

## II-469 - APROVEITAMENTO DE TERRA DE CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL COMO ADSORVENTE DE CORANTES TÊXTEIS

### **Crisleide Maria da Silva Nascimento**

Mestra em Engenharia Civil, na área de Geotecnia, pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Graduada em Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Técnica em Saneamento Ambiental (CEFET-PE) e em Segurança do Trabalho (EASD).

### **Romero Barbosa de Assis Filho**

Possui graduação em química industrial (2011) e mestrado em engenharia química (2014) pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutorando do PPG em Engenharia Química da UFPE. Possui experiência na área química, com ênfase em desenvolvimento de produtos nutricionais na indústria de ração animal, instrumentação óptica em análise química, quimiometria e simulação computacional de processos físico-químicos na Indústria sucroalcooleira.

### **Luiz Martins Pereira Neto**

Técnico em agropecuária pelo Instituto Federal de Pernambuco (campus Vitória de Santo Antão), realizou projetos na área de agroecologia e educação ambiental se formando no ano de 2012. Atualmente é aluno de engenharia ambiental da UNINASSAU e tem vínculo institucional com a Universidade Federal de Pernambuco como aluno de iniciação científica no Departamento de Engenharia Química

### **Etiene Elayne Meireles da Rocha**

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutora em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco. Realizou Pós-Doutorado no Departamento de Engenharia Química da UFPE. Atualmente está trabalhando para o Exército, na cidade de Belém do Pará.

### **Mauricio Alves da Motta Sobrinho**

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco, mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande e doutor em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine - França. Professor adjunto do Departamento de Engenharia Química da UFPE, Coordenador do PPG em Eng. Química e professor do PPG em Eng. Civil da UFPE. Pesquisador 2 do CNPq.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Departamento de Engenharia Química da UFPE. Rua Prof. Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária – Recife – PE – 50.740-521 - e-mail: [crisleidenascimento@gmail.com](mailto:crisleidenascimento@gmail.com)

## **RESUMO**

A indústria de refino de óleo vegetal tem aumentado a demanda produtiva nos últimos anos, consequentemente os resíduos gerados no processo. A argila impregnada com óleo utilizada em processos de clarificação deste óleo passa a ser um resíduo considerado altamente contaminante. A proposta deste trabalho consiste na reutilização da argila contaminada como adsorvente dos corantes têxteis Nylosan Azul Brilhante (ácido) e Remazol Red (reativo). Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>, tendo como variáveis de entrada a temperatura e o tempo de calcinação e a massa de argila, a fim de verificar a melhor condição para a remoção do óleo da argila pela redução da massa (variável resposta). Foi realizada a caracterização do material pela área superficial (BET). Em seguida todas as amostras de argila do planejamento fatorial foram submetidas a um processo adsorptivo utilizando quantidade de adsorvente 0,5 g, agitação de 300 rpm a 30 °C. Os experimentos foram conduzidos em batelada e em duplicata para a minimização de erros. Os resultados mostraram que a argila após tratamento térmico mostrou-se viável para a remoção de corantes têxteis.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Argilas, Óleos Vegetais, Tratamento Térmico.

## **INTRODUÇÃO**

A produção mundial de óleo vegetal, na safra 2013/14 foi de 168,98 milhões de metros cúbicos, dos quais o óleo de palma corresponde a 34% e o de soja a 26%. Ressalta-se ainda que nos últimos 5 anos a produção aumentou 19,54% (USDA, 2014). No Brasil, o óleo de soja é o que predomina, com uma produção anua de 7,1 milhões de toneladas, das quais, 5,8 ton abastecem o mercado interno e 1,3 ton seguem para exportação,

segundo previsão da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais para o ano de 2014 (ABIOVE, 2014).

O óleo vegetal bruto, geralmente, não pode ser consumido diretamente, pois possui substâncias que podem alterar suas características, podendo provocar danos à saúde humana. Todavia, deve-se ressaltar que existem algumas exceções como o óleo de dendê e o óleo de oliva, os quais são consumidos diretamente após a extração. O processo de tratamento (refino) do óleo envolve diversas operações e reações, tornando-o um produto comercial (Patterson, 1992; O'Brien et al., 2000). Dentre as características que o óleo deve possuir para o consumo humano destacam-se a cor clara, o sabor suave e a estabilidade oxidativa (González-Tovar et al., 2005).

