

Caracterização de Nanocompósitos de Poliuretano/Montmorilonita Organofílica por RMN de Baixo Campo

Marcos Anacleto da Silva
Laboratório de Nanocompósitos Poliméricos, UFRJ
NUCAT/PEQ/COPPE, UFRJ

Maria I. B. Tavares, Suelen A. M. Nascimento, Elton J. da R. Rodrigues
Laboratório de Nanocompósitos Poliméricos, UFRJ

Resumo: Poliuretanos são materiais poliméricos importantes e versáteis, principalmente devido a algumas de suas propriedades, como alta resistência à abrasão, resistência ao rasgo, excelente absorção de choques mecânicos, boa flexibilidade e elasticidade. No entanto, existem também algumas desvantagens, como a baixa estabilidade térmica e propriedade de barreira. Para superar essas desvantagens, têm sido produzidos nanocompósitos de poliuretano/montmorilonita organofílica. A investigação da estrutura dos nanocompósitos de poliuretano/argila tem sido realizada principalmente por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Neste trabalho, foram estudados filmes de nanocompósitos de PU/argila organofílica obtidos por intercalação por solução. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX e, principalmente, por ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN-BC). As medidas de RMN-BC, com a determinação do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio, forneceram informações ímpares e importantes sobre a dinâmica molecular desses nanocompósitos. Para validar esse estudo foram realizadas análises de difração de raios X, que confirmaram os resultados de RMN. A estabilidade térmica dos materiais também foi determinada por análise termogravimétrica em atmosfera de gás inerte, observando-se pequena melhora na estabilidade do nanocompósito quando comparado com o poliuretano.

Palavras-chave: *Poliuretano, montmorilonita, nanocompósitos, RMN.*

Characterization of Polyurethane/Organophilic Montmorillonite Nanocomposites by Low Field NMR

Abstract: Polyurethanes are important and versatile materials, mainly due to some of their properties, such as high resistance to abrasion and tearing, excellent absorption of mechanical shocks and good flexibility and elasticity. However, they have some drawbacks as well, such as low thermal stability and barrier properties. To overcome these disadvantages, various studies have been conducted involving organophilic polyurethane/montmorillonite nanocomposites. The investigation of the structure of polyurethane/clay nanocomposites has mainly been done by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). In this work, PU/clay nanocomposite films obtained by solution intercalation were studied. The nanocomposites were characterized by XRD and low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR). The LF-NMR measurements, with determination of the spin-lattice relaxation time of the hydrogen nucleus, supplied important information about the molecular dynamics of these nanocomposites. The X-ray diffraction measurements validated the results found by NMR. The thermal stability of the material was also determined by thermogravimetric analysis (TGA) under an inert atmosphere. A slight improvement in this stability was observed in the nanocomposite in comparison with polyurethane.

Keywords: *Polyurethane, montmorillonite, nanocomposites, NMR.*

Introdução

Poliuretanos (PUs) são polímeros utilizados na fabricação de elastômeros, propelentes, agentes encapsulantes, e em diversos setores como: construção, embalagens, equipamentos, livros, calçados, moveleiro, medicina, eletro-eletrônico, aeroespacial, automotivo, abrasivos, têxteis e outros^[1]. Uma importante área de utilização desse material é na fabricação de adesivos, uma vez que, os PUs se unem a maioria dos materiais sob a forma de adesivos eficientes, resistentes à vibração e, são aplicáveis em ampla faixa de temperatura^[2]. Outra aplicação interessante é no desenvolvimento de membranas, que além de separarem efetivamente misturas de gases, como CO₂ e N₂, podem ser utilizadas em recuperação de CO₂ do petróleo, remoção de hélio do gás natural e recuperação de H₂ da corrente do gás de purga da planta de amônia, dentre outras^[3-7].

A grande aplicabilidade dos polímeros de poliuretano deve-se à versatilidade estrutural do PU possibilitar a escolha de uma ampla gama de diisocianatos e polióis como monômeros^[8,9].

