

Engenharias, Ciência e Tecnologia

**Luís Fernando Paulista Cotian
(Organizador)**

SAFETY HELMET SAFETY

Luís Fernando Paulista Cotian
(Organizador)

Engenharias, Ciência e Tecnologia

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Lorena Prestes

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

E57 Engenharias, ciência e tecnologia [recurso eletrônico] / Organizador
Luís Fernando Paulista Cotian. – Ponta Grossa (PR): Atena
Editora, 2019. – (Engenharias, Ciência e Tecnologia; v. 1)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia.

ISBN 978-85-7247-084-1

DOI 10.22533/at.ed.841193101

1. Ciência. 2. Engenharia. 3. Inovações tecnológicas.
4. Tecnologia. I. Cotian, Luís Fernando Paulista. II. Série.

CDD 658.5

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A obra “Engenharia, Ciência e Tecnologia” aborda uma série de livros de publicação da Atena Editora. O volume I apresenta, em seus 10 capítulos, conhecimentos relacionados a Gestão de Sistemas, Processos Produtivos e Qualidade em Serviços relacionados à engenharia de produção nas áreas de gestão da produção, processos produtivos e, Gestão de Operações e Serviços.

As áreas temáticas de Gestão de Sistemas, Processos Produtivos e Qualidade em Serviços, tratam de temas relevantes para a Gestão da Produção. As análises e aplicações de novos estudos proporciona que estudantes utilizem conhecimentos tanto teóricos quanto tácitos na área acadêmica ou no desempenho da função em alguma empresa.

Para atender os requisitos do mercado as organizações precisam gerir de uma forma mais otimizada conhecimentos e estudos na área de processos produtivos, sejam eles do mercado ou do próprio ambiente interno, tornando-a mais competitiva.

Aos autores dos capítulos, ficam registrados os agradecimentos do Organizador e da Atena Editora, pela dedicação e empenho sem limites que tornaram realidade esta obra, que retrata os recentes avanços científicos do tema.

Por fim, espero que esta obra venha a corroborar no desenvolvimento de novos conhecimentos de Gestão de Sistemas e Processos Produtivos, e auxilie os estudantes e pesquisadores na imersão em novas reflexões acerca dos tópicos relevantes na área de engenharia de produção.

Boa leitura!

Luís Fernando Paulista Cotian.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 1

ANÁLISE DO BALANÇO DE MASSA E DA DISTRIBUIÇÃO DAS PARTÍCULAS DO PÓ NA SECAGEM DE PASTA EM LEITO DE JORRO

João Pedro Alves de Azevedo Barros

José Teixeira Freire

DOI 10.22533/at.ed.8411931011

CAPÍTULO 2 18

APLICAÇÃO DA INTERMITÊNCIA NO PROCESSO DE SECAGEM DE MATERIAL PARTICULADO EM LEITO DE JORRO

Ronaldo Correia de Brito

Rodrigo Béttega

José Teixeira Freire

DOI 10.22533/at.ed.8411931012

CAPÍTULO 3 34

COBERTURAS DE SOLO E TELAS FOTOSSELETIVAS NO CULTIVO DA ALFACE EM BOA VISTA, RR

Taline Katlen de Oliveira Nunes

João Luiz Lopes Monteiro Neto

João Vitor Paiva Cabral

José de Anchieta Alves de Albuquerque

Elton da Silva Dias

Luiz Guilherme Carvalho Zborowski

Rannyonara Oliveira Rodrigues

Brito Luis Dresch

DOI 10.22533/at.ed.8411931013

CAPÍTULO 4 40

EFEITO DOS AGENTES ENCAPSULANTES NAS ISOTERMAS DE SORÇÃO DE MICROCÁPSULAS DE EXTRATO DE URUCUM (BIXA ORELLANA)

Caroline Pereira Moura Aranha

Caio Francisco Valente Serra

Vânia Regina Nicoletti Telis

DOI 10.22533/at.ed.8411931014

CAPÍTULO 5 51

LEITO BIFÁSICO NA REAÇÃO DE APATITA NA FABRICAÇÃO DE FERTILIZANTES

Fabrcio Gomes Menezes Porto

José Roberto Delalibera Finzer

Roberto Mattioli Silva

DOI 10.22533/at.ed.8411931015

CAPÍTULO 6 61

MUDAS DE MARACUJAZEIRO-AMARELO PRODUZIDAS EM DIFERENTES AMBIENTES E SUBSTRATOS

Roberto Tadashi Sakazaki
João Luiz Lopes Monteiro Neto
Wellington Farias Araújo
Carlos Abanto-Rodríguez
Rafael Souza Coimbra e Silva
Taline Katlen de Oliveira Nunes
Sonicley da Silva Maia
Beatriz Sayuri Campaner Sakazaki

DOI 10.22533/at.ed.8411931016

CAPÍTULO 7 67

PRODUÇÃO DE MILHO VERDE EM CONSÓRCIO COM CROTALARIA JUNCEA SOB DIFERENTES DOSAGENS DE N EM TRANSIÇÃO AGROECOLÓGICA EM RORAIMA

Juliano Jonas Sábio de Melo
Hipólito Ribas Pereira
Maria Edjane Matias Silva
Edmilson Evangelista da Silva

DOI 10.22533/at.ed.8411931017

CAPÍTULO 8 73

REDUÇÃO DE COR ICUMSA DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR PELA UTILIZAÇÃO DE BENTONITA COMO CLARIFICANTE

Sarah Arvelos
Ananda Cristina Coelho Ribeiro
Heitor Otacílio Nogueira Altino

DOI 10.22533/at.ed.8411931018

CAPÍTULO 9 88

LOGÍSTICA REVERSA: UM LEVANTAMENTO SOBRE O PÓS-VENDA DE LÂMPADAS FLUORESCENTES COM COMERCIANTES DO BAIRRO CAPIM MACIO, NA CIDADE DO NATAL-RN

Glauber Henrique Borges de Oliveira Souto
Claudiane da Silva
Janayne Thayane de Souza Toscano

