



MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE E SUAS ESPÉCIES EM MATERIAIS SÓLIDOS ENCONTRADOS EM SISTEMAS HIDROMETALÚRGICOS

SILVA, A.C.M.¹, FERREIRA, A.S.², LEÃO, V.A.³

¹Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT), Laboratório de Bio&Hidrometalurgia. e-mail: angelica.martins@aluno.ufop.edu.br

²Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Bio&Hidrometalurgia.

³Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Bio&Hidrometalurgia.

RESUMO

O presente trabalho investigou propostas para a quantificação das espécies de enxofre que normalmente são formadas em sistemas hidrometalúrgicos contendo minérios de ouro refratários. Podem fazer parte desses sistemas, minerais como a pirita, a arsenopirita, a jarosita e/ou o enxofre em sua forma elementar. Foram feitas uma sequência de etapas de extração, com o intuito de separar essas espécies e posteriormente quantificá-las. Sendo assim, as amostras foram submetidas a processos de ustulação para remoção seletiva de algumas espécies de enxofre, e a processos de extração por via úmida para quantificação das espécies dissolvidas nos extratos por ICP-AES. A digestão completa de cada uma das amostras foi feita utilizando-se uma solução ácida de HNO₃:HCl (3:1, v/v) até total dissolução dos sólidos, apresentando recuperações de todas as formas de enxofre a cerca de 100% e desvios padrão menores que 0,9%. O S²⁻ e o S⁰ podem ser removidos totalmente por ustulação à 550°C. À 250°C apenas o S⁰ é completamente removido e cerca de 90% de S²⁻ (desvio padrão de 0,01%) foram encontrados nos extratos de água régia após a amostra ser submetida ao aquecimento à esta temperatura. A solução de HCl 4mol.L⁻¹ mostrou-se seletiva dissolvendo apenas o SO₄²⁻ com recuperações de aproximadamente 102% e desvio padrão igual a 0,1%.

PALAVRAS-CHAVE: Enxofre sulfeto, Enxofre sulfato, Enxofre elementar, Especificação de enxofre.

ABSTRACT

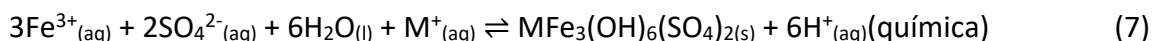
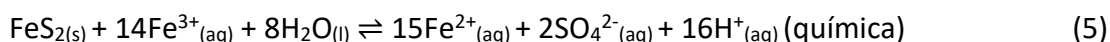
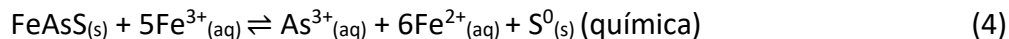
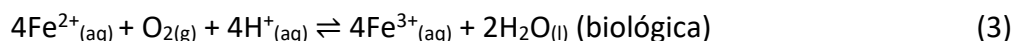
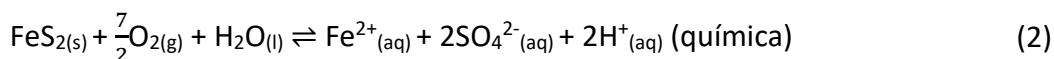
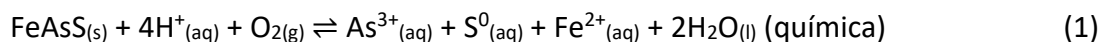
This paper investigated proposals for the quantification of sulphur species that are normally formed in hydrometallurgical systems containing refractory gold ores, such as pyrite, arsenopyrite, jarosite and/or sulphur in its elemental form. A sequential extraction steps was performed in order to separate these species and then quantify them. Thus, the samples were submitted to roasting processes for the selective removal of sulphur, and wet extraction processes for the quantification of dissolved species in the extracts by ICP-AES. The complete digestion of each sample was done using a HNO₃:HCl acid solutions (3:1, v/v) until total solids dissolution, the recoveries of all sulphur forms at around 100% and standard deviations less than 0.9%. S²⁻ and S⁰ can be completely removed by roasting at 550 °C. At 250 °C only S⁰ is completely removed, about 90% S²⁻ (standard deviation equal to 0.01%) were found in the acid solution extracts after the sample has been subjected to burning. The solution of HCl 4mol.L⁻¹ was selective by dissolving only SO₄²⁻, with recoveries of approximately 102% and standard deviation equal to 0.1%.