A incorporação de nanocargas à matriz polimérica de PU pode diversificar ainda mais a utilização destes polímeros, pois

a formação de nanocompósitos de PU tem mostrado melhoria de propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional, quando comparados aos compósitos convencionais. Isto ocorre devido à boa dispersão das nanocargas e interação com a matriz de PU^[9-13].

A caracterização de um material é a forma de entender a relação da sua estrutura com as propriedades que ele apresenta. No caso específico dos nanocompósitos poliméricos, é muito importante determinar a interação da matriz polimérica com a nanocarga; a dispersão homogênea desta nanocarga na matriz polimérica e formação de domínios de mobilidades distintas.

Na literatura, a caracterização estrutural dos nanocompósitos poliméricos é normalmente feita pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A caracterização da cristalinidade da fração argila e do polímero (quando este não é amorfo) é obtida pela difração de raios X; enquanto a microscopia eletrônica de transmissão mostra a dispersão das nanocargas, e as análises térmicas mostram as variações térmicas sofridas pelos novos

materiais em face da adição das nanocargas, quando da geração do material nanoestruturado. Outras análises podem ser feitas para entender o comportamento dos nanocompósitos^[8,10,14].

Poucos trabalhos utilizam a ressonância magnética nuclear de baixo campo, embora esta seja uma análise espectroscópica com grande potencial para ser aplicada ao estudo dos nanomateriais, uma vez que permite avaliar amostras no estado sólido, na sua forma íntegra, gerando resultados precisos acerca da dinâmica molecular, estrutura organizacional e formação de domínios, sem a necessidade de tratamento prévio da amostra, além do resultado exprimir o comportamento médio da amostra em nível molecular. Isto ocorre porque esta espectroscopia possui diferentes técnicas de caracterização no estado sólido, que geram respostas complementares entre si, fornecendo informações únicas sobre a dispersão de nanocargas^[15-18] e a nano organização dos materiais produzidos.

A RMN de baixo campo magnético propicia a determinação de vários tempos de relaxação do núcleo de hidrogênio, como o tempo de relaxação spin-rede, que tem a constante de tempo caracterizada como T_{1H} , tempo de relaxação spin-spin, com constante T_{2H} e o tempo de relaxação spin-rede do hidrogênio no eixo rotatório com constante de tempo, $T_{1\rho H}$. Essas constantes de tempo são usadas para avaliar a mobilidade molecular das cadeias umas em relação às outras, dada à interação dipolar espacial que ocorre no estado sólido. Assim, é possível distinguir entre os hidrogênios que estão num domínio de mobilidade distinta, ou seja, os hidrogênios das cadeias poliméricas que estão intercaladas e os hidrogênios das cadeias poliméricas que estão em torno das lamelas da argila e os que estão em torno de um aglomerado de argila, por exemplo.

Este trabalho tem por objetivo, tanto a preparação de nanocompósitos poliméricos a base de poliuretanos por intercalação por solução, partindo do polímero pronto e empregando uma montmorilonita organofílica como nanocarga, quanto à utilização da RMN-BC como ferramenta principal na caracterização desses nanomateriais.

Os nanocompósitos de PU obtidos por meio de intercalação por solução têm como dificuldades: a escolha de um bom solvente comum ao polímero e a nanocarga, assim como, um intercalante da argila que tenha grande afinidade com o polímero para que este facilite a difusão das cadeias poliméricas para o interior das lamelas da argila. Na literatura os nanocompósitos de PU são comumente preparados por meio de intercalação por fusão e polimerização *in situ*, sendo neste último caso, os monômeros intercalados nas lamelas da argila e a polimerização processada a partir da reação com pré-polímero. Tal fato facilita a intercalação devido à facilidade de difusão das moléculas menores no interior das lamelas.

Outro fator relevante é a necessidade de aplicação de outras técnicas de caracterização para o melhor entendimento do desempenho/comportamento dos nanocompósitos, e para auxiliar as técnicas clássicas de caracterização como: DRX, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de infravermelho. Para isto, a RMN é considerada uma técnica importante na área, pois contribuiu para o entendimento da dinâmica molecular, em face da organização molecular e interações criadas nas estruturas dos novos materiais.

