



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Escócio, Viviane A.; Visconte, Leila L.Y.; de Carvalho, Mariana B. M.; Nunes, Regina C. R.; Altstädt, Volker

Caracterização térmica e dinâmico-mecânica de compósitos TPU/mica preparados em reômetro de torque

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 21, núm. 3, 2011, pp. 240-245

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47021104002>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Caracterização Térmica e Dinâmico-Mecânica de Compósitos TPU/Mica Preparados em Reômetro de Torque

Viviane A. Escócio, Leila L.Y. Visconte, Mariana B. M. de Carvalho, Regina C. R. Nunes
Centro de Tecnologia, IMA/UFRJ

Volker Altstädt

Department of Polymer Engineering, University of Bayreuth, Germany

Resumo: Este trabalho tem como objetivo a incorporação da mica à matriz do elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) tipo poliéter, para o desenvolvimento de novos materiais nos quais as propriedades inerentes da mica possam ser combinadas às do TPU. Este elastômero termoplástico tem alto custo, ao contrário da mica, que é de baixo custo e abundante no Brasil. Os diferentes compósitos, com teores de mica variando de 0 a 20 phr (por cem partes de resina), foram preparados em misturador interno, acoplado a um reômetro de torque Haake. Estes compósitos foram analisados termicamente por análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico-mecânica (DMA). Foi observado que a incorporação de mica ao TPU altera as propriedades dinâmico-mecânicas bem como a estabilidade térmica deste polímero em diferentes atmosferas. A adição de mica desloca o início da degradação para temperaturas mais baixas nas duas atmosferas (inerte e oxidante) e a temperatura de transição vítreia tem ligeira diminuição com o aumento do teor de mica. Os resultados decorrem principalmente das interações entre a mica e o segmento rígido do TPU, durante o processamento em misturador interno.

Palavras-chaves: Elastômero termoplástico de poliuretano, mica, análise térmica.

Thermal and Dynamic Mechanical Characterization of TPU/Mica Composites Prepared by Torque Rheometer

Abstract: This work is aimed at incorporating mica to the matrix of a polyether type thermoplastic polyurethane elastomer (TPU), for the development of new materials in which the inherent properties of mica could be combined to those of TPU. This thermoplastic elastomer has high cost, unlike mica, which is inexpensive and abundant in Brazil. The different composites, with the mica contents varying from 0-20 phr (per hundred resin) were prepared in an internal mixer, coupled to a Haake torque rheometer. These composites had their thermal properties analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical analysis (DMA). The incorporation of mica caused changes in the thermal stability of TPU in different atmospheres and in its dynamic mechanical properties. The addition of mica shifted the onset of degradation to lower temperatures in the two atmospheres (inert and oxidizing), while the glass transition temperature decreased slightly with increasing mica content. The results stem mainly from the interactions between mica and TPU hard segments during processing in the internal mixer.

Keywords: Thermoplastic polyurethane elastomer, mica, thermal analysis.

Introdução

Os poliuretanos são materiais multicomponentes constituídos geralmente da reação de um diisocianato orgânico, um poliol e extensores de cadeia^[1,2]. Em decorrência da grande quantidade de dióis e diisocianatos comercializados, surgem inúmeras possibilidades para a composição dos poliuretanos^[3]. Geralmente a cadeia deste tipo de polímero consiste de segmentos “flexíveis” e “rígidos” que dão origem a uma segregação de microfases causada pela incompatibilidade entre os segmentos. Tal morfologia tem influência nas propriedades térmicas e mecânicas dos poliuretanos^[4].

A incorporação de cargas pode aumentar a estabilidade do TPU dependendo do tamanho, natureza, quantidade de carga, dispersão e o grau de interação entre a carga inorgânica e a matriz do TPU^[5]. A mica muscovita pertence a uma ampla classe dos minerais da família dos filossilicatos do tipo aluminosilicato, tem baixo custo e grande disponibilidade no Brasil^[6,7]. A mica é considerada uma carga semi-reforçadora para polímeros orgânicos, no entanto, segundo D. Gan et al.^[8] sólidos minerais, como a mica tem alta energia superficial, devido à presença das

hidroxilas e os polímeros polares, como o poliuretano, são capazes de formar ligação de hidrogênio com as hidroxilas na superfície da carga. Neste trabalho foi estudada a influência da adição de mica na análise térmica do TPU poliéter. O teor de mica foi variado de 0 a 20 phr (por cem partes de resina), e as diferentes composições foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico-mecânica (DMA). Para a formação dos diferentes compósitos foi escolhido o processamento em câmara de mistura para minimizar as interações polímero/carga, proveniente de processamentos como extrusão, por exemplo.

