

- Foram pesados 8,00 g de cada amostra ($< 149 \mu\text{m}$) em erlenmeyers de 250 mL. As amostras que apresentaram resultado negativo para o teste de volatilização de sulfetos foram agitadas a 180 rpm com 160 mL de HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 2 h. As amostras que apresentaram resultado positivo para volatilização de sulfetos foram agitadas com 100 mL de CaCl_2 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, também por 2 h, na mesma rotação que as demais.
- A suspensão foi filtrada a vácuo, utilizando papel de filtração lenta, enquanto o material retido no papel de filtro foi lavado com 500 mL de solução de CaCl_2 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As etapas (a) e (b) visaram eliminar carbonatos e sulfatos porventura presentes na amostra;
- O material retido no papel de filtro foi seco em estufa com circulação de ar a 40°C , por 24 h.
- Foram pesados, precisamente, entre 0,02 e 0,50 g do material seco, dependendo do teor aproximado de sulfetos de cada amostra, transferindo-se para erlenmeyers de 500 mL, onde foram adicionados, lentamente, 100 mL de H_2O_2 30%. A adição lenta do H_2O_2 foi necessária para evitar o borbulhamento excessivo da suspensão.
- A suspensão foi levada à ebulição por 60 min, com condensador de refluxo acoplado aos erlenmeyers. Após este tempo, adicionaram-se mais 50 mL de H_2O_2 30% e a suspensão foi novamente levada à ebulição por mais 60 min, para garantir a total oxidação dos sulfetos.
- Após esfriar à temperatura ambiente, adicionou-se, lentamente, 1,0 mL de solução de CuCl_2 $0,0157 \text{ mol L}^{-1}$ (para eliminar o excesso de H_2O_2). Nesta etapa, foi utilizada H_2O a 8°C para resfriar os erlenmeyers, que foram levados, novamente, à ebulição, por 15 min, para garantir a completa decomposição da H_2O_2 .
- Após resfriada à temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada, utilizando papel de filtração lenta. O material presente no papel de filtro foi lavado com solução de CaCl_2 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O lixiviado foi coletado em balão de 200 mL, completando-se o volume com CaCl_2 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Determinações

Nos extratos obtidos a partir das digestões oxidativas, foram determinados os teores de S, Fe e Pb, de acordo com as marchas analíticas descritas a seguir. Além disso, foi determinada a acidez, por titulação com NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (padronizado e isento de CO_2), nos extratos da digestão por H_2O_2 .

Determinação indireta de S, por meio do Ba remanescente por espectrofotometria de absorção atômica (EAA):

- Foram pipetadas alíquotas de 1 a 10 mL dos extratos e 10 mL da prova em branco, para erlenmeyer de 125 mL. Alíquotas dos extratos com volume inferior a 10 mL foram diluídas com solução da prova em branco suficiente para atingir o volume final de 10 mL. A prova em branco contém todos os reagentes utilizados na extração, menos a amostra.
- Os erlenmeyers foram aquecidos até início de ebulição, quando foram adicionados exata e lentamente 10 mL de BaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, procedeu-se à agitação por 30 min e repouso por 24 h, para garantir a completa precipitação do BaSO_4 .
- As suspensões foram filtradas para balão volumétrico de 100 mL em papel de filtração lenta. Cada unidade foi lavada com pequenas porções de água quente, utilizando uma piseta, até à proximidade da marca de 100 mL de cada balão. Após esfriar, completou-se o volume com água destilada.
- Os extratos de Ba remanescente dos balões volumétricos foram homogeneizados e destes extraiu-se uma alíquota de 5 mL, que foi transferida para balão volumétrico de 25 mL, completando-se o volume com uma solução de KCl 2.500 mg L^{-1} . Estas soluções foram levadas para leitura em EAA marca GBC modelo 908 AA, utilizando chama $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$, juntamente com a curva de calibração.

O teor de S das amostras foi calculado por meio da fórmula:

$$S = ([\text{Ba}] - [\text{X}]) \text{MS} V_1 V_2 V_3 / 10.000 A_1 A_2 M_{\text{am}} M_{\text{Ba}} \quad (1)$$

em que:

S = teor de enxofre das amostras (em dag kg^{-1});

[Ba] = concentração média de Ba, na solução, referente à prova em branco (mol L^{-1});

[X] = concentração de Ba, na solução, referente à amostra (mol L^{-1});

V_1 = volume final da solução após digestão oxidativa (mL);

V_2 = volume da solução após o tratamento com a solução de BaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (item c) (mL);

V_3 = volume final da solução de leitura (item d) (mL);

A_1 = alíquota da solução digerida à qual foi adicionada a solução de BaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (item a) (mL);

A_2 = alíquota à qual foi adicionada a solução de KCl 2.500 mg L^{-1} para leitura (item d) (mL);

Mam = massa da amostra corrigida (depois de seca a 105°C) (g);

MS = massa atômica do enxofre;

MBa = massa atômica do Ba;

10.000 = fator de transformação de mg L⁻¹ para dag kg⁻¹.

Determinação de S por gravimetria: Foi utilizada a técnica descrita por Soares (1995), com algumas adaptações:

- Foram pipetados 50 mL dos extratos, para erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se 10 gotas de HNO₃ concentrado.
- O conjunto foi aquecido até o início da ebulição, quando foram adicionados, gota a gota, 10 mL de solução de BaCl₂ 0,35 mol L⁻¹. Os erlenmeyers foram agitados a 180 rpm durante 30 min e, em seguida, mantidos em repouso até o dia seguinte, para que se completasse a precipitação do sulfato de bário (BaSO₄).
- O extrato foi filtrado em papel de filtração lenta e lavado com água quente até que o filtrado não apresentasse reação com AgNO₃ a 50 g L⁻¹.
- O papel de filtro com o precipitado foi calcinado a 750°C.
- Após esfriar, em dessecador, o conjunto (cadinho + cinza) foi pesado em balança analítica.

O teor de enxofre das amostras foi calculado, utilizando-se a fórmula:

$$S = 100 MS V_1 \text{ Mppt} / \text{MBaSO}_4 V_2 \text{ Mam} \quad (2)$$

em que:

S = teor de enxofre das amostras (em dag kg⁻¹);

100 = fator de conversão para dag kg⁻¹;

MS = massa atômica do S;

MBaSO₄ = massa molecular do BaSO₄;

V₁ = volume final da solução após digestão oxidativa (mL);

V₂ = volume de alíquota em que se adicionou a solução de BaCl₂ 0,35 mol L⁻¹ (mL);

Mppt = massa do precipitado de BaSO₄ isenta de umidade (g);

Mam = massa da amostra corrigida (depois de seca a 105°C) (g).