Experimental

Preparação dos filmes

Os filmes dos nanocompósitos poliméricos a base de PU foram preparados usando Poliuretano e argila organofílica comercial Viscogel B8 (OMMT). O PU empregado apresenta uma estrutura segmentada formada a partir de um grupo diisocianato aromático (MDI), segmento rígido, ligado ao segmento flexível constituído

pelo poli (adipato de butila e hexila), e o butanodiol como extensor de cadeia, o polímero tem sua procedência da Basf Brasil, grau de pureza comercial. Este foi seco à temperatura de 60 °C por 24 horas. O solvente usado no preparo da solução foi o tetracloreto de carbono (TCE), por ter sido o melhor solvente para a dispersão do PU e da nanocarga empregada. Inicialmente foram preparadas duas dispersões 20% m/m PU/TCE e argila/TCE, com duas quantidades de argila em cada teste, gerando nanocompósitos com 1 e 2% em massa de OMMT na matriz de PU. Após adição lenta da dispersão de nanocarga na dispersão de PU, as misturas foram mantidas sob agitação constante por 24 horas a temperatura ambiente, para uma boa dispersão de ambas as dispersões. Após este tempo a dispersão foi vertida em placa de Petri para formar filmes de PU/OMMT, e o solvente foi evaporado em capela na temperatura ambiente durante 24 horas. Em seguida a placa contendo o filme de PU/OMMT foi colocada em estufa à temperatura de 60 °C, para a eliminação total do solvente. O filme teve sua massa monitorada até que não ocorresse mais variação^[3,19].

Análises por RMN

As medidas do tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede, T_{1H} foram realizadas em um equipamento Resonance Maran Ultra 23 MHz. As membranas foram colocadas em um tubo de 18 mm, sendo este colocado na sonda do equipamento, empregando as seguintes condições de aquisição: tempo de aquisição 0,024 segundos; janela espectral 4999999,9 Hz; largura de pulso de 90° 4,2 μ s, largura de pulso de pulso de 180° 8,4 μ s; intervalo entre os pulsos 5 segundos; faixa de τ 100 – 5.000.000 μ s; número de acúmulos 4 e números de pontos 20^[20].

Análises por DRX

Os experimentos de difração de raios X foram realizados nas amostras em forma de filme e em um equipamento Rigaku X-ray Diffractometer, modelo Miniflex, equipado com emissão de

Tabela 1. Medidas de T_{1H} dos filmes poliméricos por 1 EXP.

Amostras	T_{1H} (ms) 1 EXP	Erro (%)
PU	54	±2
1% m/m OMMT/PU	50	±2
2% m/m OMMT/PU	53	±2

Tabela 2. Medidas de T_{1H} dos filmes poliméricos com 2 EXP.

Amostras	T_{1H} (ms) 2 EXP	% Domínio	Erro (%)
PU	16	8	±2
	59	92	
1% m/m OMMT/PU	4	5	±2
	54	95	
2% m/m OMMT/PU	6	5	±2
	56	95	

Tabela 3. Medidas de T_{1H} dos filmes poliméricos com 3 EXP.

Amostras	T_{1H} (ms) 3 EXP	% Domínio	Erro (%)
PU	2	2	±2
	32	16	
	61	82	
1% m/m OMMT/PU	2	4	±2
	39	32	
	60	64	
2% m/m OMMT/PU	0,2	2	±2
	12	6	
	58	92	

