

Determinação do teor de ENB em EPDM (elastômero puro) por FT-IR de transmissão, por meio de banda relativa

Determination of ENB content in EPDM elastomer by using relative bands of transmission FT-IR

Denis Damazio^{1,2}, Renata Patrícia Santos¹, Milton Faria Diniz³, Elizabeth da Costa Mattos³ e Rita de Cássia Lazzarini Dutra³

¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, SP, Brasil

²Zanaflex Compostos de Borracha, Cotia, SP, Brasil

³Divisão de Química–AQI, Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE, São José dos Campos, SP, Brasil

*ritarcld@iae.cta.br

Resumo

Foi desenvolvida uma metodologia para a determinação do teor de 5-etilideno 2-norboneno (ENB) em amostras de borracha (elastômero puro), à base do copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) de transmissão, sendo as amostras analisadas, após pirólise controlada e em bico de Bunsen. Embora ambas as técnicas tenham apresentado boa precisão, a realizada por pirólise em bico de Bunsen, com uso de banda e concentração relativa, mostrou-se mais adequada à determinação e ao uso em cálculos complementares de teores de ET e P.

Palavras-chave: EPDM, ENB, FT-IR, transmissão, pirólise, quantificação.

Abstract

A methodology was developed for determining the 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) content in unvulcanized (pure elastomer) ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomer, by transmission Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR), after pyrolysis with and without temperature (T) control. Although both techniques have shown good accuracy, the pyrolysis without T control technique, with relative bands and concentrations, was more suitable for the ENB content determination and for the complementary calculations of ET and P.

Keywords: EPDM, ENB, FT-IR, transmission, pyrolysis, determination.

1. Introdução

Metodologias que determinem teores de grupos funcionais, que estejam associados com propriedades das borrachas, como as dos copolímeros de butadieno e acrilonitrila (NBR) e de etileno-propileno-dieno (EPDM), usados na indústria aeroespacial, são fundamentais para o uso adequado desses materiais. Por exemplo, as diferenças na distribuição de etileno (ET) causam variações na cristalinidade e resistência mecânica, em amostras de EPDM com o mesmo teor de etileno^[1].

Desde que essas são variáveis importantes na processabilidade de borrachas à base de etileno e propileno (EPM e EPDM) e nas propriedades de uso final, o teor de ET da borracha não deve ser utilizado como único parâmetro para determinar a adequação de uma borracha para um determinado fim^[1].

Os compostos, ENB e dicloropentadieno (DCPD), são dienos introduzidos em EPDM para gerar propriedades de cura específica. Desde que alta precisão para a determinação do teor de dieno tornou-se muito importante, um método

por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi desenvolvido e citado na literatura, pois anteriormente, essa análise era realizada por meio de metodologia, usando-se medidas de índice de refração^[2].

O método desenvolvido^[2] foi aplicado para amostras de EPDM, com teores de dieno entre 0,1 e 10%. Foi citado que para borrachas estendidas, deve ser feita a extração do óleo previamente, para evitar interferência no resultado, o que pode implicar em um maior tempo de análise.

O modo de obtenção de espectros usado foi o de transmissão, sendo as amostras de EPDM (elastômero puro) preparadas como filmes, envolvendo medidas de espessura desses materiais, o que pode acarretar, também, um maior tempo de análise. As bandas analíticas usadas foram as de estiramento do grupo C=C para o teor de ENB, em aproximadamente 1690 cm⁻¹, e para DCPD, 1610 cm⁻¹. Entretanto, essas bandas estão em região não seletiva, sendo comuns a compostos contendo grupo C=C^[3].

Em estudo recente, realizado, pelo grupo, nos laboratórios do IAE^[4], relativo à determinação por FT-IR de transmissão e reflexão (UATR) de ET e propileno (P) em EPDM, a pirólise em bico de Bunsen foi usada como um dos modos de preparação de amostras, sendo mais adequada à análise de todos os tipos de EPDM (elastômero puro, crua e vulcanizada), podendo ser aplicada para formulações similares.

