



## **Tecnologias de obtenção de polímeros biodegradáveis de fontes vegetais**

**Andréa Bercini Martins<sup>1</sup>, Ruth Marlene Campomanes Santana<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Poliméricos, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil. (ruth.santana@ufrgs.br)

### **Resumo**

Os materiais poliméricos trouxeram não apenas uma série de vantagens para o ser humano, mas também, infelizmente, alguns graves problemas ambientais. Logo é interessante que se estude alternativas para contornar esse problema que tem como solução a reciclagem e o desenvolvimento “eco-amigável” de materiais. Polímeros biodegradáveis, derivados de matérias-primas de fontes renováveis, como o amido, podem desempenhar um papel importante na redução do consumo de matérias-primas de origem fóssil e do descarte não consciente destes. O polímero biodegradável ideal é aquele que é produzido de fontes renováveis, é economicamente viável, e é biologicamente degradado no final de sua vida útil. Neste trabalho, algumas técnicas de aperfeiçoamento de polímeros foram estudadas, entre elas a modificação do amido, o uso de plastificantes e da nanotecnologia.

Palavras-chave: Biodegradável. Amido. Plastificantes. Nanocompostos.

Área Temática: 12 – Impactos Ambientais.

## **Technologies to obtain biodegradable polymers from plant sources**

### **Abstract**

*Polymeric materials brought not only a number of advantages for humans, but also, unfortunately, some serious environmental problems. Therefore, it is interesting to study alternatives to circumvent this problem whose solution recycling and developing "eco-friendly" materials. Biodegradable polymers derived from raw materials from renewable sources, such as starch, can play an important role in reducing the consumption of raw materials of fossil origin and disposal not aware of these. The biodegradable polymer ideal is one that is produced from renewable sources, is economically viable, and is biologically degraded at the end of its life. In this paper, some techniques for improving polymer were studied, including the modification of starch, the use of plasticizers and nanotechnology.*

*Key words: Biodegradable. Starch. Plasticizers. Nanocomposites.*

*Theme Area: 12 – Clean Technologies.*



## 1 Introdução

Indispensáveis para qualquer setor da indústria, as embalagens surgiram da necessidade de se transportar e armazenar produtos. Além disso, tem como função proteger e estender o seu prazo de vida útil, viabilizando sua distribuição e identificação. Muitos materiais são utilizados para este fim, contudo os plásticos ganham destaque (SINGH e SHARMA, 2008), pois apresentam boas características mecânicas, como durabilidade, flexibilidade e capacidade de barreira, além de serem resistentes a várias formas de degradação. Além disso são conhecidos por possuírem uma boa relação custo-benefício e pela sua facilidade de fabricação (LAGARON e LOPEZ-RUBIO, 2011; GONZÁLEZ e ALVAREZ IGARZABAL, 2013).

Dentro do nicho de embalagens, as de alimentos são os que mais usam polímeros termoplásticos (LAGARON e LOPEZ-RUBIO, 2011). Devido a suas características específicas, este material se tornou ideal para esta aplicação e atualmente não há substitutos a altura no mercado (GONZÁLEZ e ALVAREZ IGARZABAL, 2013). O desenvolvimento de novas embalagens alimentícias traz a necessidade do estudo de suas propriedades e de seu comportamento, levando em conta as necessidades para o qual é destinado e o tempo de vida útil (tempo de prateleira). Além disso, a migração de substâncias indesejáveis é outro aspecto que deve ser estudado (SIRACUSA *et al.*, 2008). Contudo, devido a velocidade com que são produzidos e descartados os plásticos geram um grande volume nos aterros, reduzindo assim o tempo de vida útil destes. Isso ocorre pois além de ocuparem muito espaço, permanecem por longos tempos, já que possuem uma decomposição lenta, gerando uma grande quantidade de resíduos não biodegradáveis. Além disso, quando não descartados corretamente, contribuem para a poluição de águas e ameaçam a segurança de animais (BRAVO REBOLLEDO *et al.*, 2013; CARSON *et al.*, 2013).