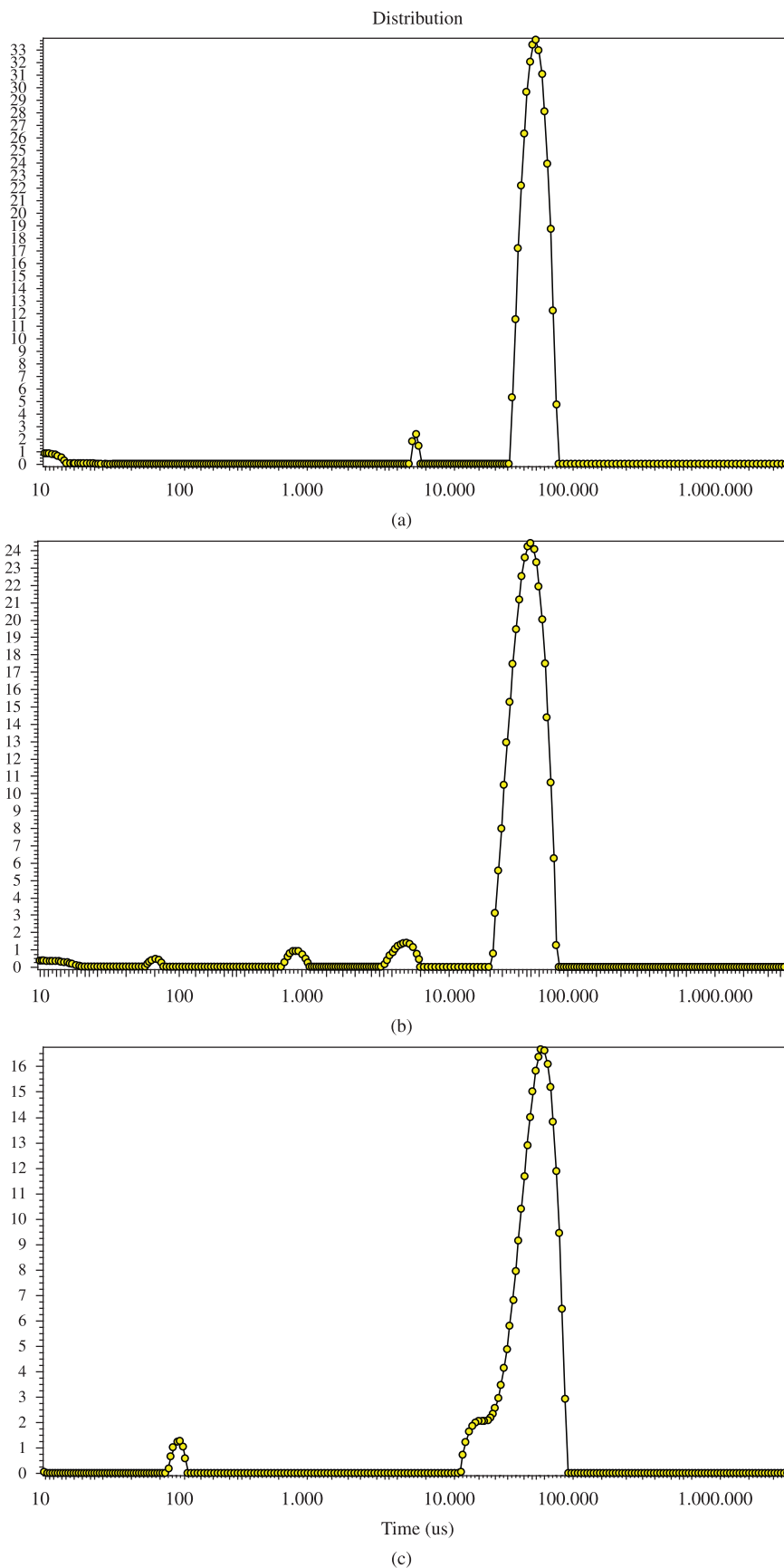


Figura 1. Curvas de distribuição de domínios para os filmes de PU e nanocompósitos OMMT/PU, sendo: (a) PU; (b) 1%OMMT/PU e (c) 2% OMMT/PU.

radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na temperatura ambiente em 40 KV e 30 mA. Os padrões de difração^[21] foram coletados numa taxa de varredura de $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$, por 1 segundo, passo de $0,05^\circ$.

Análises por TGA

As análises termogravimétricas nos nanocompósitos foram realizadas em atmosfera de gás inerte, N_2 , com uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A faixa de aquecimento foi de 30 a 800°C . O equipamento utilizado foi um analisador Rigaku, modelo Thermoflex TG 8120 com precisão de $\pm 2^\circ\text{C}$ ^[22].

Resultados e Discussão

O tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio foi escolhido como o parâmetro que permitiria avaliar as interações e as dispersões das nanocargas na matriz de PU, já que este parâmetro é sensível a movimentos na escala do MHz e mede a formação de domínios da ordem de 15 a 50 nm.

