

## BIOLIXIVIAÇÃO DE CONCENTRADO DE FLOTAÇÃO DE SULFETO DE COBRE.

L. G. S. Sobral<sup>a</sup>, P. A. M. da Silva<sup>1</sup>, S. G. F. Leite,<sup>b</sup> R. B. Lima<sup>a</sup>, P. G. Xavier<sup>a</sup> D. M. Oliveira<sup>a</sup>  
CARAIBA/CETEM – Center for Mineral Technology – Av. Ipê, 900 - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, 21941-590, Rio de Janeiro, RJ, Brazil  
E-mail: [lsobral@cetem.gov.br](mailto:lsobral@cetem.gov.br)

<sup>a</sup>UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro - Centro de Tecnologia - Escola de Química - Bloco E - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro- Brasil - CEP 21949-900

### RESUMO

Para a obtenção de cobre a partir de concentrados de flotação, converte-se diretamente os sulfetos desse metal, em cobre *blister* (cobre metálico impuro), pelo processo *flash smelting* e, em seguida, refinado eletroliticamente. A vantagem do uso desse processo pirometalúrgico é a obtenção do cobre metálico em uma só etapa, porém, ocorre a geração de anidrido sulfuroso (SO<sub>2</sub>) juntamente com emanções de cádmio, arsênio, mercúrio, bismuto, selênio etc. Faz-se necessário, um tratamento específico para se evitar a emissão desses metais recalcitrantes para o meio ambiente. Nesse sentido o tratamento hidrometalúrgico de tais concentrados, mais precisamente a lixiviação bacteriana, se mostra bastante atraente.

Neste trabalho de pesquisa, visa-se extrair cobre de concentrados de flotação com cerca de 37% em peso nesse metal, por processo de biolixiviação em pilha, tendo sido feita previamente uma caracterização tecnológica, através da análise química convencional e instrumental, e aos estudos da recuperação de cobre desse concentrado (processo de flotação) de sulfetos de cobre, mais precisamente calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) e bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), disponibilizando esse metal em solução na forma de sulfato, onde, além de definir os procedimentos tecnológicos para a recuperação do cobre contido nesse concentrado, procurou-se estabelecer procedimentos analíticos instrumentais para a quantificação segura do teor desse elemento e, ainda, como etapa final, definir a rota mais adequada para a obtenção do cobre metálico a partir das lixívias dos processos supracitados.

A biolixiviação vem sendo realizada utilizando sistemas reacionais, projetados em escala de laboratório, onde tem sido possível observar a eficácia do processo avaliando-se os procedimentos da fixação dos sulfetos de cobre na superfície de substratos minerais inertes ao meio reacional (argila ativada, brita etc) e os parâmetros operacionais tais como temperatura de reação, pH da lixívia, concentração de oxigênio dissolvido, a melhor relação nutricional C:N:P e fonte de carbono. Esta lixiviação consiste e no empilhamento desse substrato formando uma pilha no formato de um tronco de pirâmide, onde a solução lixivante, contendo nutrientes, fonte de carbono e pH apropriado é borrifada no topo da pilha, ocorrendo, em seguida, a percolação da mesma e a reação com os sulfetos em questão (calcopirita e bornita).

Os relutados obtidos até o presente momento apontam para a extração do cobre, de forma promissora, necessitando, conseqüentemente, de ajustes operacionais no processo de biolixiviação.

Key words: biolixiviação, concentrado de flotação, argila ativada

## 1- INTRODUÇÃO

O trabalho em questão visou caracterizar tecnologicamente, através da análise química convencional e instrumental, e aos estudos da recuperação de cobre do concentrado de flotação de sulfetos de cobre, mais precisamente calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e bonita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