DOI 10.22533/at.ed.8411931019

CAPÍTULO 10 94

QUALIDADE DA ÁGUA CONSUMIDA EM ESCOLAS MUNICIPAIS DA ÁREA RURAL DE CERRITO ALEGRE, 3^o DISTRITO DE PELOTAS/RS

Catiúscia Weinert Mizuschima
Jocelito Saccol de Sá
Marília Guidotti Corrêa

DOI 10.22533/at.ed.84119310110

SOBRE O ORGANIZADOR 108

REDUÇÃO DE COR ICUMSA DO CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR PELA UTILIZAÇÃO DE BENTONITA COMO CLARIFICANTE

Sarah Arvelos

Pesquisadora de pós-doutorado (PNPD-CAPES) no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - UFU.
Uberlândia - MG

Ananda Cristina Coelho Ribeiro

Engenheira Química pelo Centro Universitário de Patos de Minas – UNIPAM
Patos de Minas - MG

Heitor Otacílio Nogueira Altino

Mestrando no Programa de Pós-graduação Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
São Carlos - SP

RESUMO – A cana-de-açúcar é uma cultura implantada no Brasil a partir do século XVI. Desde então, já se tornou um dos principais produtos da economia brasileira. A produção da cana-de-açúcar se destina principalmente a produção de açúcar, sendo o Brasil um dos maiores produtores mundiais. Após a colheita e extração do caldo de cana, o mesmo apresenta compostos denominado não-açúcares que dão cor ao caldo, sendo necessária sua clarificação. A clarificação é tradicionalmente realizada pelo processo de sulfitação. Inconvenientemente, esse processo produz resíduos de enxofre, os quais são prejudiciais ao ser humano e ao meio

ambiente. Além disso, o teor de enxofre no caldo é um fator determinante para a exportação do açúcar. Assim sendo, o presente trabalho buscou estudar um processo alternativo para a clarificação do caldo, o qual consistiu na remoção dos compostos coloríficos utilizando bentonita. Um Planejamento Composto Central (PCC), juntamente com a metodologia da superfície de resposta, foi empregado na determinação do ótimo global do processo. Estudou-se a influência das variáveis independentes: tempo de contato caldo-bentonita, pH da solução e temperatura do sistema, tendo como variável de resposta a cor. Os resultados obtidos mostraram que a temperatura afeta negativamente o processo de clarificação, o que pode estar associado à exotermia do fenômeno de adsorção. O aumento do tempo de contato resultou em melhoria da clarificação, provavelmente devido a maior probabilidade de choques entre sítios ativos e adsorvatos. O pH ácido foi ideal para a clarificação, possivelmente devido a maior atração de compostos fenólicos.

PALAVRAS-CHAVE: Clarificação, Caldo de cana-de-açúcar, Bentonita.

ABSTRACT – The sugar cane culture was implanted in Brazil since the 16th century. Thenceforward, it has already become one of the main products of the Brazilian economy. The sugar cane production is mainly destined

to sugar production and Brazil is one of the largest sugar producers worldwide. After the sugar cane broth is extracted, a clarification process is necessary, once the broth presents compounds called “non-sugars”, which give color to the broth. The clarification is traditionally performed by the sulphitation process. Inconveniently, this process produces residues of sulfur, which are harmful to the human being and to the environment. Additionally, the sulfur content is a determining factor for sugar exportation. Thus, the present paper aimed to study an alternative process for the clarification of the broth, which consisted in the removal of color compounds using bentonite. A Central Composite Design (CCD), together with the response surface methodology, was used to determine the overall optimum for the process. The influence of the following independent variables was studied: bentonite-broth contact time, solution pH and system temperature. The solution color was adopted as the response variable. The results showed that the temperature had a negative effect on the clarification process, which may be associated to the fact that the adsorption phenomenon is exotherm. The increase in contact time resulted in improvement of clarification, probably due to the greater probability of shocks between active sites and adsorbates. The acidic pH was ideal for clarification, possibly due to the greater attraction of phenolic compounds.

KEYWORDS: Clarification, Sugar cane broth, Bentonite.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Produção e clarificação do caldo de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) é uma planta de origem asiática, conhecida e domesticada por populações tribais a mais de sete mil anos (PÁDUA, 2013). Configura-se como uma das plantações mais antigas no Brasil: em 1532 criou-se o primeiro engenho no Brasil, em menos de vinte anos as plantações de cana-de-açúcar se espalharam pelo litoral brasileiro e, em 1550, o Brasil já havia se tornado o maior produtor mundial. A produção de açúcar a partir desta planta se tornou o produto mais importante da economia já nos séculos XVI e XVII, iniciando o chamado de “Ciclo do Açúcar”. Desde quando foi trazida ao Brasil, a cana-de-açúcar vem influenciando na economia nacional, sendo o país de maior produção, seguido da Índia e China (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2016).

O açúcar é produzido seguindo as seguintes etapas: após a colheita mecanizada ou manual da cana-de-açúcar, a mesma segue para a pesagem e coleta de amostras para definir a qualidade da safra. A seguir, o caldo é extraído através do esmagamento da cana, tradicionalmente feito em moendas. O caldo extraído é clarificado, visando à eliminação do maior número de substâncias interferentes ao processo, como amido, fibras, ceras, proteínas, pigmentos e outros (HAMERSKI, 2009; SARTORI, 2014). A clarificação do caldo é realizada para obter a menor coloração e turbidez possível, conservando a quantidade de sacarose para produção do açúcar. Em seguida, o caldo

é evaporado e concentrado, para a formação dos cristais de açúcar, e então seco para poder ser armazenado e reduzir as perdas até o consumo (LIMA, 2012).