Determinação de S por turbidimetria: Nos extratos de água régia, foi utilizada a técnica descrita por Blanchar et al. (1965). Nos extratos de H₂O₂, utilizou-se a técnica descrita por Alvarez V. et al. (2001), para determinações turbidimétricas de S em extratos de solo.

Determinação de S por espectrofotometria do visível: Foi utilizada a técnica proposta por Nemeth (1964), conforme descrito por Palaskar et

al. (1981). Esta técnica foi utilizada apenas para os extratos de água régia e teve como princípio a eliminação, por precipitação, do sulfato da solução como sulfato de bário. Neste caso, foi usado o cromato de bário em vez de BaCl₂ em ácido clorídrico diluído, ocorrendo a produção ou liberação do íon cromato (amarelo) em um total equivalente ao íon sulfato precipitado, conforme a reação:



Em meio ácido (HCl 1,5 mol L⁻¹), o cromato foi convertido a dicromato, conforme a equação:



Depois da precipitação do sulfato de bário, o excesso de cromato de bário foi insolubilizado por uma solução amoniacal e o íon dicromato livre novamente convertido à forma de cromato. Os precipitados de sulfato de bário e cromato de bário foram eliminados por filtração, originando uma solução de coloração amarelada, cuja intensidade de cor produzida foi diretamente proporcional à concentração de sulfato na alíquota.

Determinação de Fe e Pb: Foram retiradas alíquotas dos extratos, que, após devidamente diluídas e, juntamente com as respectivas curvas de calibração, foram levadas à leitura para determinação de ferro e chumbo EAA (marca GBC modelo 908 AA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mineralogia das amostras

As amostras P, 1, 2, 3, 4, 5, 8 e 12 apresentaram sulfetos de ferro, sendo, portanto, potencialmente geradoras de drenagem ácida (Quadro 1). Destas, as amostras 3, 5 e 8 apresentaram, também, carbonatos que podem, pelo menos parcialmente, contrabalançar a acidez gerada pela oxidação dos sulfetos.

As amostras 6, 7, 10 e 11 apresentaram sulfetos, porém de Pb (galena), Zn (esfalerita) e Cu (calcocita), cuja oxidação, segundo Ingri (1996), não deve gerar acidez. A amostra 7 apresentou, ainda, carbonatos (dolomita e siderita). As amostras 10 e 11 apresentaram siderita, cuja dissolução produz solução final neutra (Mello & Abrahão, 1998).

As amostras 9, 13, 14, 15 e 16 não apresentaram sulfetos, apenas sulfatos (barita, jarosita e romerita) e não geraram acidez. Não foram detectados, para a amostra 17, outros minerais, além de quartzo.

Teores de S nos extratos de água régia

Comparando os teores de S, obtidos pelas quatro diferentes técnicas de determinação de S (Quadro 2)

utilizadas, com os valores teóricos (53,45% de S e 46,55% de Fe) para a amostra-padrão (P) de FeS_2 , verificou-se que as técnicas: gravimétrica, de determinação indireta de S por meio do Ba remanescente por EAA e turbidimétrica apresentaram maior exatidão. Dentre estas três técnicas, a gravimétrica e de determinação do Ba remanescente por EAA foram mais precisas, pois apresentaram menor desvio-padrão das médias para a amostra-padrão (Quadro 2).

A técnica gravimétrica apresentou amplitude de recuperação entre 101,53 e 103,74% do S teoricamente contido na amostra-padrão (P). Mostrou-se eficaz para determinação de S em amostras com altas concentrações. Para amostras com baixos teores de S, porém, os desvios-padrão das médias foram maiores que os observados para as determinações por EAA. Uma alternativa para aumentar a precisão da técnica gravimétrica seria adotar amostras maiores. Contudo, a relação entre o volume de água régia e a massa de amostra deve ser considerada com cautela, pois amostras muito grandes e ricas em material orgânico podem levar a uma digestão incompleta e, conseqüentemente, a resultados errôneos. Apesar de satisfatória, para amostras com alto teor de S, a técnica gravimétrica foi considerada muito trabalhosa e demorada.

A técnica de determinação indireta de S, por meio do Ba remanescente por EAA apresentou uma amplitude de recuperação entre 97,25 e 100,34% do S teoricamente contido na amostra-padrão (P). Além

disto, verificou-se que esta técnica apresentou, de modo geral, menor amplitude de variação para o C.V. (Figura 1).

As amostras 15, 16 e 17 apresentaram valores nulos de S, para a técnica de EAA, na diluição utilizada, condizente com a sua mineralogia (Quadro 1), que indicou a ausência de sulfetos. Deve-se, no entanto, ressaltar que estes valores não indicam ausência de sulfetos nestas amostras, dada a possibilidade de terem sido os extratos muito diluídos. Para estes casos, devem ser tomadas diluições menores ou amostras de maior massa.

A turbidimetria mostrou-se menos precisa com relação à gravimetria e EAA (Figura 1). A amplitude de recuperação de S pela turbidimetria variou de 87,48 a 100,36% com relação ao valor teórico de S na amostra-padrão (P). Deve-se considerar que a condição ideal para determinação de S por esta técnica ocorre numa faixa de pH entre 3,0 e 3,3. A faixa de pH das suspensões de leitura para os extratos de água régia variaram de 0,6 a 0,7; portanto, muito aquém da condição ideal. Relata-se, ainda, que esta condição adversa não pode ser contornada durante o processo analítico. Quando se tentou ajustar o pH das amostras à faixa ideal para a adição do BaCl_2 , verificou-se a formação de precipitado marrom-escuro, presumivelmente óxidos hidratados de ferro, o que indubitavelmente superestimaria os valores de S obtidos. Os equilíbrios de Fe mostrados por Lindsay (1979) indicam a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com o aumento do pH. Como existe alta concentração

Quadro 2. Teores de S determinados por gravimetria, indiretamente por meio do Ba remanescente por EAA, turbidimetria e colorimetria, nos extratos de água régia