Experimental

Materiais

O elastômero termoplástico de poliuretano (TPU) 1185A, do tipo poliéter com densidade de 1,12 g/cm³, foi fornecido pela Basf S.A. (Mauá, SP, Brasil), e a mica muscovita ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$), foi doada pela Brasilminas Indústria e Comércio Ltda. (Guarulhos, SP, Brasil), com densidade 2,78 g/cm³.

Autor para correspondência: Regina C. R. Nunes, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68525, Centro de Tecnologia, Bloco J, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: rcnunes@ima.ufrj.br

Caracterização dos componentes da mistura

Caracterização do TPU

O TPU foi caracterizado por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) quanto a massa molar numérica média (Mn), massa molar ponderal média (Mw) e polidispersão. O equipamento usado foi da firma Waters 510, e conjunto de colunas Shodex THF 805 e 803 sob as seguintes condições de análise: solvente tetrahidrofuran (THF), vazão 1 mL/min, volume de injeção 100 μ L, temperatura 20 °C, e calibração com PS mono disperso.

Outra caracterização feita no TPU foi a análise de infravermelho utilizando um espectrofotômetro com transformada de Fourier FTIR-1720-X, Perkin Elmer. O espectro foi obtido direto de filme fino. A análise foi realizada com 20 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de número de onda de 4000-400 cm^{-1} . O espectro obtido foi comparado com os dados da literatura para identificação das frequências de absorção dos grupos característicos do TPU.

Para a obtenção do espectro de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (C^{13} -RMN) foi utilizado o equipamento Varian Mercury VX 300 com frequência 75,4 MHz. O polímero foi dissolvido em THF numa concentração de 60 mg.mL⁻¹.

Caracterização da mica

A área superficial da mica foi determinada usando o equipamento Accelerated Surface Área and Porosimetry System ASAP 2000 da Micrometric Instrument Corporation. A distribuição de tamanho das partículas foi obtida por Sedigraph 5100 com o software Micrometric V1.02 e a composição química foi determinada usando o espectrofotômetro de fluorescência de raios X equipado com tubo de ródio 4.0 Kw Rigaku modelo RIX3100.

Preparação das composições

As misturas de TPU do tipo poliéster com teores variados de mica de 0 a 20 phr foram realizadas no reômetro de torque Haake 9000 com câmara de mistura tipo Rheomix 600 e rotores "roller". TPU e mica foram colocados na câmara aquecida a 180 °C (que é a temperatura de processamento do TPU), e a mistura foi obtida após 30 minutos, na velocidade de 60 rpm. Após serem retiradas do misturador, as várias composições de TPU foram moldadas em prensa hidráulica, a 180 °C durante 10 minutos sob a forma de placas prensadas nas dimensões de 0,2 × 8 × 8 cm. Antes da realização dos ensaios, as amostras foram submetidas a uma pós-cura por 20 horas a 100 °C em estufa com circulação forçada de ar.

Caracterização dos compósitos

A análise termogravimétrica foi realizada no Analisador Termogravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, em atmosfera inerte (nitrogênio) e ar atmosférico, com vazão de 50 mL/min. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min na faixa de temperatura entre 25 e 800 °C. Foram obtidos diferentes estágios de degradação, na curva de perda de massa, para cada uma das amostras estudadas. Cada uma dessas etapas foi caracterizada por um valor de T onset, ou seja, temperatura de início de degradação. Estes valores foram obtidos como a interseção de duas tangentes que foram obtidas considerando a curva inicial do processo degradativo e a temperatura do pico da primeira derivada da perda de massa (DTG). A quantidade de amostra usada na análise foi de 12-15 mg.

