

Encapsulamento do Dióxido de Titânio (TiO₂) pela Técnica de Polimerização em Emulsão

Adriano M. Oliveira, Maria L.C.P. Silva, Gizelda M. Alves, Amilton M. Santos
Departamento de Engenharia Química, FAENQUIL

Resumo: Este trabalho apresenta uma metodologia de encapsulamento do TiO₂ pela técnica de polimerização em emulsão. O pigmento foi previamente modificado por um titanato em heptano. O titanato usado foi o tri-isoestearato iso-propoxi de titânio, que reage com os grupos hidroxilas da superfície do TiO₂. O pigmento modificado foi encapsulado por metacrilato de metila (MMA), usando persulfato de amônio como iniciador e dodecil sulfato de sódio (SDS) como emulsificante. A reação de encapsulamento foi conduzida em um reator de vidro encamisado, utilizando dois processos de polimerização diferentes: batelada e semi-contínuo. A caracterização do pigmento modificado foi feita pela técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os rendimentos das reações de modificação e de encapsulamento foram determinados pela técnica de Análise Termogravimétrica (TGA).

Palavras Chaves: *Dióxido de Titânio, encapsulamento, polimerização em emulsão*

Encapsulation of Titanium Dioxide (TiO₂) by the Technique of Emulsion Polymerization

Abstract: This work presents a methodology for encapsulation of TiO₂ by emulsion polymerization. The pigment was previously modified by a titanate in heptane. The titanate used was isopropoxy titanium tri-isostearate, which reacts with the hydroxyl groups at the pigment surface. The modified pigment was encapsulated by methyl methacrylate (MMA), using ammonium persulfate as initiator and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant. The encapsulation reactions were carried out, using a jacketed glass reactor, through two different polymerization processes: batch and semi-continuous processes. The characterization of the modified pigment was made with FTIR spectroscopy. The modification and encapsulation efficiency was determined by means of TGA.

Keywords: *Titanium dioxide, encapsulation, emulsion polymerization.*

Introdução

Partículas inorgânicas são utilizadas nas indústrias de polímeros como pigmentos e cargas. Estas partículas são introduzidas na formulação do polímero para diminuir seu custo ou para melhorar algumas de suas propriedades, tais como: resistência à tração e resistência à abrasão, ópticas, magnéticas ou propriedades condutoras. Entretanto, devido ao caráter hidrofílico das partículas, estas tendem a aglomerar quando introduzidas em filmes poliméricos de caráter hidrofóbico. A aglomeração de

pigmentos provoca um prejuízo ainda maior nas indústrias de tintas, onde a característica óptica do pigmento é desejada. Este problema de aglomeração pode ser sanado a partir do encapsulamento do pigmento com um polímero que apresente caráter semelhante ao do agente ligante que é empregado na formulação da tinta. Quando a distribuição do pigmento no filme final da tinta é melhorada, a durabilidade e as propriedades mecânicas do filme também são melhoradas^[1-6].

O encapsulamento com polímeros é uma técnica largamente empregada nas indústrias de produ-

Autor para correspondência: Amilton M. Santos, FAENQUIL, Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 116, CEP: 12600-000, Lorena, SP.
E-mail: amsantos@dequi.fauenquil.br

tos farmacêuticos, agrícolas, de cosméticos e de revestimentos. Este processo é muitas vezes utilizado por razões de toxidade, para mascarar gosto e odor, ou para facilitar a estocagem e o transporte do produto encapsulado^[3]. Exemplos de materiais que podem ser encapsulados com polímeros são o grafite (aplicações elétricas e catalíticas)^[7], a magnetita (cromatografia de afinidade)^[8], sílica^[1,9-16], carbonato de cálcio^[17,18], trióxido de di-alumina^[16] e o dióxido de titânio (para tintas e plásticos de alta performance)^[4,5,19-22].

