

# ANÁLISE DE ABSORÇÃO DE UMIDADE EM COMPÓSITOS À BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) COM PARTÍCULAS GEOPOLIMÉRICAS\*

*Eliziane Medeiros Santos<sup>1</sup>*

*Flávio James Humberto Tommasini Vieira Ramos<sup>2</sup>*

*Alaelson Vieira Gomes<sup>3</sup>*

*Vinícius Ribeiro Cavaleiro de Macedo<sup>4</sup>*

*José Lauro de Oliveira Schramm<sup>5</sup>*

*Gabriel Barbosa Meireles<sup>6</sup>*

*Lucas Henrique Brito Rodriguez<sup>7</sup>*

*Arnon de Mello Barbosa<sup>8</sup>*

*Matheus Fernandes Vivas da Silva<sup>9</sup>*

## Resumo

O estudo teve como objetivo a análise da absorção de umidade de compósitos à base de poli (tereftalato de etileno) (PET) com partículas geopoliméricas de aciaria de panela dispersas na matriz orgânicas. As amostras foram a partir da diminuição das suas dimensões em laboratório, através da moagem da escória de aciaria em moinho de bolas, e do PET através da moagem em moinhos de facas, para após esse processo a mistura física de ambos os materiais polímero/ aciaria geopolimerizada nas proporções de 0%, 20%, 40% e 60%, respectivamente para produção dos corpos de prova para ensaio de ensaio de absorção de umidade realizado segundo a norma ASTM D570. Mudanças de porosidade, fragilidade e outras características físicas foram registradas e analisadas. Através dos resultados foi observado que os compósitos com concentrações de 20% e 40% de geopolímeros não obtiveram grandes absorções e maiores distúrbios durante o processamento, o que promoveu a continuidade do estudo em busca de possíveis aplicações futuras desses compósitos sustentáveis. Já os compósitos com concentrações de 60% de geopolímeros obtiveram maiores absorções de umidade e aspecto quebradiço. Esse fato pode ser consequência não somente das grandes quantidades de poros e fragilidade do polímero decorrente da fusão incompleta de todo material orgânico, visto a função de barreira para passagem de calor por todo material, desempenhada pelo material refratário pós geopolimerizado. Diante de todo estudo realizado é importante observar que um dos grandes objetivos desse trabalho também é o reaproveitamento desses materiais para reciclagem (descartados no meio ambiente) através da produção de novos produtos pelas indústrias, como materiais de engenharia.

**Palavras-chave:** PET; Escória de Panela; Sustentabilidade; Geopolímero; Absorção de Umidade.

## ANALYSIS OF WET ABSORPTION IN COMPOSITION BASED ON POLY(ETHYLENE TETHALATE) BASED AT GEOPOLIMERIC PARTICLES

### Abstract

The following article aims at analyzing the moisture absorption of polyethylene terephthalate (PET) based composite with geopolymer particles of steel slag. The samples were duly produced in the laboratory, from the slag and PET grinding process, to the geopolymer creation, to the manufacture of the samples with proportions of 0%, 20%, 40% and 60% of geopolymer in the polymer matrix. With the fabrication of the test specimens, the moisture absorption test was performed according to ASTM D570. Changes in porosity, brittleness and other physical characteristics were recorded and analyzed. Through the results, it was verified that

the composites with concentrations of 20% and 40% of geopolymers did not obtain great absorptions and greater problems in the processing, encouraging the continuation of the study in search of possible future applications. On the other hand, the composites with concentrations of 60% of geopolymers had a higher absorption having brittle appearance, large amounts of pores and fragility, which made processing difficult. As a complement, having more than just a scientific character, the article serves the purpose of reusing materials commonly discarded in the environment and reusing them in a useful way, and thus following the purpose of sustainability.