A análise dinâmico-mecânica foi feita no Analisador do Dinâmico-Mecânico Mettler Toledo, DMA/SDTA 861e na frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3 °C/min, faixa de temperatura de -70 a 100 °C, força de deformação de 0,5 N e deformação no modo tração. As dimensões dos corpos de prova foram as seguintes: 0,2 × 0,5 × 3,5 cm.

Resultados e Discussão

A massa molar numérica média (Mn) do TPU poliéster determinada por cromatografia por exclusão de tamanho (GPC) foi de 69000 g.mol⁻¹, e a massa molar ponderal média (Mw) foi de 220000 g.mol⁻¹, permitindo o cálculo da polidispersão, (Mw/Mn) ser de 3,19. Este último resultado indica diferentes massas molares nas cadeias do TPU. A natureza química do TPU tipo poliéster foi comprovada pelo espectro de infravermelho mostrado na Figura 1, que identifica a presença da banda em 3327 cm^{-1} , referente ao estiramento N-H, das bandas em 2948 e 2850 cm^{-1} , referentes ao estiramento C-H do grupo alquila, da banda 1702 cm^{-1} , referente a carbonila (C=O) do grupo uretano, das bandas em 1598 e 1532 cm^{-1} relacionadas ao grupo uretano, e da banda 1106 cm^{-1} , referente ao estiramento do C-O-C do grupo éster^[9].

Quanto aos resultados de ressonância magnética nuclear, mostrados na Figura 2, o sinal em 156,3 ppm é correspondente ao carbono do grupo uretano. Os sinais correspondentes aos carbonos aromáticos aparecem em 140,5; 138,3; 131,7 e 120,8 ppm. Os sinais em 73,2; 72,9; 66,5 e 66,2 ppm correspondem aos carbonos do grupo éter (C-O-C) e os sinais mais baixos, em 43,2; 29,5; 28,9 e 28,6 ppm são referentes aos carbonos de cadeia alifática, todos do segmento flexível. Os sinais do solvente THF aparecem em 70,2 e 28,3 ppm.

Os resultados obtidos da caracterização da mica foram: área superficial = 7,575 $\text{m}^2\text{.g}^{-1}$, distribuição de tamanho de partícula de 50 a 0,2 μm e a composição química, por porcentagem em peso é a seguinte: 68,5% de SiO_2 ; 28,1% de Al_2O_3 ; 2,8% de K_2O e 0,6% ($\text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$).

A decomposição do TPU é complexa, porque na degradação há formação de uma variedade de produtos gasosos justificando as várias etapas encontradas. Segundo a literatura^[5] a degradação do TPU ocorre em duas ou três principais etapas. A primeira etapa é devido à degradação do segmento rígido que resulta na dissociação de álcoois e grupos isocianatos^[5], com formação de aminas primária e secundárias, olefinas e dióxido de carbono (CO_2). A segunda e terceira etapas correspondem à degradação do segmento flexível. Depois da primeira etapa de decomposição, quando as ligações fracas já foram quebradas, a segunda e terceira etapas são mais lentas e dependem da estrutura do segmento flexível^[5,10].

Segundo a literatura a degradação do uretano ocorre na faixa de temperatura de 300-350 °C. Este segmento geralmente exibe grau de ordem ou estrutura semi-cristalina^[5]. Em relação ao segmento flexível, a composição química e a massa molar deste segmento influenciam na estabilidade do TPU^[5].

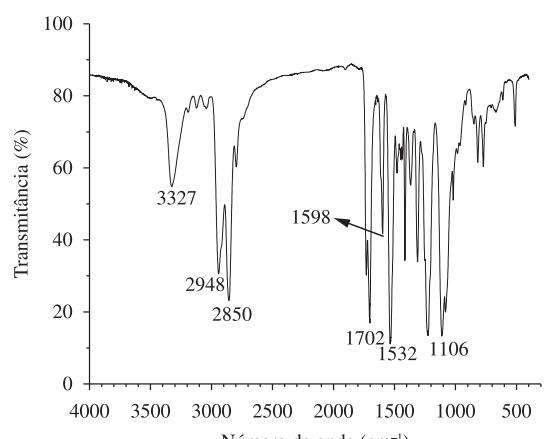


Figura 1. Espectro na região do infravermelho do TPU.