Amostra	Gravimetria	Ba remanescente	Turbidimetria	Colorimetria
Média \pm S \bar{y} ⁽¹⁾ , dag kg ⁻¹				
P	54,98 \pm 0,22 Aa	53,04 \pm 0,40 Aa	50,21 \pm 1,27 Aa	39,19 \pm 2,29 Ba
1	50,41 \pm 0,16 Aa	52,40 \pm 0,33 Aa	49,25 \pm 1,14 Aa	34,10 \pm 1,37 Ba
2	46,12 \pm 0,27 Aa	41,69 \pm 0,44 Ab	41,67 \pm 1,05 Aa	32,72 \pm 3,19 Bab
3	34,74 \pm 0,24 Ab	40,57 \pm 0,21 Ab	26,37 \pm 2,69 Bb	25,11 \pm 2,50 Bb
4	23,67 \pm 0,20 Ac	26,16 \pm 0,51 Ac	21,10 \pm 0,73 ABbc	15,98 \pm 1,36 Bc
5	17,96 \pm 0,18 Ac	13,24 \pm 0,14 ABd	15,49 \pm 0,25 ABc	10,51 \pm 0,80 Bcde
6	15,14 \pm 0,18 Ac	10,12 \pm 0,22 Ade	13,44 \pm 0,42 Ac	15,06 \pm 1,90 Acd
7	5,05 \pm 0,11 Ad	5,16 \pm 0,06 Adef	2,55 \pm 0,29 Ad	6,27 \pm 0,78 Adef
8	3,22 \pm 0,06 Ad	4,70 \pm 0,08 Adef	1,93 \pm 0,11 Ad	4,81 \pm 0,53 Aef
9	2,16 \pm 0,07 Ad	3,83 \pm 0,05 Aef	1,17 \pm 0,10 Ad	3,19 \pm 0,32 Aef
10	2,77 \pm 0,06 Ad	3,07 \pm 0,05 Aef	2,02 \pm 0,03 Ad	3,46 \pm 0,50 Aef
11	1,31 \pm 0,06 Ad	2,87 \pm 0,04 Aef	0,55 \pm 0,04 Ad	3,21 \pm 0,60 Aef
12	3,58 \pm 0,09 Ad	2,78 \pm 0,04 Aef	1,91 \pm 0,17 Ad	4,12 \pm 0,53 Aef
13	1,25 \pm 0,10 Ad	0,72 \pm 0,01 Af	0,41 \pm 0,02 Ad	2,63 \pm 0,62 Aef
14	1,29 \pm 0,06 Ad	0,20 \pm 0,01 Af	0,38 \pm 0,02 Ad	2,09 \pm 0,47 Aef
15	0,85 \pm 0,09 Ad	0,00 \pm 0,00 Af	0,20 \pm 0,01 Ad	1,10 \pm 0,60 Af
16	0,98 \pm 0,08 Ad	0,00 \pm 0,00 Af	0,13 \pm 0,00 Ad	1,96 \pm 1,00 Aef
17	0,35 \pm 0,04 Ad	0,00 \pm 0,00 Af	0,34 \pm 0,01 Ad	1,59 \pm 0,48 Af

⁽¹⁾ Média de cinco repetições \pm desvio-padrão da média. Médias seguidas de diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre métodos e diferentes letras minúsculas, na coluna, indicam que as amostras diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.

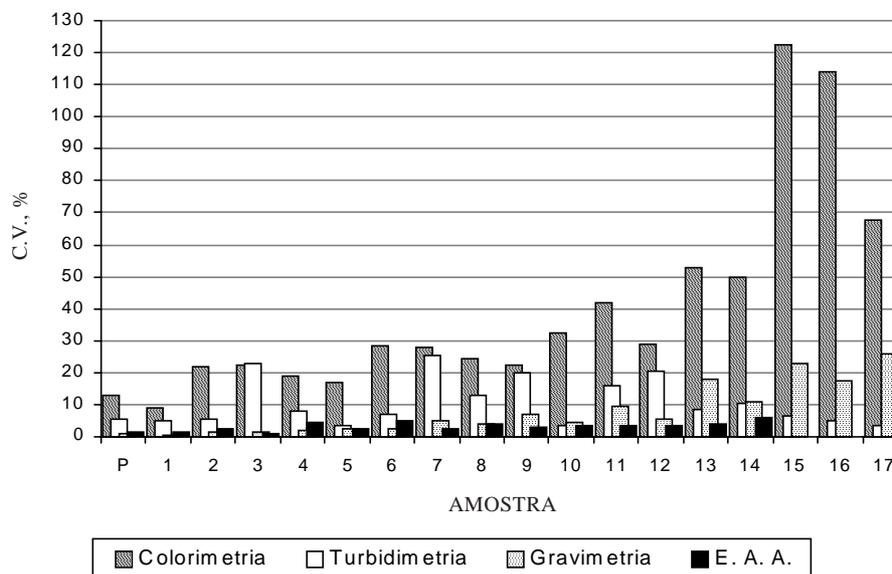


Figura 1. Coeficientes de variação, entre cinco repetições, das técnicas de determinação de S, aplicadas ao extrato de água régia.

de Fe nestas soluções, é plausível a ocorrência de precipitado.

Testes realizados nos extratos de água régia indicaram que, a valores de pH em torno de dois, já se verificava a formação de precipitados para as amostras P, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 e 10, que continham pirita ou outro mineral de ferro (Quadro 1).

Observa-se, ainda (Quadro 2 e Figura 1), que a técnica colorimétrica, descrita por Palaskar et al. (1981), apresentou o pior desempenho no que se refere à exatidão e precisão, nos extratos avaliados. A amplitude de recuperação, para a amostra-padrão, variou entre 66,01 e 89,84% do valor teórico de S nos sulfetos de ferro (FeS_2). De acordo com esta técnica, o pH das alíquotas deveria estar na faixa entre 2,0 e 3,0. Conforme mencionado anteriormente, para algumas amostras aqui estudadas (P, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9 e 10), nesta faixa de pH, ocorreu a formação de precipitado de cor marrom-escuro.

No fim desta etapa do processo analítico, ocorreu a precipitação de óxidos de ferro hidratados, para algumas amostras, bem como a precipitação do BaSO_4 . Numa etapa posterior, o excesso de cromato de bário foi também precipitado, pela elevação do pH ao adicionar solução de NH_4OH . Desta forma, acredita-se que o insucesso dessa técnica, quando aplicada a esses substratos, se deve à co-precipitação de parte do cromato livre, referente ao sulfato, em meio a tantas precipitações. Segundo Bassett et al. (1978), quando um precipitado se separa de uma solução, nem sempre é puro, podendo conter quantidades variáveis de impurezas, que dependem da natureza do precipitado e das condições de precipitação.

Na tentativa de fundamentar tal hipótese, realizou-se um teste para verificar o nível de recuperação de S em extratos de água régia e determinação colorimétrica. A fonte de S utilizada foi o FeSO_4 , sendo a recuperação média da ordem de 89,62% do S adicionado e desvio-padrão da média equivalente a 0,76 (C.V. = 1,91%). Este valor de S recuperado indica que pode ter ocorrido a co-precipitação. Porém, o desvio-padrão da média e o coeficiente de variação relativamente baixos evidenciam que, caso tenha havido a co-precipitação de cromato, esta aconteceu de forma consistente entre as cinco repetições avaliadas. Deve-se mencionar, ainda, que os coeficientes de determinação apresentados pelas cinco repetições de curvas de calibração, onde se aplicou esta técnica, foram superiores a 0,99 (Quadro 3).