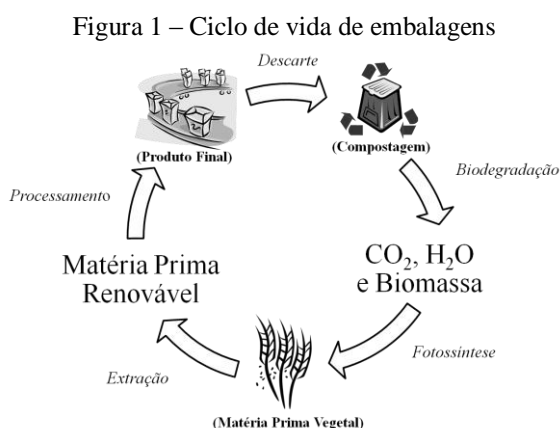
Por mais que apresentem alternativas ao descarte como a reutilização e a reciclagem, seja ela mecânica, química e energética, sabe-se que essas opções possuem desvantagens (SOKKAR, SHAMS EL-DIN e EL-TAWARGY, 2013). A reciclagem mecânica se torna dispendiosa, pois muitas vezes estes plásticos estão contaminados ou mesclados com outras substâncias. Como no caso específico da indústria de alimentos, que por tratar de produtos orgânicos acabam por contaminar as embalagens (SIRACUSA *et al.*, 2008). Contudo, para a recuperação desses ser efetiva utilizam-se aditivos, mas estes possuem um custo elevado e alguns são nocivos ao meio ambiente. Em relação à pós-reciclagem, um ponto de grande importância é a perda da pureza e propriedades originais, levando à diminuição de sua aplicabilidade (MIRABELLA, CASTELLANI e SALA, 2013). Em relação à reciclagem química, esta alternativa é mais segura quando se avalia o grau de pureza do produto final, porém este processo não é viável economicamente. Já no caso da reciclagem energética, apresenta desvantagens pelo fato de liberarem na atmosfera gases tóxicos para o meio ambiente e contribuir, assim, para o aquecimento global.

Em 2010 o governo de São Paulo, junto com a FIESP, lançou um documento chamado “Brasil Food Trends 2020” onde é abordado tanto a mudança do perfil do consumidor e as tendências na alimentação, quanto como a indústria vai se adaptar diante dessas mudanças. Neste sentido é abordado a questão das embalagens, e a sustentabilidade sem dúvida é um tema prioritário. Este estudo traz três valores da sustentabilidade: desenvolvimento econômico, responsabilidade ambiental e bem-estar social. Do ponto de vista da sustentabilidade, a embalagem deverá ser avaliada por meio de uma abordagem mais ampla, considerando todo o seu ciclo de vida, desde a extração da matéria-prima até a disposição final. Consequentemente, as matérias-primas de origem vegetal, como o amido e a celulose, tem ganho destaque no desenvolvimento de polímeros por representarem recursos renováveis



e biodegradáveis que contribuem para a diminuição do impacto ambiental (MARTÍNEZ et al., 2013).

O termo "biodegradável" se refere a materiais que podem desintegrar ou quebrar naturalmente. A biodegradação de um material polimérico é originada pela ação de enzimas produzida de micro-organismos, tais como fungos e bactérias, que estão presentes naturalmente em ambientes úmidos, como os encontrados no solo (GHOSH, PAL e RAY, 2013). O ciclo de vida de embalagens produzidas com este material pode ser esquematizado como na Figura 1. Este é considerado ideal por ser cíclico, limitar a dependência de matérias primas fósseis e reduzir o acúmulo de CO<sub>2</sub>, que por mais que seja gerado no processo de biodegradação é consumido pela própria matéria-prima na fotossíntese (RAZZA e INNOCENTI, 2012). Este sistema minimiza os atuais problemas ambientais gerados pela má disposição dos plásticos derivados de petróleo.