As curvas de decomposição em nitrogênio dos diferentes compósitos, e as curvas de DTG são mostradas nas Figuras 3 e 4 respectivamente.

É possível observar que o perfil das curvas é semelhante e característico de mais de uma etapa de degradação, como reportado na literatura^[5]. Observa-se que a adição de mica desloca o início de degradação, que está relacionado com a decomposição do grupamento uretano, para mais baixas temperaturas, confirmado pelos valores de T_1 onset (Tabela 1). Este comportamento em função da presença da mica, poderá estar influenciando na ligação pseudo-cruzada que resulta da agregação do segmento rígido que é responsável pelo reforço no TPU^[5].

No entanto, entre as temperaturas 362-377 °C ocorre uma inversão. Neste caso, a composição com 20 phr de mica é deslocada sensivelmente para temperaturas um pouco mais altas, devido provavelmente à presença de resíduo ('char') formado na última etapa de degradação^[11,12], relacionado à maior quantidade de mica, como mostrado na Tabela 1.

Observa-se uma maior variação no primeiro pico (Tabela 1) que pode estar relacionado às interações que ocorrem entre este segmento e a mica. O segmento flexível degrada em temperaturas mais altas, e praticamente não sofre influência com a presença da mica.

Pelos resultados de DTG₁ (Tabela 1 e Figura 4) a adição de mica pouco altera a velocidade de degradação, sendo de ± 4 °C a diferença entre os valores. O T_1 onset é pouco influenciado, e está

relacionado ao começo da degradação do segmento flexível. Os valores de DTG₂ (Tabela 1 e Figura 4), praticamente não se alteram indicando que a mica não influencia a velocidade de degradação do segundo segmento.

Na degradação oxidativa, os radicais livres (R) são produzidos e rapidamente reagem com o oxigênio molecular formando radicais peróxidos (ROO). O radical peróxido reage com a cadeia de TPU e forma hidroperóxidos (ROOH). Em presença de calor, os hidroperóxidos se decompõem e produzem mais radicais que podem reiniciar a decomposição do TPU^[5]. As curvas de decomposição dos diferentes compósitos em atmosfera oxidante e as curvas de DTG são mostradas nas Figuras 5 e 6 respectivamente, onde se constatam também semelhança nos perfis obtidos. Observa-se que a adição de mica desloca o início de degradação da curva para mais baixas temperaturas confirmado pelos valores de T_1 onset (Tabela 2) como ocorre em atmosfera inerte.

O DTG₁ também é influenciado pela adição de mica, deslocando para temperaturas menores. Nesta condição, a mica influencia na velocidade de degradação. No entanto, em relação ao segundo estágio de degradação, a adição de mica desloca o início da degradação para temperaturas maiores comparado ao TPU puro, mas não altera a velocidade de degradação (DTG₂) o que pode ser um indício de uma interação.

Segundo a literatura^[13] a ligação de hidrogênio pode ocorrer tanto entre o oxigênio do siloxano (SiO₂) da carga mineral, com o nitrogênio do segmento rígido ou com o oxigênio do segmento