KEYWORDS: Sulphide sulphur; Sulphate sulphur; Elemental sulphur; Sulphur speciation.

1.INTRODUÇÃO

O ouro pode ser encontrado associado a alguns sulfetos de ferro, este fato faz com que processos de extração deste metal sejam muito estudados em hidrometalurgia. Como sua extração direta pelo cianeto é inferior a 90%, faz-se necessário um processo de oxidação destes minerais, produzindo assim, uma nova fase oxidada da qual o ouro será mais facilmente extraído (CIMINELLI, 2007).

Ao se proceder com a biooxidação destes minerais sulfetados, forma-se enxofre elementar (S^0) e/ou outros compostos férricos como a jarosita ($K_2Fe_6(OH)_{12}(SO_4)_4$) que poderão ser um empecilho para que o agente oxidante chegue até a superfície do mineral sulfetado, interferindo em sua reação de oxidação (efeito conhecido como passivação) (JAMBOR *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2010; CHANG-LI *et al.*, 2012). Nestes processos onde se trabalha com biooxidação (ou biolixiviação) de minérios refratários de ouro e também em processos de geração de drenagem ácida de mina, quantificar a oxidação dos minerais é difícil, pois os produtos formados normalmente se precipitam. Os mecanismos de oxidação da arsenopirita e da pirita, assim como o mecanismo de formação da jarosita, estão demonstrados nas Equações 1 a 7:



As formas oxidadas de enxofre (S^0 e S^{2-}) produzidas após a biooxidação, irão interferir na quantidade de cianeto consumida na etapa posterior que é a lixiviação do ouro. Faz-se então necessário determinar os teores de enxofre oxidado (SO_4^{2-}) e não oxidado, para que haja a compreensão do desempenho da biooxidação e da cianetação destes minérios.

É comum a determinação de enxofre por detecção em infravermelho, após a amostra ser submetida ao processo de combustão. Dessa forma, a determinação do enxofre é feita de forma indireta, através do dióxido de enxofre produzido pela reação (LAPAKKO, 2002). O enxofre também é normalmente determinado por técnicas que envolvam a aplicação de métodos gravimétricos, colorimétricos, turbidimétricos ou cromatográficos (ZHAO *et al.*, 1994). Um estudo encontrado envolvendo a turbidimetria é o de Hart (1961) que apresentou recuperações entre 94% e 113% de S^0 em amostras de solos agregadas a uma solução padrão que continha essa forma de enxofre. Com relação às técnicas analíticas Cotta *et al.* (2002) conseguiram recuperar 100% de S^{2-} por ICP-AES (as amostras eram preparadas misturando-se um padrão a outros minerais sulfetados). Li *et al.* (2007) conseguiram recuperar 100% do SO_4^{2-} também por ICP-AES em amostras contendo minerais sulfatados e sulfetados.