A obtenção de cobre a partir de concentrados de flotação segue rota tecnológica convencional em função das especificidades das espécies mineralógicas que compõem tal concentrado. No caso do concentrado de flotação os sulfetos de cobre são convertidos diretamente em cobre *blister* (cobre metálico impuro), pelo processo *flash smelting* e, em seguida, refinado eletroliticamente. Embora o processo pirometalúrgico apresente a vantagem de se transformar os distintos sulfetos de cobre desses concentrados em cobre metálico, em uma única etapa, apresenta, em contrapartida, inconvenientes da geração de anidrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) juntamente com emanações de cádmio, arsênio, mercúrio, bismuto, selênio etc. Tal efluente gasoso, mais precisamente uma mistura de  $\text{SO}_2$  e material particulado constituído de sais de cádmio, arsênio, chumbo, bismuto, cobre etc., necessita de um tratamento específico cuidadoso para se evitar a emissão desses metais recalcitrantes para o meio ambiente.

O tratamento hidrometalúrgico de tais concentrados, mais precisamente a lixiviação bacteriana, se mostra bastante atraente no que tange a eliminação das emanações gasosas, o uso de temperatura ambiente e a obtenção de uma lixívia ácida contendo o cobre e grande parte das impurezas metálicas na forma de sulfato, ponto de partida para a recuperação do cobre contido, quer por cementação quer pela purificação/concentração, por extração por solvente, seguida da eletrorrecuperação desse metal.

## 2- OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi, a partir do processo de biolixiviação, obter uma lixívia ácida com alta concentração de cobre, visando a posterior recuperação do referido metal.

## 3- METODOLOGIA

### 3.1 – Biolixiviação

Por muito tempo, acreditou-se que a lixiviação de metais era um processo exclusivamente químico, que ocorria mediante a ação conjunta de água e oxigênio atmosférico. O descobrimento de bactérias acidófilas ferrooxidans, foi primordial na definição de lixiviação de minerais como um processo catalisado biologicamente. Atualmente, utiliza-se o processo biológico para a realização de lixiviação de metais (Rojas, 1990).

A biolixiviação, ou lixiviação bacteriana, pode ser definida como um processo natural de dissolução de sulfetos resultante da ação de um grupo de bactérias (Vaisbich, 1979). Tais bactérias apresentam diversas características, porém para a execução desta pesquisa, é necessária a presença de um grupo de bactérias que proporcione a oxidação de compostos sulfurados, como as do gênero *Acidithiobacillus*. Sabe-se que existe uma espécie de bactéria do gênero *Acidithiobacillus* capaz de obter energia, através da oxidação de um ou mais compostos de enxofre, incluindo sulfetos, enxofre, tiosulfato, politionato e tionato, além da possibilidade de obtenção de energia através da oxidação do íon ferroso ao íon férrico.

As bactérias apropriadas para aumentar a taxa de oxidação dos íons ferrosos a férricos são as da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans*, pois realizam este processo a fim de suprir suas necessidades energéticas de crescimento.

### 3.2 – Mecanismo de Biolixiviação

Existem basicamente 2 mecanismos de lixiviação de metais pesados por *T. ferrooxidans* (Rojas, 1998).

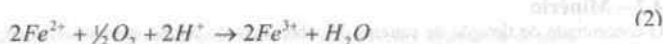
3.2.1 - Direto: Onde os sulfetos são oxidados com geração de íons sulfato pela bactéria (equação 1).

*Acidithiobacillus*

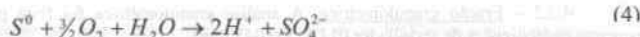


3.2.2 - Indireto: Onde os íons férricos produzidos pela oxidação dos íons ferrosos, pela bactéria, reagem quimicamente com os sulfetos metálicos para produzir Fe (II), fechando o ciclo (equação 2,3 e 4)

*T. ferrooxidans*



*Acidithiobacillus*



onde: MS = sulfeto metálico insolúvel

O íon férrico é um oxidante potente e como tal é usado na hidrometalurgia para dissolução de vários minerais. No entanto, durante as reações o íon férrico é reduzido a íon ferroso, uma espécie química não oxidante. Para formar o ferro trivalente, ele tem que ser re-oxidado ao estado de oxidação mais elevado, como mostra a Figura 1. Isto é feito geralmente com o oxigênio em presença de ácido (vide equação 2).