**Keywords:** PET; Slag; Sustainability; Geopolymer; Absorption.

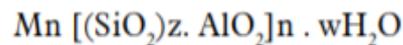
- <sup>1</sup> *Engenharia Civil, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais SE/8, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>2</sup> *Desenho Industrial- Projeto de Produto, pós doutor, pesquisador, Departamento de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- <sup>3</sup> *Engenharia Metalúrgica, Doutorado em Ciência dos Materiais, Professor, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ e Brasil Graduando em*
- <sup>4</sup> *Engenharia, Seção de Ensino Básico, Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>5</sup> *Graduando em Engenharia, Seção de Ensino Básico, Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>6</sup> *Graduando em Engenharia, Seção de Ensino Básico, Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*
- <sup>7</sup> *Graduando em Engenharia, Seção de Ensino Básico, Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*
- <sup>8</sup> *Graduando em Engenharia, Seção de Ensino Básico, Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- <sup>9</sup> *Graduando em Engenharia, Seção de Ensino Básico, Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasill*

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Geopolímero

Em 1978, com o intuito de obter compostos inorgânicos de base polimérica, Davidovits desenvolveu uma série de experimentos que obtiveram um tipo específico de produtos altamente estáveis e com grande caráter cimentício. Esses produtos então foram nomeados de “geopolímeros” e foi criada uma nomenclatura com base na sua estrutura química [1].

Geopolímeros são derivados de compósitos naturais que contém aluminossilicatos e são obtidos a partir de reações de policondensação, um tipo de polimerização inorgânica, em meio alcalino [2,3,4]. Os geopolímeros não possuem uma proporção estequiométrica bem definida entre os átomos de suas moléculas, mas podemos representá-las através da seguinte equação (Figura 1):



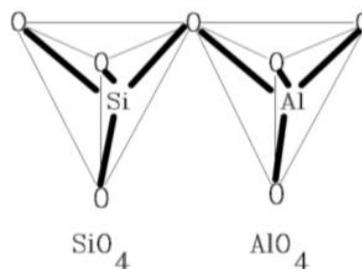
**Figura 1:** representação do geopolímero

Onde:

- M é um metal alcalino ou alcalino-terroso;
- z =1, 2 ou 3;
- n é o grau de polimerização;
- w é o número de moléculas de água em cada molécula do polímero. [2,4]

Os geopolímeros são classificados em três tipos, de acordo com a razão entre os átomos de silício e alumínio presentes em uma molécula, ou seja, a razão *Si:Al*. Essas classificações são dadas por: polissialato (1:1), polissialatossiloxo (2:1) e polissialatodissiloxo (3:1). [3]

O “sialato” é a unidade base que representa a matriz química dos geopolímeros. O termo sialato é a abreviação para silico-oxo-aluminato e serve para caracterizar a rede de tetraedros de  $SiO_4$  e  $AlO_4$  que se ligam alternadamente e compartilham todos os oxigênios dos vértices. A figura (Figura 2) ilustra a estrutura do sialato [2]:



**Figura 2:** estrutura do sialato.

A geopolimerização ocorre por meio da ativação alcalina que consiste basicamente em uma reação de hidratação de compósitos contendo aluminossilicatos com as seguintes substâncias que possuem metais alcalinos ou alcalino-terrosos:

- Hidróxidos do tipo:  $ROH, R(OH)_2$  ;
- Sais de ácidos fracos:  $R_2CO_3, R_2S, RF$  ;
- Sais de ácidos fortes:  $Na_2SO_4, CaSO_4 \cdot 2H_2O$  ;
- Sais silicatados do tipo:  $R_2 \cdot (n)SiO_2$  ;

Onde R é um íon alcalino do tipo Na, K ou Li, ou alcalino-terroso.[5]

Antes de sofrer a ativação, os compósitos devem passar por um processo térmico que envolve a desidratação e a mudança da coordenação do íon alumínio com o oxigênio. Essas alterações levam a uma perda de grande parte da estrutura cristalina do material, ocasionando um estado praticamente amorfo e de elevada entropia que, conseqüentemente, aumenta a reatividade do compósito [6]. Com isso, compósitos contendo aluminossilicatos como as escórias de alto forno, as cinzas volantes, as cinzas vulcânicas e o pó de telha ou tijolo são excelentes como materiais de partida para a ativação alcalina, uma vez que já passaram por diversos processos térmicos. [7]

As equações das figuras 3 a 6 ilustram o esquema da síntese dos materiais precursores dos geopoliméricos do polissialato e do polissialatossiloxo produzidos: [2]