Dentre todas as etapas de processo, sem dúvida, a etapa de clarificação é uma das mais importantes, uma vez que os compostos fenólicos, flavonoides e outros interferentes extraídos com o caldo podem influenciar na cor final do produto (CLARKE; LEGENDRE, 1999). Tradicionalmente a clarificação do caldo da cana é feito pelo processo de sulfitação. Entretanto, essa técnica apresenta baixa eficiência, além de produzir resíduos de enxofre e vários sais derivados, prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente. A presença de resíduos de enxofre é responsável por restrições imprimidas ao açúcar brasileiro no mercado externo. Sendo assim, faz-se necessário buscar técnicas alternativas para a clarificação (BERNARDI, 2014).

Do montante de açúcar exportado pela CORPERSUCAR, quase 100% foi na forma de VHP (“*Very High Pol*”) ou VVHP (“*Very, Very High Pol*”). Tais tipos de açúcar devem ser produzidos com determinadas exigências de qualidade, sem a utilização de dióxido de enxofre (SO₂), tradicionalmente utilizado no processo de fabricação de açúcar no Brasil (MANTELATTO, 2005). A exigência na alteração da clarificação do caldo da cana, para produção de açúcar branco, se dá pela negação dos países europeus e norte americanos em comprar o açúcar proveniente da clarificação por sulfitação. Isso afeta consideravelmente a economia de exportação do produto. Nesse contexto, novos processos estão sendo estudados na produção de açúcar, de modo a minimizar a utilização da técnica de clarificação por sulfitação. Estes processos alternativos envolvem bicarbonatação (ARAÚJO, 2007), carbonatação (HAMERSKI, 2009), filtração (ARMOA, 2012) e uso de radiação (LIMA, 2012).

Pesquisas utilizando argilas, particularmente bentonita, para remoção da cor e turbidez do caldo de cana-de-açúcar ainda se encontram em um estágio inicial de desenvolvimento. O uso de argilas já se mostrou aplicável na clarificação de caldos de diversos sucos na indústria de vinhos e cervejas. Tal aplicação contribuiu para redução da utilização do dióxido de enxofre (SO₂), beneficiando a saúde do ser humano e o meio ambiente, além acarretar redução de custos. O principal mecanismo de clarificação por argilas é a adsorção superficial, a qual remove proteínas, íons de metais pesados, pesticidas e compostos escuros (BLADE; BOULTON, 1988).

A bentonita é um mineral constituído essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas e origina-se mais frequentemente das alterações de cinzas vulcânicas. As bentonitas caracterizam-se por apresentar: partículas muito finas; elevada carga superficial; alta capacidade de troca catiônica; elevada área superficial e inchamento quando em presença de água. Essas características resultam em propriedades que propiciam o seu uso industrial (SILVA; FERREIRA, 2008; VENARUZZO, 2002).

Assim, o presente estudo teve o objetivo principal de estudar o uso de argila bentonita como agente clarificante do caldo de cana-de-açúcar. Foram realizados testes com adição de bentonita ao caldo de cana *in natura*, alterando-se valores de temperatura do sistema, pH da solução e tempo de contato bentonita-caldo, em

ensaios em batelada. Lançou-se mão da metodologia da superfície de resposta para análise dos resultados.

1.2 Clarificação por aplicação de bentonita

Bentonita designa um tipo de argila que tem seu nome derivado da localização dos primeiros depósitos comerciais em Fort Benton, EUA. São materiais provenientes de atividade vulcânica e podem datar do período Cretáceo ou mesmo Jurássico. É encontrada em todos os continentes, exceto na Antártida. Do ponto de vista de mineralogia, essa argila é constituída pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita (LARANJEIRA, 2010).

As bentonitas têm um papel fundamental nos seguintes setores: fundição, perfuração de poços, construção civil, pelotização de minérios, tintas, esmaltes e vernizes. São largamente utilizadas para clarificação de produtos alimentícios como suco de maçã, laranja, cerveja, vinhos, e já foram utilizadas para clarificação do caldo de beterraba para produção de açúcar (BLADE; BOULTON, 1988; XIFANG *et al.*, 2007). A clarificação, por ser um fenômeno baseado na adsorção, tem como principais fatores que a influenciam: a temperatura do sistema, a concentração da solução, o pH e tempo de contato. Além disso, a quantidade de material adicionada também influencia a quantidade adsorvida (XIFANG *et al.*, 2007).

A utilização das bentonitas justifica-se por abundância e o pelo baixo custo agregado ao potencial que elas representam como propriedades adsorventes, principalmente quando modificadas. Tais qualidades resultam em um grande atrativo científico e industrial (LARANJEIRA, 2010).

Laksameethanasan *et al.* (2012) avaliaram a adição de 3, 4 e 5% (massa/massa) de bentonita na clarificação do caldo. Segundo esses autores, a adição de grandes quantidades de bentonita pode aumentar o tom escuro do caldo, mas não aumenta a turbidez do mesmo. De acordo com a literatura consultada, a bentonita adsorve moléculas orgânicas como, por exemplo, proteínas. O trabalho em questão chama a atenção para o fato de que a quantidade de bentonita deve ser otimizada, de modo a definir a quantidade ótima para a clarificação. Uma vez que, deve-se garantir a adequada de área superficial para a maior adsorção possível. Em seus resultados, os autores indicam 3% (massa/massa) como a quantidade ideal para a adsorção.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.3 Definição das Variáveis

Neste trabalho foi feito o uso de bentonita natural (não modificada) para a clarificação do caldo de cana. Um Planejamento Composto Central (PCC), juntamente com a metodologia da superfície de resposta, foi empregado para reduzir o número de experimentos e determinar o ótimo global para o processo. O planejamento possibilita

o desenvolvimento de modelos estatísticos que correlacionam a variável resposta de processo com as variáveis independentes estudadas. Além disso, ele também possibilita a definição das condições ótimas das variáveis, ao ser utilizado juntamente com a metodologia da superfície de resposta (RADE, 2014).

Como a adsorção é o fenômeno predominantemente esperado para a clarificação do caldo de cana (CHAVES; TIT, 2011), procurou-se por variáveis classicamente conhecidas como influentes sobre tal processo. O planejamento em três níveis envolveu relacionar a influência da temperatura, do pH e do tempo de contato. A variável de resposta foi a cor, contudo, turbidez e Brix foram analisados em cada experimento com o intuito de avaliar se materiais indesejáveis estavam sendo adicionados ao caldo e se houve perda de sacarose. O método para análise de cor foi o da *International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis* (ICUMSA) o qual se baseia em medidas de transmitância e Brix, conforme descrito em Sartori e Aguiar (2015).