Infelizmente, devido à dificuldade para produzi-lo em larga escala, o elevado custo de processamento e as suas debilitadas propriedades mecânicas, o uso de polímeros biodegradáveis ainda é limitado (KASEEM, HAMAD e DERI, 2012; GONZÁLEZ e ALVAREZ IGARZABAL, 2013). Atualmente, existem plásticos que mesclam proteínas vegetais com polímeros sintéticos com objetivo de melhorar algumas propriedades. Contudo, uma vez degradado a matéria prima vegetal, o componente sintético permanece inalterado no ambiente (RAHMAT *et al.*, 2009).

As tendências a substituição de materiais que sejam derivados do petróleo e o interesse em ligar a agricultura com a indústria de materiais, assim como a crescente necessidade de tornar economicamente viável a produção dos materiais, criou-se um nicho para estudo: métodos alternativos para otimização de propriedades dos polímeros biodegradáveis. Desta forma, neste trabalho, algumas técnicas de aperfeiçoamento de polímeros foram estudadas, entre elas a modificação do amido, o uso de plastificantes e da nanotecnologia.

## 2 Metodologia

Nesse trabalho a metodologia de pesquisa utilizada foi a pesquisa bibliográfica. Esta foi desenvolvida a partir de materiais publicados em artigos, revistas, dissertações e teses. Os dados foram analisados e correlacionados, sem a manipulação destes.

## 3 Resultados

O amido é o componente em maior quantidade em cereais e tubérculos, e é composto de duas frações:  $\alpha$ -amilose e amilopectina. É considerado um dos mais promissores polímeros



naturais por ser abundante, barato e biodegradável (KASEEM, HAMAD e DERI, 2012). Ele é conhecido por suas aplicações na indústria de alimentos, mas também pelo seu uso em produtos não alimentícios, como na indústria farmacêutica, têxtil e em inovadoras aplicações como em materiais biodegradáveis.

No entanto, o amido em sua forma nativa não é termoplástico e as propriedades mecânicas dos materiais à base de amido são geralmente sensíveis às mudanças no meio ambiente, tais como umidade, temperatura e pH (CHUNG *et al.*, 2010; LAGARON e LOPEZ-RUBIO, 2011). Este problema tem de ser superado para obter materiais de alto desempenho. Na literatura, encontra-se que os métodos mais comuns para aperfeiçoamento dessas propriedades são: a modificação estrutural do amido, a combinação deste com plastificantes e o uso da nanotecnologia.

### *Modificação estrutural do amido*

Ao longo das décadas, a modificação do amido trouxe uma evolução para as tecnologias de processamento. O amido pode ser modificado química, física e biotecnologicamente, trazendo assim vantagens como: a diminuição da tendência a gelatinização, da velocidade de retrogradação e da sinerese (KAUR *et al.*, 2012). Mas também como a melhora da textura, da adesão e da resistência contra a degradação mecânica (HOOVER *et al.*, 2010). Até mesmo uma pequena mudança, na conformação molecular e na estrutura do amido, é capaz de provocar mudanças drásticas nas propriedades físico-químicas, por isso o controle das propriedades finais é indispensável para que se conheça a influência das modificações no amido (STAROSZCZYK *et al.*, 2013).

É possível modificar quimicamente as moléculas de amido através da substituição de grupos hidroxila por outros grupos funcionais para reduzir a absorção de água. A modificação química dos grânulos de amido altera o seu poder de inchamento e de gelatinização. Na pesquisa de Morán *et al.* (2013) o principal objetivo foi reduzir a absorção de umidade pelo amido de batata pela substituição de grupos hidroxilas. Os tratamentos feitos foram: acetilação, imersão em solução de anidro maleico e em cloreto de octanoil. O tratamento com cloreto de octanoil foi o que produziu a menor absorção de água. Contudo, todos os outros também causaram alterações na composição química e na estrutura física.