O desenvolvimento de técnicas utilizando espectrômetros de emissão atômica é necessário devido a grande utilização desse equipamento em laboratórios de hidrometalurgia para análise de metais. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver métodos analíticos que permitissem a quantificação seletiva das principais espécies de enxofre presentes em amostras sólidas relevantes para a área de hidrometalurgia dos sulfetos metálicos portadores de ouro. Após cada etapa, a determinação do ouro foi feita por ICP-AES devido à versatilidade e sensibilidade do equipamento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização das amostras

As amostras de jarosita sintética, enxofre U.S.P. (*Synth*, 99,88% de pureza), além dos minerais arsenopirita e pirita foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios X (DRX) e espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Foi feita a identificação das fases por difração de raios X em um equipamento *Bruker D2PHASER* com radiação $\text{CuK}\alpha$. A varredura de 2θ foi feita numa faixa entre 11° e 80° , com um passo de $0.02^\circ/2\theta$, a cada 1s. O tubo de raios X operou a 30kV e 10mA. O *HighScore Plus* (Versão 1.0) foi o *software* utilizado para análise qualitativa dos difratogramas por comparação com o banco de dados. A mesma técnica foi utilizada para verificação das fases formadas após estas amostras serem submetidas aos processos de ustulação. A quantificação dos teores iniciais dos elementos principais em cada amostra e a determinação das concentrações de enxofre, obtidas através das etapas de extração química por via úmida, foi feita em um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente da marca *Agilent*, modelo 725-ES. As porcentagens dos elementos foram calculadas utilizando-se a Equação 8, a partir dos resultados de concentração dos elementos obtidos no ICP-AES.

$$M (\%) = \frac{(M_{\text{ICP}} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) \times V_{\text{F}} (\text{mL}) \times \text{FC} \times 10^{-4})}{M_{\text{A}} (\text{g})} \quad (8)$$

Na Eq.8: “M (%)” é a porcentagem do elemento M contido na amostra; “ M_{ICP} ” é a concentração ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) dos elementos (ferro, arsênio, potássio ou íon sulfato) medida pela análise espectrométrica; “ V_{F} ” é o volume final da solução (250mL); “FC” é o fator de conversão que será igual a 0,334 (concentração molar do enxofre elementar dividida pela concentração molar do íon sulfato) para o cálculo da porcentagem de enxofre e igual à 1 para se calcular a porcentagem dos demais elementos; “ M_{A} ” é a massa da amostra (g) que foi pesada e seguiu para o processo de extração.

2.2. Avaliação da seletividade das etapas de extração

As amostras de jarosita, pirita, arsenopirita e enxofre em pó foram submetidas aos procedimentos descritos nos itens 2.2.1 a 2.2.3, para se avaliar a seletividade de cada uma das etapas de extração. A digestão ácida das amostras, utilizando-se HNO_3 e HCl , foi feita em chapa aquecedora (*BioMedice*). As etapas de extração do enxofre elementar e do enxofre sulfato foram realizadas em um *shaker* termostatizado, à 40°C e a 70°C , respectivamente, e a velocidade de agitação foi mantida constante em 150min^{-1} . As etapas de ustulação foram conduzidas em um forno mufla por uma hora à 250°C e a 550°C . A determinação dos teores de enxofre em solução, obtidos após cada etapa de extração química por via úmida, foi feita

por ICP-AES. As etapas de extração foram conduzidas em triplicatas e as recuperações de enxofre foram calculadas com base nas Equações 9 e 10.

$$M_E \text{ (g)} = (M_{ICP} \text{ (mg.L}^{-1}) \times V_F \text{ (mL)} \times FC \times 10^{-6}) \quad (9)$$

$$R. S_{Total} \text{ (\%)} = \frac{(M_E \text{ (g)} \times 100)}{M_A \text{ (g)}} \quad (10)$$

Em que, M_E é a massa do elemento, obtida experimentalmente (g); M_{ICP} é a concentração (mg.L^{-1}) de enxofre ou do íon sulfato, medidas por análise espectrométrica; V_F é o volume final da solução (250mL); FC é o fator de conversão que é igual a 0,334 (concentração molar do enxofre elementar dividida pela concentração molar do íon sulfato) para o cálculo da porcentagem de enxofre; $R. S_{Total}$ (%) é a porcentagem de enxofre recuperado após cada etapa de extração; M_A é a massa de enxofre que foi adicionada (g), considerando-se a massa de amostra e a porcentagem de enxofre contida na amostra (a porcentagem utilizada, foi a obtida experimentalmente, após abertura completa de cada amostra).