No caso do encapsulamento de pigmentos, o objetivo principal é promover uma melhor interação entre o material inorgânico (pigmento) e a matriz polimérica, melhorando desta forma as propriedades mecânicas do sistema composto.

Este trabalho apresenta uma metodologia de encapsulamento do dióxido de titânio (TiO_2) pela técnica de polimerização em emulsão, utilizando pigmento previamente modificado pelo isopropoxi tri-isoestearato de titânio (titanato).

Experimental

Reagentes

O dióxido de titânio que foi usado é do tipo rutilo, R902, produzido pela Dupont e gentilmente cedido pela Ipiranga S.A. Todas as reações de modificação foram realizadas em meio heptano P.A. (QUIMEX), utilizando-se como agente modificador, o isopropil-triisoestearato de titânio produzido e fornecido pela DuPont. O monômero utilizado para o encapsulamento do pigmento foi o Metacrilato de Metila (MMA). Este monômero foi purificado por destilação sob pressão reduzida a 30°C. Como iniciador foi utilizado o persulfato de amônio $(NH_4)_2S_2O_8$, de grau de pureza igual a 99%, sem purificação prévia. O emulsificante empregado, dodecil sulfato de sódio (SDS), de grau de pureza comercial, foi usado como recebido. O monômero, o iniciador e o emulsificante foram cedidos pela Rhodia Brasil Ltda.

Purificação do Dióxido de Titânio

O TiO_2 foi lavado com água deionizada e separado utilizando uma centrífuga, marca Damon IEC, modelo CU-5000 (3000 rpm). O pigmento foi seco em uma estufa com circulação de ar, marca Marconi,

modelo MA 037, a uma temperatura de 130°C. Uma amostra de 50g de dióxido de titânio purificada foi lavada com uma solução de NH_4OH (pH=10). Após a lavagem a amostra foi re-dispersa em água três vezes, para neutralização do pH e seca a 130°C. A determinação do grau de pureza do pigmento após purificação foi feita pela técnica de Análise Termogravimétrica (TGA).

Modificação Química do TiO_2

Todas as reações de modificação foram realizadas de acordo com metodologia descrita por Janssen^[3]. Em um frasco de polietileno, foram colocados 150 g de dióxido de titânio, 186 mL de heptano, 225 g de pérola de vidro e 2,25 g de titanato. O frasco foi então colocado em um moinho de rolos rotativos, marca TECNAL, modelo TE-500, onde foi agitado por duas horas. Após o término da reação, as pérolas foram separadas por filtração com o auxílio de um filtro de porcelana e o pigmento modificado separado do heptano através de centrifugação. O pigmento modificado é novamente disperso em heptano para retirar moléculas de titanato que possam estar adsorvidas na superfície do pigmento, ou seja, aquelas que não foram enxertadas na superfície do mesmo. Finalmente o dióxido de titânio modificado foi seco em uma estufa com circulação de ar, a uma temperatura de 30°C, durante 12 horas. O rendimento da modificação do pigmento foi determinado pela técnica de TGA^[3], utilizando-se um equipamento, marca SHIMADZU, modelo TGA-50.

A caracterização do pigmento modificado foi feita pela técnica de FTIR, utilizando um equipamento, marca Bruker, modelo IFS48, para análises com pastilhas de KBr e outro NICOLET, modelo Impart, para análises na forma de pó empregando a técnica de refletância difusa.

Determinação da Concentração Micelar Crítica (C.M.C.) do emulsificante

A Concentração Micelar Crítica (C.M.C.) do SDS na presença de amostras de TiO_2 modificado e não modificado foi determinada por dois métodos diferentes: Análise condutométrica e medidas de tensão superficial. Para o primeiro método foi utilizado um condutivímetro, marca DIGIMED, modelo DM31. As medidas de tensão superficial foram realizadas com o auxílio de um tensiômetro marca Krüss, modelo Du Nouy.