A Tabela 1 apresenta as medidas de T_{1H} do filme de PU e dos nanocompósitos contendo de 1 e 2% em m/m de OMMT na matriz de PU, empregando a técnica de inversão-recuperação. Os dados foram calculados utilizando apenas o fit de uma exponencial. Esse tipo de medida nos permite ter uma avaliação macro da amostra como um todo, já que todos os domínios presentes no sistema contribuem para este valor, o qual é controlado pelo tempo de relaxação correspondente ao maior valor, ou seja, o mais rígido.

As medidas de T_{1H} mostraram que a incorporação de 1% OMMT causou uma variação na mobilidade molecular da matriz polimérica de poliuretano, dada à diminuição do valor de relaxação, sugerindo uma formação de nanocompósito misto, com um bom grau de esfoliação, porém contendo ainda intercalação. Este fenômeno é explicado pela presença de cadeias poliméricas em torno das lamelas da argila, que fazem com que os núcleos de hidrogênio estejam mais próximos aos metais paramagnéticos existentes na constituição das lamelas, estes metais atuam como agente de relaxação, causando um decréscimo no valor de T_{1H} ^[18,20,23-25].

Após a adição de 2% em massa de argila organofílica foi observado um aumento no valor do tempo de T_{1H} , em comparação ao filme com 1% m/m OMMT/PU, o que mostra que o nanocompósito formado apesar de ser misto tem predominância de intercalação, pois quando as cadeias poliméricas estão inseridas entre as lamelas da argila estas possuem uma dificuldade de rotação e translação, devido à restrição de movimento molecular^[24,25].

Para melhor avaliar o sistema PU/argila, o parâmetro de relaxação spin-rede do hidrogênio foi calculado, também, com duas e três exponenciais. As Tabelas 2 e 3 apresentam as medidas de T_{1H} do filme de PU e dos nanocompósitos contendo de 1 e 2% em m/m de OMMT na matriz de PU, empregando a técnica de inversão-recuperação com os dados calculados utilizando o fit de duas e 3 exponenciais, respectivamente.

De acordo com os valores de T_{1H} listados nas Tabelas 2 e 3 conclui-se que a incorporação de 1% e 2% em m/m de OMMT na matriz de PU gerou nanocompósitos híbridos mistos com parte esfoliada e parte intercalada, e que a adição de 1% em m/m gerou material com maior grau de esfoliação, dado a melhor dispersão e interação da nanocarga na matriz de PU. Na Tabela 3 os valores com três exponenciais para a amostra com 2% de nanocarga mostrou a maior porcentagem para o domínio mais rígido, estando este basicamente comandado o tempo de relaxação. A proporção deste domínio é muito superior a dos outros. Essas informações também podem ser observadas nas curvas de domínio apresentadas na Figura 1.

Na Figura 1, os picos mais intensos são referentes aos domínios de maior valor de tempo de relaxação, e que controlam o processo

de relaxação spin-rede. Comparando as curvas do PU com as dos nanocompósitos verifica-se um alargamento da base de (b) e (c). Tal fato indica que houve interação da nanocarga com o PU formando novas estruturas que contribuíram na média do tempo de relaxação. No nanocompósito com 1% m/m ocorreu uma melhor dispersão das cargas visto que a curva de distribuição se manteve homogênea. Entretanto, para o nanocompósito com 2% em massa de nanocarga observa-se a presença de dois domínios, com maior porcentagem para o domínio rígido. Isto confirma que o nanocompósito formado em (c) tem um maior grau de intercalação, conforme verificado nos valores de T_{1H} da Tabela 1.

Os picos com valores menores de tempo de relaxação observados nos espectros correspondem à água adsorvida na superfície dos polímeros.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de PU e os nanocompósitos contendo 1 e 2% m/m OMMT/PU na forma de filmes poliméricos.