Os resultados obtidos para a técnica colorimétrica sugerem a presença de constituintes nas amostras que levam a resultados pouco confiáveis na determinação de S. Desta forma, além de ser lenta e trabalhosa, essa técnica foi considerada ineficiente em amostras de rochas e sedimentos.

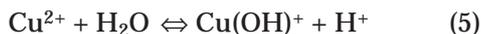
Teores de S nos extratos de H_2O_2

Algumas alterações foram aplicadas à técnica descrita por O'Shay et al. (1990) no intuito de adequá-la às amostras aqui estudadas. As amostras utilizadas por O'Shay et al. (1990) apresentavam teores de S inferiores a $0,5 \text{ dag kg}^{-1}$. Assim sendo, as quantidades de agente oxidante ou de amostra a serem utilizados no tratamento das amostras com teores de S superiores àquele valor devem ser ajustados. Com base nos resultados de teores totais

Quadro 3. Curvas de calibração para as determinações de S por colorimetria, conforme proposto por Nemeth (1964) e descrito por PALASKAR et al. (1981)

[S]	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 4	Rep. 5
mg L ⁻¹	Absorvância				
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4,0	0,089	0,092	0,085	0,098	0,098
8,0	0,199	0,186	0,195	0,185	0,198
12,0	0,337	0,345	0,342	0,334	0,333
16,0	0,467	0,478	0,467	0,463	0,472
20,0	0,606	0,605	0,610	0,607	0,617
R ²	0,994	0,992	0,993	0,991	0,993

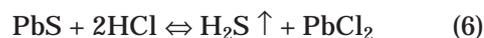
de S apresentados pelos autores supracitados e dos teores de S, aproximados, nas amostras aqui estudadas, julgou-se mais apropriado alterar a quantidade das amostras, para, então, adequá-las à quantidade de agente oxidante indicada. Caso fosse alterada a quantidade do oxidante, maior número de alterações deveria ser feito daí por diante, para a execução da técnica. Uma delas seria a quantidade de Cu²⁺ adicionada para decompor o H₂O₂. Segundo O'Shay et al. (1990), o Cu²⁺ é utilizado para catalisar a decomposição do H₂O₂. Contudo, em meio aquoso o Cu²⁺ gera íons H⁺, conforme a reação descrita por Stumm & Morgan (1970):



Assim, alterando o tamanho das amostras, não seria necessário alterar a quantidade dos reagentes indicados pelos autores. Além disto, seriam necessários cerca de 15 L de H₂O₂ para oxidar 0,5 g de amostra-padrão de FeS₂ (grau de pureza ≅ 100%), pois O'Shay et al. (1990) utilizaram 150 mL de H₂O₂ para oxidar 0,5 g de amostra que continha, aproximadamente, 0,5 dag kg⁻¹ de S ou 0,94 dag kg⁻¹ de FeS₂.

Na etapa inicial de preparo das amostras, conforme descrito por O'Shay et al. (1990), mais especificamente na fase de lavagem com HCl 6,0 mol L⁻¹ para eliminar carbonatos e sulfatos porventura presentes na amostra, verificou-se um forte odor de gases sendo eliminados de algumas amostras. Testou-se então a hipótese de perda de S, na forma de gás sulfídrico, nas amostras estudadas. Resultados positivos foram observados para as amostras 5, 6, 7, 8 e 10, todas contendo sulfetos de Pb ou Zn (Quadro 1).

O processo de liberação de gases desencadeia-se quando o HCl entra em contato com alguns sulfetos, promovendo a dissolução destes, como é o caso do sulfeto de chumbo (galena) presente na amostra 6:



O resultado positivo, para o teste, foi observado quando o H₂S desprendido entrou em contato com o acetato de chumbo presente no papel de filtro precipitando-se na forma de sulfeto de chumbo, conforme a reação descrita por Vogel (1974):



Deve-se ressaltar que o HCl não tem potencial redox suficientemente alto para oxidar o sulfeto a sulfato. O S foi perdido para a atmosfera justamente por manter-se na forma reduzida. Assim, a etapa de lavagem com HCl 6,0 mol L⁻¹, para amostras que liberaram H₂S quando em contato com este ácido, foi suprimida (amostras 5, 6, 7, 8 e 10).

O peróxido de hidrogênio, na dosagem aplicada, mostrou-se pouco eficiente no que se refere à oxidação das amostras estudadas e, ou, aconteceram perdas de S não detectadas durante o processo de oxidação (Quadro 4). A recuperação de S, obtida pela técnica gravimétrica, para a amostra-padrão de FeS₂, variou de 57,68 a 71,96%, em relação ao valor teórico de S. As técnicas turbidimétrica e determinação indireta de S, por meio do Ba remanescente, por EAA nos extratos de H₂O₂, apresentaram precisão superior à gravimétrica (Quadro 4), com amplitude de recuperação de S para a amostra-padrão (P), variando de 51,86 a 53,47% e 52,09 a 55,40%, respectivamente. Porém, todas as técnicas apresentaram exatidão muito abaixo do esperado.

Deve-se mencionar, ainda, que, ao final do processo de oxidação, as amostras foram filtradas para balão volumétrico de 200 mL e o material presente no papel de filtro foi lavado com solução de CaCl₂ 1,0 mol L⁻¹ e o volume final obtido com a mesma solução.

Verificou-se, durante as leituras de Ba, por EAA, que o CaCl₂, de alguma forma, poderia estar interferindo, pois foi constatado um intenso acúmulo de sais na fenda do queimador-atomizador do espectrofotômetro, que causava falhas evidentes na chama, tornando-a descontínua. A cada cinco amostras lidas, a chama era apagada para se efetuar a limpeza na fenda do queimador-atomizador. Segundo Skoog & West (1971), uma das características mais importantes na chama do espectrofotômetro de absorção atômica é que ela se mantenha estável e apresente comprimento adequado (5 a 10 cm) durante o processo de leitura. Quanto mais comprida a chama, maior o número de átomos no trajeto da radiação em condições de realizar uma transição eletrônica.

O peróxido de hidrogênio foi considerado, portanto, inadequado para a oxidação das amostras estudadas, quando o objetivo final foi a determinação de S nos extratos.