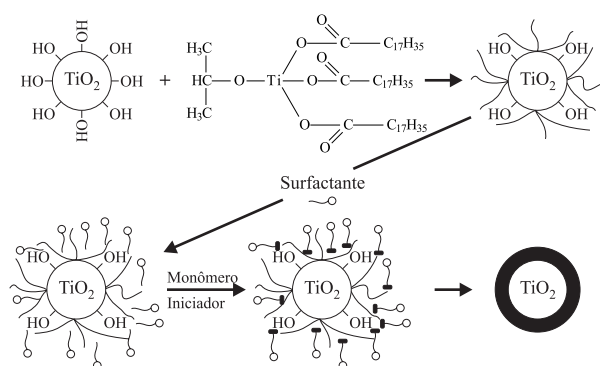


Figura 1. Modificação química da superfície do TiO_2 e seu encapsulamento pela técnica de polimerização em emulsão.

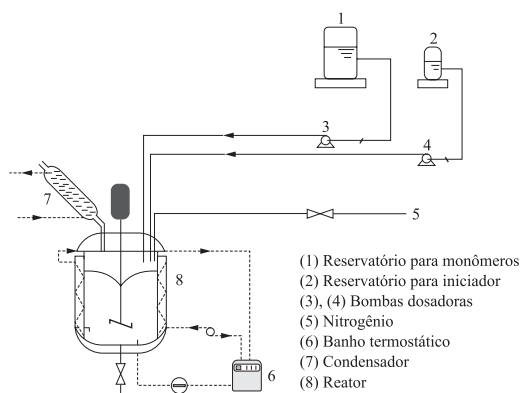


Figura 2. Reator empregado nas reações de encapsulamento do TiO_2

Tabela 1. Formulação e condições experimentais empregadas nas reações de encapsulamento do TiO_2

Reagentes	[g]
MMA	10,00
TiO_2 modificado	10,00
SDS	0,29
$(NH_4)_2S_2O_8$	0,05
Água	190,00

Temperatura = $60^\circ C$; Tempo total de reação = 4 h;
Taxa de adição de monômero e iniciador = $0,04 \text{ mL/min}^*$.

*processo semi-contínuo

Encapsulamento do TiO_2

A Figura 1 representa o esquema das reações de modificação e de encapsulamento que foram realizadas neste projeto. As reações de encapsulamento foram conduzidas em reator de vidro encamisado, de 500ml de capacidade (Figura 2), empregando-se dois processos diferentes de polimerização: batelada e semi-contínuo. A tabela 1 apresenta a formulação e as condições experimentais empregadas nestas reações. O rendimento das reações foi determinado pela

técnica de TGA. O sistema foi caracterizado quanto ao diâmetro médio de partículas, a distribuição de tamanhos de partículas e a morfologia das mesmas, pelas técnicas de espalhamento de luz (light scattering) e de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Resultados e Discussão

Purificação do Dióxido de Titânio

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos na etapa de purificação do TiO_2 . Na purificação do pigmento foram utilizados dois métodos diferentes. Um dos métodos de purificação consistiu na lavagem do pigmento com água deionizada e o outro na lavagem do pigmento com água deionizada e posteriormente com uma solução de NH_4OH ($pH = 10$). Esta lavagem teve como objetivo retirar possíveis impurezas com cargas positivas que estivessem adsorvidas na superfície do pigmento. Porém, esta nova alternativa de purificação do pigmento não foi eficiente na remoção das impurezas. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a quantidade de impurezas perdida na queima do TiO_2 foi maior no caso do pigmento purificado com solução de NH_4OH .

Tabela 2. Efeito do processo de purificação no grau de pureza do TiO_2 não modificado.

