

pode apresentar estrutura tipo esponja e/ou cavidades, que confere a estas membranas resistência mecânica e favorece um elevado fluxo permeado, quando comparada com a subestrutura de membranas densas ou simétricas. A pele filtrante e a subcamada são preparadas a partir do mesmo material e num único processo, geralmente por inversão de fases por imersão-coagulação em um não solvente, que pode levar a uma diversidade de estruturas morfológicas.

Em escala industrial, diferentemente da utilizada em laboratórios, são processados grandes volumes de fluidos e altos fluxos permeados que são importantes para a viabilidade do processo. Portanto, membranas que apresentam altos fluxos permeados com manutenção de suas propriedades seletivas, são desejadas.

O PVDF e o PMMA são conhecidos por serem compatíveis no estado fundido para todas as composições e apresentam uma fase homogênea, mesmo em nível molecular^[9]. Membranas preparadas pela técnica de imersão-coagulação a partir destes polímeros são mais porosas e menos hidrofóbicas^[10].

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de membranas microporosas e assimétricas a partir de PVDF e da blenda PVDF/PMMA, que pudessem ser utilizadas na clarificação e estabilização biológica de suco de frutas.

Experimental

Materials

Polifluoreto de vinilideno (PVDF) - Aldrich, código 18,270; Polimetilmetacrilato (PMMA) - Aldrich, código 18,224; N,N'Dimetilformamida - Merck, art. 3034; LiCl - Merck; Clorofórmio - Merck, art. 21506; suporte de poliéster-polipropileno - Viledon filter, Carl Freudenberg;

Equipamentos

Microscópio eletrônico de varredura (MEV) - Phillips, modelo XL-30; Espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) - Perkin Elmer; Calorímetro de varredura diferencial (DSC) - Shimadzu, modelo DSC-50; Espectrofotômetro UV/Visível, Hewlett Packard (HP), modelo 8452-A; Purificador de água "Milli-Q™ Water system" - Millipore; Célula de filtração, esquematizada na Figura 1, que foi construída especialmente para atender as exigências deste trabalho, onde se pudessem coletar o permeado e o retentado, simultaneamente.

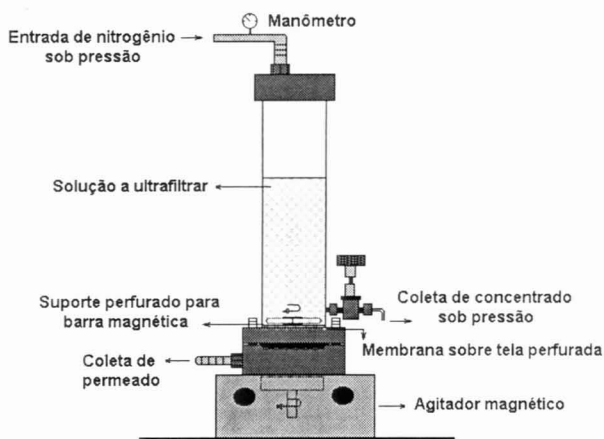


Figura 1. Desenho esquemático da célula utilizada nos experimentos de ultrafiltração

Métodos

As blendas foram formadas pela dissolução de diferentes concentrações percentuais em peso de PMMA - 1,0 a 4,0% e de PVDF - 17,5 e 20,0% (vide Tabela 1), em DMF. As membranas foram preparadas a partir destas soluções poliméricas, pela coagulação em água, conforme procedimento mostrado na Figura 2. O LiCl foi utilizado na concentração de 1,0% (p/p) para aumentar a porosidade das membranas e por ser muito higroscópico e solúvel em água, se difunde totalmente para o banho de coagulação^[11].

A caracterização das membranas foi feita para o estudo de suas morfologias, além do desempenho quanto à permeabilidade à água e retenção de soluto. Os ensaios de filtração foram realizados na célula esquematizada na Figura 1, sob as seguintes condições operacionais: pressão 2,0 Kgf/cm², agitação mecânica (400 rpm) e temperatura ambiente. A Albumina do Soro Bovino (BSA), com massa molar média de 67.000 g/mol, foi utilizada como soluto teste nos ensaios para determinação do nível de retenção das membranas. Soluções salinas de BSA foram preparadas a 0,06% em 0,5% de NaCl. Baixa concentração de BSA foi utilizada para se evitar a interação entre as moléculas desta proteína (interações intermoleculares) o que poderia aumentar artificialmente o seu diâmetro. As amostras de permeado e concentrado foram coletadas após 1 hora do início da filtração e pesadas em balança eletrônica analítica e os fluxos, após conversão, foram expressos em Kg/hm². A área de cada membrana utilizada nestes ensaios foi de 10,2 x 10⁻⁴ m². A determinação do nível de retenção da BSA foi feita através de leitura espectrofotométrica a 280nm, de amostras do concentrado e permeado e expressa com R = 1 - (concentração de BSA no permeado/concentração de BSA no concentrado) x 100.