O difratograma de raios X da argila mostrou 2 picos, um em $2\theta = 3,15^\circ$, para a estrutura organofílica, e outro em $2\theta = 6,80^\circ$, para a estrutura da argila não trocada organicamente. Nos difratogramas dos filmes com 1 e 2% m/m OMMT/PU o pico em $2\theta = 3,15^\circ$ não é observado. Isto sugere uma desorganização no empilhamento das camadas da argila, já que um aumento no espaçamento basal das

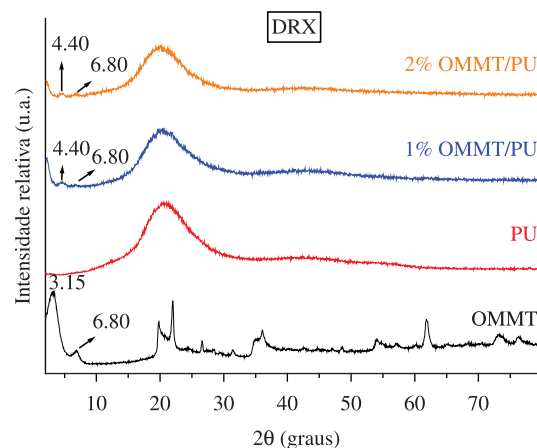


Figura 2. Difratogramas de raios X das amostras de PU puro, 1-2% m/m OMMT/PU e OMMT.

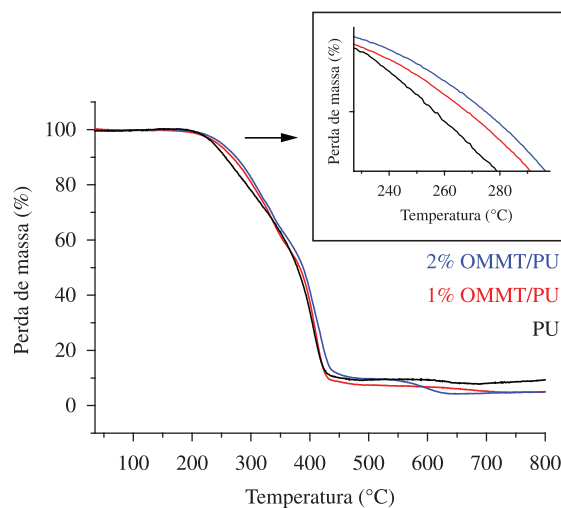


Figura 3. Curvas de TG dos filmes de PU e dos nanocompósitos com PU/OMMT com 1 e 2% m/m de OMMT em atmosfera de N_2 .

lamelas da argila gera um deslocamento em 2θ para baixos ângulos. Este fato indica a possível formação de um nanocompósito misto, esfoliado e intercalado, em diferentes graus^[14].

A presença de $2\theta = 6.80^\circ$, bastante visível para o filme com 2% em massa, mostra a parte da argila não trocada nos nanocompósitos. A presença de $2\theta = 4.40^\circ$ nos filmes contendo 1 e 2% de organoargila em massa indica intercalação nos nanocompósitos com a argila não trocada. Isto é possível para o PU utilizado devido à presença de polaridade em sua estrutura segmentada, basicamente em função do grupamento éster.

As análises dos difratogramas corroboram os resultados da avaliação dos valores de tempo de relaxação e das curvas de domínio obtidas pela RMN-BC^[14,24].

A Figura 3 apresenta os perfis de perda de massa para o filme de PU e dos nanocompósitos com PU/OMMT com 1 e 2% em massa de OMMT em de N_2 .

Conforme verificado na Figura 3, a formação do nanocompósito causou uma leve melhoria na estabilidade térmica da matriz polimérica quando da realização dos testes em atmosfera inerte. Na imagem em destaque na Figura 3 verificou-se que a estabilidade térmica aumentou em média 20°C , comparando o nanocompósito de 2% m/m de argila com a matriz polimérica. Isto indica uma boa dispersão da argila organofílica no polímero e a existência de interação das cadeias do polímero com as lamelas da argila^[10,26].