O refino do óleo vegetal se inicia com a degomagem, na qual são removidos fosfatídeos, proteínas e substância coloidais após o tratamento por centrifugação. Segue-se então a neutralização para a remoção dos ácidos graxos livres, proteínas e outros contaminantes. Finalmente, o óleo vai para a etapa de clareamento, para reduzir/eliminar as impurezas (metais pesados, aldeídos, fosfatos, etc.) e substâncias que conferem cor (pigmentos) ao óleo. Várias destas substâncias podem atuar promover reações indesejáveis que deterioram a qualidade do óleo, como a reação de oxidação. Estas substâncias também podem interferir no processo de tratamento, como é o caso presença da clorofila, que mesmo em concentrações baixas, aparecem visualmente após a etapa de hidrogenação (Sonntag et al., 1979; Güller e Tunç, 1992; Lima, 2003).

Cardello et al., (1995) afirmaram que a clarificação é uma etapa fundamental no processo de beneficiamento do óleo comestível, pois assegura a estabilidade e qualidade do produto final. Este processo elimina os elementos indesejáveis, tais como os corantes (a clorofila-a e beta-caroteno) e outros resíduos (resíduos de sabão, traços de metais pesados, etc.), contidos no óleo bruto (Sabah et al., 2007). Ressalta-se que o objetivo inicial da clarificação é a remoção de corantes, todavia com a prática percebeu-se que compostos indesejáveis, citados anteriormente, também eram removidos.

A terra Fuller é um material muito utilizado e há bastante tempo no processo de clarificação do óleo vegetal e de gordura animal, não necessitando ser submetido a nenhum tratamento físico ou químico por possuir capacidade descorante natural (SOUZA SANTOS, 1992).

Silva et al. (2013) verificaram que a adsorção de fósforo e beta-caroteno seguiram os modelos de Freundlich e Langmuir, respectivamente, e que o aumento da temperatura favorece a adsorção, indicando uma possível adsorção física. Sabah et al. (2007) também verificaram o mesmo comportamento na sepiolita para o beta caroteno. Todavia, Garofalo (2011) cita que, na maioria dos casos, a descoloração dos óleos vegetais por adsorção ocorre por adsorção física. Desta forma, para se promover a dessorção destes materiais deverá se ter uma elevada temperatura e agitação intensa. Ele ressalta ainda a importância na escolha do solvente, que deve ter afinidade com os compostos a serem removidos deste adsorvente.

De acordo com RITTNER (2001) a utilização de adsorventes na purificação de óleos dará origem a um resíduo constituído por sólidos, impurezas, corantes e óleos adsorvidos. Este resíduo é mais intenso quando decorre da utilização de argilas ativadas ácidas.

Meziti e Boukerroui (2011) estudaram a dessorção do óleo da terra de clarificação. Eles trataram inicialmente o material com uma solução de cloreto de amônio (3 M), seguido de um tratamento térmico na mufla a 400°C durante uma hora e finalizando com um tratamento químico (uma lavagem a frio com HCl 1 M). Eles observaram que o tratamento não alterou a estrutura da montmorilonita e que o cloreto de amônia sob efeito da temperatura aumentou a micro porosidade do material regenerado.

A grande maioria dos corantes utilizados na indústria têxtil são de origem sintética e apresentam complexas estruturas moleculares aromáticas, o que garante a sua estabilidade tornando-se resistentes ao desbotamento, seja por ação de produtos químicos, radiação solar, altas temperaturas e degradação por ação de detergentes no processo de lavagem (AKSU, 2005).

Mesmo sabendo da dificuldade encontrada para a remoção desse tipo de material presente em efluentes industriais, corantes dessas características são utilizados em larga escala devido a seu baixo custo e variedade de coloração oferecida comparados aos corantes naturais (HAO et al., 2000; PALMIERI et al., 2005)

Este trabalho tem por objetivo utilizar a argila filtrante empregada na clarificação de óleo vegetal, um resíduo industrial, como um adsovente de corantes têxteis.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A argila utilizada nesta pesquisa foi cedida pela Empresa Bunge Alimentos Brasil, unidade SUAPE. Conhecida como TERRA CLARIFICANTE TONSIL®, foi coletada após o processo de clarificação do óleo de soja. Foram utilizados dois corantes. O corante Remazol vermelho (RR 133) é pertencente à classe dos corantes azo, o qual é classificado como reativo. Já o corante Nylosan Azul Brilhante possui características ácidas. Ambos corantes foram cedidos pela Clariant do Brasil.