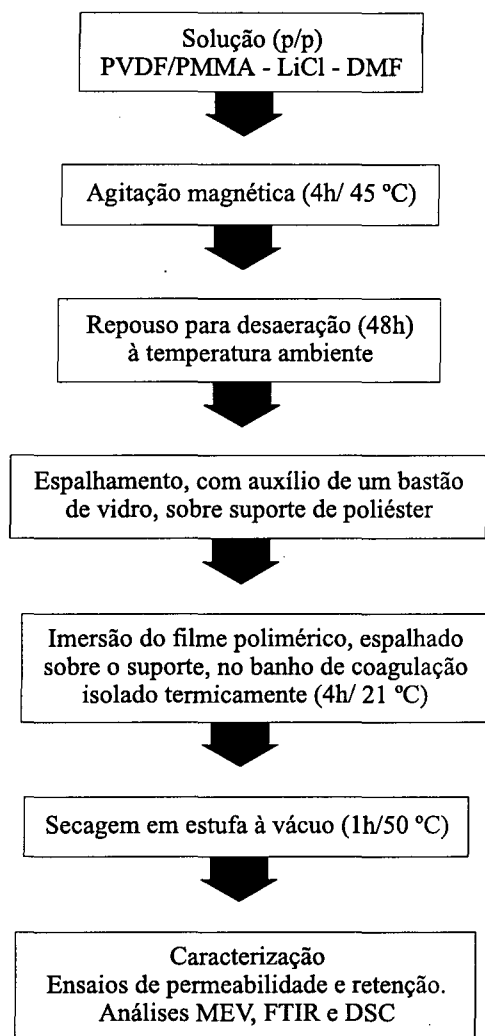


Figura 2. Procedimentos utilizados no preparo das blendas e das membranas

Através de espectros de FTIR foi verificada a permanência do PMMA na estrutura das membranas quando submetidas à ação de solvente e de soluções quimicamente agressivas normalmente utilizadas na limpeza e sanitização.

Para observação microscópica, todas as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e posteriormente recobertas com fina camada de ouro ($\pm 350\text{Å}$).

Resultados e discussão

Permeabilidade e retenção de soluto pelas membranas

São relacionadas na Tabela 1, as membranas obtidas a partir de diferentes composições percentuais das blendas de PVDF/PMMA, suas espessuras e os valores de permeabilidade e retenção.

A presença de PMMA nas membranas de PVDF teve um efeito pronunciado em suas propriedades de transporte e retenção. Um aumento na concentração de PMMA aumentou o fluxo de água e de solução de BSA para as 2 concentrações de PVDF. Os níveis de retenção, entretanto, só aumentaram quando se utilizou o PVDF a 20,0% e PMMA a 2,0 e 4,0%, na solução polimérica.

Sendo o PMMA um polímero amorfo e menos hidrofóbico que o PVDF, a sua adição na solução polimérica permite a obtenção de membranas com maior região amorfa e com características mais hidrofílicas, quando comparadas com aquelas membranas preparadas somente com o PVDF^[10]. Ocorreu ainda, um aumento nas espessuras das membranas com o aumento na concentração de PMMA, devido ao aumento na porosidade global das membranas. Membranas mais hidrofílicas são características importantes para se obter altos fluxos de soluções aquosas já que a hidrofílicidade torna a membrana mais “molhável”. O aumento no fluxo de água e de solução de BSA verificado, acompanhado pelo aumento nos níveis de retenção desta proteína, quando aumenta a concentração de PMMA, indicam um aumento na porosidade (poros por unidade de área) superficial da membrana e uma redução no diâmetro destes poros.

Observa-se também, que uma maior concentração de PVDF na solução polimérica gerou membranas com menores fluxos permeados. Membranas preparadas a partir da coagulação de soluções mais concentradas, normalmente são menos porosas e apresentam menores fluxos permeados.

Durante a ultrafiltração forma-se sobre a superfície da membrana uma fina camada de solutos retidos, que passa a oferecer uma resistência adicional ao fluxo de massa. Este efeito pode ser observado quando se compara o fluxo de água e o fluxo de solução com BSA (Tabela 1). Um eventual entupimento dos poros superficiais das membranas, também precisa ser considerado.