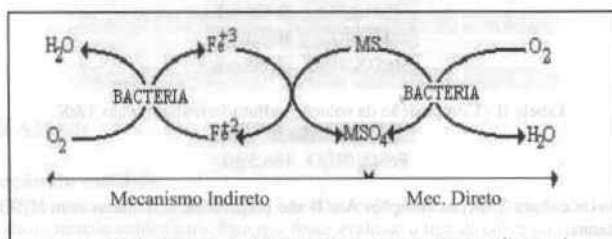


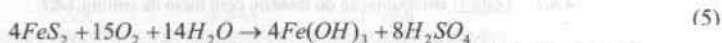
Figura 1 – Mecanismos de Biolixiviação: Indireto e Direto (Smith,1991)

### 3.3 – Água Ácida de Mina

A drenagem ácida de mina (DAM) é a solução aquosa gerada quando minerais sulfetados, presentes em resíduos de mineração, são oxidados em presença de água. Esta solução age como agente lixiviante dos minerais presentes no resíduo produzindo um percolato rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico.

A oxidação dos sulfetos, e consequente acidificação das águas que percolam as áreas de disposição desses resíduos, é inicialmente uma reação de cinética lenta podendo, porém, ser catalisada por processos microbiológicos que atuam principalmente quando o pH da água atinge valores inferiores a 3,5.

De forma simplificada e tomando como exemplo de mineral sulfetado a pirita, o processo de geração de DAM pode ser representado pela equação:



A pirita pode também ser oxidada pela ação do íon férrico (Fe<sup>3+</sup>) em solução em um processo denominado oxidação indireta. Trata-se de uma reação rápida desde que exista Fe<sup>3+</sup> em concentração suficiente. A concentração de íons férricos em solução, por sua vez, depende do pH e da ação de bactérias, especialmente as do tipo *Acidithiobacillus Ferrooxidans*. Estas podem acelerar a produção de Fe<sup>3+</sup> a partir de Fe<sup>2+</sup> em mais de cinco vezes em relação aos sistemas puramente abióticos, favorecendo portanto a geração de DAM.

## 4- MATERIAIS E MÉTODOS.

### 4.1 – Coleta da Água de Mina

A água ácida de mina, utilizada nos ensaios de propagação de bactéria, foi coletada diretamente da mina onde foi extraído o minério a ser biolixiviado. Esta água apresenta um pH em torno de 2,0 e foi preservada por refrigeração até o início de cada batelada de testes.

#### 4.2 – Minério

O concentrado de flotação de sulfetos de cobre, foco do estudo, contém cerca de 30% de bonita ( $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ ) e 70% de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), resultado das operações de classificação granulométrica e separação em meio denso.

4.2.1 – Caracterização do teor de cobre no minério: Uma amostra do concentrado de flotação, enviada pela mineradora em questão, foi analisada, com o objetivo de verificar o teor de cobre presente.

4.2.2 Fração granulométrica: A análise granulométrica foi feita por peneiramento a úmido, utilizando peneiras padronizadas da série Tyler (0,106 a 0,043 mm).

#### 4.3 – Meio de cultura

Para a propagação do inóculo microbiano, foi utilizado o meio de cultura T&K (Monteiro, 1998) por ser um meio específico para o cultivo de bactérias da espécie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. O referido meio é composto por duas soluções (A e B), cujas composições podem ser vistas, abaixo, nas Tabelas I e II, respectivamente:

Tabela I – Composição da solução de sais do meio T&K

| <b>Solução A</b>                          |           |
|---|-----------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$              | 0.625 g/L |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$                  | 0.625 g/L |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.625 g/L |

Tabela II – Composição da solução sulfato ferroso do meio T&K

| <b>Solução B</b>                          |           |
|---|-----------|
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 166.5 g/L |

Para o preparo do meio de cultura T&K, as soluções A e B são preparadas, aciduladas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10N até pH=1,8 e esterilizadas separadamente.