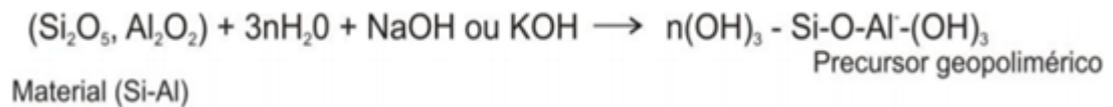


Figura 3

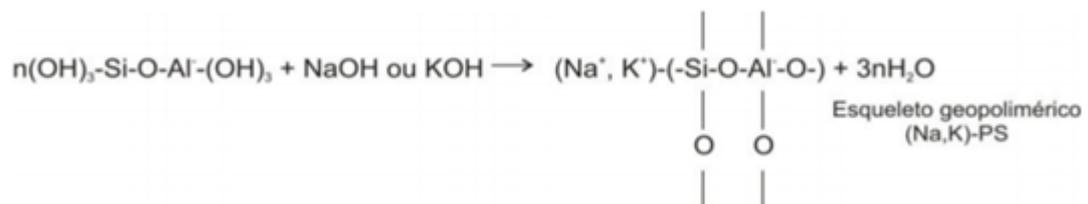


Figura 4

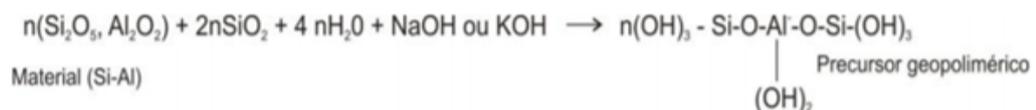


Figura 5

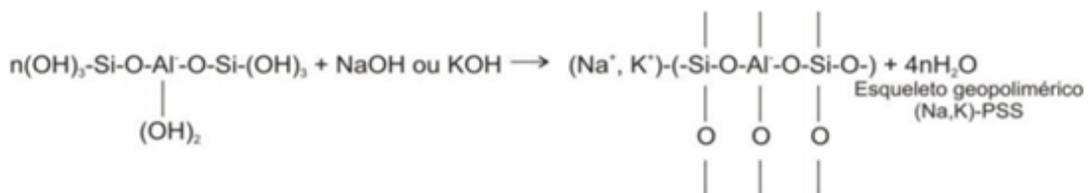


Figura 6

A Figura 7 ilustra o modelo teórico para a geopolimerização [8]

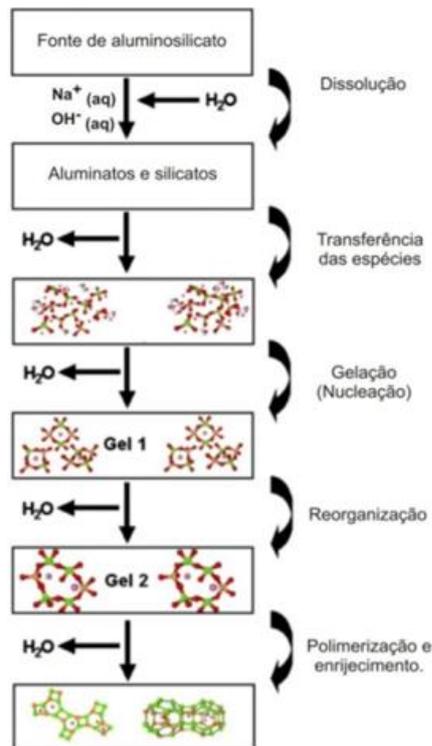


Figura 7. Modelo teórico para a geopolimerização

Diversos fatores influenciam nas características do produto, tais como: umidade, tempo e temperatura de cura, natureza da solução alcalina utilizada, razão  $Si:Al$ , entre outros. A razão  $Si:Al$  irá influenciar de forma direta no tipo de microestrutura formada nos geopolímeros [3,9,10].

Os compósitos de geopolímeros possuem características com aplicabilidade em praticamente todas as áreas da indústria, como altas resistências mecânicas, resistência ao gelo-degelo, baixa reatividade e excelente resistência a altas temperaturas [11].