Morfologia das membranas

As membranas preparadas pela técnica de inversão de fases por imersão-coagulação, a partir tanto do PVDF quanto da blenda PVDF/PMMA, apresentaram características morfológicas assimétricas. Um aumento na concentração de PMMA resultou num aumento na porosidade global e na espessura das membranas. Micrografias das fraturas das membra-

Tabela 1. Dados de fluxo de permeado, retenção de soluto e espessura das membranas preparadas a partir de diferentes composições da blenda de PVDF/PMMA

Membranas	*PVDF	*PMMA	**PVDF	**PMMA	Fluxo água (kg/hm ²)	Fluxo solução BSA (kg/hm ²)	Retenção BSA (%)	Espessura*** (μm)
M1	17,5	0,0	100,0	0,0	115	39	79	80
M1a	17,5	1,0	94,6	5,4	90	48	53	90
M1b	17,5	2,0	89,7	10,3	130	55	64	100
M1c	17,5	4,0	81,4	18,6	345	63	78	105
M2	20,0	0,0	100,0	0,0	34	18	86	100
M2a	20,0	1,0	95,2	4,8	46	26	83	100
M2b	20,0	2,0	90,9	9,1	51	36	95	115
M2c	20,0	4,0	83,3	16,7	110	41	94	120

* Concentrações percentuais (p/p) dos polímeros dissolvidos em DMF.

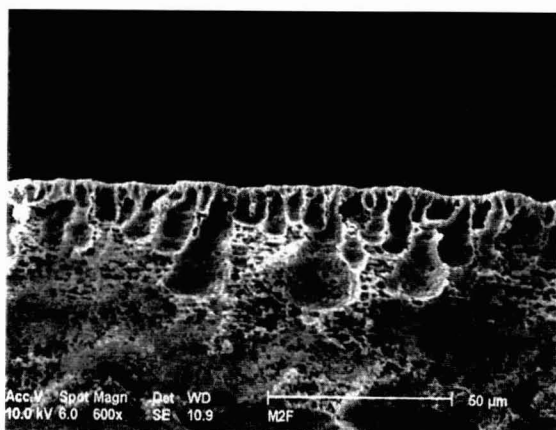
** Concentrações percentuais (p/p) dos polímeros nas membranas após eliminação do DMF (calculado através de balanço de massa).

*** Sem o suporte de poliéster-polipropileno.

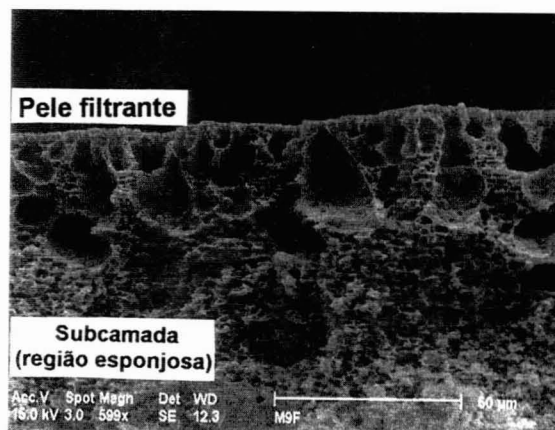
nas M1, M1c e M2, M2c são mostradas na Figura 3.

Atribue-se a menor hidrofobicidade do PMMA, comparativamente ao PVDF, à alteração nas taxas de

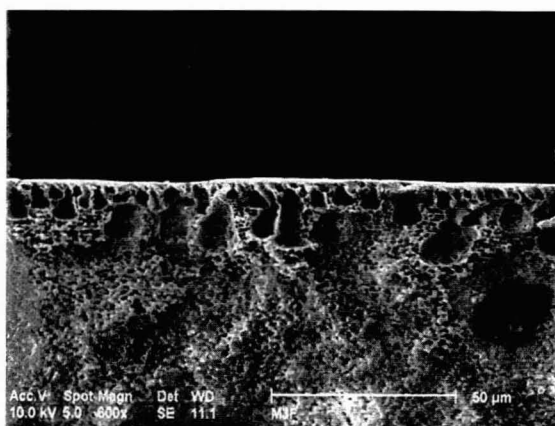
difusão e contra-difusão do solvente (DMF) e do não solvente (água), durante a preparação das membranas devido possivelmente, a uma redução na tensão