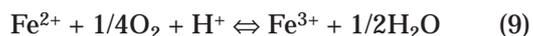
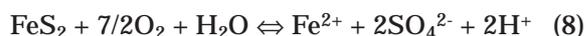
Quadro 4. Teores de S determinados por gravimetria, indiretamente por meio do Ba remanescente por EAA, e por turbidimetria, nos extratos de H₂O₂

Amostra	Gravimetria	Ba remanescente		Turbidimetria
		Média ± S _y ⁽¹⁾ , dag kg ⁻¹		
P	34,65 ± 1,05 Ac	28,48 ± 0,36 Ba		28,19 ± 0,15 Ba
1	46,98 ± 1,64 Aa	21,60 ± 0,43 Bb		22,04 ± 0,49 Bb
2	44,61 ± 1,62 Ab	21,03 ± 0,31 Bb		19,87 ± 0,30 Bbc
3	43,70 ± 1,86 Ab	15,83 ± 0,35 Cc		17,96 ± 0,10 Bc
4	22,91 ± 1,03 Ad	10,38 ± 0,28 Bd		10,27 ± 0,27 Bd
5	14,01 ± 0,44 Af	6,38 ± 0,29 Be		7,92 ± 0,18 Bd
6	18,88 ± 0,27 Ae	9,55 ± 0,45 Bd		9,11 ± 0,14 Bd
7	4,00 ± 0,55 Ag	0,53 ± 0,05 Bf		3,31 ± 0,09 Ae
8	1,96 ± 0,16 Aghi	1,48 ± 0,06 Af		2,24 ± 0,11 Aef
9	0,64 ± 0,54 Ahi	0,19 ± 0,02 Af		0,19 ± 0,00 Af
10	2,01 ± 0,16 Aghi	0,14 ± 0,09 Bf		1,95 ± 0,10 Aef
11	0,44 ± 0,05 Ahi	0,42 ± 0,02 Af		0,54 ± 0,01 Af
12	2,54 ± 0,22 Agh	0,27 ± 0,05 Bf		1,64 ± 0,05 ABef
13	0,63 ± 0,10 Ai	0,19 ± 0,02 Af		0,05 ± 0,00 Af
14	0,81 ± 0,06 Ai	0,03 ± 0,02 Af		0,43 ± 0,01 Af
15	0,54 ± 0,10 Ai	0,00 ± 0,00 Af		0,25 ± 0,01 Af
16	0,27 ± 0,05 Ai	0,09 ± 0,01 Af		0,09 ± 0,00 Af
17	0,02 ± 0,01 Ai	0,00 ± 0,00 Af		0,09 ± 0,01 Af

⁽¹⁾ Média de cinco repetições ± desvio-padrão da média. Médias seguidas de diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre métodos e diferentes letras minúsculas, na coluna, indicam que as amostras diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.

Acidez e “S equivalente” em extratos de H₂O₂ e suas relações com S extraído por água régia e H₂O₂

A partir da reação de oxidação da pirita ou marcassita (Reação 8), seguida pela reação de oxidação do Fe²⁺ (Reação 9) e da reação de hidrólise do Fe³⁺ (Reação 10), apresentadas por Singer & Stumm (1970), verifica-se que 1 mol de FeS₂ (MM = 119,98) produz 4 moles de acidez (H⁺):

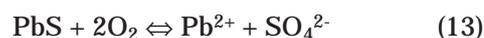
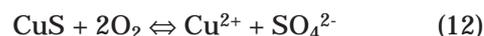
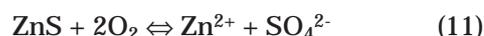


Desta forma, teoricamente, para cada kg de FeS₂, podem ser gerados 33,34 moles de acidez. Portanto, o valor de acidez potencial obtido a partir do extrato de H₂O₂, para a amostra-padrão (P) (Quadro 5), foi inferior ao valor máximo teórico. Houve uma recuperação média de 71,85% da acidez teórica total. O'Shay et al. (1990) relataram trabalhos que apresentaram eficiência do H₂O₂ na oxidação do enxofre variando de 83,6 a 86,2%, em amostras de ambientes anaeróbicos, e de 22,0 a 94,5%, em amostras de arenito. Ainda, segundo esses autores, o método modificado de determinação da acidez potencial, por eles proposto, apresentou recuperação de sulfetos entre 97 e 102%, quando aplicado a amostras padrão de pirita.

Verificou-se, ainda, que as amostras P, 1, 2, 3, 4 e 5 apresentaram maiores valores de acidez. A amostra 5 apresentou apenas pirita, como mineral

gerador de acidez; as demais também apresentaram marcassita em sua constituição. Neste grupo, a amostra 5 foi a que apresentou menor geração de acidez. Esta contém calcita e dolomita (Quadro 1), que podem ter neutralizado parte da acidez produzida, uma vez que não foi tratada com HCl 6,0 mol L⁻¹, antes da oxidação, para eliminar o carbonato presente, já que mostrou resposta positiva para o teste de liberação de H₂S.

A amostra 6, rica em galena, revelou acidez da ordem de 1,24 mol kg⁻¹, que contradiz, a princípio, aquilo preconizado por Ingri (1996). Segundo este autor, sulfetos como esfalerita (ZnS), calcocita (CuS) e galena (PbS), por si só, não apresentam oxidação ácida, conforme se verifica nos seguintes equilíbrios:



Contudo, a oxidação de qualquer sulfeto insolúvel leva à formação de soluções ácidas, por reações de hidrólise do íon do metal ou por precipitação de um hidróxido insolúvel. O grau de acidez depende da natureza do metal, particularmente da extensão de sua hidrólise ou da insolubilidade de seu hidróxido (Krauskopf, 1972). Segundo Jennings et al. (2000), a hidrólise do Pb é possível, de acordo com o seguinte equilíbrio:

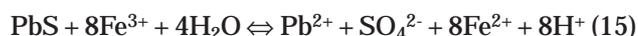


Quadro 5. Acidez potencial, nos extratos de H₂O₂, determinada por titulometria

Amostra	[H ⁺]
	Média ± S \bar{y} ⁽¹⁾ , dag kg ⁻¹
P	23,95 ± 0,66 a
1	9,11 ± 1,09 cd
2	10,04 ± 0,93 cd
3	17,54 ± 1,21 b
4	11,54 ± 1,02 c
5	6,34 ± 2,32 d
6	1,24 ± 0,36 e
7	0,00 ± 0,00 e
8	0,00 ± 0,00 e
9	0,00 ± 0,00 e
10	0,00 ± 0,00 e
11	0,18 ± 0,03 e
12	0,26 ± 0,08 e
13	0,00 ± 0,00 e
14	0,00 ± 0,00 e
15	0,02 ± 0,02 e
16	0,00 ± 0,00 e
17	0,01 ± 0,01 e

⁽¹⁾ Média de cinco repetições ± desvio-padrão da média. Médias seguidas de diferentes letras minúsculas indicam que as amostras diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.