Nesse citado estudo^[4], na tentativa de controlar erros de variação de espessura, na metodologia desenvolvida por transmissão/pirólise, em bico de Bunsen, bandas relativas A_{722}/A_{1377} e A_{1377}/A_{722} foram usadas em função das concentrações de ET e P, separadamente.

O erro relativo encontrado na metodologia utilizada (transmissão/pirólise) para as amostras de EPDM (elastômero puro) foi de 2,86% para o ET e para o P, estando, basicamente, dentro do limite de detecção do equipamento, $\leq 2\%$ ^[5]. Tendo por base as condições de análise utilizadas e a avaliação de amostras de referência, a qual validou a metodologia desenvolvida para a EPDM (elastômero puro), pode ser considerado que houve uma boa precisão^[4].

Para as amostras de EPDM (crua e vulcanizada), os erros relativos encontrados na metodologia utilizada (transmissão/pirólise) foram, respectivamente, de 1,47 e 1,67%, estando também dentro do limite de detecção do equipamento^[5], demonstrando que a metodologia é precisa^[4].

Conforme conhecido na literatura, a aplicação de pirólise controlada, ou seja, com condições fixas de temperatura e tempo, pode apresentar bons resultados e mais precisos para análises quantitativas de borrachas^[6,7].

Sanches et al.^[6] estudaram a determinação de acrilonitrila (AN) em NBR. Os valores da banda relativa A_{2237}/A_{1455} vs. teores conhecidos (nominais) de AN em NBR foram usados para elaborar curvas analíticas com boas correlações lineares, $R = 0,995$ para técnica de transmissão/pirólise controlada e $R = 0,989$ para técnica de transmissão/pirólise em bico de Bunsen.

Dutra et al.^[7] elaboraram uma curva analítica, visando à determinação do teor de poli-cis-isopreno ou borracha natural (NR) e copolímero de butadieno e estireno (SBR) por análise pirólise controlada/FT-IR. Termogravimetria foi usada para determinar o teor real de NR e SBR nas misturas por meio da razão entre as alturas dos picos da curva derivada (DTG). As bandas FT-IR escolhidas na região MIR foram 885 cm^{-1} (A_1) para NR e 699 cm^{-1} (A_2) para SBR. Os valores da banda relativa (A_1/A_2) versus a relação NR/SBR, obtida a partir dos dados fornecidos pela análise DTG, foram usados para construir uma curva com uma boa correlação linear ($R=0,998$), a qual possibilita determinar os teores de NR e SBR em misturas onde os componentes têm a mesma composição química.

Deste modo, tendo em vista os bons resultados alcançados nos estudos anteriores^[4,6,7], aliado ao fato da técnica transmissão/pirólise mostrar na análise de EPDM, bandas de C=C na região de $850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, é possível supor que seja possível a determinação do dieno, com o uso de bandas nessa região. Portanto, o objetivo desse trabalho foi usar duas metodologias, ou seja, pirólise em bico de Bunsen e controlada, para a avaliação do teor de dieno em EPDM, especificamente o ENB, usando-se banda relativa na região de $850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ para a correção do efeito de espessura.

O teor de ENB, calculado por essa metodologia, foi usado também para complemento de cálculo de teores de ET e P, desenvolvido em estudo anterior^[4].

2. Materiais e Métodos

2.1 Amostras

As amostras de EPDM (elastômero), com diferentes teores (%) de ENB, utilizadas no estudo foram: Nordel IP 4770 (4,7), Keltan 8570 (5,0), Royalene 539 (5,3%), Keltan 21(6,3%) e EP342 (9,5%) gentilmente, cedidas pela empresa Zanaflex Borrachas e Lanxess Elastômeros. Foram escolhidas, de forma que os teores de ENB estivessem dentro de faixa utilizada nos diferentes setores industriais, e não fossem muito próximos, dentro das possibilidades de doação, pelas empresas, para que o erro de metodologia fosse estimado mais adequadamente.