A solução de sais (solução A) é esterilizada em autoclave, a uma temperatura de 120°C, durante 20 minutos, ao passo que para a solução de sulfato ferroso (solução B) é utilizada filtração em membrana (d0,45mm) (Takamatsu,1995).

A finalização do preparo do meio de cultura, consiste na mistura das soluções A e B em condições assépticas em uma proporção de 4:1, respectivamente.

#### 4.4 – Ensaios de Biolixiviação

Para os ensaios de biolixiviação, foram feitos diversos testes variando-se os seguintes parâmetros:

- concentração de minério (relação sólido-líquido) - 100g/L e 500g/L
- tempo -5 e 15 dias
- volume de meio de cultura -95mL e 100mL
- concentração de água de mina - 5% em relação ao meio de cultura

##### 4.4.1 – Teste 1: Biolixiviação do minério com meio de cultura T&K

Com a finalidade de verificar a provável presença de bactérias existentes no concentrado de flotação, o mesmo foi adicionado ao meio de cultura T&K nas condições descritas na Tabela III:

Tabela III – Ensaios de biolixiviação do concentrado utilizando meio de cultura T&K

| <b>Teste</b> | <b>1</b> | <b>Concentrado (g)</b> | <b>Tempo (dias)</b> | <b>Meio T&amp;K (mL)</b> |
|--------------|----------|------------------------|---------------------|--------------------------|
|              | 1        | 10                     | 5                   | 100                      |
|              | 2        | 50                     | 5                   | 100                      |
|              | 3        | 10                     | 15                  | 100                      |
|              | 4        | 50                     | 15                  | 100                      |
|              | 5        | 10                     | 5                   | 100                      |
|              | 6        | 50                     | 5                   | 100                      |
|              | 7        | 10                     | 15                  | 100                      |
|              | 8        | 50                     | 15                  | 100                      |

Os ensaios foram realizados em duplicatas, em um agitador (Incubadora 430-Nova fêca) a uma velocidade de agitação igual a 150 rpm e temperatura programada para 30°C (Teixeira, 2002).

4.4.2 - Teste 2: Biolixiviação do concentrado utilizando meio de cultura T&K e água ácida de mina.

Para os ensaios do teste 2, o concentrado foi colocado em contato com o meio de cultura T&K, juntamente com a água ácida de mina. Estes ensaios foram realizados, com a finalidade de utilizar a possível presença de bactérias na água ácida de mina, atuando então como catalisador na reação cinética de biolixiviação através de um processo microbiológico. Os parâmetros utilizados nesses ensaios podem ser observados na Tabela IV.

Tabela IV – Ensaios de biolixiviação do concentrado utilizando meio de cultura T&amp;K e água ácida de mina

| Teste | Concentrado (g) | Tempo (dias) | Meio T&K (mL) | Água de Mina (mL) |
|-------|-----------------|--------------|---------------|-------------------|
| 1     | 10              | 5            | 95            | 5                 |
| 2     | 50              | 5            | 95            | 5                 |
| 3     | 10              | 15           | 95            | 5                 |
| 4     | 50              | 15           | 95            | 5                 |
| 5     | 10              | 5            | 95            | 5                 |
| 6     | 50              | 5            | 95            | 5                 |
| 7     | 10              | 15           | 95            | 5                 |
| 8     | 50              | 15           | 95            | 5                 |

## 5- RESULTADOS

### 5.1 – Caracterização do minério

O concentrado de sulfetos utilizado nos experimentos é resultado do processo de flotação de sulfetos de cobre a partir de um minério bruto da mineração subterrânea. Para que fosse avaliado o teor de cobre no concentrado, uma amostra foi enviada para a Coordenação de Análises Mineraias - COAM, localizado no Centro de Tecnologia Mineral, onde através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama ( $C_2H_2$ ), obteve-se um teor de cobre de 37%, o que equivale a 373g/kg.