	Impurezas [% p/p]
TiO_2 (lavado com água)	1,138
TiO_2 (lavado com água e NH_4OH)	1,649

Modificação Química do TiO_2

Os espectros de FTIR dos pigmentos modificados apresentaram um pico em 1725 cm^{-1} , que foi atribuído à função éster e um pico bem definido na região de $2800-2900 \text{ cm}^{-1}$, atribuído às vibrações das ligações carbono-hidrogênio, presentes na molécula do titanato (Figura 3). A partir dos espectros das amostras de heptano, recuperadas após o término das reações, e de uma curva padrão de absorvância (pico de 1750 cm^{-1}), foi possível determinar o rendimento das reações de modificação do pigmento. O rendimento encontrado por essa técnica (76,7%) foi muito próximo daquele obtido pela técnica de TGA (80,6%).

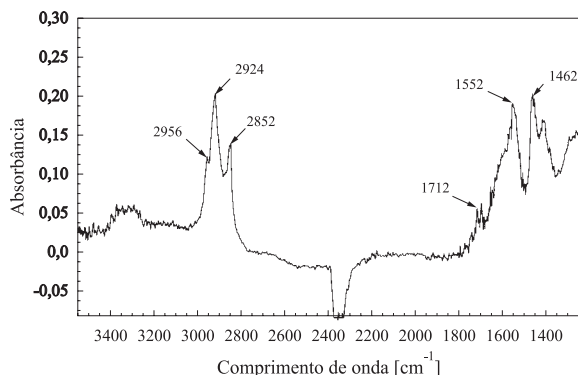


Figura 3. Espectro de FTIR de uma amostra de TiO_2 modificado, obtido pela técnica de refletância difusa.

Estudo da adsorção do SDS na superfície do TiO_2 modificado

Este estudo foi realizado com o objetivo de determinar a massa de SDS necessária para cobrir totalmente a superfície das partículas de TiO_2 modificadas pelo titanato. Esta informação é fundamental quando se procura um alto rendimento de encapsulamento e um produto final estável. Uma concentração em emulsificante superior à C.M.C. resultaria na formação de partículas de polímero pelo mecanismo de nucleação micelar, e como consequência, na redução significativa do rendimento do encapsulamento. As figuras 3 e 4 apresentam os resultados de C.M.C. obtidos para o SDS na presença de amostras de TiO_2 modificado e não modificado, determinados por dois métodos diferentes. A partir do deslocamento da C.M.C. do SDS, na presença do TiO_2 , foi possível determinar a quantidade deste emulsificante que foi adsorvida na superfície do mesmo. O método de tensão superficial nos indicou uma adsorção de 35 mg de SDS/g de TiO_2 modificado, ao passo que, no caso da análise condutométrica, indi-

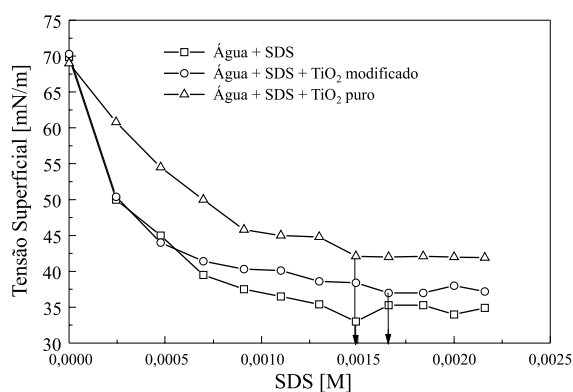


Figura 4. Determinação da C.M.C. do SDS a partir de medidas de tensão superficial.

cou que o valor encontrado foi de 30mg de SDS/g de TiO_2 modificado.

Encapsulamento do TiO_2

A partir dos diagramas de TGA e dos dados da tabela 1 foi possível determinar o rendimento das reações de encapsulamento do pigmento modificado.

Tabela 3. Rendimento das reações de encapsulamento.

Reação	Po [mg PMMA/g TiO_2]	Rendimento [%]
1 ^a	34,70	3,5
2 ^b	18,36	1,8
3 ^a	50,77	5,1

a = Processo batelada, b = Processo semi-contínuo
Po = Polímero na superfície do pigmento.