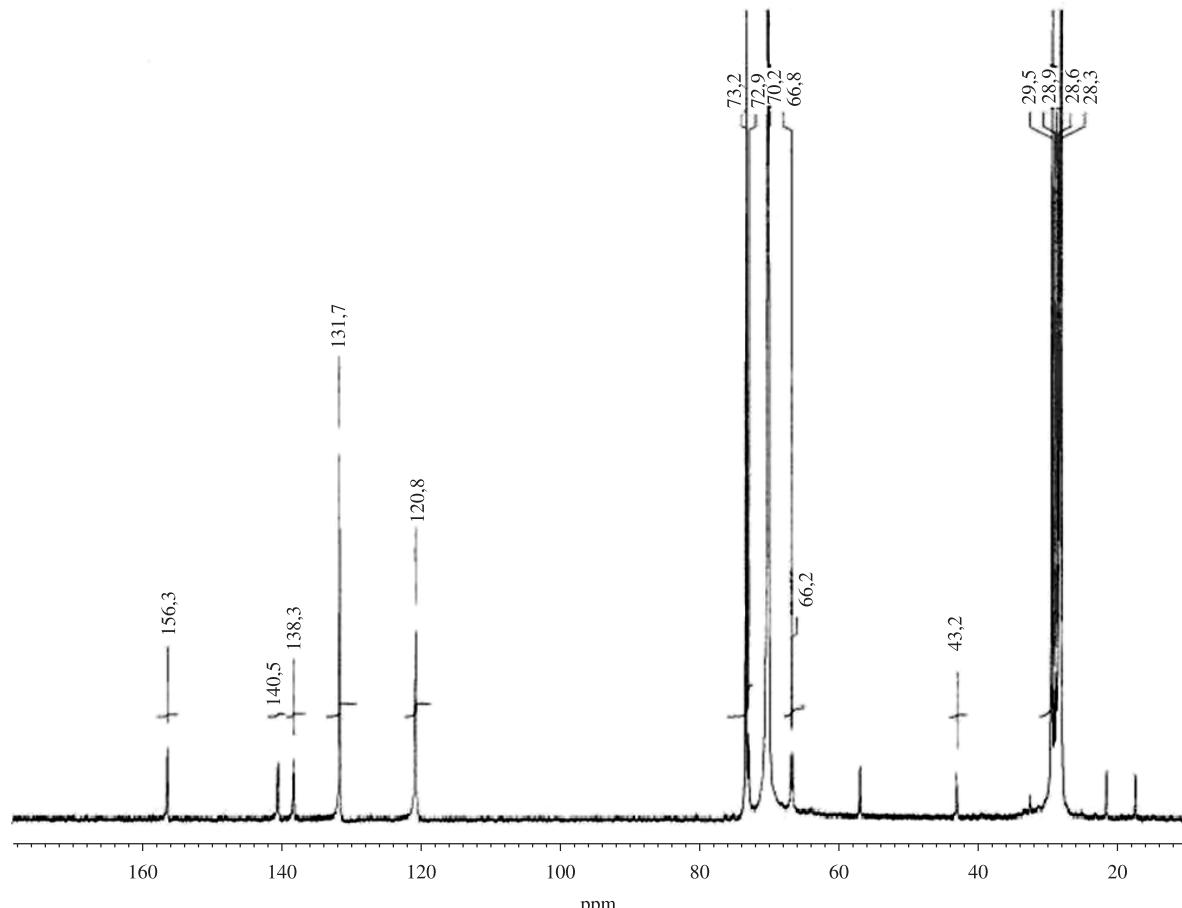


Figura 2. Espectro de ressonância magnética nuclear do carbono-13 (C¹³-RMN) do TPU.

flexível. Outro fato é que segmento flexível é mais propenso à degradação oxidativa do que o segmento rígido^[5], mas a sua degradação começa em temperaturas maiores (T_2 onset, Tabela 2) quando comparado com o mesmo T_2 onset em atmosfera inerte (Tabela 1). Nos compósitos é possível observar que o resíduo do TPU puro é próximo de 0% (Tabela 2) e um terceiro pico que é referente à oxidação da cinza (Figura 6)^[10]. Pelos resultados de TGA, a mica altera a estabilidade térmica do TPU e a velocidade

de degradação do segmento rígido é influenciada pela presença da mica nas diferentes atmosferas, o que pode ser indício de interações entre a mica e o TPU. A complexidade da estrutura do TPU e a possibilidade de interações intra e inter moleculares podem estar sendo responsáveis pelos resultados obtidos.