### 5.2 - Fração granulométrica

Através da análise granulométrica do concentrado de flotação, verificou-se os seguintes resultados:

Tabela V: Resultados da análise granulométrica realizada no concentrado de flotação.

| Intervalo de diâmetro (# - mesh) | Tamanho (mm) | Fração ponderal retida (%) |
|----------------------------------|--------------|----------------------------|
| 150                              | 0,106        | 10,7                       |
| 200                              | 0,074        | 23,0                       |
| 325                              | 0,043        | 27,6                       |
| ≥325                             | 0,043        | 38,7                       |

### 5.3 – Ensaios de Biolixiviação

As determinações da concentração de cobre na lixívia dos testes relacionados abaixo (Tabelas VI e VIII), foram realizadas utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama ( $C_2H_2$ ), no laboratório de Coordenação de Análises Mineraias - COAM, localizado no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM.

#### 5.3.1 – Teste 1: Biolixiviação do minério com meio de cultura T&K.

Analisando-se a Tabela VI abaixo, é possível observar que a maior extração ocorreu na condição 3, porém ao se verificar as médias das taxas diárias de remoção como mostra a Tabela VI, podemos observar que a condição 1 é a mais favorável.

Tabela VI – Resultados referentes à extração de cobre durante o ensaio de biolixiviação do concentrado utilizando meio de cultura T&amp;K

| Teste 1 | Concentrado (g) | Tempo (dias) | Meio T&K (mL) | Cu Lixívia (g/L) | Extração (%) |
|---------|-----------------|--------------|---------------|------------------|--------------|
| 1       | 10              | 5            | 100           | 4,1              | 11,08        |
| 2       | 50              | 5            | 100           | 5,5              | 2,97         |
| 3       | 10              | 15           | 100           | 5,7              | 15,40        |
| 4       | 50              | 15           | 100           | 3,3              | 1,78         |
| 5       | 10              | 5            | 100           | 4,1              | 11,08        |
| 6       | 50              | 5            | 100           | 5,5              | 2,97         |
| 7       | 10              | 15           | 100           | 5,7              | 15,40        |
| 8       | 50              | 15           | 100           | 3,3              | 1,78         |

Tabela VII – Resultados referentes às extrações de cobre referentes às taxas diárias durante o ensaio de biolixiviação do concentrado utilizando meio de cultura T&amp;K

| Teste 1 | Extração (%) | Média diária (%) |
|---------|--------------|------------------|
| 1       | 11,08        | 2,21             |
| 2       | 2,97         | 0,59             |
| 3       | 15,40        | 1,02             |
| 4       | 1,78         | 0,11             |
| 5       | 11,08        | 2,21             |
| 6       | 2,97         | 0,59             |
| 7       | 15,40        | 1,02             |
| 8       | 1,78         | 0,11             |

5.3.2 - Teste 2: Biolixiviação do concentrado utilizando meio de cultura T&K e água ácida de mina.

Os resultados, na Tabela VIII, referentes os ensaios do Teste 2, mostram que a água de mina não atuou como agente lixivante para catalisar o processo, pois as porcentagens de remoção de cobre são, em sua maioria, inferiores às porcentagens de extração obtidas no Teste 1 onde foi empregado o concentrado utilizando o meio de cultura T & K.

Tabela VIII Resultados referentes à remoção de cobre durante o ensaio de biolixiviação do concentrado utilizando meio de cultura T&amp;K e água ácida de mina.

| Teste 2 | Concentrado (g) | Tempo (dias) | Meio T&K (mL) | Água de Mina (mL) | Cu Lixívia (g/L) | Extração (%) |
|---------|-----------------|--------------|---------------|-------------------|------------------|--------------|
| 1       | 10              | 5            | 95            | 5                 | 0,56             | 1,51         |
| 2       | 50              | 5            | 95            | 5                 | 1,6              | 0,86         |
| 3       | 10              | 15           | 95            | 5                 | 0,88             | 2,37         |
| 4       | 50              | 15           | 95            | 5                 | 1,5              | 0,81         |
| 5       | 10              | 5            | 95            | 5                 | 0,52             | 1,40         |
| 6       | 50              | 5            | 95            | 5                 | 1,6              | 0,86         |
| 7       | 10              | 15           | 95            | 5                 | 0,90             | 2,43         |
| 8       | 50              | 15           | 95            | 5                 | 1,6              | 0,86         |