O encapsulamento do pigmento por processo batelada (reação 1) apresentou um rendimento de 3,5%. Comparando este resultado com aquele obtido por Caris^[6], verificou-se uma diferença significativa, pois o rendimento determinado por esse autor foi de 6,4%. Esta diferença já era esperada, pois no trabalho de Caris foi utilizado um titanato com apenas duas funções ésteres. A utilização desse titanato resultou num maior rendimento de modificação da superfície do pigmento, quando comparado ao rendimento obtido no nosso trabalho, com a utilização de um titanato com três funções ésteres (maior impedimento estérico). O titanato utilizado por Caris conferiu um caráter mais hidrofóbico à superfície do TiO_2 , facilitando sobremaneira a adsorção do monômero na eta-

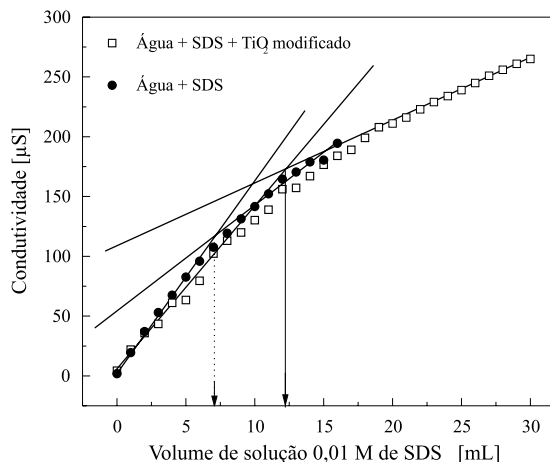


Figura 5. Determinação da C.M.C. do SDS por análise condutométrica

pa de encapsulamento. Outro fator importante que deve ter originado esta diferença nos rendimentos das reações de encapsulamento é o tipo de iniciador utilizado. O iniciador utilizado por Caris era orgânico e apresentava um caráter hidrofóbico, fazendo com que a reação de polimerização ocorresse preferencialmente na fase hidrofóbica, ou seja, na superfície do pigmento. Já neste trabalho, foi utilizado um iniciador inorgânico (hidrofilico), que sofre decomposição térmica dando início à polimerização na fase aquosa. Neste caso, o rendimento do encapsulamento dependerá da migração dos radicais monoméricos e oligoméricos formados na fase aquosa para a superfície hidrofóbica do pigmento modificado. A migração desses radicais pode ser comprometida na presença de um número muito elevado de micelas livres que são geradas quando da utilização de uma alta concentração em emulsificante. Estas micelas livres podem competir com o pigmento modificado na absorção dos radicais formados na fase aquosa, diminuindo drasticamente o rendimento das reações de encapsulamento.

A reação 2 apresentou um rendimento muito baixo em comparação a reação que foi conduzida em processo batelada (reação 1). O baixo rendimento dessa reação foi devido a um problema com uma das bombas dosadoras, que resultou na adição de um volume de monômero menor do que o desejado. Este problema foi resolvido e realizou-se uma nova reação de encapsulamento nas mesmas condições experimentais da reação 2, obtendo-se um rendimento de 5,1% (reação 3).

Trabalhando em processo semi-contínuo, Janssen^[3] conseguiu obter um rendimento de encapsulamento do TiO_2 de 7,5%. O titanato utilizado por esse autor foi o mesmo que Caris^[6] utilizou em seu trabalho, ou seja, com apenas duas funções ésteres. Nesse caso, a diferença de rendimento, referente ao valor encontrado na reação 3 desse trabalho (5,1%), pode também ser explicada pelo maior rendimento obtido por Janssen na etapa de modificação química da superfície do pigmento. Além disso, Janssen utilizou uma quantidade de monômero e um perfil de adição do mesmo, diferentes daqueles utilizados neste trabalho. Estes dois parâmetros, influenciam de maneira significativa o rendimento de encapsulamento, pois quanto menor a quantidade de monômero no meio reacional menor será a nucleação secundária e por conseqüência menor o número de partículas de polímero livre formadas na fase aquosa. Janssen ve-