Segundo Blade e Boulton (1988), a adsorção em bentonita é maior em pH's ácidos. Muito provavelmente isso é causado por alterações na taxa de proteínas dissolvidas no caldo, as quais sensíveis as mudanças de pH. A qualidade de bentonita tem um enorme impacto sobre a eficiência. Bentonita com baixa capacidade de inchaço é menos adsorvente de proteína. Esta questão torna-se evidente quando os valores do pH são maiores do que 3,5. Quando o pH assume valores entre 3 e 4 a adsorção é mais elevada. Por conseguinte, o valor de pH deve ser levado em consideração usando bentonita.

Segundo Moreno (2004), o valor de pH em solução determina a carga superficial do sólido adsorvente e influencia na dissociação ou protonação do eletrólito, controlando, assim, as interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorvato e soluto-soluto. Assim, definiu-se o estudo para as três faixas de pH – ácido, neutro e básico – para ter um estudo completo da interação da bentonita como adsorvente.

Adsorventes são cobertos por um grande número de sítios e o recobrimento da superfície depende da cinética da adesão do adsorvente (KUMAR *et al.*, 2003). Portanto, estudou-se o tempo de contato para definir a quantidade de adsorvato que a bentonita adsorve a uma faixa de tempo, e sendo possível definir um tempo ótimo para adsorção total.

Em geral, com o aumento da temperatura a quantidade de substância adsorvida tem um decréscimo, sendo que, os processos de adsorção são, em sua maioria, exotérmicos (HILL, 1946). Assim, a importância da temperatura no estudo se dá por ser um fator determinante na adsorção das impurezas indesejáveis.

2.4 Determinação e Realização dos Experimentos

O primeiro passo para organização dos experimentos consistiu em realizar a calibração dos aparelhos que foram utilizados. Foi necessária a calibração do pHmetro (mPA210, MS TECNOPON®), a qual foi realizada com os padrões: branco, pH = 4, pH

= 7 e pH = 10. O termopar utilizado foi o de mercúrio, dispensando a calibração.

Quanto aos experimentos que foram realizados no PCC, a influência do pH foi analisada por meio de soluções ácidas, neutras e básicas de caldo. Assim, o pH das soluções foi ajustado adicionando-se soluções diluídas de HCl e NaOH. Os níveis para avaliação de pH foram 5, 7 e 9. Quanto ao tempo de contato, avaliou-se os tempos de: 15, 30 e 45 minutos. Em relação à temperatura, os níveis avaliados foram: 298 e 318 e 338 K. Estas faixas foram escolhidas com base no trabalho de Hank (2014) que utilizaram bentonitas para remoção de fenol em soluções aquosas.

A velocidade de rotação do misturador selecionada foi de 160 RPM, parâmetro otimizado para clarificação de vinhos (XIFANG *et al.*, 2007). A bentonita (*Bentonita enogel estandar*) utilizada neste trabalho foi fornecida por INDUPROPIL®.

A adição de bentonita se deu através de uma suspensão. Foi utilizada a técnica indicada por Blade e Boulton (1988) para clarificação de vinhos. Esta consistiu em adicionar-se 2,5 g de bentonita (pesada em uma balança digital (BG-1000, GEHAKA®), previamente seca a 105°C por 4h, em 50 mL de água destilada na faixa de temperatura de 60-80°C. Preparada esta solução, a mesma descansou por um período de 12h. A mistura então foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água destilada na faixa temperatura supracitada. Logo, a concentração final da suspensão foi de 25 g/L. A quantidade desta suspensão que foi adicionada ao volume de caldo a ser clarificado correspondeu a 3% (massa/massa), como indicado por Laksameethanasan *et al.* (2012).

Os experimentos foram realizados fracionando-se o caldo de cana em pequenas amostras de 100 mL, medidas em proveta, e transferidos para béqueres de 250 mL. Considerando-se um PCC com três variáveis medidas e considerando-se 4 réplicas no ponto central, totalizando 18 experimentos. A Tabela 1 apresenta a lista dos experimentos que foram realizados em termos das variáveis codificadas. O parâmetro (α) de ortogonalidade foi de 1,414.

Variáveis	Faixas experimentais	Codificações
Temperatura [K] (X_1)	289,7 a 346,28	$X_1 = -\frac{\text{Temperatura} - 318}{20}$
pH [-] (X_2)	4,2 a 9,8	$X_2 = \frac{\text{pH} - 7}{2}$
Tempo de contato (min) (X_3)	8,8 a 51,2	$X_3 = \frac{\text{Tempo} - 30}{15}$

Tabela 1. Variáveis independentes e suas faixas experimentais.

Fonte: Autoria própria, 2018.

Para o planejamento experimental, as variáveis independentes devem ser adimensionalizadas; para isso, cada fator passa a ser representado por $-\alpha$, -1, 0, +1 e $+\alpha$. As adimensionalizações para cada variável se deram conforme as equações de codificação apresentadas na Tabela 2.

Experimento	Variáveis não codificadas			Variáveis codificadas		
	Temperatura [K]	pH [-]	Tempo de contato [min]	X ₁	X ₂	X ₃
1	298,0	5,0	15,0	-1	-1	-1
2	338,0	5,0	15,0	1	-1	-1
3	298,0	9,0	15,0	-1	1	-1
4	338,0	9,0	15,0	1	1	-1
5	298,0	5,0	45,0	-1	-1	1
6	338,0	5,0	45,0	1	-1	1
7	298,0	9,0	45,0	-1	1	1
8	338,0	9,0	45,0	1	1	1
9	289,7	7,0	30,0	-1,414	0	0
10	346,3	7,0	30,0	1,414	0	0
11	318,0	4,2	30,0	0	-1,414	0
12	318,0	9,8	30,0	0	1,414	0
13	318,0	7,0	8,8	0	0	-1,414
14	318,0	7,0	51,2	0	0	1,414
15	318,0	7,0	30,0	0	0	0
16	318,0	7,0	30,0	0	0	0
17	318,0	7,0	30,0	0	0	0
18	318,0	7,0	30,0	0	0	0

Tabela 2. Matriz do Planejamento Composto Central (PCC) ortogonal.