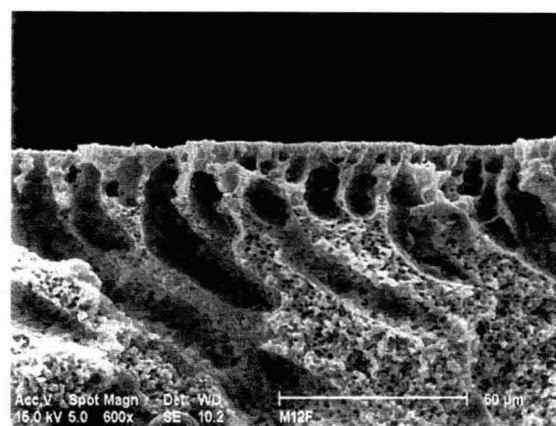
M1 - 100% PVDF / 0,0% PMMA



M1c - 81,4% PVDF / 18,6% PMMA

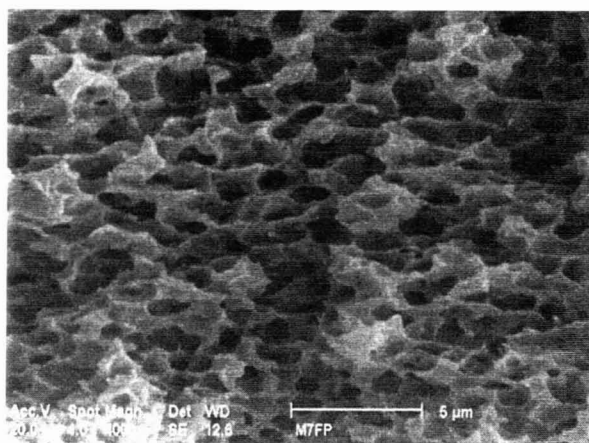


M2 - 100% PVDF / 0,0% PMMA

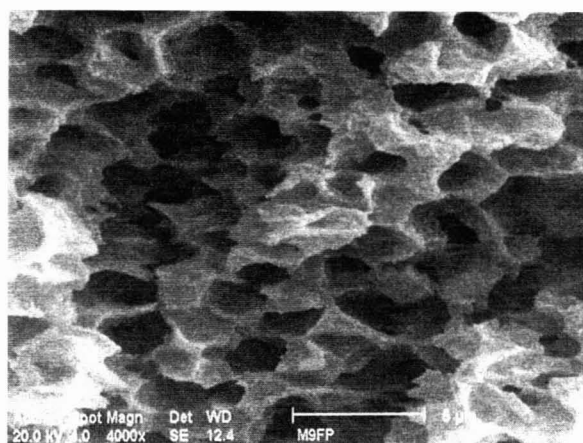


M2c - 83,3% PVDF / 16,7% PMMA

Figura 3. Micrografias das fraturas das membranas com diferentes percentuais em peso de PVDF e PMMA



M1a - 94,6% PVDF / 5,4% PMMA



M1c - 81,4% PVDF / 18,6% PMMA

Figura 4. Micrografias das fraturas das membranas M1a e M1c, mostrando detalhes das regiões esponjosas

interfacial entre a superfície do filme e o banho de coagulação, gerando regiões com células maiores e mais abertas^[10]. Esta estrutura favorece um maior fluxo permeado melhorando, portanto, as propriedades de transporte da membrana.

Embora a maior resistência ao fluxo de massa esteja a nível da pele filtrante, uma estrutura mais aberta da subcamada, como a obtida neste trabalho, deve ser considerada por oferecer uma menor resistência a este fluxo, quando as membranas são utilizadas nos processos de separação. Portanto, a pele filtrante e a subcamada, identificadas na Figura 3 (M1c), apresentam resistências decrescentes e em série. Detalhes das estruturas esponjosas das membranas M1a e M1c são mostradas na Figura 4.

O crescimento observado no tamanho dos poros da subcamada com o aumento na concentração de PMMA na solução polimérica, pode ser o resultado de uma maior velocidade de precipitação do PVDF,

alterando a sua porosidade superficial e contribuindo para o aumento do fluxo permeado.

Análise térmica

Os termogramas, de diferentes composições percentuais dos componentes da blenda PVDF/PMMA, são mostrados na Figura 5.

A adição de um polímero amorfo a um polímero semi-cristalino tende a diminuir a temperatura de fusão (T_m) ou apenas reduzir o grau de cristalinidade do componente semi-cristalino, como ocorreu neste caso.

Observa-se que para todas as composições estudadas da blenda, a temperatura de fusão do PVDF se manteve inalterada. Portanto, a presença de PMMA não interferiu na estrutura dos cristais de PVDF durante a sua coagulação, mas inibiu parcialmente o crescimento ou a formação destes cristais.

A Figura 6 mostra a redução no grau de cristalinidade do PVDF frente a adição do PMMA. Os pontos apresentados no gráfico foram obtidos a par-

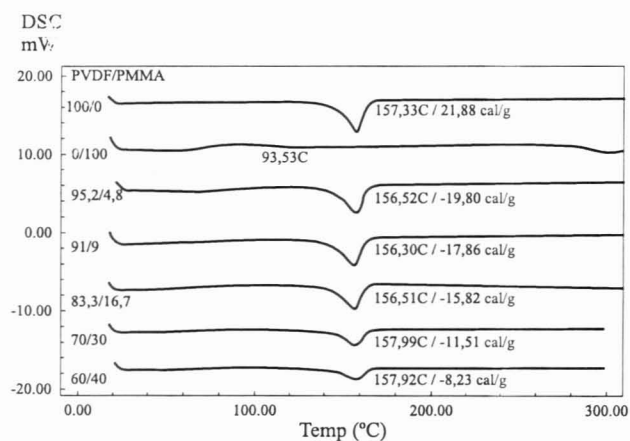


Figura 5. Termogramas para diferentes composições percentuais em peso da blenda PVDF/PMMA