Na Figuras 7 estão mostradas as curvas da tan delta (δ) que é a razão E''/E' em função da temperatura. Os resultados de tan δ mostram um ligeiro aumento deste parâmetro com adição crescente

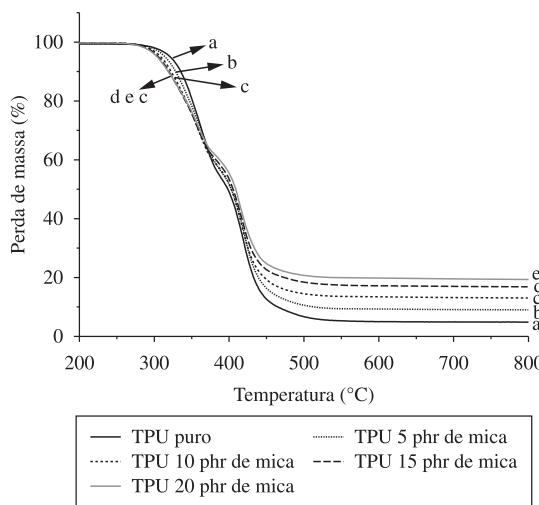


Figura 3. Curva de degradação para os compósitos de TPU/mica em atmosfera inerte. Amostras TPU/mica (phr): a) 100/0; b) 100/5; c) 100/10; d) 100/15; e) 100/ 20.

Tabela 1. Resultados do processo de degradação dos compósitos de TPU/mica em atmosfera inerte.

Compositos (TPU/mica)	Porcentagem de resíduo (%)	T_1 onset (°C)	T_2 onset (°C)	T_3 onset*	DTG_1 (%/min)	DTG_2 (%/min)
100/0	4,80	330	404	448	364	418
100/5	9,02	325	406	448	366	420
100/10	13,08	315	404	445	364	420
100/15	16,84	310	402	445	362	420
100/20	19,30	308	408	447	366	420

* Temperatura final de degradação.

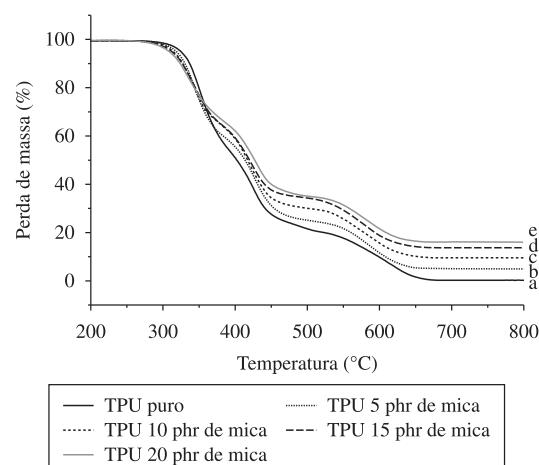


Figura 5. Curva de degradação para os compósitos de TPU/mica em atmosfera oxidante. Amostras TPU/mica (phr): a) 100/0; b) 100/5; c) 100/10; d) 100/15; e) 100/ 20.

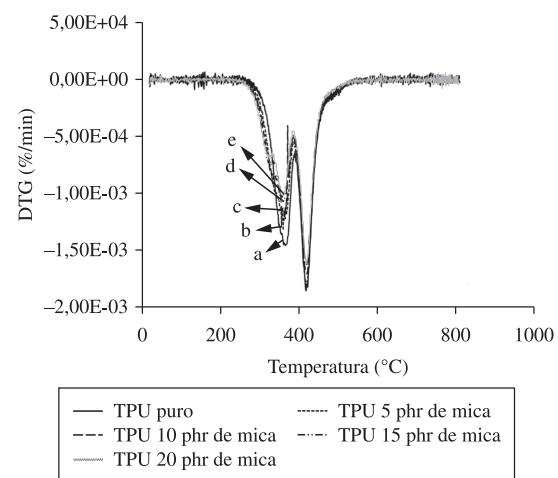


Figura 4. Primeira derivada da massa (DTG) para os compósitos de TPU/mica em atmosfera inerte. Amostras TPU/mica (phr): a) 100/0; b) 100/5; c) 100/10; d) 100/15; e) 100/ 20.