Ademais, estudos mais aprofundados sobre os compósitos de geopolímeros têm revelado propriedades bem mais sustentáveis em relação às demais substâncias utilizadas atualmente na indústria. A exemplo dos experimentos realizados com cimento Portland a base de escória, tendo em vista que a produção deste último apresenta menor emissão de gás carbônico e menor demanda de energia para a sua produção em comparação ao seu precursor, além de diminuir o consumo de recursos naturais uma vez que fornece uma utilidade para resíduos industriais antes inutilizados e até mesmo prejudiciais ao meio-ambiente [12].

## 1.2 Absorção de umidade

A absorção de umidade é um fator muito importante a ser considerado como limitante ao emprego do compósito, uma vez que a entrada de água por difusão preenche os poros do material, provocando assim o aumento de massa, sua expansão e, conseqüentemente, rachaduras e deterioração das propriedades mecânicas como resistência à tração, cisalhamento, módulo de elasticidade, etc [13,14,15]. Além disso, a umidade contida do interior do material tem íntima relação com outras propriedades como a capacidade de isolamento elétrica e térmica, aparência e perda dielétrica. O efeito causado depende muito do tipo de exposição à água ao qual o material foi submetido, ou se por imersão ou se pelo ar úmido. Além

disso, o tipo, as características e o formato da amostra considerada são fatores que exercem muita influência no comportamento do material[15].

### 1.3 PET e reciclagem

Poli(tereftalato) de etileno, mais conhecido como PET, são materiais poliméricos, geralmente de alta massa molecular. Esse fato em conjunto com propriedades como densidade, condutividade elétrica, transparência e resistência possibilitam uma série de subdivisões para os plásticos existentes, sendo as mais comuns a classificação com base em sua estrutura química, ou pelo processo químico utilizado em sua síntese. Com base no caráter do experimento, o PET utilizado será classificado por meio de sua maleabilidade, pelo fato do alto potencial de reciclagem do mesmo [16].

O PET consiste na polimerização do monômero polietileno tereftalato ( $C_{10}H_8O_4$ ). No seu estado natural, o PET é uma resina semicristalina e incolor. Comumente usada na indústria, dependendo do processo de fabricação, o produto final pode ser rígido ou semirrígido, além de possuir uma baixa densidade [16].

A produção do PET traz problemas ambientais como, por exemplo, quando descartados inadequadamente, a alta durabilidade e lenta degradação do polímero implicam impactos negativos na vida marinha. Como possui uma resistência superior à hidrólise em comparação a outros ésteres orgânicos, contribui para a sua permanência nos oceanos, entrando assim na cadeia alimentar marinha e, na presença de sol, chuva e outras condições ambientais, atua como agente contaminante durante a sua degradação [17].

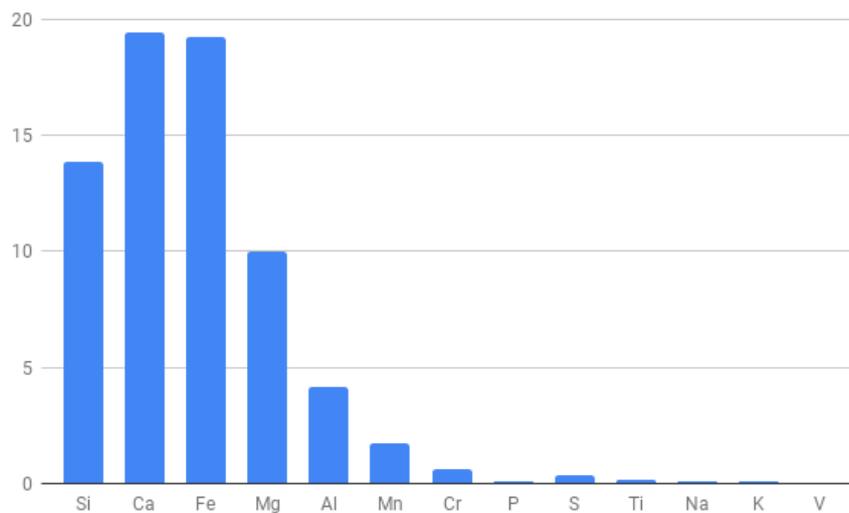
As manufaturas de PET produzem poluentes durante a sua fabricação, pois, com a ocorrência de reações secundárias em paralelo, “subprodutos” são liberados, como acetaldeídos, oligômeros e dietileno glicol, considerados contaminantes ao entrarem em contato com a água e alimentos [18]. Por ser material termoplástico, o PET pode ser aquecido, remoldado e reutilizado. Ele possui uma alta capacidade de ser reciclado. Apesar do material reciclado possuir nível inferior, existem diversos produtos em que a qualidade não é um fator prioritário e, com isso, ainda podem ser utilizados. Os dois tipos de processos de degradação comuns presentes na reciclagem são: por degradação termomecânica, processo que há aquecimento do polímero seguido pelo cisalhamento do material, e por degradação termo oxidativa, onde existe a incidência de calor e oxigênio [18]. Entretanto, nota-se um limite de ciclos de processamento no primeiro tipo, onde é observado uma variação drástica das propriedades mecânicas do material reciclado tornando-o duro e quebradiço. Enquanto no segundo tipo há variação gradual de cor do polímero para amarelo/marrom [18].