No entanto, os produtos da oxidação da galena são de baixa solubilidade e a subsequente precipitação do PbSO₄ previne a hidrólise do Pb²⁺ livre. Por outro lado, de acordo com Rimstidt et al. (1994), citados por Jennings et al. (2000), a presença do íon Fe³⁺, no meio em que a galena está sendo oxidada, pode levar à formação de acidez, de acordo com o seguinte equilíbrio:



A acidez apresentada pela amostra 6 equivale à acidez passível de ser gerada por uma amostra que contenha 3,73 dag kg⁻¹ de FeS₂. Deve-se lembrar, contudo, que não foram detectados, por difração de raios-X, minerais com Fe nesta amostra (Quadro 2).

Os valores de S calculados a partir da acidez determinada por titulação dos extratos de H₂O₂, seguindo a mesma estequiometria mostrada anteriormente, foram denominados “S equivalente” (Quadro 6). Observando a relação entre “S equivalente” e S total extraído com água régia e determinado, indiretamente, por EAA, notou-se que, para todos os casos em que foi possível executar os cálculos, a relação foi menor que a unidade, indicando, mais uma vez, que o extrator H₂O₂, na quantidade utilizada, mostrou-se menos eficiente, para a oxidação dos sulfetos, em relação à água régia.

Deve-se lembrar, contudo, que o cálculo de S a partir da acidez gerada pode levar a uma subestimativa do teor de S realmente presente na amostra, para os casos em que ocorram minerais cuja acidez produzida se deva, em parte, a reações de hidrólise. Este é o caso de minerais como FeS₂, quando a hidrólise do Fe não é completa. Conforme já mencionado, a acidez gerada depende da natureza do metal, extensão da hidrólise e insolubilidade do hidróxido formado (Krauskopf, 1972).

Observa-se, ainda, no quadro 6, que as maiores taxas de recuperação de S parecem estar associadas à presença de piritita e marcassita, bem como a

Quadro 6. Teores de “S equivalente” à acidez determinada nos extratos de H₂O₂, comparados com os teores de S, determinados indiretamente por EAA, nos extratos de água régia e H₂O₂, pelo método do Ba remanescente

Amostra	S equivalente H ₂ O ₂	S total		S equivalente/S total	
		A.R. ⁽¹⁾	H ₂ O ₂	A.R.	H ₂ O ₂
	Média ± S \bar{y} ⁽²⁾ , dag kg ⁻¹				
P	38,40 ± 1,06	53,04 ± 0,90	28,48 ± 0,80	0,72	1,35
1	14,60 ± 1,75	52,40 ± 0,74	21,60 ± 0,96	0,28	0,68
2	16,09 ± 1,49	41,69 ± 0,99	21,03 ± 0,68	0,39	0,77
3	28,12 ± 1,94	40,57 ± 0,47	15,83 ± 0,77	0,69	1,78
4	18,50 ± 1,63	26,16 ± 1,14	10,38 ± 0,63	0,71	1,78
5	10,16 ± 3,71	13,24 ± 0,31	6,38 ± 0,65	0,77	1,59
6	1,99 ± 0,58	10,12 ± 0,50	9,55 ± 1,00	0,20	0,21
7	0,00 ± 0,00	5,16 ± 0,13	0,53 ± 0,11	0,00	0,00
8	0,00 ± 0,00	4,70 ± 0,18	1,48 ± 0,13	0,00	0,00
9	0,00 ± 0,00	3,83 ± 0,11	0,19 ± 0,05	0,00	0,00
10	0,00 ± 0,00	3,07 ± 0,11	0,14 ± 0,21	0,00	0,00
11	0,28 ± 0,04	2,87 ± 0,09	0,42 ± 0,05	0,10	0,68
12	0,42 ± 0,13	2,78 ± 0,09	0,27 ± 0,11	0,15	1,56
13	0,00 ± 0,00	0,72 ± 0,03	0,19 ± 0,04	0,00	0,00
14	0,00 ± 0,00	0,20 ± 0,01	0,03 ± 0,04	0,00	0,00
15	0,03 ± 0,03	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,01	-	10,83
16	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,09 ± 0,03	-	0,00
17	0,01 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	-	-

⁽¹⁾ A.R. = água régia. ⁽²⁾ Média de cinco repetições ± desvio-padrão da média.

concentrações relativamente altas de sulfetos, como é o caso das amostras P, 3, 4 e 5; contudo menores taxas de recuperação de S parecem estar associadas à ausência destes minerais, presença de outros sulfetos e também baixos teores de sulfetos nas amostras, como se verifica para as amostras 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16 e 17. As amostras 1 e 2 apresentaram pirita e marcassita em sua constituição, mas a presença de outros sulfetos contribuiu para reduzir a taxa de recuperação de S nestes casos. As amostras 6 e 11 não apresentaram sulfetos de Fe e as taxas de recuperação de S para estes casos foram relativamente baixas.

Teores Fe e Pb, extraídos por água régia, e H₂O₂, determinados por EAA

A amplitude de recuperação do Fe nos extratos de água régia, para a amostra-padrão (P), variou de 96,84 a 99,51%, com relação ao valor teórico total de Fe contido nos FeS₂ (Quadro 7). Contudo, para o H₂O₂, a recuperação variou de 1,14 a 3,09%, para a mesma amostra. Esta baixa taxa de recuperação do Fe, provavelmente, deveu-se ao pH mais elevado dos extratos obtidos a partir do H₂O₂. Além disso, conforme mencionado anteriormente, aconteceram interferências durante a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica, que causaram falhas na chama, quando se utilizou o H₂O₂ como extrator.

A amplitude de recuperação do Pb, para a amostra rica em PbS, amostra 6 (Quadro 1), variou de 74,99 a 84,84%, com relação ao valor teórico total de Pb contido no PbS, quando o extrator utilizado foi água régia. Contudo, notou-se um baixo nível de recuperação do Pb onde foi utilizada a técnica descrita por O'Shay et al. (1990), modificada (Quadro 7); evidenciando, novamente, as interferências durante as determinações no espectrofotômetro de absorção atômica e, ou, reações de precipitação do Pb. O objetivo da técnica descrita por O'Shay et al. (1990) foi determinar a acidez gerada por uma amostra e não os teores de S, Fe ou Pb.