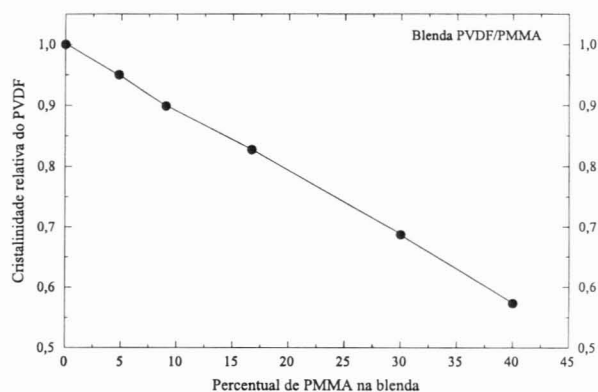
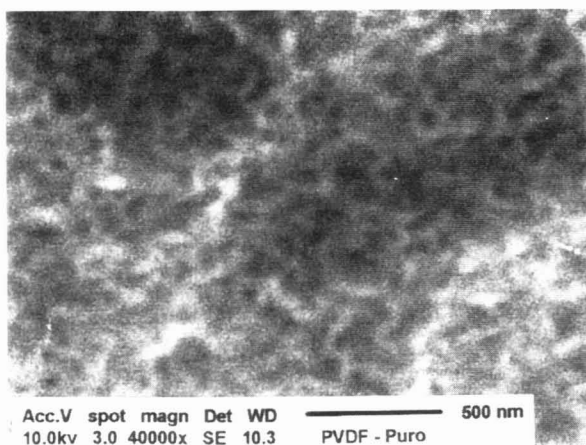
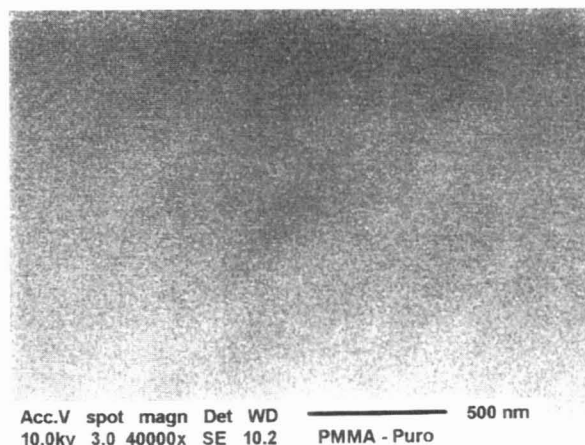


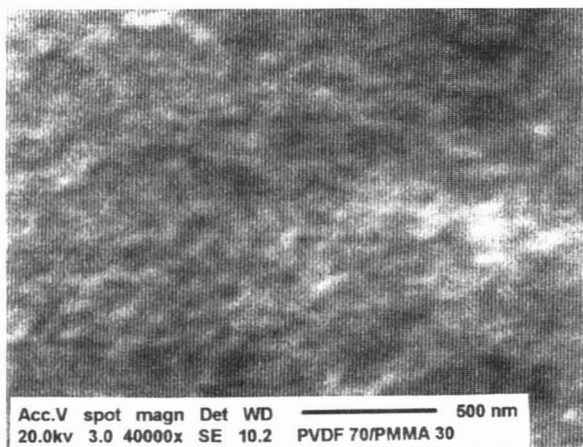
Figura 6. Crisalinidade do PVDF em função da concentração de PMMA na blenda



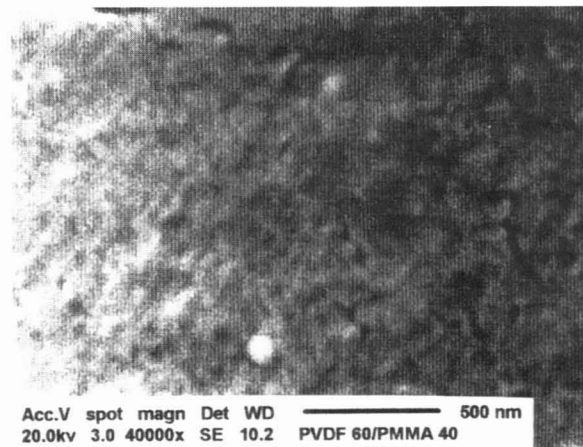
PVDF puro



PMMA puro



70% PVDF / 30% PMMA



60% PVDF / 40% PMMA

Figura 7. Micrografias da superfície das membranas preparadas a partir de PVDF e PMMA puros e das blendas em diferentes concentrações percentuais em peso

tir dos termogramas da Figura 5. Eles representam a razão entre o valor correspondente à entalpia de fusão do PVDF na mistura (considerando a massa de PMMA) e o valor da entalpia de fusão do PVDF puro, considerando-se total cristalização.