2.2.1. Abertura das amostras

1. Para a quantificação de alguns elementos principais contidos nas amostras, pesou-se 0,2500g de amostra e transferiu-se essa massa para béqueres de teflon de 250mL;
2. Adicionou-se 50mL de água régia a estes béqueres, que foram aquecidos em chapa aquecedora à 85°C por 30 minutos (um vidro de relógio foi utilizado para tampar o béquer, deixando-se um pequeno espaço para que houvesse a saída de gases e estes não se acumulassem);
3. A solução final foi filtrada em papel filtro quantitativo (faixa azul) e vertida para um balão volumétrico de 250mL. Procedendo-se, assim, com as diluições para posteriores análises via ICP-AES.

2.2.2. Ustulação à 550°C, seguida por extração de enxofre em HCl 4mol.L⁻¹.

Para se determinar o enxofre sulfato das amostras, o procedimento seguido foi semelhante ao proposto por Li *et al.* (2007), ou seja:

1. Foram pesados e transferidos aproximadamente 2,0000g de amostra para cadinhos de porcelana, que foram levados ao forno mufla, após este atingir a temperatura de 550°C;
2. Depois de permanecer por uma hora dentro do forno, o cadinho foi retirado e levado a um dessecador para resfriar;
3. Após o resfriamento, os sólidos foram então transferidos para frascos *Duran-Schott* de 250mL, onde foram vertidos 80mL da solução de HCl 4mol.L⁻¹;

Os frascos foram tampados e a extração feita durante 30min, à 70°C. Após a filtração (papel filtro quantitativo - faixa azul), o extrato foi vertido em um balão volumétrico de 250mL, a solução foi diluída e analisada por ICP-AES.



2.2.3. Ustulação à 250°C, seguida por extração de enxofre em uma solução 3:1 (HNO₃:HCl).

1. Foram pesados e transferidos aproximadamente 2,0000g de amostra para cadinhos de porcelana, que foram levados ao forno mufla, após este atingir a temperatura de 250°C;
2. Depois de permanecer por uma hora dentro do forno, o cadinho foi retirado e levado a um dessecador para resfriar;
3. Após o resfriamento, o sólido foi então transferido para béqueres de teflon de 250mL, onde foram vertidos 80mL da solução 3:1 (HNO₃:HCl);
4. Os béqueres foram tampados com vidros de relógio e a extração feita até total dissolução das amostras. Após filtração em papel filtro quantitativo faixa azul, os extratos foram vertidos para balões volumétricos de 250mL, as soluções foram diluídas e analisadas em ICP-AES.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das amostras

De acordo com a análise espectrométrica (ICP-AES), após ter sido feita a abertura completa das amostras (item 2.2.1), os teores, calculados pela Eq.8, dos principais elementos encontrados são: (Pirita: Fe(%)=45,4±0,1; S(%)=54,2±0,4); (Jarosita: Fe(%)=30,5±0,2, S(%)=12,85±0,05, K(%)=3,44±0,05); (Arsenopirita: Fe(%)=25,33±0,09, S(%)=15,6±0,5, As(%)=45,5±0,5); (Enxofre: S(%)=101±1).

A partir dos valores de concentração de enxofre encontrados, têm-se que os teores de pirita, jarosita e de enxofre em pó representam aproximadamente 100% em cada amostra (os espectros de DRX das três amostras confirmam os resultados da análise química) e o teor de arsenopirita é de aproximadamente 79% (além de arsenopirita, também foi possível identificar por DRX as fases escorodita (FeAsO₄.2H₂O), arsenato férrico (FeAsO₄), hematita (Fe₂O₃) e arsenolita (As₂O₃)), o que sugere uma certa oxidação deste sulfeto. É importante se ressaltar que neste trabalho o termo jarosita vai se referir à composição geral do composto (H₃O, K, NH₄)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆.