As propriedades estruturais dos materiais foram avaliadas de acordo com a análise de BET. Determinou-se as áreas superficiais, volumes e tamanhos de poros para todas as condições pelas quais a argila Tonsil foi submetida. O equipamento utilizado foi um microporosímetro BET (Micromeritics, modelo ASAP 2020) pertencente ao CETENE, onde foram realizados os ensaios.

Para o tratamento térmico, foi montado um planejamento fatorial completo  $2^3$  acrescido de ponto central, no qual foram estudadas como variáveis de entrada o tempo de contato, temperatura do tratamento e massa de terra e tendo como variável resposta a redução de massa (remoção do óleo). As amostras foram pré-tratadas a temperaturas de 40 e 105 °C, para remoção da umidade e de voláteis. Desta forma foram realizados dois planejamentos experimentais, um para cada temperatura de pré-tratamento. As amostras foram colocadas em capsulas de porcelana de 255 mL e levadas à estufa para o pré-tratamento (40 ou 105 °C) e em seguida à mufla (para o tratamento térmico conforme condições estabelecidas para o planejamento). Os experimentos foram realizados em duplicata com triplicata no ponto central. A Tabela 1 apresenta as variáveis com os níveis estudados. Após resfriar em dessecadores, as amostras foram novamente pesadas e calculadas as reduções de peso (remoção de óleo) e adsorção do corante.

**Tabela 1 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial  $2^3$  do tratamento térmico, após o pré-tratamento a 40 °C ou a 105 °C.**

Variável	-1	0	+1
Temperatura (°C)	200	600	1000
Tempo (min)	30	60	90
Massa (g)	5	15	40

O planejamento experimental apresentado determinou a massa do material a ser utilizado, bem como a temperatura e o tempo de calcinação conforme apresentado. Estas variáveis foram escolhidas, baseando-se nos trabalhos desenvolvidos por Mello (2011) e Silva (2008).

### Teste de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em todas as amostras preparadas de acordo com o planejamento experimental  $2^3$  inicial (Amostras I e II), na Amostra III (argila bruta com resíduo de óleo vegetal) e na argila Tonsil, todas em duplicata a fim de garantir maior precisão nos resultados.

Para a realização destes foram utilizados os corantes Nylosan Azul Brilhante (NB 180) e o Remazol Red (RR 133), ambos em concentração de 15ppm.

Os ensaios de adsorção dos corantes foram realizados em batelada por contato, no qual 0,5 g do material adsorvente foi disposto em Erlenmeyers de 125 ml, adicionando-se 25 ml da solução do corante em concentração de 15 mg L<sup>-1</sup>. Os Erlenmeyers foram submetidos a uma agitação constante de 300 rpm em uma mesa agitadora QUIMIS, modelo 06225 M, por um período de 180 min. a uma temperatura de aproximadamente 30°C.

Ao término do procedimento de agitação as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por um período de 15 min. com o uso da Centrífuga QUIMIS modelo Q222T204. Após centrifugadas, as amostras passaram por filtração, sendo utilizado o papel de filtro qualitativo faixa preta. A capacidade de adsorção foi calculada pela Equação 1.

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{M} \times V \quad (\text{Equação 1})$$

na qual  $C_i$  corresponde à concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $C_f$  corresponde à concentração final do adsorvato, ( $\text{mg. L}^{-1}$ );  $M$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume (L).

## RESULTADOS

### Caracterização do Material

As propriedades estruturais do material adsorvente em estudo foram avaliadas em conformidade com a técnica de BET, em que foi possível avaliar os parâmetros como área superficial, volume e tamanho de poros. Na Tabela 2 estão apresentadas tais propriedades de acordo com os tratamentos aplicados as amostras.

**Tabela 2: Propriedades estruturais dos materiais adsorventes: (A) Comercial; (B) 1000°C/0,5 h; (C) 200°C/0,5 h; (D) 600°C/ 1 h; (E) 105°C / 48 h; (F) Comercial + resíduo de óleo.**

Amostras	Área superficial <sup>a</sup> ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Volume dos poros <sup>a</sup> ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	Tamanho dos poros <sup>a</sup> (Å)
(A)	50,4	0,05	46,2
(B)	36,6	0,03	42,2
(C)	29,1	0,02	41,6
(D)	54,3	0,04	42,8
(E)	152	0,31	66,9
(F)	202	0,34	61,9

<sup>a</sup> Análise de BET

De acordo com a Tabela 2 os materiais que passaram por tratamento térmico a temperatura de 1000°C em 0,5h (B) e a 200°C em 0,5h(C) apresentaram redução em sua área superficial de 27,4% e 42,3% respectivamente. Já a amostra submetida a calcinação a 600°C no período de 1 h (D) apresentou no mesmo parâmetro aumento de 7,7%; Os materiais que não passaram por calcinação, amostra seca a 105°C por 48 h (E); e argila comercial contendo resíduo de óleo (F), apresentaram aumento em sua área superficial equivalente a 201,6% e 300,8% respectivamente. Este fato se deu devido a quantidade de óleo impregnado no adsorvente.