Fonte: Autoria própria, 2018.

Por meio do *software* Statistica 7 quantificou-se a influência de cada variável independente (pH, tempo de contato e temperatura) na variável resposta (cor), bem como suas interações e de seus termos quadráticos. Para isto foi realizada uma regressão múltipla, utilizando o *software* em questão, obtendo-se uma equação empírica que representa a variação da cor em função das variáveis independente estudadas. A partir do modelo empírico obtido com a regressão múltipla, a superfície de resposta foi construída para identificação da região de maiores eficiências de clarificação.

2.5 Coleta de Dados

Os experimentos foram realizados um período de 24 h para reduzir a incerteza e a variação dos parâmetros. No caldo clarificado foram realizadas as análises de: absorvância, turbidez, Brix e cor ICUMSA.

A leitura da absorvância foi feita após a realização do experimento para definir a absorção da bentonita no caldo de cana. As análises de absorvância foram realizadas em espectrofotômetro (10uv, Genesys®). Foi feito o estudo com o caldo diluído 100 vezes para determinação do comprimento de onda, definindo-se 400 μm . Assim, foi feito a leitura do branco, seguido das amostras.

A determinação da turbidez, após clarificação, foi necessária para determinar

se existe presença de material suspenso. Para análise de turbidez, foram corrigidos os pH's de todos os experimentos para a mesma faixa (5,5-6,0) de modo a minimizar interferências. Calibrou-se o turbidímetro (RS232, Instrutherm®) com os padrões: 0,1, 0,8, 8, 80 e 1000NTU, permitindo análises entre as faixas de 0 a 1000NTU. Assim, foram feitas as leituras dos padrões 8NTU e 1000NTU, para confirmar a eficiência da calibração, seguido da leitura do branco e das amostras.

A leitura do Brix, após a clarificação, foi necessária para determinar se a bentonita não reduziu a concentração de açúcar, inviabilizando o método estudado. Foi realizada a leitura do Brix em refratômetro portátil (N1002, ATC®), adicionando duas gotas da amostra no prisma seco e limpo. Após o fechamento do prisma e a espera da estabilização da temperatura, a leitura do Brix foi realizada.

A determinação do índice da cor dos experimentos foi realizada segundo o método da ICUMSA (ICUMSA, 1994) ajustada para amostras líquidas. Foram corrigidos os pH's de todos os experimentos para a mesma faixa (5,5-6,0) e o Brix foi corrigido para 2, fazendo diluições das amostras com água destilada. Em seguida, foi realizada a leitura da transmitância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 420µm. A cor foi calculada pelo equacionamento:

$$Cor\ ICUMSA(420\mu m) = \frac{1000 - \log T}{bc} \quad (1)$$

em que, T é a transmitância da amostra lida; b é o comprimento de cela de absorção, em cm; e c é a concentração da amostra diluída, em g/mL, calculada em função da concentração (Brix) e densidade, conforme a equação:

$$c = \frac{Brix * Densidade}{100} \quad (2)$$

A transmitância é uma função da absorbância:

$$T = 10^{-A} \quad (3)$$

Nos cálculos realizados neste trabalho, a densidade do caldo foi considerada constante e igual a 1,041 g/mL, o comprimento da cela de absorção foi de 0,5 cm, o Brix do caldo padronizado foi de 5,5°.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, realizou-se um PCC para que fosse possível quantificar os efeitos das variáveis independentes estudadas na remoção da cor do caldo de cana. Para investigar o efeito de cada uma das variáveis (temperatura, pH e tempo de contato), assim como suas interações na remoção de cor e definir as condições ótimas de clarificação, as variáveis independentes foram adimensionalizadas.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos nas diversas condições experimentais adotadas no PCC. Os níveis de cada variável estudada na sua forma original e adimensionalizada também são apresentados nesta tabela. A cor ICUMSA

adimensionalizada (adim.) representa a cor ICUMSA dividida pelo maior valor da tabela (7527,73) e o item “clarificação” representa $1 -$ a cor ICUMSA adimensionalizada. Esta nova variável foi definida, uma vez que se pretende maximizar a resposta.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que houve uma grande variação na cor ICUMSA nas diferentes condições experimentais apresentadas. A cor variou entre 576,37 e 7527,73. Vale ressaltar que a cor ICUMSA do caldo *in natura* (diluído em água com proporção de solução adsorvente) estava em 15033. Esta grande diferença mostra a grande sensibilidade da cor ICUMSA às condições de clarificação aplicadas. Vale ressaltar que os experimentos realizados adequaram o caldo à cor ICUMSA desejada, uma vez que a sulfitação provê um caldo com ICUMSA média de 9729 (ARAÚJO, 2007).