Como pode ser observado dos resultados apresentados, apesar da refratariedade da calcopirita à ação das bactérias mesófilas, a exemplo das do gênero *Acidithiobacillus*, foram obtidas extrações de cobre de até 15% por conta da maior susceptibilidade da bornita aos processos oxidativos e, de uma forma menos intensa, algo de calcopirita foi digerido, fato que pode ser observado nos difratogramas das Figuras 2 e 3, a seguir:

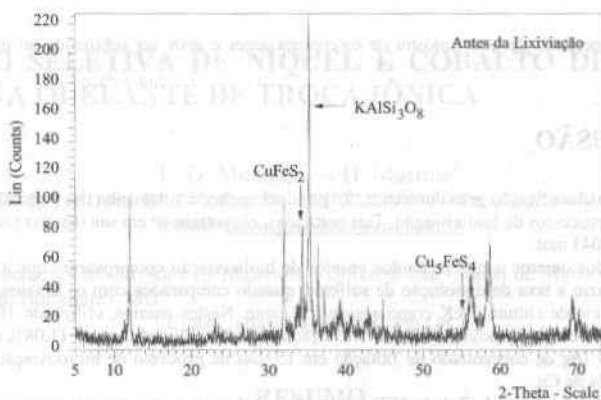


Fig. 2- Difratograma do concentrado de flotação de sulfetos de cobre antes de sofrer a lixiviação bacteriana.

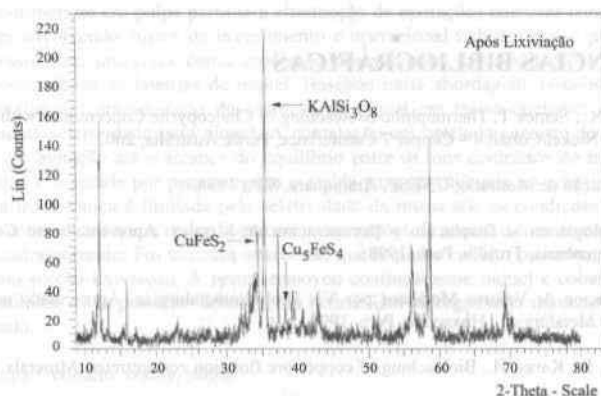
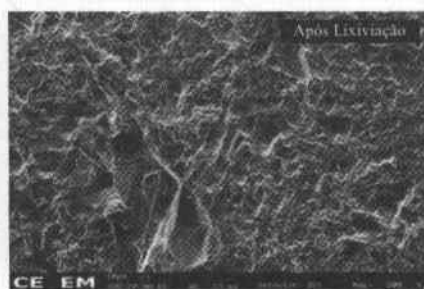
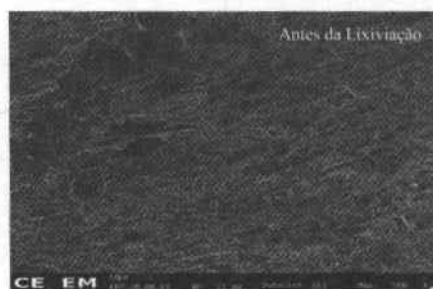


Figura 3- Difratograma do resíduo da lixiviação bacteriana do concentrado de sulfetos de cobre.