Ao avaliar o volume dos poros em comparação com a argila comercial natural (A), as amostras (B), (C) e (D), após a calcinação apresentaram redução no citado parâmetro, correspondente a 40, 60 e 20% respectivamente. Porém, as amostras que não foram submetidas a calcinação, (E) e (F), apresentaram aumento no volume de poros equivalentes a 5 vezes o volume dos poros apresentados na argila comercial natural (A).

### Avaliação dos resultados obtidos no teste de adsorção.

O ensaio de adsorção foi realizado de acordo com o planejamento experimental inicial (2<sup>3</sup>), obtendo os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3 - Ensaio de adsorção para argila pré-tratada a 40° C com uso dos corantes NB 180 e RR 113.**

Experimento	q (NB 180 R <sub>1</sub> )	q (NB 180 R <sub>2</sub> )	q (RR 133 R <sub>1</sub> )	q (RR 133 R <sub>2</sub> )
1	0,700	0,710	0,023	0,019
2	0,248	0,002	0,006	0,005
3	0,131	0,261	0,014	0,003
4	0,771	0,734	0,703	0,724
5	0,222	0,125	0,115	0,188
6	0,154	0,084	0,110	0,101
7	0,129	0,091	0,178	0,199
8	0,211	0,154	0,129	0,142
9	0,328	-	0,456	-
10	0,695	-	0,435	-
11	0,795	-	0,405	-

**Tabela 4 : Resultados de q para ensaio de adsorção para argila pré-tratada a 105° C com uso dos corantes NB 180 e RR 113.**

Experimento	q (NB 180 R <sub>1</sub> )	q (NB 180 R <sub>2</sub> )	q (RR 133 R <sub>1</sub> )	q (RR 133 R <sub>2</sub> )
1	0,212	0,189	0,038	0,081
2	0,218	0,240	0,033	0,052
3	0,322	0,367	0,045	0,007
4	0,771	0,734	0,703	0,724
5	0,385	0,345	0,134	0,154
6	0,184	0,290	0,241	0,237
7	0,390	0,388	0,179	0,187
8	0,403	0,359	0,236	0,243
9	0,666	-	0,447	-
10	0,726	-	0,470	-
11	0,703	-	0,449	-

Os resultados obtidos nesta seção foram úteis para determinar a quantidade de corante removido por ocasião do procedimento de filtração. Determinou-se a massa do adsorvente usado e as condições operacionais iniciais dos ensaios adsorptivos.

Pelo diagrama de Pareto, apresentado nas Figuras 1 e 2, é possível observar diferentes comportamentos das variáveis de resposta q. Para as condições experimentais de 105°C com Nylosan nenhum efeito principal se apresentou com significância de 95% de confiança. A curvatura indica uma tendência quadrática que os dados observados têm de se ajustar. No entanto, dentro da faixa experimental investigada, as variáveis não apresentaram influência relevante.



Figura 1: Diagrama de Pareto para para pré-tratada a40o C com uso do corante Nylosan.