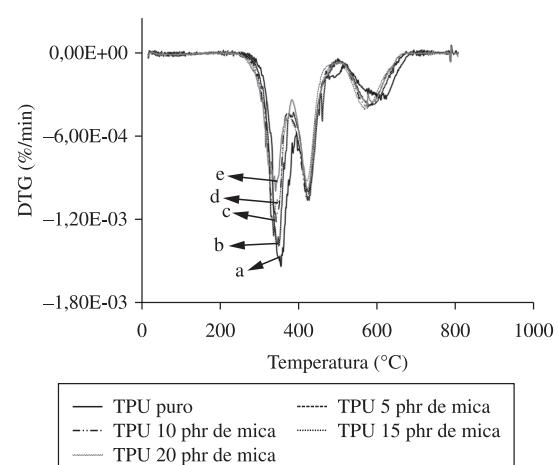
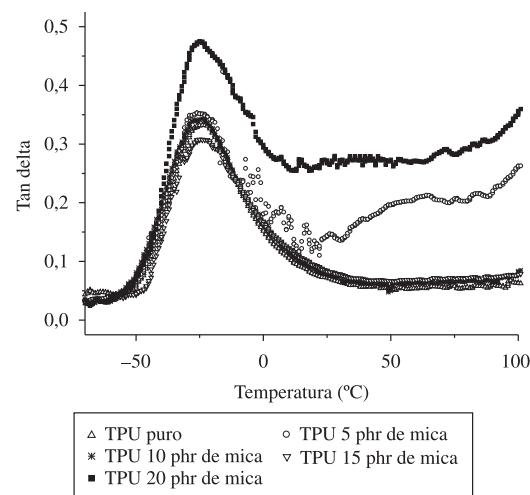
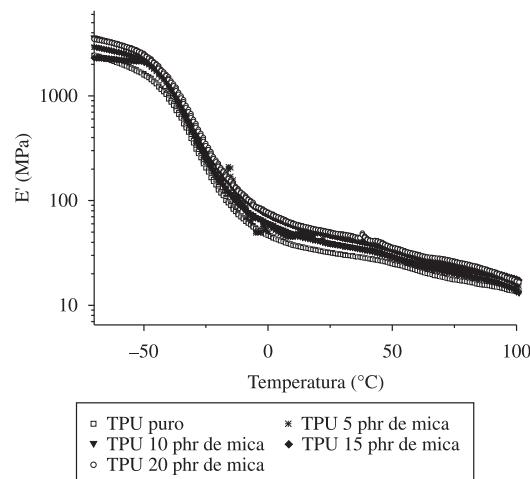


Figura 6. Primeira derivada da massa (DTG) para os compósitos de TPU/mica em atmosfera oxidante. Amostras TPU/mica (phr): a) 100/0; b) 100/5; c) 100/10; d) 100/15; e) 100/ 20.

Tabela 2. Resultados do processo de degradação dos compósitos de TPU/mica em atmosfera oxidante.

Compósitos (TPU/mica)	Porcentagem de resíduo (%)	T ₁ onset (°C)	T ₂ onset (°C)	T ₃ onset (°C)	T ₄ onset* (°C)	DTG ₁ (%/min)	DTG ₂ (%/min)	DTG ₃ (%/min)
100/0	0,26	332	402	563	650	356	425	625
100/5	4,95	325	413	546	632	350	425	583
100/10	9,57	325	413	542	625	345	425	578
100/15	13,70	323	410	538	625	340	424	575
100/20	16,11	313	406	538	628	340	425	577

*Temperatura final de degradação.

**Figura 7.** Tan delta (δ) das composições TPU/mica.**Figura 8.** Módulo elástico das composições TPU/mica.

de mica, com efeito mais pronunciado para 20 phr de mica. Observa-se também que a largura dos picos se mostra comparativa, o que pode estar relacionado com a similaridade de interação polímero-carga.

Na Figura 8 estão ilustrados os resultados de módulo elástico em função da temperatura e observa-se que, em comparação ao TPU puro, o módulo na região borrachosa (25 °C) aumenta com a adição crescente de mica. O detalhamento destes resultados está mostrado na Tabela 3. Estas análises foram feitas em baixas deformações no modo de tração, isto indica que a mica aumenta a rigidez do TPU nestas condições.

Tabela 3. Resultados de DMA para os compósitos TPU/mica.