3.2. Avaliação da seletividade das etapas de extração

A Tabela 1 apresenta os valores das concentrações obtidas no ICP-AES após abertura total de cada amostra e as recuperações de enxofre obtidas após submetê-las aos experimentos de digestão com os solventes ácidos (solução 3:1(HNO₃:HCl) e HCl 4mol.L⁻¹), envolvendo ou não a etapa de ustulação. O objetivo foi avaliar a seletividade de cada processo ao extrair as formas de enxofre presentes. Os resultados obtidos por cada método são discutidos a seguir.

3.2.1. Quantificação do enxofre total

Cotta *et al.* (2002) obtiveram 100% de recuperação de enxofre total, ao se fazer a digestão de 1,00g de amostras sulfetadas (pirita, arsenopirita e pirrotita) na mistura ácida 3:1 (HNO₃:HCl). No presente trabalho, os ensaios de digestão das amostras de jarosita, pirita e arsenopirita, para determinação do enxofre total, utilizando-se a mesma solução ácida também foram eficientes para se quantificar, além do enxofre sulfeto, o enxofre sulfato da jarosita. As recuperações foram iguais a 103,8±0,2; 103,3±0,2 e 99,3±0,9, para jarosita, pirita

e arsenopirita, respectivamente. Nota-se que, mesmo não sendo utilizado o aparato de destilação proposto por Cotta *et al.* (2002), as recuperações das formas de enxofre sulfeto e sulfato demonstram que não houve volatilização do enxofre no processo, sendo, portanto, consideradas satisfatórias. Com relação ao enxofre elementar a recuperação de $93\pm 3\%$ demonstra que o tempo de 30min não foi suficiente para se dissolver toda a massa de enxofre, ao contrário da abertura completa da amostra (utilizando-se esta mesma solução ácida) que proporcionou uma recuperação de $101\pm 1\%$. Sendo assim, em casos em que esta espécie estiver presente, o recomendado é que se faça a digestão até total dissolução dos sólidos.

Tabela 1. Verificação da seletividade das etapas de extração para determinação dos teores de enxofre nas amostras de jarosita, pirita, arsenopirita e enxofre em pó. Tais etapas se dividem em: extração do enxofre total por digestão com a solução 3:1 (HNO₃:HCl) por 30 min à 85°C; ustulação à 550°C seguida por extração de enxofre em HCl 4mol.L⁻¹; extração de enxofre por digestão em solução HCl 4mol.L⁻¹; e ustulação à 250°C por 1h, seguida por extração de enxofre em solução 3:1 (HNO₃:HCl) até total dissolução das amostras.

Amostras	Determinação do enxofre total (digestão com a solução 3:1 (HNO ₃ :HCl) por 30 min, à 85°C)			Ustulação à 550°C + digestão com HCl 4mol.L ⁻¹		Digestão com HCl 4mol.L ⁻¹		Ustulação à 250°C por 1h + digestão com a solução 3:1 (HNO ₃ :HCl) até total dissolução das amostras	
	S ⁽¹⁾ (mg.Kg ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (2) (mg/L)	R ⁽³⁾ . S _{total} (%)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	R*. S _{total} (%)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	R*. S _{total} (%)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	R*. S _{total} (%)
			Média ± S \bar{y} ⁽⁴⁾		Média ± S \bar{y} ⁽⁴⁾		Média ± S \bar{y} ⁽⁴⁾		Média ± S \bar{y} ⁽⁴⁾
Jarosita	128500,00	425,00	103,8±0,2	3605,81	103,82±0,02	3290,15	102,1±0,1	3851,34	102±5
Pirita	541900,00	1769,23	103,3±0,2	n.d. ⁽⁵⁾	n.d.	36,51	0,26±0,01	11648,42	89,90±0,01
Arsenopirita	156000,00	489,70	99,3±0,9	28,31	0,7±0,1	78,29	1,9±0,1	-	-
Enxofre	1000000,00	3018,90	93±3	n.d.	n.d.	2,56	0,01±0,01	14,90	0,06±0,03