Exp	Variáveis não-codificadas				Respostas		
	Temperatura [K]	pH [-]	Tempo de contato [min]	Absorbância [-]	Cor ICUMSA [cm ² /g]	Cor ICUMSA adim. [-]	Clarificação [-]
1	298,0	5,0	15,0	0,164	2864,38	0,38	0,619
2	338,0	5,0	15,0	0,262	4576,02	0,61	0,392
3	298,0	9,0	15,0	0,376	6567,11	0,87	0,128
4	338,0	9,0	15,0	0,429	7492,80	1,00	0,005
5	298,0	5,0	45,0	0,033	576,37	0,08	0,923
6	338,0	5,0	45,0	0,139	2427,74	0,32	0,677
7	298,0	9,0	45,0	0,278	4855,47	0,65	0,355
8	338,0	9,0	45,0	0,381	6654,44	0,88	0,116
9	289,7	7,0	30,0	0,179	3126,36	0,42	0,585
10	346,3	7,0	30,0	0,355	6200,33	0,82	0,176
11	318,0	4,2	30,0	0,060	1047,94	0,14	0,861
12	318,0	9,8	30,0	0,431	7527,73	1,00	0,000
13	318,0	7,0	8,8	0,344	6008,21	0,80	0,202
14	318,0	7,0	51,2	0,132	2305,48	0,31	0,694
15	318,0	7,0	30,0	0,222	3877,39	0,52	0,485
16	318,0	7,0	30,0	0,212	3702,73	0,49	0,508
17	318,0	7,0	30,0	0,225	3929,79	0,52	0,478
18	318,0	7,0	30,0	0,229	3999,65	0,53	0,469

Tabela 3. Resultados obtidos no Planejamento Composto Central (PCC) para $\alpha=1,414$

Fonte: Autoria própria, 2018.

A variação ampla dos parâmetros experimentais possibilitou encontrar resultados importantes. Por exemplo, para a temperatura, comparando os pares experimentais (1 e 2), (3 e 4), (5 e 6), (7 e 8) e (9 e 10), nota-se que mantendo-se o pH e o tempo de contato constantes, o aumento da temperatura desfavorece a remoção da cor. Tal constatação corrobora com o fato de que processos de adsorção física são exotérmicos, ou seja, são desfavorecidos pelo aumento da temperatura (ARAÚJO *et al.*, 2005; ARAÚJO, 2000).

Para o pH, comparando-se os pares de experimentos (1 e 3), (2 e 4), (5 e 7), (6 e 8) e (11 e 12), nota-se que o aumento do pH diminui a remoção de cor. A clarificação em pH's baixos mostra-se como um processo favorável, uma vez que a glicose, frutose e sacarose degradam-se em condições de alcalinas, gerando compostos coloridos (FARINE *et al.*, 2000). Além disso, proteínas e compostos fenólicos são mais bem adsorvidos em pH ácido (BANAT *et al.*, 2000; BLADE; BOULTON, 1988; LAKSAMEETHANASAN *et al.* 2012). Segundo Lima (2012), quanto maior a concentração de fenólicos, maior será a cor ICUMSA.

Comparando os pares de experimentos (1 e 5), (2 e 6), (3 e 7), (4 e 8), (13 e 14), o aumento do tempo de contato diminuiu a cor do caldo. Um processo de sorção interfacial entre os compostos coloríficos e o sorvete demanda uma cinética de sorção. Assim, o aumento do tempo de contato provavelmente possibilitou maior probabilidade de encontro entre sorvente e sorvatos na solução, suprimindo a demanda cinética do processo.

De acordo com o PCC executado, a melhor condição para a clarificação está próxima dos seguintes valores: temperatura de 298 K, pH igual a 5 e tempo de contato de 45 minutos. Para análise dos resultados, bem como a otimização das condições da clarificação, faz-se necessário quantificar a influência de cada variável independente na variável resposta, bem com a influência de suas interações e de seus termos quadráticos. A regressão múltipla no *software* Statistica 7 gerou a seguinte equação empírica:

$$\text{Clarificação} = 0,4577 - 0,1177X_1 - 0,2689X_2 + 0,1353X_3 - 0,04718X_1^2 \quad (4)$$

Esta equação permite correlacionar a remoção de cor com as variáveis independentes estudadas. A equação empírica apresentou um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,96, indicando que 96% da variabilidade dos dados obtidos foram explicados. A Figura 1 (a) apresenta a boa exatidão da equação obtida. Já a Figura 1 (b) mostra que os resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos. Assim, conclui-se que a equação é estatisticamente adequada.

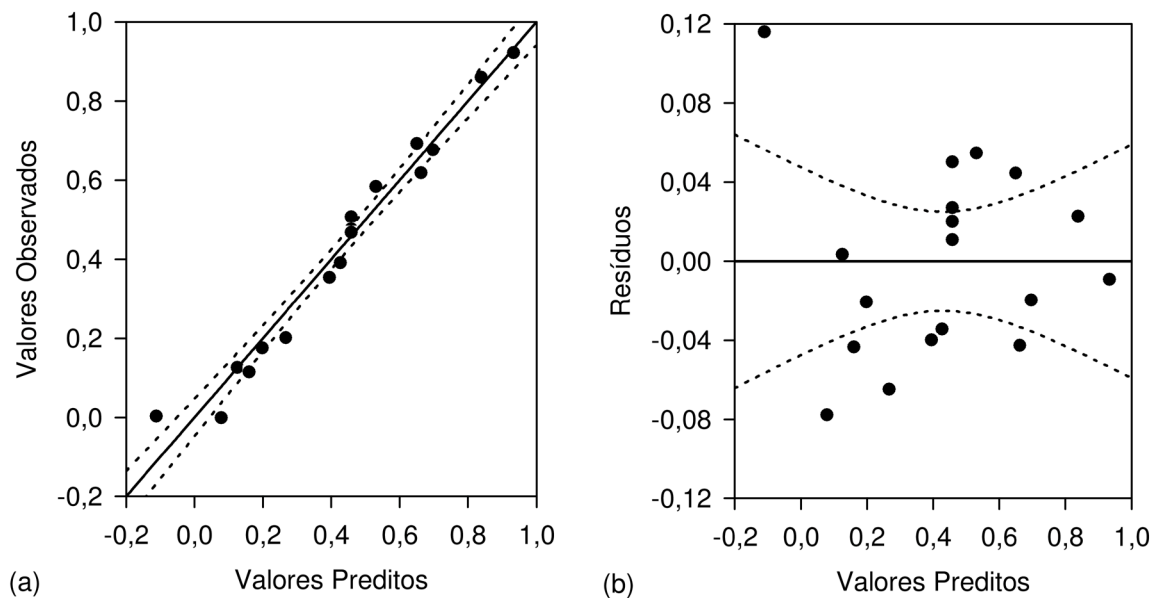


Figura 1. Resultados experimentais e preditos (a); distribuição dos resíduos da regressão (b).