É observado um comportamento linear entre o aumento percentual de PMMA na blenda e a redução na cristalinidade do PVDF.

HAHN e co-autores^[9] mostraram que em blendas de PVDF/PMMA, obtidas a partir do estado fundido, a cristalinidade do PVDF foi totalmente inibida quando a concentração de PMMA na blenda atingiu 40%, ou 80% quando as amostras foram tratadas a 135°C por 24 horas.

Microscopia da superfície dos filmes

Na Figura 7 são mostradas micrografias da superfície de membranas preparadas pela técnica de in-

versão de fases por imersão-coagulação, a partir dos polímeros puros e da blenda PVDF/PMMA. Não são observados domínios, mesmo para 40% de PMMA na blenda, indicando uma homogeneidade característica de uma blenda miscível.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier por reflexão interna (FTIR-ATR)

A permanência do PMMA na estrutura das membranas foi investigada. Este componente sendo lixiviado pode contaminar o filtrado e a sua saída da estrutura da membrana pode provocar alterações importantes em suas propriedades funcionais.

A permanência de outros polímeros como o PVP (polivinilpirrolidona) na estrutura de fibras ocas de polieterimida (utilizadas como suporte de membranas compostas) foi estudada por Borges e co-auto-

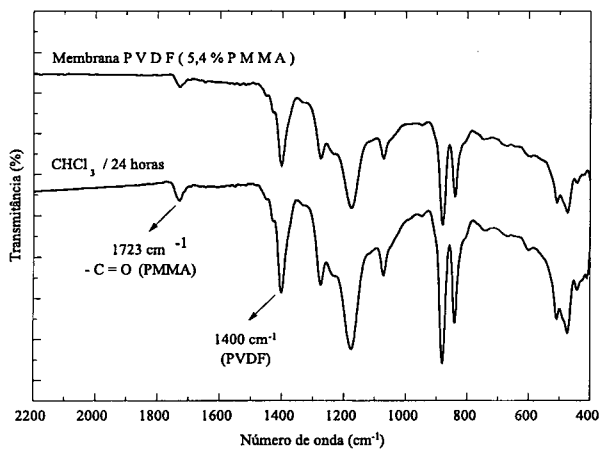


Figura 8. Espectros de FTIR-ATR de membranas preparadas a partir da blenda PVDF/PMMA submetidas ou não ao tratamento com clorofórmio

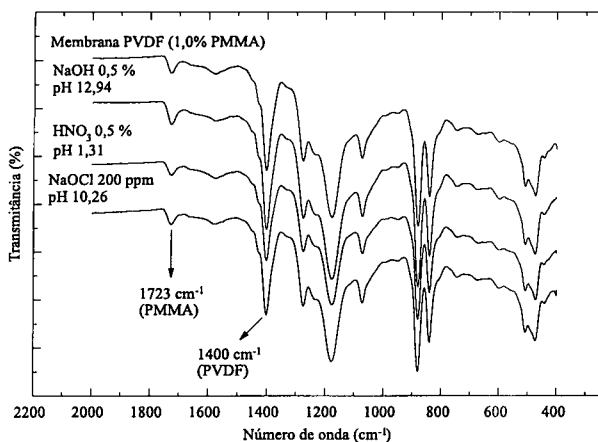


Figura 9. Espectros de FTIR de membranas PVDF/PMMA submetidas à ação de soluções quimicamente agressivas

res^[12]. Foi verificado que o PVP permanece na matriz polimérica, mas não uniformemente distribuído se concentrando na superfície da membrana.

Membranas de PVDF foram preparadas a partir de soluções poliméricas contendo 1,0% de PMMA (5,4% na membrana final) e mantidas submersas em clorofórmio, solvente apenas para o PMMA, por 24 horas à temperatura ambiente. Os espectros na região do infravermelho, mostrados na Figura 8, indicam que o PMMA permaneceu na estrutura das membranas, não havendo variação na relação entre as bandas em 1723 e 1400 cm^{-1} , relativas ao PMMA e ao PVDF, respectivamente.

O PMMA também permaneceu na estrutura das membranas, mesmo quando estas foram submersas em soluções quimicamente agressivas, utilizadas nos programas de limpeza e sanitização, por 72 horas, um período muito superior ao normalmente utilizado industrialmente. Os espectros de FTIR-ATR são mostrados na Figura 9.

Conclusões

A partir da blenda PVDF/PMMA foi possível a preparação de membranas assimétricas com boas características morfológicas e funcionais quando comparadas com aquelas preparadas somente a partir do PVDF. O aumento na concentração de PMMA na blenda, embora não alterasse a entalpia de fusão do PVDF, reduziu acentuadamente a sua cristalinidade. Além disso, um aumento na concentração de PMMA, aumentou significativamente a porosidade global das membranas, com conseqüente incremento em suas espessuras.