Considerando que a massa atômica do S é de 32,064 e do ferro igual a 55,847, tem-se que a relação S/Fe nas moléculas de FeS₂ é de aproximadamente 1,15. Portanto, relações inferiores a 1,15 (Quadro 8), nos extratos de água régia, indicam a presença de outras fontes de ferro, além daquele fornecido pela pirita e marcassita. Este é o caso das amostras 5, 7, 8, 9, 10, 13, 14 e 15. Nas amostras 9, 13, 14 e 15, isto se justifica pela ausência de sulfetos de ferro (Quadro 1). Nestes casos, a presença de ferro se deve à jarosita e romerita (amostra 9), calcosiderita (amostra 13) e jarosita (amostras 14 e 15). As amostras 5, 7, 8 e 10, contêm sulfetos como esfalerita e calcopirita; no entanto, a baixa relação S/Fe, nestes casos, provavelmente deveu-se à presença de siderita

Quadro 7. Teores de Fe e Pb nos extratos de água régia e H₂O₂ determinados por EAA

Amostra	Fe		Pb	
	Água régia	H ₂ O ₂	Água régia	H ₂ O ₂
	———— Média ± S _y ⁽¹⁾ , dag kg ⁻¹ ————		———— Média ± S _y ⁽¹⁾ , g kg ⁻¹ ————	
P	45,86 ± 0,21 Aa	0,98 ± 0,15 Ba	0,00 ± 0,00 Aa	0,00 ± 0,00 Aa
1	27,47 ± 0,19 Ac	0,48 ± 0,22 Ba	0,10 ± 0,09 Aa	0,10 ± 0,06 Aa
2	24,02 ± 0,88 Ad	0,46 ± 0,05 Ba	0,03 ± 0,00 Aa	0,47 ± 0,20 Aa
3	31,92 ± 1,00 Ab	0,32 ± 0,02 Ba	0,10 ± 0,01 Aa	0,00 ± 0,00 Aa
4	14,43 ± 0,21 Af	0,19 ± 0,01 Ba	0,00 ± 0,00 Aa	0,06 ± 0,03 Aa
5	17,47 ± 0,39 Ae	0,05 ± 0,01 Ba	0,07 ± 0,00 Aa	0,08 ± 0,08 Aa
6	0,15 ± 0,01 Ak	0,01 ± 0,01 Aa	688,23 ± 14,84 Ab	18,32 ± 3,67 Ba
7	17,25 ± 0,20 Ae	0,00 ± 0,00 Ba	0,02 ± 0,00 Aa	0,04 ± 0,03 Aa
8	12,23 ± 0,14 Afg	0,00 ± 0,00 Ba	0,03 ± 0,02 Aa	0,02 ± 0,02 Aa
9	6,09 ± 0,16 Ah	0,00 ± 0,00 Ba	0,06 ± 0,00 Aa	0,02 ± 0,01 Aa
10	11,21 ± 0,37 Ag	0,00 ± 0,00 Ba	0,00 ± 0,00 Aa	0,01 ± 0,01 Aa
11	1,08 ± 0,06 Ajk	0,00 ± 0,00 Aa	0,04 ± 0,00 Aa	0,00 ± 0,00 Aa
12	2,42 ± 0,05 Aijk	0,01 ± 0,00 Ba	0,10 ± 0,01 Aa	0,01 ± 0,01 Aa
13	1,76 ± 0,04 Aijk	0,00 ± 0,00 Ba	0,06 ± 0,01 Aa	0,01 ± 0,01 Aa
14	1,41 ± 0,03 Ajk	0,00 ± 0,00 Aa	0,03 ± 0,02 Aa	0,02 ± 0,01 Aa
15	0,60 ± 0,01 Ak	0,00 ± 0,00 Aa	0,01 ± 0,01 Aa	0,02 ± 0,01 Aa
16	3,82 ± 0,08 Ahi	0,00 ± 0,00 Ba	0,00 ± 0,00 Aa	0,01 ± 0,00 Aa
17	3,08 ± 0,02 Aij	0,00 ± 0,00 Ba	0,01 ± 0,01 Aa	0,00 ± 0,00 Aa

⁽¹⁾ Média de cinco repetições ± desvio-padrão da média. Médias seguidas de diferentes letras maiúsculas indicam diferença entre métodos e diferentes letras minúsculas, na coluna, indicam que as amostras diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5%.

Quadro 8. Teores de S, Fe e Pb e relação S/Fe e S/Pb nos extratos de água régia, determinados por EAA, o S determinado indiretamente, por meio do Ba remanescente

Amostra	S	Fe	Pb	S/Fe	S/Pb
	Média \pm S \bar{y} ⁽¹⁾ , dag kg ⁻¹				
P	53,04 \pm 0,40	45,86 \pm 0,21	0,00 \pm 0,00	1,16	-
1	52,40 \pm 0,33	27,47 \pm 0,19	0,01 \pm 0,01	1,91	5.282,77
2	41,69 \pm 0,44	24,02 \pm 0,88	0,00 \pm 0,00	1,74	13.896,00
3	40,57 \pm 0,21	31,92 \pm 1,00	0,01 \pm 0,00	1,27	4.148,72
4	26,16 \pm 0,51	14,43 \pm 0,21	0,00 \pm 0,00	1,81	-
5	13,24 \pm 0,14	17,47 \pm 0,39	0,01 \pm 0,00	0,76	1.833,01
6	10,12 \pm 0,22	0,15 \pm 0,01	68,82 \pm 1,48	66,32	0,15
7	5,16 \pm 0,06	17,24 \pm 0,20	0,00 \pm 0,00	0,309	2.579,50
8	4,70 \pm 0,08	12,23 \pm 0,14	0,00 \pm 0,00	0,38	1.565,33
9	3,83 \pm 0,05	6,09 \pm 0,16	0,01 \pm 0,00	0,63	619,49
10	3,07 \pm 0,05	11,21 \pm 0,37	0,00 \pm 0,00	0,27	-
11	2,87 \pm 0,04	1,08 \pm 0,06	0,00 \pm 0,00	2,66	955,33
12	2,78 \pm 0,04	2,42 \pm 0,05	0,01 \pm 0,00	1,15	289,78
13	0,72 \pm 0,01	1,76 \pm 0,04	0,01 \pm 0,00	0,41	113,52
14	0,21 \pm 0,01	1,41 \pm 0,03	0,00 \pm 0,00	0,14	66,00
15	0,00 \pm 0,00	0,56 \pm 0,01	0,00 \pm 0,00	0,00	-
16	0,00 \pm 0,00	3,82 \pm 0,08	0,00 \pm 0,00	0,00	-
17	0,00 \pm 0,00	3,08 \pm 0,02	0,00 \pm 0,00	0,00	-

⁽¹⁾ Média de cinco repetições \pm desvio-padrão da média.

e calcosiderita. Resultados superiores a 1,15 (Quadro 8) indicam a presença de outros minerais sulfetados, como se verificou, claramente, na amostra 6, cuja caracterização mineralógica (Quadro 1) indicou a presença de galena (PbS).