### 1.4 Escória de aciaria de panela

A escória é um subproduto do processo siderúrgico da fabricação do aço, material que muitas vezes é descartado como lixo, porém há a possibilidade de reciclagem do subproduto. Atualmente a escória, que é principalmente composta de óxidos metálicos e não metálicos, tem sido reciclada em cimento e concreto para pavimentação, por exemplo.

Em 2018 o Brasil produziu cerca de 34,5 milhões de toneladas [19] de escória. Sua geração é cerca de 120 kg por tonelada de aço, logo o Brasil produziu aproximadamente 4,1 milhões de toneladas de escória no ano de 2018.

A Figura 8 mostra a composição elementar em porcentagem de massa da composição da escória de aciaria de panela.



**Figura 8:** gráfico de porcentagem de massa dos elementos

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e procedimentos

Materiais e equipamentos utilizados foram:

- Escória de aciaria de panela (retirada de resíduos de fábrica, fornecida pela USIMINAS);
- Moinho de bola modelo planetário;
- Peneira Vibratória;
- Agitador Mecânico;
- Solução alcalina feita com KOH (pH=14);
- Estufa para laboratório;
- Funil de Buchner;
- Filtro de Papel.

Na preparação do geopolímero, a escória de aciaria de panela bruta foi colocada no moinho de bolas, para reduzir o tamanho das partículas, no período de 1 hora e meia a 300 rpm. Após o tempo estipulado, o material foi passado por peneiras vibratórias acopladas, de especificações 0,355 mm e 0,063 mm, por 10 minutos. Após esse tempo, a escória pulverizada foi retirada do recipiente inferior da peneira e colocada em uma solução alcalina feita com KOH (pH=14), sendo misturada por um agitador mecânico por 24 horas, fazendo assim a geopolimerização. Após utilizar o agitador mecânico, o material passou por um filtro de papel sobre o funil de Buchner para separar o geopolímero da solução, e em seguida, colocado em estufa para secagem.

Com o geopolímero preparado, foi feita a maceração para dispersão das partículas chegando ao estado adequado para a realização das misturas com diferentes concentrações com o PET.

A primeira mistura foi feita na proporção de 20% geopolímero e 80% PET. Foi medida através da balança a quantidade em massa de geopolímero e de PET nas devidas proporções. A mistura foi realizada em um almofariz até que estivessem bem misturadas. Esses processos foram realizados obtendo misturas de 20%, 40% e 60% de geopolímero. Feito isso, foram separadas 5 amostras de cada concentração, com aproximadamente 13g, para a fabricação dos corpos de prova.