rificou também que o rendimento do encapsulamento era muito maior quando as reações eram conduzidas em processo semi-contínuo. Esta dependência do rendimento no tipo de processo empregado, também foi verificada neste trabalho, pois comparando-se o rendimento das reações 1 (batelada) e 3 (semi-contínuo), verificou-se que a reação realizada em processo semi-contínuo apresentava um rendimento superior aquele obtido em processo batelada. Este fato pode ser explicado pela baixa concentração de monômero no meio reacional, no caso do processo semi-contínuo. Nestas condições, a alimentação de micelas livres que possam existir na fase aquosa é controlada, diminuindo a probabilidade de formação de partículas de polímero nessa fase, pelo mecanismo de nucleação micelar, além de evitar a formação de oligômeros hidrossolúveis.

Para avaliar qualitativamente o rendimento das reações de encapsulamento, foram determinados, pela técnica de espalhamento de luz, o diâmetro médio de partículas e a polidispersão das amostras de pigmento encapsulado. A presença de uma única família de partículas com um tamanho médio próximo ao tamanho médio do TiO_2 , seria uma indicação de que todo o polímero formado durante o encapsulamento encontraria-se na superfície do pigmento.

De acordo com os resultados obtidos com a técnica de espalhamento de luz (Tabela 4), pode-se verificar que as reações de encapsulamento (batelada e semi-contínuo) resultaram na formação de dispersões compostas por apenas uma família de partículas de diâmetro médio elevado, indicando a inexistência de partículas livres de polímero na fase contínua (água). É importante lembrar que essas partículas de polímero, sintetizadas nestas condições, apresentariam um diâmetro médio de aproximadamente 100 nm. Entretanto, a polidispersão das amostras foi elevada, o que confirmou a necessidade da utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão

Tabela 4. Diâmetro médio de partículas, DP, e distribuição de tamanhos de partículas, DTP, obtidos pela técnica de espalhamento de luz, para amostras de TiO_2 encapsulado.

Reação	DP [nm]	DTP
1 ^a	357,6	0,141
2 ^b	419,1	0,229
3 ^b	408,4	0,230

a = Processo batelada, b = Processo semi-contínuo

(TEM) para um estudo mais detalhado do diâmetro médio e da morfologia de todas as partículas presentes nos sistemas.

A Figura 6 apresenta a micrografia de uma amostra de pigmento não encapsulado. As figuras 7 e 8 apresentam as micrografias de amostras de TiO_2 encapsulado por diferentes processos de polimerização, obtidas pela técnica de TEM. De acordo com as figuras 7 e 8, pode-se verificar a presença de partículas livres de polímeros na fase aquosa, o que comprova a elevada polidispersão que foi observada com a técnica de espalhamento de luz e também os baixos valores de rendimento, determinados pela técnica de TGA. Mesmo com baixos rendimentos, o encapsulamento fica muito bem evidenciado quando comparadas as figuras 6 e 8, pois na figura 8 é possível

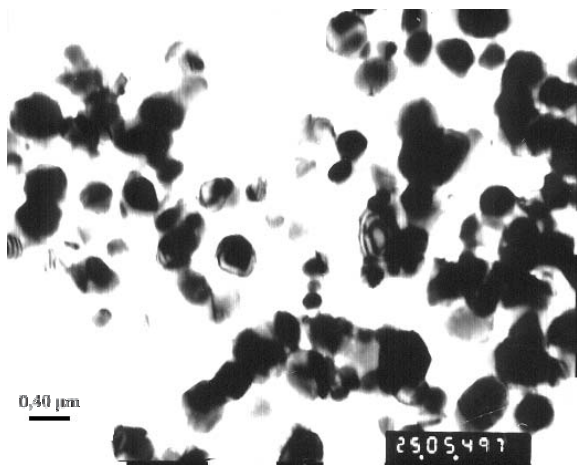


Figura 6. Micrografia de uma amostra de TiO_2 não encapsulado, obtida pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