⁽¹⁾ concentração de enxofre na amostra; ⁽²⁾ média das concentrações de íon sulfato, medidas por ICP; ⁽³⁾ porcentagem de recuperação total de enxofre; ⁽⁴⁾ média de três repetições ± desvio padrão da média S \bar{y} ; ⁽⁵⁾ não determinado, ou concentrações muito baixas.

Fonte: elaborado pela autora (2018).



3.2.2. Ustulação à 550°C, seguida por extração de enxofre em HCl 4mol.L⁻¹.

Para a volatilização das espécies enxofre sulfeto e enxofre elementar, o procedimento de ustulação à 550°C se mostrou bastante eficiente. A total volatilização do enxofre elementar nesta temperatura já era esperada, devido ao seu ponto de ebulição (444,5°C). Na Tab. 1, nota-se que todo o enxofre sulfeto da amostra de pirita também foi removido (como encontrado por Li *et al.* (2007)) uma vez que não foi detectado enxofre sulfeto após a ustulação. Além disto, um teor muito baixo de enxofre sulfeto residual (0,7±0,1%) foi encontrado após a digestão da amostra de arsenopirita em HCl 4mol.L⁻¹. Supõe-se que estes resíduos de enxofre encontrados, mesmo após o procedimento de ustulação, são devido às impurezas oxidadas, já que foram detectados óxidos de ferro durante a etapa de caracterização da arsenopirita. A presença destas fases oxidadas permite hipotetizar que o enxofre superficial pode ter sido oxidado e por isto foram medidas concentrações mínimas de enxofre sulfato, mesmo não sendo detectadas fases sulfatadas por difração de raios X. Por outro lado, a dissolução dos minerais pirita e arsenopirita em HCl 4mol.L⁻¹ (sem a amostra ser submetida ao processo de ustulação) proporcionou recuperações de enxofre sulfeto menores do que 2% e desvios padrões menores que 0,1%, o que demonstra que estes sulfetos são pouco solúveis nessa concentração de ácido utilizada. O enxofre elementar também se mostrou pouco solúvel nesta solução ácida, com recuperação igual a 0,01±0,01%.

Para a quantificação do enxofre sulfato da jarosita, o processo de ustulação não se mostrou necessário, visto que foi possível determinar todo o enxofre deste mineral, com recuperações de aproximadamente 100% (Tab. 1), mesmo quando a ustulação não foi conduzida. Resultados diferentes foram obtidos por Li *et al.* (2007), que relataram que ao se fazer essa abertura à 20°C, excluindo o processo de ustulação, obtiveram 39% de extração (mesmo aumentando o tempo de reação para 16h). Sugere-se então, que a temperatura de 70°C, utilizada no presente trabalho, foi suficiente para promover a total dissolução da jarosita, em menor tempo e sem a necessidade de submetê-la ao processo de ustulação.

3.2.3. Ustulação à 250°C, seguida por extração de enxofre em uma solução 3:1 (HNO₃:HCl).

Como esperado, observa-se na Tab. 1 que a recuperação média de enxofre elementar da amostra sólida após esta etapa de ustulação ter sido realizada foi muito baixa (0,06±0,03%), o que sugere que a pressão de vapor do enxofre na temperatura de 250°C, permitiu que essa espécie fosse volatilizada. Já para a pirita, o valor médio de recuperação de 89,90±0,01% demonstra que à 250°C, parte do mineral se decompôs. Além disto, como o desvio padrão das médias foi baixo, pode-se dizer que isto ocorreu de forma constante entre as três repetições avaliadas. Quanto ao composto sulfatado, nota-se que submetê-lo ao aquecimento à 250°C não provocou a diminuição na sua dissolução, porém, o alto valor de desvio padrão das médias (102±5%), indica uma menor precisão ao se fazer a determinação do enxofre sulfato da jarosita após se passar por essa etapa.