Fonte: Autoria própria, 2018.

A Tabela 3 apresenta demais detalhes sobre a regressão, confirmando-se a adequabilidade do modelo, uma vez que os desvios padrão dos parâmetros são menores que a ordem de grandeza dos parâmetros. Os valores dos coeficientes obtidos para cada variável indicam as tendências dos experimentos realizados. Para as variáveis temperatura (X_1) e pH (X_2) foram obtidos coeficiente negativos, mostrando que elas afetam negativamente a remoção da cor (quanto maiores, menos efetiva é a clarificação). Para a variável tempo de contato (X_3), o coeficiente é positivo, indicando que quanto maior o tempo de contato, melhor é a clarificação. Através destes valores é possível afirmar ainda que o pH é a variável que mais afeta a resposta, uma vez que o módulo do coeficiente obtido (0,2689) é maior que os demais.

Parâmetro	Parâmetro	Desvio padrão do parâmetro	Significância (IC de 95%)
Independente	0,4577	0,018556	0,000000
X_1	-0,1177	0,016070	0,000000
X_2	-0,2689	0,016070	0,000000
X_3	0,1353	0,016070	0,000001
X_1^2	-0,0472	0,019685	0,032252

Tabela 3. Análise estatística da regressão múltipla.

Fonte: Autoria própria, 2018.

A equação empírica obtida permite a localização de diferentes regiões de ótima clarificação. Por exemplo, a Figura 2 (a) mostra a superfície de resposta para a variação da clarificação em função da temperatura (X_1) e do pH (X_2), para o tempo de contato (X_3) no nível central (30 minutos). Na Figura 2, as superfícies foram cortadas de forma

a apresentar valores de clarificação entre 0 e 1, que corresponde à faixa com sentido físico nos moldes dos experimentos realizados. Na Figura 2 (a) é possível perceber que, para o tempo de contato de 30 minutos, há uma região acessível a pH's baixos que imprime a clarificação máxima igual à 1. A Figura 2(b) mostra a superfície de resposta com X_2 igual à -2 (pH = 5), a qual mostra que é possível combinar os parâmetros temperatura e tempo de contato de forma a encontrar a clarificação máxima. Optando-se pela temperatura ambiente (a qual não dispenderia em um possível processo industrial de aquecimento ou resfriamento do caldo), de acordo com a modelagem realizada nota-se que existe um ótimo nas seguintes variáveis codificadas: $X_1 = 0$, $X_2 = -2$, $X_3 = 0$; o que corresponde à 298 K, 30 minutos de tempo de contato e pH = 3.

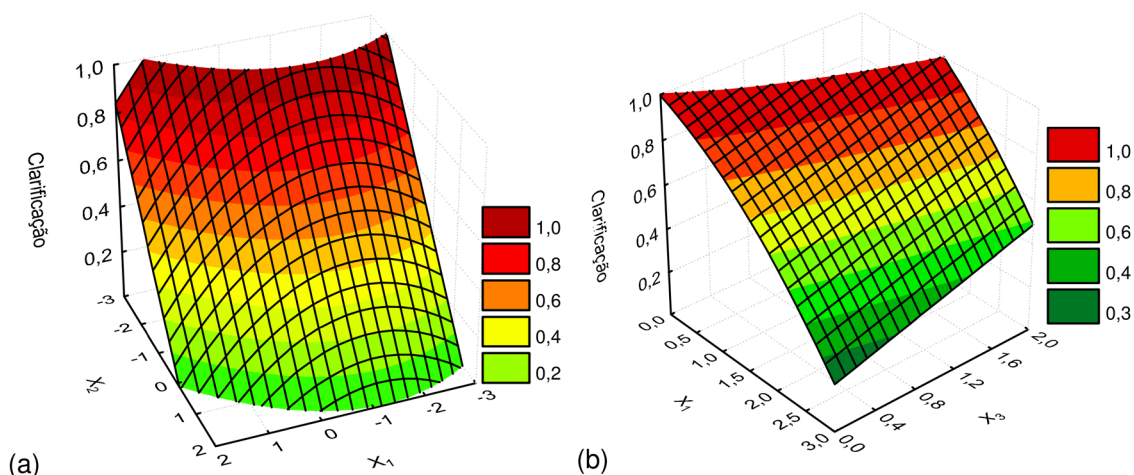


Figura 2. Superfície de resposta para a variável clarificação em função da (a) temperatura (X_1) e do pH (X_2) com $X_3=0$ e (b) temperatura (X_1) e do tempo de contato (X_3) para $X_2=-2.0$

Fonte: Autoria própria, 2018.

A Tabela 4 mostra os resultados de turbidez e Brix após a filtração do caldo clarificado. A amostra de caldo diluído corresponde ao caldo *in natura* mais o volume de água pura que seria adicionado pela solução clarificante (volume de caldo mais 100 mL de água). Nesta tabela também são apresentados os resultados de redução da turbidez e diminuição do Brix.

Experimento	Turbidez [NTU]	Brix [%]	Redução da turbidez [%]	Diminuição do Brix [%]
Branco	0,0	0,0	-	-
Caldo diluído	633,0	12,5	-	-
1	385,0	12,0	39	4
2	14,9	12,0	98	4
3	208,0	10,0	67	20
4	132,0	12,0	79	4
5	143,0	12,5	77	0
6	67,6	12,0	89	4
7	252,0	10,5	60	16
8	10,4	11,5	98	8
9	14,1	11,0	98	12

10	89,2	12,5	86	0
11	4,8	12,0	99	4
12	13,9	10,0	98	20
13	18,1	10,0	97	20
14	4,92	11,0	99	12
15	70,6	7,0	89	44
16	552,0	12,0	13	4
17	769,0	12,0	-21	4
18	404,0	12,0	36	4

Tabela 4. Resultados de turbidez e Brix para os experimentos realizados.

Fonte: Autoria própria, 2018.