Observa-se, diante dos difratogramas das Figuras 2 e 3, que no caso da bornita há uma expressiva oxidação, fato que se traduz por uma diminuição das intensidades dos picos correspondentes àquela espécie mineralógica. Por outro lado, a calcopirita sofreu um ténue ataque superficial indicando a necessidade de condições oxidativas mais enérgicas. A Figura 4, a seguir, mostra, para efeito comparativo, aspectos superficiais de uma amostra de calcopirita antes e após submetê-la ao processo de lixiviação bacteriana. Como pode ser observado nessa Figura, a superfície da amostra lixiviada se apresenta bem atacada, o que evidencia a lixiviação superficial da calcopirita. Esse ataque, como dito anteriormente, não significa que esse processo de oxidação esteja ocorrendo de forma eficiente. Nesse caso serão utilizadas condições oxidativas mais enérgicas com o emprego das bactérias termófilas que suportam uma faixa mais expandida de temperatura.



**Figura 4-** Aspecto superficial de uma amostra de calcopirita antes e após ser submetida ao processo de lixiviação bacteriana.

## 6- CONCLUSÃO

A partir dos ensaios de classificação granulométrica, foi possível conhecer o tamanho das partículas do concentrado de flotação utilizado nos processos de biolixiviação. Tais partículas, encontram-se em sua maioria (cerca de 60%) com um tamanho máximo de 0,043 mm.

Os resultados alcançados durante a realização dos ensaios de biolixiviação comprovaram que a presença de água de mina no processo reduziu a taxa de dissolução de sulfetos, quando comparados com os ensaios do Teste 1, onde foi utilizado somente o meio de cultura T&K como agente lixiviante. Nestes ensaios, utilizando 10g de concentrado de flotação em 5 dias de processo de biolixiviação, foi alcançada uma extração máxima de 11,08% de Cu, enquanto que, nas amostras contendo 10g de concentrado de flotação em 15 dias de processo de biolixiviação, a extração máxima alcançada foi de 15,40% de Cu.

Analisando os resultados do Teste 1 (Tabela VII), podemos concluir que, mesmo com maior extração de cobre, os ensaios realizados em 15 dias não apresentam relevância significativa pois trata-se de maior tempo. Isso pode ser observado na Tabela VIII, onde é feita uma análise da média da extração diária de Cu.

## 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Harvey, T. J.; Holder, N. ; Stanek T, Thermophilic Bioleaching of Chalcopyrite Concentrates with GEOCOAT Process. Presented at Alta 2002 Nickel/Cobalt 8 - Copper 7 Conference, Perth, Austrália, 2002.
- Monteiro, V.F.: Dissertação de Mestrado; UNESP, Araraquara, S.P., 1998.
- Rojas, J.J.G, Biotecnología en la Disolución y Recuperación de Metales. Apresentado no Congresso Peruano de Biotecnología Y Bioengenharia, Trujillo, Peru, 1998.
- Rojas, J.J.G, Recuperación de Valores Metálicos por Via Biohidrometalúrgica. Apresentado no segundo seminário regional de Engenharia Metalúrgica , Huancayo, Peru, 1990.
- Sadowski, Z.; Jazdyk, E.; Karas, H., Bioleaching of copper ore flotation concentrates. Minerals Engineering, Vol 16, pg 51-53, 2003.
- Smith, E.W.; M. Misra. Mineral Bioprocessing. TMS, Univ. Nevada, USA, 498 pp, 1991
- Takamatsu, A.A. Avaliação da Biolixiviação de Metais Pesados por Bactéria do Gênero *Thiobacillus* em Lodos Biológicos para a utilização Agrícola como Fertilizante. Dissertação de Mestrado; UFP, Curitiba, Paraná, 1995.
- Teixeira, C.M.; Ramires, I.; Júnior, O.G. & Guastaldi, A. C. Aplicação de Técnicas Eletroquímicas no Estudo da Dissolução Oxidativa da Covelita (CUS) por *Thiobacillus Ferroxidans*. Química Nova, Vol.25, N.1, 20-26, 2002.
- Vaisbich, S.; Pinto, M.L.M. & Borzani, W. Lixiviação Bacteriana de Rejeito de Minério de Cobre de Camaquã pela Ação de Bactéria Isolada do Próprio Rejeito. Revista Brasileira de Tecnologia, Vol 10, pg 289, São Paulo, Brasil, 1979.