



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING 18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

MODIFICAÇÃO DO LLDPE ATRAVÉS DE SILANOS VISANDO APLICAÇÃO EM CAMADAS PLÁSTICAS DE LINHAS FLEXÍVEIS

Pessanha, Alexandre Borges, apessanha@gmail.com¹

Rocha, Marisa C. G. Rocha, mrocha@iprj.uerj.br¹

¹ Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Caixa Postal 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil

Resumo: As linhas flexíveis, estruturas compostas por um determinado número de camadas plásticas e de aço, possibilitam o escoamento de fluidos em operações de exploração e produção de hidrocarbonetos, entre plataformas marítimas de petróleo e o leito marinho e,ou a costa. Nestas condições de pressões mais elevadas e temperaturas reduzidas, a aplicação de polietilenos fica restrita. Estudo foi desenvolvido visando modificar quimicamente o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) através de processos de extrusão reativa envolvendo a graitização de silanos vinílicos na presença de peróxidos orgânicos e posterior reticulação do material na preseça de água. Nas condições experimentais utilizadas, valores significativos do teor de gel, aumento da estabilidade térmica e redução do grau de cristalinidade do polímero foram observados.As análise de infravermelho(FTIR)demonstraram a formação de ligações cruzadas no polímero.Não foi possível determinar as propriedades mecânicas com precisão, em virtude da heterogeneidade dos corpos de prova.

Palavras-chave: linhas flexíveis, polietileno linear de baixa densidade, reticulação, silanos vinílicos, propriedades

1. INTRODUÇÃO

Os dutos empregados na indústria "offshore" visam conduzir fluidos entre poços de hidrocarbonetos e plataformas de petróleo ou entre unidades marítimas de produção e instalações em terra ("onshore") onde estes hidrocarbonetos possam ser tratados e preparados comercialmente. Dependendo do material que os constituem, os dutos submarinos são classificados como rígidos ou flexíveis (Pessanha, 2009).

As linhas flexíveis podem ser definidas como estruturas tubulares utilizadas para condução de fluidos, compostas por camadas concêntricas de aço e polímeros coladas ou não umas as outras, que são utilizadas para desempenhar funções como: interligar poços produtores à plataforma, denominados "risers" de coleta; interligar poços injetores submarinos às plataformas e aos "risers" de injeção; e interligar plantas de processo das Unidades de Exploração e Produção (UEPs) aos terminais de exportação. Estas linhas apresentam uma série de vantagens e benefícios técnico-operacionais consideráveis quando comparadas aos "risers" rígidos, dentre as quais se destacam: facilidade de transporte e instalação, possibilidade de reinstalação, capacidade de absorver deslocamentos pelas UEP's e raios mínimos de curvatura que facilitam as operações de lançamento, e em conseqüência, a modelagem nos arranjos submarinos (Pessanha, 2009).

A primeira camada plástica encontrada em dutos flexíveis, a camada plástica interna, deve apresentar boa resistência à corrosão, à abrasão e ao ataque químico, uma vez que a carcaça intertravada possui espaços que permitem que o contato do fluido com a camada interna. Estabilidade térmica e considerável resistência ao impacto são outras características de desempenho desejáveis. Empresas fabricantes de dutos submarinos flexíveis geralmente utilizam a poliamida 11 a fim de atender a estes requisitos. Para casos, entretanto, onde as linhas flexíveis são submetidas a condições de operação pouco agressivas, a poliamida 11 pode ser substituída pelo polietileno de alta densidade (HDPE), polifluoreto de vinilideno (PVDF) ou polietileno reticulado (PEX) (Pessanha, 2009).

O polietileno reticulado é usualmente conhecido como XLPE ou PEX. O processo de formação de ligações cruzadas acarreta em um aumento substancial de algumas propriedades como: estabilidade térmica, resistência à deformação por calor, abrasão, deformação viscosa, fadiga, impacto e tensão. Quase todo PEX é obtido a partir do HDPE, mas dependendo das condições de uso, temperaturas e pressões assim como da natureza do fluido transportado, outros tipos de polietileno podem ser utilizados (Melo, 2009).

Os métodos químicos mais utilizados nos processos de formação de ligações cruzadas em polietilenos envolvem a formação de radicais livres iniciada por peróxidos orgânicos e a grafitização de silanos vinílicos na cadeia principal do polímero, promovida por peróxidos. O polímero grafitizado é reticulado através da hidrólise dos grupos trimetil-silil promovida pela água. Este método tem atraído muita atenção nos últimos anos devido às vantagens que apresenta, dentre as quais: o baixo custo e obtenção de propriedades superiores as do polímero virgem (Melo 2009).

Processos de extrusão reativa têm sido utilizados para introdução de ligações cruzadas no polietileno através da grafitização de silanos vinílicos seguida por reticulação promovida pela água. Estes processos, entretanto, devem ser

VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 18 a 21 de Agosto 2010, Campina Grande - Paraíba

ajustados em função da extrusora utilizada, da configuração do parafuso, dos parâmetros operacionais e das propriedades de desempenho utilizadas (Pessanha, 2009).

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de formação de ligações cruzadas no polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) através da grafitização do viniltrimetóxi-silano (VTMS) na cadeia do polímero através de processo de extrusão reativa e subseqüente reticulação promovida pela água.