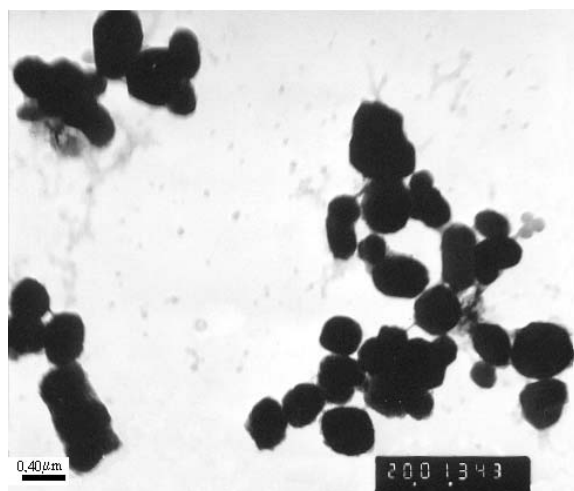


Figura 7. Micrografia de uma amostra de TiO_2 encapsulado em processo batelada (reação 1), obtida pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

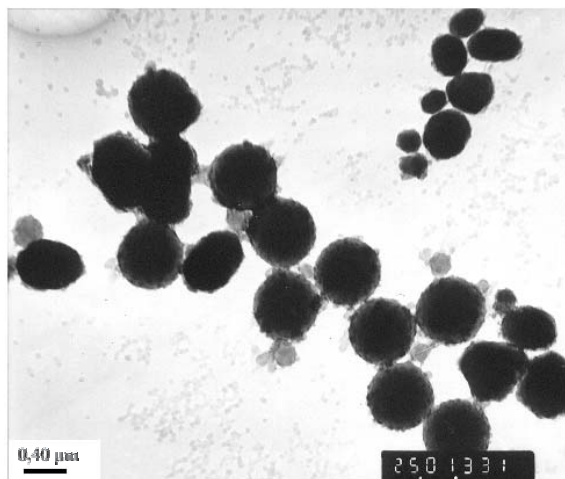


Figura 8. Micrografia de uma amostra de TiO_2 encapsulado em processo semi-contínuo (reação 2), obtida pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

observar as partículas de polímero adsorvidas na superfície do pigmento, caracterizando uma morfologia “core-shell” do tipo framboesa (raspberry-like).

Conclusões

A técnica de FTIR, com o método de reflexão, mostrou-se bastante eficiente na caracterização do TiO_2 modificado. A aplicação dessa técnica na análise do solvente (heptano), separado após as reações de modificação da superfície do pigmento, nos permitiu determinar o rendimento das reações. Os valores de rendimento obtidos por essa técnica foram muito próximos daqueles determinados pela técnica de TGA.

A modificação química da superfície do TiO_2 foi também comprovada, de maneira indireta, pelo estudo da adsorção do SDS, na superfície do pigmento modificado. Esse estudo nos permitiu determinar qual era a massa desse emulsificante, necessária para dispersar o pigmento modificado na fase aquosa, sem formar micelas nesta mesma fase, na etapa de encapsulamento do pigmento.

Comparando-se os resultados obtidos nesse trabalho com aqueles encontrados na literatura, é possível concluir que o rendimento das reações de encapsulamento do TiO_2 é influenciado pelo tipo de iniciador utilizado na etapa de encapsulamento desse pigmento e também pela quantidade de monômero presente no meio reacional. O processo semi-contínuo apresentou-se como a melhor via de encapsulamento do pigmento, resultando num rendimento

superior, quando comparado com aquele obtido em processo batelada.