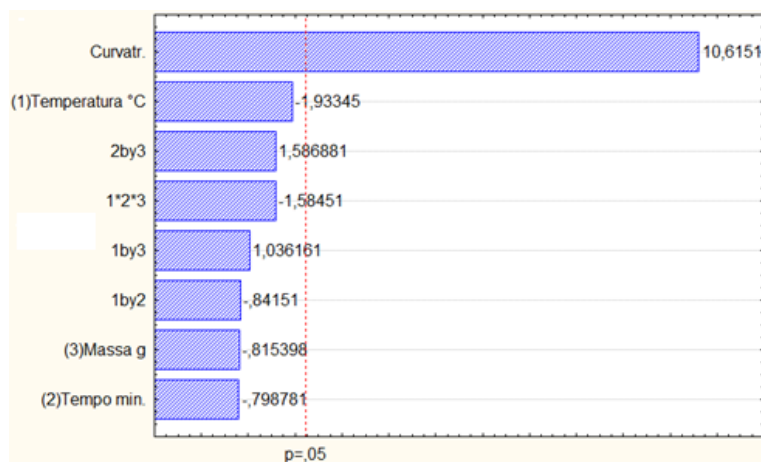
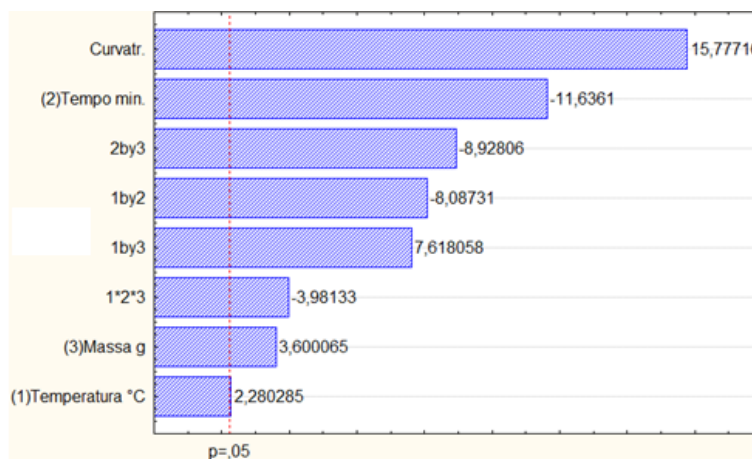
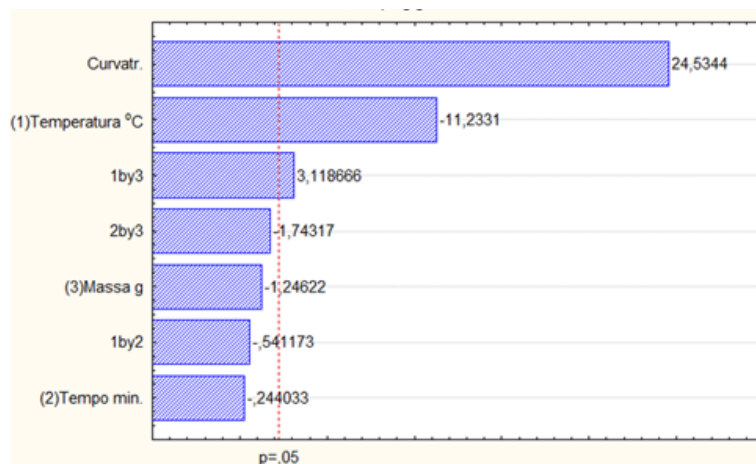


Figura 2:Diagrama de Pareto para argila pré-tratada 105° C com uso do corante Nylosan.



O diagrama de Pareto para a adsorção com o uso do corante Remazol nas mesmas condições operacionais apresentou a mesma tendência quadrática, todavia o efeito principal da temperatura foi significativo com 95%. No experimento com pré-tratamento a 105° C todos os efeitos principais, de interação de dois e três fatores foram significativos com 95% de confiança. Porém o corante reativo não apresentou tendência de ajuste quadrático no conjunto dos dados experimentais com 95% de confiança conforme apresentado na Figuras 3.

Figura 3: Diagrama de Pareto para argila pré tratada a 105° C com uso do corante Remazol.



A análise de variância dos dados experimentais, conforme Tabela 5, indicou que os dados para o experimento com argila pré-tratada a 105° C utilizando o corante NB 180 mostraram que um ajuste quadrático que explicaria 95,91% da variação dos dados em torno da resposta q. Variações acima 90% foi percebido em todos os casos do experimento. No entanto, através do teste de significância da falta de ajuste do modelo foi observado um valor de 15,85 com 95% de confiança. Esse resultado indica que o modelo quadrático não seria o melhor ajuste para explicar a variação dos dados.

**Tabela 5 - Análise de variância para ajuste de um modelo quadrático para a amostra II com uso do corante NB 180.**

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Variação explicada ( $R^2$ )	Máximo de variação explicável	Falta de ajuste	Significância da Regressão
Regressão	0,693618	7	0,0991	95,91%	98,42%		36,81
Resíduo	0,029607	11	0,0027				
Falta de ajuste	0,018154	1	0,0181			15,85	
Erro puro	0,011453	10	0,0011				
<b>Total</b>	<b>0,723225</b>	<b>18</b>					