Verificou-se que o PMMA permaneceu na estrutura das membranas mesmo na presença de um bom solvente e, também, quando submetidas à ação de soluções normalmente utilizadas nos programas de limpeza e sanitização. Isto assegura a manutenção de suas características morfológicas e funcionais, garantindo um bom desempenho durante os processos de ultrafiltração.

Está sendo estudado pelos autores o desempenho destas membranas na clarificação e estabilização biológica de suco de frutas, através de uma unidade piloto de ultrafiltração tangencial, com resultados preliminares bastante satisfatórios.

Referências Bibliográficas

1. Munari, S.; Bottino, A.; Capannelli. "Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes", *J. Membrane Science*, Vol 16, p 181-193 (1983).
2. Shih, H.C.; Yeh, Y.S.; Yasuda, H.; "Morphology of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes studied by gas permeation and scanning electron microscopy", *J. Memb. Sci.*, Vol 50, p 299-317 (1990).
3. Yanagishita, H.; Nakane, T.; Yoshitome, H. "Selection criteria for solvent and gelation medium in the phase inversion process", *J. Memb. Sci.*, Vol 89, p 215-221 (1994).
4. Gotoh, M.; Tamiya, E.; Karube, I.; "Preparation and performance of poly(vinyl butyral) membrane for ultrafiltration", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 48, p 67-73 (1993).
5. Wienk, I.M.; Boom, R.M.; Beerlage, M.A.M.; Bulte, A.M.W.; Smolders, C.A.; Strathmann, H.; "Recent advances in the formation of phase

- inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers”, *J. Memb. Sci.*, Vol 113, p 361-371 (1996).
6. Di Luccio, M.; Borges, C.P.; Nobrega, R.; Habert, A.C.; “Microporous membranes by phase inversion II. Polycarbonate/Polyvinylpyrrolidone/NMP/Water system”, *Anais do II CI-TEM*, Rio de Janeiro, 8 a 10 de agosto, p 53-61 (1994).
 7. Boon, R.M.; Th. van den Boomgaard.; Smolders C. A.; “Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system. Evaluation with the system PES-PVP-NMP-Water”, *J. Memb. Sci.*, V 90, 231-249 (1994).
 8. Wijmans, J.G.; Rutten, H.J.J.; Smolders, C.A.; “Phase separation phenomena in solutions of poly(2,6-Dimethyl-1,4-phenyleneoxide) in mixtures of trichloroethylene, 1-octanol, and methanol: relationship to membrane formation”, *J. Polym. Sci.*, Vol 23, 1941-1955 (1985).
 9. Hahn, B.R.; Herrmann-Schönherr, O.; Wendorff, J.H.; “Evidence for a crystal-amorphous interphase in PVDF and PVDF/PMMA blends”, *Polymer*, Vol 28, 201-207 (1987).
 10. Nunes, S.P.; Peinemann, K.V.; “Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends”, *J. Memb. Sci.*, Vol 73, 25-35 (1992).
 11. Petrus, J.C.C.; “Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas”, Tese de Doutorado, Unicamp (1997).
 12. Borges, C.P.; Nobrega, R.; Habert, A.C.; “Fibras ocas de polieterimida utilizando polivinilpirrolidona como aditivo à solução polimérica. Caracterização por ESCA e análise elementar”, *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo-SP, 5 a 8 de outubro, 467-471 (1993)

**Índice Remissivo dos Trabalhos Apresentados nas Edições da Revista
"Polímeros: Ciência e Tecnologia" de 1997**

Revista Nº 1 Ano VII - Jan/Mar

	página
“Influência da Estrutura do Catalisador a base de Zirconoceno na Estereorregularidade e Propriedades do Polipropileno Formado” <i>Mário R. Meneghetti, Madalena C. Forte e Jairton Dupont</i>	
Artigo Técnico-Científico	30
“Aplicações da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para Especificação Isomérica de Polibutadienos Hidroxilados Utilizados na Síntese de Polímeros Pu-Propelentes” <i>Marta F. K. Takahashi e Wagner L. Polito</i>	
Artigo Técnico-Científico	37
“Adesão de Polipropileno Foto-Oxidado” <i>Anamélia S. Vasconcellos, Carlos H. F. Stocker e Ricardo Baumhardt Neto</i>	
Artigo Técnico-Científico	44
“Propriedades Absorventes dos Produtos da Carbóxi-Metilação de Polpa Etanol /Água de Medula de Bagaço de Cana-de-Açúcar” <i>Cibele M. F. Martinez, Elisabete Frollini e Sérgio P. Campana Filho</i>	
Artigo Técnico-Científico	48
“Resolução Lamelar num Novo Microscópio Eletrônico de Varredura” <i>Hans-Jürgen Kestenbach, Nádia C. P. S. Nocite, Rinaldo Gregório Filho, Joachim Loss e Jürgen Petermann</i>	
Artigo Técnico-Científico	58
“Comportamento Mecânico e Termo-Mecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS” <i>Luís Antonio S. Ferreira, Luiz Antonio Pessan e Elias Hage Júnior</i>	
Artigo Técnico-Científico	67