Compósitos (TPU /mica)	Tg (°C)	Tan δ a -25 °C	E' (MPa) a 25 °C
100/0	-23,7	0,34	31,9
100/5	-23,7	0,37	39,3
100/10	-24,5	0,36	39,0
100/15	-25,3	0,32	46,1
100/20	-25,2	0,49	49,9

Os valores da temperatura de transição vítreia (Tg) do segmento flexível são mostrados na Tabela 3. A Tg depende da flexibilidade da cadeia, atração intermolecular, efeito estérico, massa molar entre outras e quando a flexibilidade da cadeia do polímero aumenta, a Tg decresce^[14]. Neste caso, a Tg do compósito TPU poliéster/mica tem uma ligeira diminuição com a adição crescente de mica. Como dito na literatura^[8], as hidroxilas da superfície da mica podem interagir com polímeros polares como o TPU e mais facilmente com o grupo uretano presente no segmento rígido que é mais polar que o segmento flexível. Estas interações desenvolvidas podem causar em parte o aumento na flexibilidade da cadeia contribuindo para formação de volumes livres, causando o decréscimo da atração intramolecular. Com isso facilita a movimentação do segmento flexível e consequentemente o decréscimo da Tg. Estes resultados corroboram os de TGA analisados anteriormente.

Conclusões

O processo de incorporação da mica em misturador interno mostra que a adição desta carga altera a estabilidade térmica deste polímero em atmosfera inerte e principalmente na oxidativa. A adição de mica desloca a temperatura inicial de degradação (T₁ onset) para temperaturas menores. Este comportamento é função das interações polímero/carga desenvolvidas entre a mica e o segmento rígido do TPU devido sua maior polaridade. Na atmosfera oxidativa, segue o mesmo comportamento que na atmosfera inerte para o (T₁ onset). No entanto, a degradação inicial do segmento flexível (T₂ onset) é deslocada para temperaturas maiores mostrando que nesta atmosfera a adição de mica contribui para maior estabilidade deste segmento. Estas interações do tipo ligação de hidrogênio foram confirmadas pelas propriedades dinâmico-mecânicas estudadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ (Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro), ao CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento), a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), e ao DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) pelo apoio financeiro. À Basf S.A. e Brasilminas Indústria e Comércio Ltda, os agradecimentos são pelo fornecimento do poliuretano e mica, respectivamente.

Referências Bibliográficas

1. Saunders, J. H. & Frish, K. C. - *"Polyurethanes Chemistry and Technology"*, John-Wiley and Sons, New York (1978).
2. Yamamoto, T.; Shibayama & Namura, S. - *Polym.*, **21**, p.825 (1989).
3. Silva, M. T. M. B. - *"Misturas físicas de poliuretano elastomérico com resinas ABS"*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1992).
4. Wicks, Z. W. Jr.; Wicks, D. A. & Rosthauser, J. W. - *Prog. Org. Coat.*, **44**, p.161 (2002).
5. Chattopadhyay, D. K. & Webster, D. C. - *Prog. Polym. Sci.*, **34**, p.52 (2009).
6. Escócio, V. A. - *"Nanocompósitos Poliméricos com Mica"*, Seminário para Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2005).
7. Furtado, C. R. G. - *"Substituição parcial de negro de fumo e sílica por mica em composições elastoméricas de SBR"*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1996).
8. Gan, D.; Lu, S.; Song, C. & Wang, Z. - *Eur. Polym. J.*, **37**, p.1359 (2001).
9. Ayres, E. & Oréfice, R. L. - *Polímeros*, **17**, p.341 (2007).
10. Barick, A. K. & Tripathy, D. K. - *Polym. Eng. Sci.*, **50**, p.492 (2010).
11. Berta, M.; Lindsay, C.; Pans, G. & Camino, G. - *"Polym. Degrad. Stab.*, **91**, p.1179 (2006).
12. Barick, A. K. & Tripathy, D. K. - *Mater. Sci. Eng., A*, **527**, p.816 (2010).
13. Zeng, Q.; Yu, A. & Lu, G. M. - *Nanotechnology*, **16**, p.2762 (2005).
14. Seo, W. J.; Sung, Y. T.; Han, S. J.; Kim, Y. H.; Ryu, O. H.; Lee, H. S. & Kim, W. N. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, p.2879 (2006).

Enviado: 01/07/10

Reenviado: 02/12/10

Aceito: 06/12/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000033