Liu e colaboradores (2012) estudaram os efeitos da modificação do amido por reticulação polimérica, ou ligação cruzada, de filmes termoplástico de amido e álcool polivinílico. Descobriu-se que esse tipo de tratamento reduziu a sensibilidade a umidade dos filmes e aumentou a resistência a tração, otimizando assim essas propriedades. A modificação por ligação cruzada pode ser combinada com a esterificação quando se quer modificar o amido. Assim a pesquisa desenvolvida por Qiu *et al.* (2013) estudou se a sequência do processo de modificação afetava a estrutura final dos filmes de amido. Como resultados eles obtiveram que os filmes modificados apresentam estrutura mais compacta e de menor cristalinidade, assim como uma melhora na transparência. E que os filmes que sofreram modificação por ligação cruzada no final, obtiveram maior flexibilidade, contudo menor resistência a tração dos que os modificados por ligação cruzada no início.

Como pode ser visto na figura 2, os grânulos de amido de milho nativo (NS), tinham formas arredondadas ou poligonais com vários tamanhos, e as superfícies dos grânulos eram lisas e não tinham fissuras. Em comparação com o amido não modificada, tanto ECS e CES os grânulos exibiram superfícies relativamente enrugadas e ásperas devido à modificação.



Figura 2 - Micrografia de análise superficial (SEM) do amido nativo (NS), amido esterificado reticulada (CES), amido reticulado esterificados (ECS).



Fonte: Liu et al. (2012)

### *Modificação com plastificantes*

A temperatura de fusão do grânulo de amido é próximo da sua temperatura de degradação, dificultando assim o uso de algumas faixas de temperaturas no processamento. Assim, plastificantes são necessários para destruir a ligação intermolecular do hidrogênio nas regiões cristalinas do grânulo de amido e diminuir a temperatura de fusão durante o processamento de termoplásticos (ABDORREZA, CHENG e KARIM, 2011).

As substâncias de baixo peso molecular, tais como glicerol, sorbitol e água que podem formar ligações de hidrogênio com o amido, servindo como plastificantes em materiais à base de amido (CHUNG *et al.*, 2010; ABDORREZA, CHENG e KARIM, 2011; ZHANG *et al.*, 2013). Abdorreza et al. (2011) estudaram o efeito de plastificantes comuns (sorbitol e glicerol) sobre as propriedades de selagem de filmes feitos de amido de sagu. Este estudo mostrou que os filmes feitos com sorbitol exibiram melhor selabilidade do que os com glicerol. No geral, afirmou-se que estes plastificantes desempenham um papel fundamental quando se diz respeito a selabilidade de filmes de amido. O mesmo resultado foi encontrado por Fakhoury et al. (2012) que analisou o efeito desses plastificantes em diferentes concentrações de amido e gelatina na obtenção de bioplástico. Como resultado, todas as combinações mostraram transparência e resistência à força de tração, bem como o aumento nos valores de espessura. Contudo, os resultados de resistência à tração e a ruptura por estiramento obtidos para as amostras plastificadas com sorbitol foram melhores do que aqueles plastificadas com glicerol.

Por outro lado, outras pesquisas demonstraram a relação positiva entre o uso do glicerol e a melhora de algumas propriedades. Zárate-Ramírez et al. (2011) analisaram a influência de dois estágios de processamento na reologia e nas propriedades mecânicas na síntese de um termoplástico a base de glúten, usando glicerol como plastificante. Além disso, estudou-se a influência da mistura e da temperatura de termo moldagem. Como previsto pela literatura, o resultado encontrado pelos autores foi que a mistura de glicerol e glúten ocasionou uma aumento do torque e da temperatura.

Outro trabalho que estudou a ação do glicerol na composição do biopolímero foi de Andrade-Mahecha et al. (2012) que testaram a influência da concentração, temperatura de processamento, temperatura de secagem e da umidade relativa nas propriedades dos filmes feitos de farinha de *Achira*. Este estudo mostrou que, quando em altas quantidades, o glicerol contribuiu para o aumento da flexibilidade e reduziu a opacidade dos filmes e também a possibilidade de aumentar a temperatura de processamento, aumentando assim sua resistência estrutural e sua solubidade em água.

Alguns plastificantes podem ser usados para o desenvolvimento de embalagens ativas, como é o estudo de Martinez et al. (2013) estudaram a adição de ácido fórmico e óleo essencial de orégano na preparação de um polímero a base de glúten de trigo e sua atividade



antimicrobiana contra 4 tipos de patógenos. Observou-se que o plástico contendo o óleo essencial pode inibir o crescimento de micro-organismos mesmo quando este não estava em contato direto com ele, promovendo assim um ambiente antimicrobiano. Contudo, o plástico contendo ácido fórmico não pode controlar a migração do ácido para água.