O único estudo encontrado envolvendo a recuperação do enxofre elementar foi o de Hart (1961) que obteve recuperações entre 94% e 113% em acetona, determinadas quantitativamente pelo método turbidimétrico. Entretanto, o autor trabalhou com concentrações dessa forma de enxofre cem vezes menores do que a utilizada no presente trabalho. E como se tratava de enxofre elementar misturado a amostras de solos, não se sabe se havia alguma forma de enxofre presente, que poderia ter influenciado nos resultados. A utilização de um ICP-AES no presente trabalho para se quantificar as espécies de enxofre

apresentou grande vantagem, já que se trata de um equipamento que permite análises multielementares, possibilitando assim, além da quantificação do enxofre, a determinação simultânea de ferro no sistema, entre outros elementos. A recuperação de ferro através desta técnica, apresentou uma média de $94\pm 2\%$, indicando a quase completa dissolução da pirita e do óxido formado após ustulação à 250°C . Além disso, caso outros minerais sulfetados estejam presentes, como a calcopirita ou a arsenopirita, o total de contribuição do enxofre e do ferro por cada mineral, pode ser distinguido ao se medir a quantidade total de cobre e de arsênio no sistema, por exemplo.

4. CONCLUSÕES

A utilização da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente foi considerada satisfatória para a quantificação das espécies de enxofre pelos métodos propostos, tendo em vista sua alta sensibilidade e sua capacidade de fornecer análises multielementares. Além disto, para se aplicar estes métodos a etapas sequenciais o conhecimento da mineralogia da amostra a ser estudada é fundamental para que se possa acrescentar ou, até mesmo, eliminar etapas desnecessárias.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências FINEP, FAPEMIG, CNPq e CAPES, pelo suporte fornecido para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- Ciminelli V S T. Hidrometalurgia - Tendências Tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral. CETEM/MCT. 2007; vol 4; 157–174.
- Chang-Li L, Jin-Lan X, Zhen-Yuan N, Yi Y, Chen-Yah M. Effect of sodium chloride on sulfur speciation of chalcopyrite bioleached by the extreme thermophile *Acidianus manzaensis*. *Bioresource Technology*. 2012; vol 110; 462 - 467.
- Cotta A J B, de Andrade R P, Luz W V, Santana Filho S, de Mello J W V. Avaliação de métodos de digestão de amostras para determinação do teor de enxofre em minério sulfetados. In: Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, organização. Proceedings do XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Qualidade das Águas; Viçosa: SBQ - MG, Brasil. 2002.
- Hart M G R A. Turbidimetric method for determining elemental sulphur. *West African Rice Research Station*. 1961; 86(1024); 472–475.
- Jambor J L, Nordstrom D K, Alpers C N. Metal-sulfite salts from sulfide mineral oxidation. *Mineralogy and Geochemistry*. 2000; 40(1); 302–350.
- Lapakko K. Metal mine rock and waste characterization tools: an overview. *Mining, Minerals and Sustainable Development*. 2002; vol 67; 1-30.
- Li J, Smart R S C, Schumann R C, Gerson A R, Levay G. A Simplified method for estimation of jarosite and acid-forming sulfates in acid mine wastes. *Science of the Total Environment*. 2007; 373(1); 391–403.
- Oliveira D M D, Sérvulo E F C, Sobral L G S, Peixoto G H C. Biolixiviação: Utilização de microorganismos na extração de metais. 2010.
- Zhao F, McGrath S P, Crosland A R. Comparison of three wet digestion methods for the determination of plant sulphur by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 1994; 25(3)(4); 407– 418.
-