Duas amostras, EPDM NORDEL IP 4770 e EPDM KELTAN 21, com teores definidos de ET/P/ENB (72/ 22,7/ 5,3) e (60,1/33,6/6,3), respectivamente, foram usadas para testar a metodologia proposta que apresentou melhor resultado (pirólise em bico de Bunsen), para cálculo dos 3 componentes de EPDM.

2.2 Metodologias/condições

O espectrofotômetro FT-IR usado para a determinação de ENB em EPDM (puro) foi o Spectrum One, PERKINELMER, nas seguintes condições: faixa espectral MIR (4000 a 400 cm^{-1}), resolução 4 cm^{-1} , ganho 1, 20 varreduras. Os espectros foram obtidos por transmissão, usando-se duas metodologias para o preparo das amostras: a) pirólise controlada (pirolisador SPECTRA-TECK, $600\text{ }^\circ\text{C}$ e 5 min e b) pirólise em bico de Bunsen.

As bandas analíticas, relativas, utilizadas para a correção de espessura^[3], foram: A_{886}/A_{909} para a determinação de ENB e A_{722}/A_{1377} para teste do uso do valor encontrado de ENB, em determinação de ET, e A_{1377}/A_{1722} , para a determinação de P. As absorções em 886 e 909 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente à vibração “wagging” (ω) de grupos vinilideno e vinil C=C. As encontradas em 722 e 1377 cm^{-1} , aos modos vibracionais “rocking” (ρ) de $(\text{CH}_2)_n \geq 3$, e deformação angular simétrica (δ_s) de grupo CH_3 ^[3], respectivamente.

Para cada amostra, foram analisadas cinco (5) alíquotas e calculou-se a mediana^[5] dos valores das respectivas absorvâncias e os desvios das metodologias, como em trabalho anterior^[4].

3. Resultados e Discussão

3.1 Determinação de ENB em EPDM (elastômero puro)

As Figuras 1 e 2 mostram os espectros FT-IR das amostras de EPDM com diferentes teores de ENB, obtidos por pirólise controlada e em bico de Bunsen, respectivamente.

As Tabelas 1 e 2 incluem os valores medianos de intensidade da banda relativa A_{886}/A_{909} e os desvios médio padrão e relativo (%), para as duas metodologias (pirólise em bico de Bunsen e controlada), erros calculados de acordo com equações já citadas em trabalho anterior^[4].

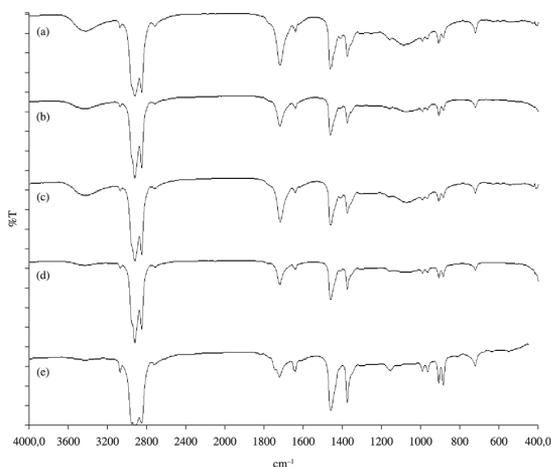


Figura 1. Espectros FT-IR (pirólise controlada) de algumas amostras de EPDM, com teor (%) de ENB conhecido: a) Nordel IP 4770 (4,75), b) Keltan 8570 (5,0), c) Royalene 539 (5,3), d) Keltan 21(6,3), e) EP342 (9,5).