Revista Nº 2 Ano VII - Abr/Jun

“Hidrogéis de PoliHEMA para Reparo de Defeitos da Cartilagem Articular. 1 - Síntese e Caracterização Mecânica” <i>Sonia M. Malmonge e Cecília A. C. Zavaglia</i>	
Artigo Técnico-Científico	22
“Caracterização Elétrica e Física de Compósitos de Copolímero EPDM Vulcanizado e Trihidróxido de Alumínio” <i>Maria Zanin e José A. Giacometti</i>	
Artigo Técnico-Científico	30
“Preparação e Caracterização de Colágeno Aniônico por Hidrólise Seletiva de Grupos Carboxamida Internos” <i>Zahra F. Chaudry, José L. Rocha, Ana Maria G. Plepis, Marcos Rossi e Gilberto Goissis</i>	
Artigo Técnico-Científico	40
“Fotodegradação do Polipropileno. Um Processo Essencialmente Heterogêneo” <i>Marcelo S. Rabello e James R. White</i>	
Artigo Técnico-Científico	47
“Barras de FRP: Avaliando o Módulo de Elasticidade não Destrutivamente” <i>Protasio F. Castro</i>	
Artigo Normas e Métodos	58
“Correlação entre o Comportamento Termooxidativo do Polipropileno (PP) e do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e o Tipo de Tratamento Superficial do Negro de Fumo” <i>Edilene de Cássia D. Nunes, Alex S. Babetto e José Augusto M. Agnelli</i>	
Comunicação Técnico-Científica	66

Revista Nº 3 Ano VII - Jul/Set

“Géis de Colágeno Aniônico: Ransana como Biomateriais. Preparação e Caracterização Físico-química” <i>Gilberto Goissis e Júlio C. Góes</i> Artigo Técnico-Científico	32
“Kinetic and Structural Features of the Furan Compounds as Inhibitors of the Radical Polymerization of Vinyl Acetate” <i>Rebeca Vega e Jacques Rieumont</i> Artigo Técnico-Científico	40
“Propriedades Mecânicas de Blendas de PS/Resíduo de Borracha - Influência da Concentração, Granulometria e Método de Moldagem” <i>Edcleide M. Araújo, Laura H. Carvalho, Marcus Vinicius L. Fook e José Roberto M. d’Almeida</i> Artigo Técnico-Científico	45
“A Introdução de Catalisadores Metalocênicos como Estratégia Competitiva da Indústria de Termoplásticos” <i>Francisco A. Ribeiro Filho, Maria José S. Ferreira Netto e Carlos A. Hemais</i> Artigo Mercadológico	53
“Comparação entre o Método da Gota Pendente e o Método da Gota Girante para Medida da Tensão Interfacial entre Polímeros” <i>Nicole R. Demarquette e Musa R. Kamal</i> Artigo Normas e Métodos	63
“Copolímeros de Estireno-Divinilbenzeno para Aplicação em Cromatografia de Exclusão por Tamanho” <i>Márcia Angelica F. S. Neves, Marcos L. Dias e Fernanda M. B. Coutinho</i> Artigo Técnico-Científico	71

Revista Nº 4 Ano VII - Out/Dez

“Kinetic and Sensitivity Approach to the Mechanism of Inhibited Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of Furan Compounds” <i>Rebeca Vega e Jacques Rieumont</i> Artigo Técnico-Científico	22
“Uso do Processo Sol-Gel na Obtenção de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos: Preparação, Caracterização e Aplicação em Eletrólitos de Estado Sólido” <i>Rita A. Zoppi e Suzana P. Nunes</i> Artigo Técnico-Científico	27
“Estudo Fotofísico do Cromóforo p-fenóxi-metil-estilbeno Livre ou Ligado a um Esqueleto de Poliestireno” <i>Marcelo Aguiar, Shu Hui Wang, Frank E. Karasz e Leni Akcelrud</i> Artigo Técnico-Científico	37
“Influência de Aditivos na Rigidez Dielétrica do Polietileno de Alta Densidade” <i>Marcelo M. Ueki e Maria Zanin</i> Artigo Técnico-Científico	42
“Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros” Paulo S. P. Herrmann, Marcelo A. P. da Silva, Rubens Bernardes Filho, Aldo E. Job, Luiz A. Colnago, Jane E. Frommer e Luiz H. C. Mattoso Artigo de Revisão	51
“Simulação do Processo de Injeção de Polipropileno Isotático (iPP) Utilizando um Modelo de Cinética de Cristalização Quiescente” <i>Marcos A. d’Ávila, Carlos H. Ahrens e Rosario E. S. Bretas</i> Artigo Técnico-Científico	62