Conclusões

As medidas por RMN-BC contribuíram para indicar a formação de nanocompósitos poliméricos com a adição de OMMT na matriz polimérica de PU. As medidas de $T_1\rho$ tornaram possível diferenciar o tipo nanomaterial formado. Isto demonstra o potencial da RMN-BC para o estudo da estrutura dos nanocompósitos. Os difratogramas de raios X confirmaram os resultados observados por RMN-BC, uma vez que o aumento do espaçamento basal da argila a partir da inserção das cadeias poliméricas ficou evidenciado a partir do deslocamento de $2\theta = 3.15^\circ$ para baixo ângulo.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi aumentada em relação à matriz polimérica de PU, demonstrando a existência de interação entre as cadeias poliméricas e as lamelas da argila organofílica.

Referências Bibliográficas

- Mazo, P.; Yarce, O. & Rios, L. A. - *Polímeros*, **21**, p.59 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000006>
- Mazo, P.; López, L.; Restrepo, D. & Rios, L. - *Polímeros*, **20**, p.134 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000022>
- Herrera-Alonso, J. M.; Maranda, E.; Little, J. C. & Cox, S. S. - *J. Membrane Sci.*, **337**, p.208 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.045>
- Chen, A. T.; Wojcik, R. T. - *Met. Finish.*, **98**, p.143 (2000).
- Rahman, M. M.; Kim, E.; Kwon, J. Y.; Yoo, H. & Kim, H. - *Int. J. Adhes.*, **28**, p.47 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2007.03.004>
- Kim, M. J.; Sea, B.; Youm, K. H. & Lee, K. H. - *Desalination*, **193**, p.43 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.047>
- Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C. & Garcia, M. E. F. - *Polímeros*, **14**, p.230 (2004). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282004000400007>
- Pinto, M. R. O.; Àvila Júnior, M. M.; Silva, S. M. I. & Carvalho, L. H. - *Polímeros*, **15**, p.313 (2005). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282005000400017>
- Meng, Q.; Hu, J. & Mondal, S.; - *J. Memb. Sci.*, **319**, p.102 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.032>
- Aquino, F. G.; Sheldrake, T.; Clevelario, J.; Pires, F. & Coutinho, F. M. B. - *Polímeros*, **20**, p.33 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000006>
- Ray, S. S. & Okamoto, M. - *Prog. Polym. Sci.*, **28**, p.1539 (2003). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons; Trindade, A. T. - *Quím. Nova*, **27**, p.798 (2004). <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>
- Cao, X.; Lee, L.J.; Widya, T.; Macosko, C. - *Polymer*, **46**, p.775 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.028>
- Ayres, E. & Oréface, R. L. - *Polímeros*, **17**, p.339 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000400015>
- Tortora, M.; Gorrasi, G.; Vittoria, V.; Galli, G.; Ritrovati, S. & Chiellini, E. - *Polymer*, **43**, p.6147 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00556-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00556-6)
- Xiong, J.; Zheng, Z.; Jiang, H. & Ye, S. - *Compos Part A-Appl. S.*, **38**, p.132 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.01.014>
- Nowaczyk, G.; Glowinkowski S. & Jurga, S. - *Solid State Nucl. Mag.*, **25**, p.194 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2003.07.003>
- Freitas, J. C. C. & Bonagamba, T. J. - *Fundamentos e aplicações da ressonância magnética nuclear*, Rio de Janeiro (1999).
- Mondal, M.; Chattopadhyay, P. K.; Chattopadhyay, S. & Setua, D. K. - *Thermochim. Acta*, **510**, p.185 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.07.013>
- Luetkmeyer, L. - *Preparação de Compósitos de HIPS/resíduo de serragem de madeira e caracterização por RMN no estado sólido*, Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2008).
- Lee, J. Y. & Lee, H. K. - *Mater. Chem. Phys.*, **85**, p.410 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.01.032>
- Rehab, A. & Salahuddin, N. - *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, **399**, p.368 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.019>
- Tavares, M. I. B.; Nogueira, R. F.; Gil, R. A. S. S.; Preto, M.; Silva, E. O.; Silva, M. B. R. & Miguez, E. - *Polym. Test.*, **26**, p.1100 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.012>
- Barick, A. K.; Tripathy, D. K. - *Appl. Clay Sci.*, **52**, p.312 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.010>

Enviado: 04/07/11
Reenviado: 01/12/11
Aceito: 06/02/12