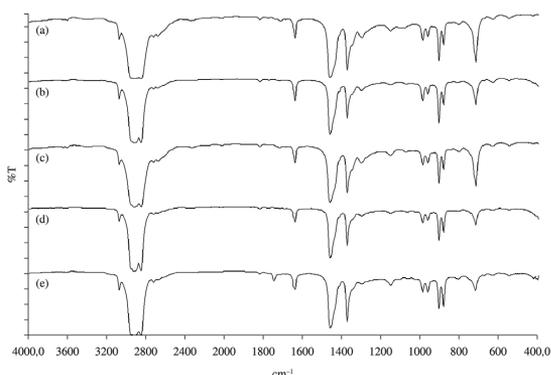


Figura 2. Espectros FT-IR (pirólise em bico de Bunsen) de algumas amostras de EPDM, com teor (%) de ENB conhecido: a) Nordel IP 4770 (4,75), b) Keltan 8570 (5,0), c) Royalene 539 (5,3), d) Keltan 21(6,3), e) EP342 (9,5).

Tabela 1. Valores medianos de banda relativa A_{886}/A_{909} e desvios associados (metodologia pirólise em bico de Bunsen para a determinação ENB em EPDM - elastômero puro).

Amostra de EPDM	% ENB	Mediana A_{886}/A_{909}	Desvio médio padrão	Desvio relativo (%)
Nordel IP 4770	4,7	0,484	0,016	3,3
Keltan 8570	5,0	0,477	0,011	2,3
Royalene 539	5,3	0,526	0,017	3,2
Keltan 21	6,3	0,649	0,010	1,5
EP342	9,5	0,898	0,022	2,4

Tabela 2. Valores medianos de banda relativa A_{886}/A_{909} e desvios associados (metodologia pirólise controlada para a determinação ENB em EPDM - elastômero puro).

Amostra de EPDM	% ENB	Mediana A_{886}/A_{909}	Desvio médio padrão	Desvio relativo %
Nordel IP 4770	4,7	0,726	0,01	1,4
keltan 8570	5,0	0,656	0,01	1,5
Royalene 539	5,3	0,765	0,01	1,3
Keltan 21	6,3	0,919	0,03	3,3
EP342	9,5	1,087	0,01	0,9

As Figuras 3 e 4 mostram os valores da banda relativa A_{886}/A_{909} em função da concentração de ENB, para as duas metodologias. Pode ser observado que são estabelecidas boas correlações (Equações 1 e 2, coeficientes 0,993 e 0,950) para pirólise em bico de Bunsen e controlada, respectivamente). A curva de calibração da pirólise controlada apresenta coeficiente de correlação inferior provavelmente devido às dificuldades encontradas na elaboração da parte experimental, tais como a manutenção da mesma quantidade de amostra no pirolisador, devido a um escorrimento do pirolisado para as bordas. Os erros das metodologias (valores medianos dos erros relativos) foram: 2,4% para a pirólise em bico de Bunsen e 1,4% para a pirólise controlada. Embora o erro da metodologia que usou a pirólise em bico de Bunsen esteja maior que 2%, limite de precisão do equipamento^[5], dentro das condições de análise, pode ser considerado como satisfatório.

$$y = 0,089x + 0,055 \quad (1)$$

onde y é valor mediano de A_{886}/A_{909} (pirólise em bico de Bunsen) e x, concentração de ENB.

$$y = 0,083x + 0,318 \quad (2)$$

3.2 Associação de dados de teores de ENB, calculados por pirólise em bico de Bunsen, com a metodologia de determinação de ET e P em EPDM (elastômero puro)

Conforme já citado, em trabalho anterior^[4], foi desenvolvida uma metodologia para a determinação de ET e P em EPDM (elastômero puro), construindo-se curvas analíticas de $A_{722/1377}$ e $A_{1377/722}$ em função do teor de ET e P, separadamente. Entretanto, é conhecido que a elaboração de curva analítica com o uso de banda e concentração relativa fornece valores mais precisos^[8,9] e só não foi possível o seu uso no trabalho anterior^[4], em função de amostras de ENB, em teores adequados, não estarem disponíveis para a sua

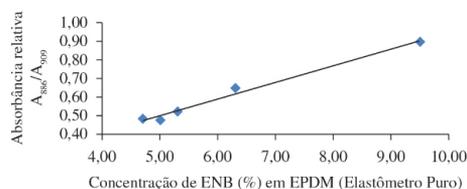


Figura 3. Valores de banda relativa A_{886}/A_{909} , obtidos por pirólise em bico de Bunsen de EPDM (elastômero puro), em função do teor de ENB contido nessas amostras.