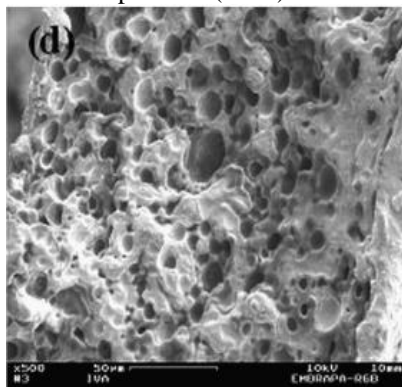
#### *Modificação com o uso da nanotecnologia*

A nanotecnologia é a utilização de estruturas em escala nano (menores que 100 nm) isso cria novas propriedades que não estariam presentes nelas normalmente. Entre as várias nanotecnologias existentes, o que mais atrai a atenção no campo de plásticos biodegradáveis são os nanocompósitos baseados em nanoargila, pois possuem o potencial para melhorar as propriedades mecânicas. O maior desafio da adição destes compostos é a dispersão em nano escala das argilas na matriz do polímero. Montmorillonita (MMT) é a argila natural mais comumente utilizada e tem sido aplicado com êxito (CHUNG *et al.*, 2010). Encontra-se na literatura diversos casos em que a aplicação de pequenas quantidades de nanoargila podem causar melhorias em propriedades mecânicas, na estabilidade térmica, proteção UV, condutividade, capacidade de processamento e propriedades de barreira a gases (SCHLEMMER, ANGÉLICA e SALES, 2010). Além disso, estudos mostram que o uso dessa tecnologia diminui a migração não intencional de substâncias, aumentando assim a qualidade e a segurança dessas embalagens (LAGARON e LOPEZ-RUBIO, 2011).

O biopolímero de amido de milho e glicerol reforçado com Na-MMT, um nanocomposto que é empregado com o objetivo de aumentar a resistência do polímero à água, melhorar as características mecânicas e diminuir a permeabilidade foi estudado por Heydari et al. (2013). As formulações com uma elevada quantidade de glicerol e baixa de Na-MMT foram responsáveis por gerar filmes mais transparentes. O efeito do nanocomposto foi positivo em relação as propriedades físicas, mas foi limitado pela alta quantidade de água absorvida. Níveis baixos de hidrofiliabilidade e máxima tensão de ruptura foram obtidos quando se utilizou a máxima quantidade do nanocomposto e mínima do plastificante glicerol, contudo neste caso a transparência foi mínima.

Schlemmer et al. (2010) avaliaram as propriedades morfológicas, térmicas e termomecânica de filmes termoplásticos de amido de mandioca preparados com óleos naturais, como plastificantes, e MMT como reforço. Segundo o estudo, a presença de ácidos graxos na estrutura do polímero melhora algumas propriedades físicas em termos de aderência, resistência à água e ao ataque químico. Além disso, constataram que a aplicação de grandes quantidades do MMT (65 % w/w) melhorou a estabilidade térmica e a rigidez dos materiais. Contudo, através da figura 4 pode-se ver que as plaquetas de nanoargila estão mal dispersas e formam agregados.

Figura 4 – Microscopia de análise superficial (SEM) do TPS/MMT 95:05 nanocompósitos



Fonte: Adaptado de Schlemmer et al. (2010)