A técnica de espalhamento de luz não foi eficiente na avaliação qualitativa dos rendimentos das reações de encapsulamento do pigmento. Os resultados obtidos por esta técnica indicaram a presença de uma única família de partículas, porém com elevada polidispersão. A técnica de TEM colocou em evidência a presença de partículas livres de polímero na fase aquosa, confirmando a elevada polidispersão indicada pela técnica de espalhamento de luz. A técnica de TEM foi de fundamental importância na caracterização do produto final, pois a partir dela foi possível observar as partículas de polímero adsorvidas na superfície do pigmento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pela bolsa de Iniciação Científica concedida (Processo nº 99/10299-4) e pelo Projeto Individual de Auxílio à Pesquisa (Processo nº 98/13876-0) e às empresas IPIRANGA S.A., DuPONT e RHODIA do Brasil Ltda., pelo fornecimento dos reagentes que foram utilizados durante o desenvolvimento deste projeto. Gostaríamos também de fazer um agradecimento especial ao Sr. Nildemar Aparecido Messias (IPEN/USP) pela sua dedicação nas análises microscópicas.

Referências Bibliográficas

1. Mark, J. E.; Lee, C. Y. C.; Bianconi, P. A. - *American Chemical Society Symposium Series* 585, Washington, (1995).
2. Caris, C. H. M.; van Elven, L. P. M.; van Herk, A. M.; German, A. L. - *19th FATIPEC Conference book*, 3, 341-354 (1988).
3. Janssen, R. Q. F. - Ph.D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, (1995).
4. Caris, C. H. M.; Kuijpers, R. P. M.; van Herk, A. M.; German, A. L.; *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, 35/36, 335-348 (1990).
5. Haga, Y.; Watanabe, Yosomiya, T.; R. - *Angew. Makromol. Chem.*, 189, 23-24 (1991).
6. Caris, C. H. M. - Ph.D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, (1990).
7. Ono, T. - *Org. Coat.*, 8, 279-296 (1986).
8. Nogochi, H.; Yanase, N.; Uchida, Y.; Suzuta, T. - *J. Appl. Pol. Sci.*, 48, 1539-1547 (1993).
9. Chaimberg, M.; Parnas, R.; Cohen, Y. - *J. App. Polym. Sci.*, 37, 2921-2931 (1989).
10. Fery, N.; Laible, R.; Hamann, K. - *Angew. Makromol. Chem.*, 34, 81-109 (1973).
11. Furusawa, K.; Kimura, Y.; Tagawa, T. - *J. Colloid Interface Sci.*, 109, 69-76 (1986).
12. Hergeth, W. D. O.; Starre, P.; Schmutzler, K.; Wartewig, S. - *Polymer*, 29, 1323 (1988).
13. Hergeth, W. D.; Steinau, U. J.; Bittrich, H. J.; Schmutzler, K.; Wartewig, S. - *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 85, 82-90 (1991).
14. Nagai, K.; Ohishi, Y.; Ishiyaama, K.; Kuramoto, N. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 2183-2189 (1989).
15. Schomaker; Zwartveen, A. J.; Challa, G. - *Polym. Comm.*, 29, 158-160 (1988).
16. Park, J. S.; Ruckenstein, E. - *Polymer*, 31, 175-179 (1990).
17. Hasegawa, M.; Arai, K.; Saito, S. - *J. Chem. Eng. Jpn.*, 21(1), 30-35 (1988).
18. Nakatsuka, T.; Kavsaki, K.; Yamashita, S.; Kohjya, S. - *J. Colloid Interface Sci.*, 93, 277-280 (1983).
19. Hasegawa, M.; Arai, K.; Saito, S. - *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 25 (1987).
20. Meguro, K.; Yabe, T.; Ishioka, S.; Kato, K.; Esumi, K. - *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3019-3021 (1986).
21. Nollen, K.; Kaden, V.; Hamann, K. - *Angew. Makromol. Chem.*, 6, 1-23 (1969).
22. Templeton-Knight, R. L. - *J. Oil Colour Chem. Assc.*, 73(11), 459-464 (1990).

Recebido: 10/08/02

Aprovado: 06/04/02