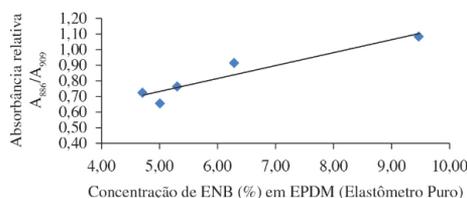


Figura 4. Valores de banda relativa A_{886}/A_{909} , obtidos por pirólise controlada (T 600°C e tempo 5 min) de EPDM (elastômero puro), em função do teor de ENB contido nessas amostras.

determinação, visando compor um conjunto de equações, pois o somatório dos teores dos componentes não envolve somente ET e P. Desde que o teor de ENB pode ser agora conhecido, é possível determinar os três teores, ET, P e ENB, por meio da aplicação de uma única metodologia, no caso, a transmissão pirólise, em bico de Bunsen, mais adequada à determinação de ENB, com o uso desse conjunto de equações.

3.3 Análise por pirólise em bico de Bunsen para a determinação de ENB/Associação com dados ET/P (banda e concentração, relativas)

Inicialmente, os valores de $A_{722/1377}$, da metodologia de pirólise em bico de Bunsen, foram medidos e colocados em função da concentração relativa de ET/P, fornecendo a Tabela 3, a Figura 5 e a Equação 3 ($R=0,997$). O erro da metodologia foi 2,74%, considerado satisfatório dentro das condições usadas.

$$y = 0,256x - 0,066 \quad (3)$$

onde y é o valor mediano de $A_{722/1377}$ (pirólise em bico de Bunsen) e x = concentração relativa de ET e P.

Portanto, mediante o uso das Equações 1, 3 e 4, a qual inclui o somatório dos três componentes ET, P e ENB, é possível encontrar os valores dos seus teores.

$$ET + P + ENB = 100\% \quad (4)$$

Exemplificando o cálculo para duas amostras:

EPDM NORDEL IP 4770 - 72% ET - 22,7% P e 5,3% ENB

EPDM KELTAN 21 - 60,1% ET - 33,6% P e 6,3% ENB.

Tabela 3. Valores medianos de banda relativa A_{722}/A_{1377} e desvios associados (metodologia pirólise em bico de Bunsen para a determinação ET e P em EPDM - elastômero puro).

Amostra (%ET/P)	ET/ P	Mediana $A_{722/1377}$	Desvio médio padrão	Erro relativo (%)
Keltan 3200 (48,7/51,3)	0,95	0,200	0,013	6,50
Keltan 2340 (52,6/41,5)	1,27	0,250	0,006	2,40
Keltan 21 (60,1/33,6)	1,79	0,370	0,006	1,62
Royalene 539 (68,98/25,72)	2,68	0,620	0,017	2,74
Nordel IP 4770R (72/23,25)	3,10	0,74	0,021	2,84

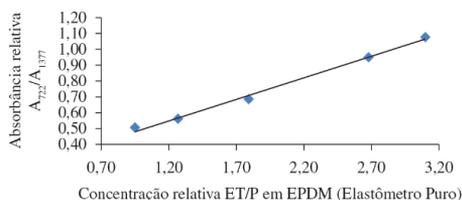


Figura 5. Valores da banda relativa A_{722}/A_{1377} vs concentração relativa de ET e P no EPDM (elastômero puro), utilizando-se a técnica de transmissão/pirólise.

São medidas na mesma análise, transmissão/pirólise em bico de Bunsen, as bandas em: 722 cm^{-1} , referente ao ET, 1377 cm^{-1} , relativa ao P e 886 e 909 cm^{-1} , referentes ao ENB, utilizando-se a mesma linha base 1860 a 600 cm^{-1} (Tabela 4).