Apesar do teor de S próximo ao valor teórico máximo para os FeS₂ na amostra 1 (Quadro 2), verificou-se uma recuperação média de 27,47% de Fe. A presença de calcopirita (CuFeS₂) e esfalerita (ZnS) justifica a alta relação S/Fe de 1,91 (Quadro 8), obtida para essa amostra. Também, para as amostras 2, 3, 4 e 11, a relação S/Fe foi superior ao valor teórico esperado para FeS₂. Isto pode ser atribuído à presença de outros sulfetos, como esfalerita, calcocita, e à presença do sulfato de ferro, denominado coquimbíta (Fe₂(SO₄)₃·9H₂O), na amostra 2 (Quadro 1).

A relação S/Fe apresentada no quadro 8 para a amostra-padrão de FeS₂, muito próximo ao valor teórico, confirmou os resultados anteriores quanto à qualidade desta amostra e exatidão da técnica de determinação de Fe e S, ambos por EAA, após digestão por água régia.

A relação S/Pb para uma amostra pura de PbS é de aproximadamente 0,16. A amostra 6 apresentou relação S/Pb equivalente a 0,15 (Quadro 8), próxima à teórica, que confirmou a presença de galena (Quadro 1). À semelhança do que foi discutido para as relações S/Fe, valores para relação S/Pb superiores a 0,16 indicam a presença de outras fontes de S na

amostra que não apenas PbS. Relações inferiores a 0,16 revelam a presença de outras fontes de Pb, além do PbS.

CONCLUSÕES

1. As técnicas de maior exatidão para a determinar os sulfetos, nos extratos de água régia, foram a gravimetria e a determinação indireta do S, por meio do Ba remanescente por EAA, e a turbidimetria. As duas primeiras também apresentaram maior precisão, apesar de não diferirem estatisticamente da turbidimetria.

2. A técnica colorimétrica, aplicada aos extratos de água régia, apresentou menor precisão. A taxa de recuperação dos sulfetos também foi menor, sobretudo nas amostras com altos teores de enxofre.

3. As taxas de recuperação do S e a acidez determinada após oxidação das amostras com H₂O₂ foram menores em relação aos valores teóricos, indicando não ser este extrator eficiente para a oxidação total dos sulfetos.

4. A gravimetria apresentou baixa recuperação dos sulfetos, porém superior à turbidimetria e à determinação indireta do S, por meio do Ba remanescente por EAA nos extratos de H₂O₂ da amostra-padrão.

5. A determinação indireta do S, por EAA do Ba remanescente, em extratos de água régia, mostrou ser a técnica mais indicada para avaliar o teor de sulfetos, tendo em vista sua maior precisão, principalmente para amostras com baixos teores. Apesar de satisfatória, a técnica gravimétrica foi considerada lenta e laboriosa.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo auxílio financeiro. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos concedida ao primeiro autor. Aos professores Evaldo R. Soares, da Universidade da Região da Campanha (URCAMP), Bagé (RS) e Walter A. P. Abrahão, da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa (MG), pelo auxílio na coleta das amostras utilizadas no trabalho.

LITERATURA CITADA

- ALVAREZ V, V.H.; DIAS, L.E.; RIBEIRO JR., E.S.; SOUZA, R.B. & FONSECA, C.A. Métodos de análises de enxofre em solos e plantas. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. 2001. 131p.
- ASPIRAS, R.B.; KEENEY, D.R. & CHESTERS, G. Determination of reduced inorganic sulfur forms as sulfide zinc-hydrochloric acid distillation. *Anal. Lett.*, 5:425-432. 1972.
- BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H. & MENDHAM, J. Análise inorgânica quantitativa. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978. 690p.
- BLANCHAR, R.W.; RHEN, G. & CALDWELL, A.C. Sulfur in plant materials by digestion with nitric and perchloric acid. *Soil Sci. Soc. Proc.*, 29:71-72, 1965.
- BEATON, J.D.; BURNS, G.R. & PLATOU, J. Determinations of sulphur in soils and plant material. Washington, 1968. (Tech. Bull, 14)
- INGRI, J. Acid mine drainage and environmental monitoring: a short introduction for mine engineers. Lulea-Sweden, Lulea University of Technology, 1996. 39p.
- JENNINGS, S.R.; DOLLHOPF, D.J. & INSKEEP, W.P. Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *App. Geoch.*, 15:247-255. 2000.
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS - JCPDS. Selected powder diffraction data for minerals. Pennsylvania, 1974. 833p.
- JOHSON, C.M. & NISHITA, H. Microestimation of sulfur in plant material, soil, and irrigation water. *Anal. Chem.*, 24:736-742, 1952.
- KRAUSKOPF, K.B. Introdução à geoquímica. São Paulo, Polígono, 1972. 735p.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soil. New York, John Wiley & Sons, 1979. 439p.
- MELLO, J.W.V. & ABRAHÃO W.A.P. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L.E. & MELLO, J.W.V. Recuperação de áreas degradadas. Viçosa, Folha de Viçosa, 1978. p.45-57.
- O'SHAY, T.; HOSSNER, L.R. & DIXON J.B. A Modified hydrogen peroxide oxidation method for determination of potential acidity in pyritic overburden. *J. Environ. Qual.*, 19:778-782. 1990.
- PALASKAR, M.S.; BABREKAR, P.G. & GHOSH, A.B. A rapid analytical technique to estimate sulphur in soil and plant extracts. *J. Ind. Soc. Soil Sci.*, 29:249-256, 1981.
- SKIAVON, G. & ZOTTI, G. Eletrochemical detection of traces hydrogen sulfide in gaseous samples by porous silver electrodes supported on ion-exchange membranes (solid polymer electrolytes). *Anal. Chem.*, 67:318-323, 1995.
- SINGER, P.E. & STUMM, W. Acid mine drainage: the rate determining step. *Sci.*, 167:1121-1123, 1970.
- SKOOG, D.A. & WEST, D.M. Principles of instrumental analysis. New York, Holt, Rinehart and Winston, 1971. 710p.
- STUM, W. & MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1970. 345p.
- SOARES, E.R. Mobilização de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota-RS. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 95p. (Tese de Mestrado)
- SORENSEN, D.L.; KNEIB, W.A. & PORCELLA, D.B. Determination of sulfide in pyritic soil and minerals with a sulfide ion electrode. *Anal. Chem.*, 51:1870-1872, 1979.
- TSE, YU-H.; JANDA, P.; LAM, H. & LEVER, A.B.P. Electrode with electropolymerized tetraaminophthalocyanatocobalt (II) for detection of sulfide ion. *Anal. Chem.*, 67:981-985, 1995.
- VOGEL, A.I. Química analítica qualitativa. 5. ed. Buenos Aires, Kapelusz, 1974. 635p.