#### 4 Conclusão

A preocupação com o meio ambiente e a perspectiva de um futuro não dependente do petróleo abre espaço para tecnologias limpas que visam suprir o nicho ocupado pelos plásticos sintéticos. O destino do plástico é voltado para a reciclagem, contudo este método traz diversas desvantagens, abrindo espaço para os plásticos que possuem um ciclo de vida parecido com o das substâncias orgânicas, chamados de biodegradáveis. Os polímeros biodegradáveis apresentam-se como inovação neste setor e estão de acordo com as novas políticas de economia verde e sustentabilidade. Contudo, estes polímeros necessitam de alternativas que compensem suas debilitadas propriedades. Dentre as ferramentas usadas para contornar este problema e que apresentam resultados positivos em relação a otimização dessas propriedades pode-se ressaltar: a modificação por ligação cruzada, o uso do sorbitol como o plastificante mais efetivo e, no ramo da nanotecnologia, o uso do MMT. Contudo, é necessário que se continue pesquisando para que este polímero seja economicamente viável, levando a uma aplicação industrial em larga escala e com custo competitivo.

#### Referências

- ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 1, p. 56-60, 2011.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 449-458, 2012.
- BRAVO REBOLLEDO, E. L. et al. Plastic ingestion by harbour seals (*Phoca vitulina*) in The Netherlands. **Marine Pollution Bulletin**, v. 67, n. 1-2, p. 200-202, 2013.
- CARSON, H. S. et al. Tracking the sources and sinks of local marine debris in Hawai'i. **Marine Environmental Research**, v. 84, n. 0, p. 76-83, 2013.
- CHUNG, Y.-L. et al. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 391-396, 2010.
- FAKHOURY, F. M. et al. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 149-154, 2012.
- GHOSH, S.; PAL, S.; RAY, S. Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-17, 2013.
- GONZÁLEZ, A.; ALVAREZ IGARZABAL, C. I. Soy protein – Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 289-296, 2013.
- HEYDARI, A.; ALEMZADEH, I.; VOSSOUGH, M. Functional properties of biodegradable corn starch nanocomposites for food packaging applications. **Materials & Design**, v. 50, n. 0, p. 954-961, 2013.
- HOOVER, R. et al. Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. **Food Research International**, v. 43, n. 2, p. 399-413, 2010.
- KASEEM, M.; HAMAD, K.; DERI, F. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. **Polymer Science Series A**, v. 54, n. 2, p. 165-176, 2012.



- KAUR, B. et al. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 2, p. 398-404, 2012.
- LAGARON, J. M.; LOPEZ-RUBIO, A. Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 11, p. 611-617, 2011.
- LIU, Z. et al. Post-crosslinking modification of thermoplastic starch/PVA blend films by using sodium hexametaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 473-477, 2012.
- MARTÍNEZ, I. et al. Development of protein-based bioplastics with antimicrobial activity by thermo-mechanical processing. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 2, p. 247-254, 2013.
- MIRABELLA, N.; CASTELLANI, V.; SALA, S. Life cycle assessment of bio-based products: a disposable diaper case study. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, p. 1-12, 2013.
- MORÁN, J. I.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Preparation and Characterization of Three Different Derivatized Potato Starches. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 2, p. 395-404, 2013.
- QIU, L.; HU, F.; PENG, Y. Structural and mechanical characteristics of film using modified corn starch by the same two chemical processes used in different sequences. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 590-596, 2013.
- RAHMAT, A. R. et al. Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 8, p. 2370-2377, 2009.
- RAZZA, F.; INNOCENTI, F. D. Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 7, p. S301-S309, 2012.
- SCHLEMMER, D.; ANGÉLICA, R. S.; SALES, M. J. A. Morphological and thermomechanical characterization of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. **Composite Structures**, v. 92, n. 9, p. 2066-2070, 2010.
- SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 3, p. 561-584, 2008.
- SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634-643, 2008.
- SOKKAR, T. Z. N.; SHAMS EL-DIN, M. A.; EL-TAWARGY, A. S. Effect of recycling on the optical, mechanical and structural properties of polypropylene fibers. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 51, n. 8, p. 994-1003, 2013.
- STAROSZCZYK, H. et al. Rheology of potato starch chemically modified with microwave-assisted reactions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 249-254, 2013.
- ZHANG, Y.-R. et al. Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 358-364, 2013.
- ZÁRATE-RAMÍREZ, L. S. et al. Wheat gluten-based materials plasticised with glycerol and water by thermoplastic mixing and thermomoulding. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, n. 4, p. 625-633, 2011.