Pela Tabela 4, pode ser notado que há redução da turbidez após os ensaios de clarificação. Os resultados corroboraram com o encontrado por Laksameethanasan *et al.* (2012) que também não visualizou diferenças significativas na redução da turbidez. Para o experimento 17, a turbidez foi aumentada, o que pode ser explicado por um erro experimental: durante os experimentos de turbidez notou-se um corpo de fundo no frasco, indicando a passagem de sólidos adsorvente pelo filtro. Não foi possível repetir o experimento devido a restrições de material. Essa tabela ainda mostra que a redução do Brix chegou a 44% no experimento 15. Contudo, perto da região de ótimo (ponto 5), não foi detectada redução de Brix do caldo clarificado.

4 | CONCLUSÃO

Este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de uma argila bentonita em clarificar caldo de cana *in natura* através de ensaios em batelada realizados em escala laboratorial. Constatou-se que a bentonita foi eficiente na adsorção de impurezas do caldo de cana-de-açúcar. Utilizando o PCC encontrou-se uma região de alta clarificação em pH's ácidos e temperatura próxima à ambiente. Os resultados experimentais mostraram que foi possível reduzir a cor do caldo de cana sem reduzir seu Brix. Como continuidade do trabalho, recomenda-se realizar um estudo para avaliar a viabilidade econômica do processo, o que poderia encorajar novos estudos experimentais.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM) pelo fornecimento de insumos e equipamentos utilizados na realização do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, F. A. D. de. **Processo de clarificação do caldo de cana destinado à produção de açúcar branco insento de enxofre**. 2000. 3f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, UFPE, Recife, 2000.
- ARAÚJO, F. A. D. de. Processo do caldo de cana pelo método da bicarbonatação. **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p.1-6, jul-dez. 2007.
- ARAÚJO, F. A. D. de. **Tratamento e clarificação do caldo da cana pelo método da bicarbonatação**. 2005. 36 f. TCC (Graduação) - Especialização em Tecnologia Ambiental, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2005.
- ARMOA, M. H. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por filtração tangencial em membrana compósita titânia/sílica. **Ciência & Tecnologia. Jaboticabal**, v. único, n. 1, p. 1-12, 2012.
- BANAT, F. A., AL-BASHIR, B., AL-ASHEH, S., HAYAJNEH, O. Adsorption of phenol by bentonite. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 391-398, 2000.
- BERNARDI, R.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. M. **Modelagem matemática da cinética de clarificação do caldo de cana mediante ozonização em reator batelada**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), Florianópolis-SC, 2014.
- BLADE, W. H.; BOULTON, R. Adsorption of protein by bentonite in a model wine solution. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 39, p. 193-199, 1988.
- CHAVES, L. H. G.; TIT, G. A. Cadmium and copper adsorption on bentonite: effects of pH and particle size. **Revista Ciência Agronômica**, v. 2, n. 2, p. 278-2011.
- CLARKE, M. A.; LEGENDRE, R. B. Qualidade da cana-de-açúcar: impactos no rendimento do açúcar e fatores da qualidade. **STAB**, v. 17, p. 36-40, 1999.
- FARINE, S.; BIAGINI, A.; CHASTAN, M. H.; ESTOUPAN, S.; PUIGSERVER, A. Degradation of sucrose during sugar processing I. **International Sugar Journal**, v. 102, n. 1215, p. 140-146, 2000.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Food and agriculture data**. 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data>>. Acesso em: 26 ago. 2018.
- HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo da cana-de-açúcar**. 2009. 149 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- HANK, D.; AZI, Z.; AIT HOCINE, S.; CHAALAL, O.; HELLAL, A. Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Boston, v. 20, p. 2256-2263, 2014.
- HILL, T. L. Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 14, n. 4, p. 263-267, 1946.
- ICUMSA. Method G. S. 2/3-9. **The determination of white sugar solution colour** – official. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, 1994.
- KUMAR, N., COUZIS, A., MALDARELLI, C. Measurement of the kinetic rate constants for the adsorption of superspreading trisiloxanes to an air/aqueous interface and the relevance of these measurements to the mechanism of superspreading. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 2, p. 272-285, 2003.

LAKSAMEETHANASAN, P., SOMLA, N., JANPREM, S., PHOCHUEN, N. Clarification of sugarcane juice for syrup production. **Procedia Engineering**, v. 32, p.141-147, 2012.

LARANJEIRA, E. **Modificação química de bentonita para uso em efluente industriais**. In Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Campos do Jordão-SP, 2010.

LIMA, R. B. **Processo de clarificação de caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados**. 2012. 61 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo-SP, 2012.

MANTELATTO, P. E. **Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana de açúcar por resfriamento**. 2005. 272 f. Tese (Pós-Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.

MORENO, C. C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v.42, p. 83-94, 2004.

PÁDUA, J. A. O amargo avanço da doçura. **Revista de História da Biblioteca Nacional**, Ano 8, n. 94, p. 19-21, 2014.

RADE, L. L. **Avaliação do uso de óleo de soja degomado e etanol supercrítico em processo contínuo não catalítico para produção de biodiesel**. 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SARTORI, J. A. S. **Cinética química do decaimento de cor ICUMSA de caldo de cana-de-açúcar por reação de oxidação por peróxido de hidrogênio em reatores de fase homogênea**. 2014. 116 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2014.

SARTORI, J. A. S.; AGUIAR, C. L. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por peróxido de hidrogênio: efeito da presença de dextrana. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 4, p. 299-306, 2015.

SILVA, A.; FERREIRA, H. Argilas bentoníticas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 26-35, 2008.

VENARUZZO, J. L.; VOLZONE, C.; RUEDA, M. L.; ORTIGA, J. Modified bentonitic clay minerals as adsorbent of CO, CO₂ and SO₂ gases. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 56, p. 73–80, 2002.

XIFANG, S.; CHUN, L.; ZHANSHENG, W.; XIAOLIN, X.; LING, R.; HONGSHENG, Z. Adsorption of protein from model wine solution by different bentonites. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 15, 2007.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-084-1