Na fabricação dos corpos de prova, as amostras foram levadas até a prensa à quente. Um molde circular com diâmetro de 50 mm e espessura de 5 mm foi preenchido e levado a prensa à quente, deixando parte do material ainda no recipiente para preenchimento posterior. Ao colocar na prensa à quente, fechou-se a prensa até a placa superior encostar na prensa e assim foi deixada por 1 minuto. Após esse tempo, apertou-se na alavanca hidráulica da prensa o suficiente para essa alavanca não descer com seu peso, e assim foi deixada por mais 1 minuto. Depois foi colocada uma pressão de 3 toneladas de carga sobre a amostra, fazendo degasagens a cada 30 segundos. Isso foi feito até completar 8 minutos seguidos. As degasagens foram feitas buscando diminuir a formação de porosidade. Ao completar 10 minutos do processo, retirou-se a amostra da prensa, completando o molde com o material restante no recipiente de 13 gramas separadas. O processo começou a ser repetido desde o início para a fusão do material que foi completado. Ao fim dos 10 minutos adicionais, retirou-se a amostra da prensa à quente e essa foi levada para uma prensa à frio, permanecendo nela por 10 minutos a uma pressão de 3 toneladas. Após este período a amostra estava pronta. Todo esse procedimento foi realizado para cada amostra, sendo as de PET puro e as misturas com as diferentes concentrações.

Com a confecção dos corpos de provas, estes foram submetidos ao ensaio de absorção de umidade de acordo com a norma da ASTM D570 [15]. Cinco amostras secas de cada material foram pesadas, sendo o valor anotado, e colocadas totalmente submersas em água deionizada. Foram realizadas medições em 2h, 24h, 168h e 336h, trocando-se a água a cada medição. Após serem feitas todas as medições, foram calculadas as porcentagens de absorção de umidade e descrita a média dos valores em uma tabela.

## 2.2 Resultados e discussões

A Tabela 1 mostra a variação percentual média da massa das amostras.

**Tabela 1.** Tabela da variação percentual média da massa das amostras

VARIÇÃO PERCENTUAL DE MASSA MÉDIA				
AMOSTRAS	2h	24h	168h	336h
PET PURO VERDE	-0,002	0,049	0,177	0,281
PET PURO BRANCO	-0,002	0,006	0,189	0,342
20%GEO 80% PET	0,046	0,215	0,999	1,624
40% GEO 60% PET	0,033	0,142	0,586	1,036
60% GEO 40% PET	2,176	6,530	9,632	12,305

Analisando a variação percentual de massa para as amostras de PET verde e branco puro, na medição de 2 horas, percebe-se que a variação percentual da massa foi muito pequena, chegando a ser feito registro ligeiramente negativo. Uma explicação para este fato é o desprendimento de uma quantidade pequena de material da amostra, mas que foi suficiente para o valor de massa da amostra seca

ser maior que a úmida, causando assim uma porcentagem de absorção negativa. A porcentagem de absorção do PET verde e do branco variou de -0,002% a 0,342% em média.

Nos compósitos, é fácil perceber que a absorção de água pelas amostras foi consideravelmente maior, variando de 0,033% a 12,305% em média. Isso provavelmente foi causado pelos poros gerados. Além disso, as amostras se tornavam mais frágeis quanto maior era a concentração de geopolímero. A fragilidade dos compósitos mostra que as partículas de PET tiveram pouca adesão às partículas de geopolímero, o que refletiu o surgimento de poros, trincas e fissuras, aumentando a absorção de água e tendo um processamento mais difícil se comparado às amostras de PET puro.

Apesar das amostras de 40% terem percentuais maiores de geopolímero que as amostras de 20%, elas tiveram uma menor absorção. Isso se relaciona ao fato das amostras de 40% estarem em melhores condições, com menores quantidades de porosidade superficial. A amostra de 60% foi a que registrou resultados mais críticos. Seu percentual de absorção de umidade chegou a 12,305% (em média) devido as más condições das amostras, apresentando aspecto quebradiço, grande quantidade de porosidade e muitas fissuras. Seu difícil processamento se deve a baixa interação das partículas com a matriz, que conseqüentemente, resulta em corpos de prova com má qualidade.

### 3 CONCLUSÃO

Com os aspectos relacionados a reciclagem do poli (tereftalato de etileno) e buscando reduzir impactos ambientais devido a seu descarte inadequado, torna-se viável a fabricação de compósito com matriz polimérica utilizando o PET. Somado a isso, a geração de resíduos na produção do aço e sua falta de destinação, torna a escória de aciaria de panela um bom material para criação de geopolímero sendo incorporado no estado de partícula em compósitos.