3.4 Análise por pirólise em bico de Bunsen da amostra teste EPDM NORDEL IP 4770 - 72% ET - 22,7% P e 5,3% ENB

Com a aplicação da Equação 1, $y = 0,089 + 0,0055x$, onde y é o valor de A_{886}/A_{909} , é encontrado o valor de x, que corresponde ao teor de ENB na amostra, tem-se:

Para $A_{886}/A_{909} = 0,531$, ENB = 5,3%, mostrando exatidão nesse caso com o valor nominal.

Com a aplicação da Equação 3, $y = 0,256x - 0,066$, onde y é o valor de A_{722}/A_{1377} e x, a concentração relativa ET/P, tem-se:

Para $A_{722}/A_{1377} = 0,697$, ET/P = 2,98 ou $[ET] = 2,98 \times P$

Se $[ET] + [P] + [ENB] = 100$ (Equação 4) e ENB é agora conhecido, tem-se:

$$2,98 [P] + [P] + 5,3 = 100$$

$$3,98 [P] = 100 - 5,3$$

$$[P] = 94,7/3,98 = 23,8\% \text{ de P}$$

Portanto, $[ET] = 2,98 [P] = 70,9\%$

Deste modo, pode ser observado que os valores encontrados estão próximos aos nominais, 72% ET - 22,7% P e 5,3% ENB.

3.5 Análise por pirólise em bico de Bunsen da amostra teste EPDM KELTAN 21 - 60,1% ET - 33,6% P e 6,3% ENB

Seguindo a mesma metodologia (Equações 1, 3 e 4), para $A_{886}/A_{909} = 0,651$, ENB = 6,7%. Para $A_{722}/A_{1377} = 0,350$, ET/P = 1,63 ou $[ET] = 1,63 P$.

Se $[ET] + [P] + [ENB] = 100$, $[P] = 35,5\%$; $[ET] = 57,9\%$

3.6 Análise por pirólise em bico de Bunsen para a determinação de ENB/Associação com dados [4] ET/P (banda relativa e concentração ET e P, medidas separadamente)

3.6.1 Amostra referência - EPDM NORDEL IP 4770 - 72% ET - 22,7% P e 5,3% ENB

Usando-se os valores de absorvância (Tabela 4) e as Equações 5 ($R=0,987$) e 6 ($R=0,996$) da metodologia transmissão/pirólise $A_{722/1377}$ em função do teor de ET

Tabela 4. Valores medianos de bandas relativas A_{886}/A_{909} , A_{722}/A_{1377} e A_{1377}/A_{722} (metodologia pirólise em bico de Bunsen para a determinação ET, P e ENB em amostras teste de EPDM - elastômero puro).

Amostra (ET/P/ENB)	(ET-Mediana) A_{722}/A_{1377}	(P - Mediana) A_{1377}/A_{722}	(ENB - Mediana) A_{886}/A_{909}
EPDM 1 (72/22,7/5,3)	0,697	1,435	0,531
EPDM 2 (60,1/33,6/6,3)	0,350	2,858	0,651

Tabela 5. Dados ET/P/ENB obtidos por diferentes metodologias FT-IR.

Amostra	Metodologia com banda e conc. relativas para determinação de ET e P	Metodologia com banda relativa e conc. ET e P, medidos separadamente	Total
	(a)	(b)	(%)
(ET/P/ENB)	(ET/P/ENB)	(ET/P/ENB) ^[4]	
EPDM 1 (72/22,7/5,3)	70,9/23,8/5,3	72,0/24,0/5,3	Total a = 100,0 Total b = 101,3
EPDM 2 (60,1/33,6/6,3)	57,9/35,5/ 6,7	57,0/ 34,4/ 6,7	Total a = 100,1 Total b = 98,1