O teste de significância da regressão foi avaliado para todos os experimentos e o valor da razão entre a média quadrática da regressão e a do resíduo (valor F calculado) foi maior que o tabelado, respeitando os graus de liberdade envolvidos com nível de confiança de 95%. No entanto, como variação da resposta coberta pelos fatores estudados é relativamente pequena, possivelmente induz que o efeito sobre a resposta fique mascarado pela extensão do erro experimental. Nesse, caso, a regra prática diz que deve-se considerar a regressão como útil para fins de previsão se o valor de valor da razão supracitada for, pelo menos, cerca de dez vezes o valor do ponto da distribuição F calculado ( BARROS NETO ,2001 ). Em resumo, o experimento II para o NB 180 não pode ser considerado significativo pois o modelo apresentar evidências de falta de ajuste. Os demais experimentos não devem ser usados para prever valores de q empiricamente.

## CONCLUSÕES

De acordo com os resultados mostrados neste trabalho o beneficiamento da argila, utilizada no processo de clarificação do óleo vegetal, apresentou uma remoção nos corantes avaliados, de 96,7 % para o corante ácido NB 180 e 58,7 % para o corante Reativo RR 133. A melhor condição para o preparo do adsorvente foi a secagem a 105°C por 48h e posterior a 600°C durante 60 min. com uma massa de 22,5g. Comparando o método de preparo dos adsorventes citados na literatura, haverá menor desprendimento de energia para o que passa por aquecimento a 600°C (Argila Tonsil com resíduo de óleo), que o utilizado para tratamento de concha e mariscos (1000° C).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela FACEPE, CNPq e pela CAPES. Agradecem também à Clariant pela doação dos corantes, ao CETENE/MCT pela realização das análises de BET e a Bunge Alimentos do Brasil pela parceria no desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - Exportações do Complexo Soja - Março/2014 - disponível em <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=visualizado em 111/04/2014>
2. PATTERSON, H.B.W. Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice, American Oil Chemists Society Press, 242p. 1992.
3. O'BRIEN, R.D. FARR, W.E., WAN, P.J. Introduction to Fats and Oils Technology. AOCS Press, 618 p. 2000.
4. GONZÁLEZ-TOVAR, L. A. NORIEGA-RODRÍGUEZ, J. A. ORTEGA-GARCÍA, J. GÁMEZ-MEZA, N., MEDINA-JUÁREZ, L. A. Cinética de adsorción de pigmentos, peróxidos y tocoferoles durante el proceso de blanqueo del aceite de soja. Grasas y Aceites. v. 56, n. 4, p. 324-327, 2005.
5. CARDELLO, H.M.A.B., BORGHI, A.B.M.P., VILA, M.M.D.C., GONÇALVES, L.A.G., Clarificação convencional de óleo de sementes de algodão (*Gossipium hirsutum*). Alim. Nutri. v. 6, p. 77-87, 1995.
6. SABAH, E., INAR, M.C., ELIK, M.S.C. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of b-carotene on acid-activated sepiolite. Food Chemistry. v. 100, p.1661–1668, 2007.
7. SOUZA SANTOS, P., Tecnologia de argilas, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.
8. GAROFALO, M.N. Regeneração de Argilas Clarificantes da Indústria de Refino de Óleos Vegetais. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. 76p. 2011.
9. RITTNER, Herman. Tecnologias das Matérias Graxas: Purificação e Refinação de Óleos Volume 2. 1ª Edição. São Paulo-SP: Ed. Triângulo, 2001.
10. RITTNER, H. Tecnologias das Matérias Graxas: Purificação e Refinação de Óleos Volume 2. 1ª Edição. São Paulo-SP: Ed. Triângulo, 2001
11. GÜLLER, Ç., TUNÇ, F., Chlorophyll Adsorption on Acid-activated Clay, J. Am. Oil Chem. Soc., v. 69, p. 948-950, 1992.
12. MEZITI, C., BOUKERROUI, A. Regeneration of a solid waste from an edible oil refinery. Ceramics International. v.37, p.1953–1957, 2011.
13. AKSU, Z., Tezer, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. Process Biochem. v. 40,p. 1347 – 1361. 2005.
14. HAO, O.J., KIM, H., CHIANG, P. Descolorization of wastewater. Critical Reviews in environmental Science and technology, v. 30, n. 4, p. 449-505, 2000.
15. PALMIERI, G., GENNAMO, G.; SANIA, G. Remazol Brilliant Blue R decolourization by the fungus *pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system. Enzyme and microbial technology, v. 36, n1, p.17-24,2005.
16. BARROS NETO, B. , SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. - Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria I - Campinas, SP : Editora da Unicamp, 2001.