Com a elaboração dos compósitos com diferentes concentrações de PET e geopolímero foi possível iniciar o estudo desses materiais fazendo uma análise de como eles se comportam em relação à absorção de umidade. Os compósitos de PET com geopolímero foram fabricados e analisados por meio do ensaio de absorção, objetivando analisar o comportamento para futuramente encontrar possíveis aplicações. O ensaio de absorção de umidade mostrou que, apesar de a absorção aumentar com o aumento percentual de geopolímero, os compósitos de 20% e 40% de geopolímero tiveram baixa absorção de água, podendo ser estudados mais profundamente para encontrar possíveis aplicações. Entretanto, grandes concentrações de geopolímero, como os compósitos de 60%, apresentaram aspecto quebradiço, com muitos poros e trincas, o que indica problemas no processamento, não sendo vantajoso para futuras aplicações. Desta forma, com outras caracterizações somadas a essa, podem ser encontradas boas aplicações futuras para este tipo de compósito, criando um novo material e contribuindo com o meio ambiente.

### REFERÊNCIAS

- 1 Davidovits, J. (1988). "Geopolymer Chemistry and Properties", Proceedings of the Geopolymer'88, Vol. 1
- 2 DAVIDOVITS, 1991.
- 3 DAVIDOVITS, 1999.

- 4 HARDJITO e RANGAN, 2005.
- 5 Puertas, F. (1995). "Cementos de Escorias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro", *Materiales de Construcción*, Vol. 45, nº 239.
- 6 Chang, R. (1994). "Química", Ed. McGraw-Hill, Lisboa.
- 7 Granizo, M.L. (1998). "Activación Alcalina de Metacaolin: Desarrollo de Nuevos Materiales Cementantes", Tese de Doutoramento, Universidade Autónoma de Madrid, Espanha.
- 8 Duxson et al. (2007).
- 9 BLANCO, 1999.
- 10 XU, H.; VAN DEVENTER, J.S.J. Factors affecting the geopolymerization of alkali-feldspars.
- 11 Davidovits, J. (2002). "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs", Keynote Conference on Geopolymer Conference 2002, Melbourne, Australia, Proceedings in CD.
- 12 LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011.
- 13 Silva, Rosana Vilarim da; Rupp, Nicholas Henrique dos Santos; Amaral, Mateus Ciriaco; Voltz, Hiury; Itman, André. EFEITO DA ABSORÇÃO D'ÁGUA NA DEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS COM FIBRAS NATURAIS, p. 651-659. In: 70º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 2015. ISSN: 2594-5327, DOI 10.5151/1516-392X-26386
- 14 Miranda, T.P.; Leão, M. A.; Oliveira, J. F. de S.; Junior, E. O. M.; Evangelista, R. P. INFLUÊNCIA DA ABSORÇÃO DE UMIDADE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA FRATURA EM LAMINADO COMPÓSITO HÍBRIDO KEVLAR-VIDRO. 22º CBECiMat 2016. Acesso em 12 Mai 2019. Disponível em <http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/205-012.pdf>
- 15 ASTM D570 – 98 (2010)
- 16 Kulshreshtha, A. K.; Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites; Vasile, Cornelia (2002)
- 17 Elias S.A. (2018) Plastics in the Ocean. In: Dominick A. DellaSala, and Michael I. Goldstein (eds.) *The Encyclopedia of the Anthropocene*, vol. 1, p. 133-149. Oxford: Elsevier.
- 18 Wanderson Romão, Márcia A. S. Spinacé, Marco-A. Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. De Paoli Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009
- 19 Instituto aço Brasil [página da internet], [visitado em 21/05/2019]. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site2015/estatisticas.asp>
- 20 Cardoso, Marília Duarte. Reciclagem de escória de forno panela de aciaria elétrica em material cerâmico, [visitado em 18/05/2019]. Disponível em: <http://www.repositorio.jesuita.org.br/bitstream/handle/UNISINOS/4607/03d.pdf?sequence=1&isAllowed=>