e A_{1377}/A_{722} em função do teor de P, separadamente, descrita no trabalho anterior^[4], associadas às Equações 1 e 4, tem-se: ET = 72,0%, P= 24,0%, e os valores de referência eram 72% ET e 22,7% P, ou seja, para o teor de ET o valor é exato:

$$y = 0,023x - 0,960 \quad (5)$$

$$y = 0,1369 - 1,853 \quad (6)$$

3.6.2 Amostra referência - EPDM KELTAN 21 - 60,1% ET - 33,6% P e 6,3% ENB

Para a outra amostra, cujos valores nominais são 60,1% ET, 33,6% P, os cálculos da metodologia desenvolvida, forneceram para $A_{722}/A_{1377} = 0,350$ e $A_{1377}/A_{722} = 2,858$: 57,0% ET, 34,4%P.

3.7 Comparação de dados obtidos por diferentes metodologias FT-IR

De acordo com a Tabela 5, é possível sugerir que há boa concordância entre os valores nominais e os calculados, havendo uma ligeira melhora na precisão, se a concentração relativa de ET e P é usada.

4. Conclusão

Conforme demonstrado, é possível determinar os teores de ET, P e ENB em EPDM (elastômero), por meio de uma única técnica FT-IR, a transmissão/pirólise, com boa precisão para a determinação de ET e P, por meio de equações, considerando o uso de banda e concentração relativa.

A metodologia desenvolvida constitui um método simples e rápido, que pode ser facilmente executado em diferentes laboratórios de controle de qualidade e pesquisa, na área de elastômeros.

5. Referências

1. American Society for Testing and Materials. (2010). *ASTM D3900: standard test methods for Rubber – determination of ethylene units in Ethylene-Propylene Copolymers (EPM) and in Ethylene-Propylene-Diene Terpolymers (EPDM) by infrared spectrometry*. Pensilvânia: ASTM.
2. American Society for Testing and Materials. (2014). *ASTM D6047-99: standard test methods for Rubber – raw determination of 5 Ethylenenorbornene (ENB) or Dicitlopentadiene (DCPD) in Ethylene-Propylene-Diene (EPDM) terpolymers*. Pensilvânia: ASTM.
3. Smith, A. L. (1979). *Applied infrared spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons.
4. Damazio, D., Dutra, R. C. L., Diniz, M. F., & Mattos, E. C. (2014). Determinação por FT-IR de transmissão e reflexão (UATR) de etileno e propileno em EPDM. *Polímeros. Ciência e Tecnologia*, **24**(6), 703-710.
5. Hórák, M., & Vítek, A. (1978). *Interpretation and processing of vibrational spectra*. New York: John Wiley & Sons.
6. Sanches, N. B., Diniz, M. F., Alves, L. C., Dutra, J. C. N., Cassu, S. N., Azevedo, M. F. P., & Dutra, R. C. L. (2008). Avaliação da aplicabilidade de técnicas FT-IR de reflexão (UATR) e de transmissão para a determinação do teor de acrilonitrila (AN) em NBR. *Polímeros. Ciência e Tecnologia*, **18**(3), 249-255.
7. Dutra, R. C. L., Diniz, M. F., Ribeiro, A. P., Lourenço, V. L., Cassu, S. N., & Azevedo, M. F. P. (2004). Determinação do teor de NR/SBR em misturas: associação de dados DTG e FT-IR. *Polímeros. Ciência e Tecnologia*, **14**(5), 334-338.
8. Gedeon, B. J., & Ngyuen, R. H. (1985). *Paper 64*. In 128th ACS Rubber Division Meeting. Cleveland: American Chemical Society.
9. Mattos, E. C., Moreira, E. D., Dutra, R. C. L., Diniz, M. F., Ribeiro, A. P., & Iha, K. (2004). Determination of the HMX and RDX content in synthesized energetic material by HPLC, FT-MIR, and FT-NIR Spectroscopies. *Química Nova*, **27**(4), 540-544. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000400005>.

Enviado: Maio 15, 2014

Revisado: Set. 15, 2014

Aceito: Out. 07, 2014