2. PARTE EXPERIMENTAL:

Os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho são descritos a seguir:

2.1. Materiais:

Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), Politeno Indústria e Comércio S. A, código RA34U3, índice de fluidez (MFI) = 4, 2 g/10 min (ASTM D-1238, 190^oC); peróxido de dicumila (Perkadox BC-FF), Akzo Nobel Industries Chemicals, (t_{1/2} (200^o C) =. 5,4 s, temperatura de degradação= 177^o C; viniltrimetóxi-silano (VTMS), Dow Corning do Brasil LTDA, código Z-6518.

2.2. Metodologia:

A metodologia utilizada envolveu as seguintes etapas:

2.2.1. Reação do LLDPE com o peróxido orgânico:

Pré-misturas do polímero com o peróxidos orgânico foram preparadas em concentrações distintas de 0,01, 0,02, 0,03, 0,07 e 0,1% p/p em um misturador WAB-modelo T2F. Posteriormente, os materiais foram processados em uma extrusora monorosca Wortex-Modelo WEX 30 com diâmetro de rosca de 30 mm e razão L/D de 32. As velocidades de rotação da rosca utilizadas foram de 10 e 50 rpm , de forma a possibilitar a análise do efeito da rotação do parafuso no índice de fluidez e no teor de gel das amostras. O perfil de temperatura utilizado da zona de alimentação da extrusora até a dosagem foi de 150/190/200/200⁰C.

2.2.2. Reações de grafitização do VTMS na cadeia do polietileno

As pré-misturas constituídas por LLDPE, peróxido de dicumila (0,02 e 0,07% p/p) e VTMS (0,5, 1,0 e 1,5 % p/p) foram preparadas em misturador WAB-modelo T2F. Em seguida, as amostras foram processadas em extrusora monorosca (Wortex-Modelo WEX 30) com velocidades de rotação do parafuso iguais a 10 e 50 rpm. O perfil de temperatura utilizado foi de 150/190/200/200/200^oC. Finalizado o processo de extrusão, o material extrusado foi imediatamente mantido em um dessecador a vácuo a fim de evitar a reticulação prematura da amostra.

2.2.3.Formação de ligações cruzadas no LLDPE

Nesta etapa, as amostras grafitizadas e extrusadas em forma de fitas foram imersas em um banho de água quente a 80 ⁰ C por um período de 24 h com intuito de propiciar a reação de reticulação no LLDPE.

2.3. Caracterização do polímero virgem e dos produtos obtidos

Os principais métodos utilizados para monitorar as reações de grafitização e reticulação do LLDPE bem como para a determinação das propriedades dos materiais obtidos são listados a seguir:

2.3.1. Determinação do índice de fluidez (MFI)

Este ensaio foi efetuado através de um plastômetro de extrusão (Tinus Olsen, MP993a) padronizado de acordo com a Norma ASTM D-1238.

2.3.2 Determinação do teor de gel

O teor de gel das amostras foi determinado através da técnica de extração com xileno de acordo com a Norma ASTM D2765.

2.3.3 Determinação das temperaturas de fusão Tm, de cristalização Tc, das entalpias de fusão (ΔH) e do grau de cristalinidade dos polímeros (Xc)

As propriedades térmicas das amostras foram obtidas através da calorimetria exploratória diferencial (DSC- Q-1000, TA Instruments). As análises foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio e velocidades de aquecimento e resfriamento iguais a 10° C/min. A faixa de temperatura analisada foi de 0 a 250° C. O grau de cristalinidade Xc (%) foi obtido tomando com padrão a entalpia de fusão para o polietileno de alta densidade 100%, cujo valor é igual a 293 J/g.

2 3.4-Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada através da termogravimetria. As análises termogravimétricas foram conduzidas na presença de nitrogênio em um equipamento Q 50, TA Instruments, a uma taxa de aquecimento de 20° C/min

2.3.5 – Caracterização dos produtos de reação através da espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais do polímero reagido foi efetuada através de FTIR utilizando o equipamento Perkin-Elmer 1720x, Excalibur Series 3100 Varian, dotado de refletância total atenuada (ATR), cristal de diamante e operando na região de 4000 cm⁻¹ apresentando uma resolução de 4 cm⁻¹ e 100 varreduras.

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da determinação do índice de fluidez (MFI) e do teor de gel dos produtos de reação do LLDPE com DCP, nas velocidades de extrusão de 10 e 50 rpm são apresentados na Tab. (1).

	Velocidade da rosca (rpm)				
Concentração de	10		50		
Peróxido (% p/p)	MFI (g/10 min)	Teor de gel (%)	MFI (g/10 min)	Teor de gel (%)	
0	4,2	NA	4,2	NA	
0,01	2,1	0	1,6	0	
0,02	1,6	0	0,41	0	
0,05	0,35	0	(a)	0	
0,07	0,13	0	(a)	0	
0,1	(a)	1,35	(a)	0	

Tabela 1. Teor de gel e índice de fluidez (MFI) dos produtos da reação do LLDPE com DCP

(a) Material não escoou NA- Não se aplica

Pode ser observado que há um aumento do teor de gel à medida que a concentração de DCP é aumentada até um valor limite. Efeitos similares têm sido observados em outros estudos (Oliveira, 2008, Ramos, 2007), e não são facilmente correlacionados com a estrutura da macromolécula.

O efeito do aumento da concentração de peróxido sobre as propriedades do polímero depende da sua estrutura molecular. Estudo sobre formação de ligações cruzadas em LLDPE com distribuição homogênea de ramificações curtas , mostrou que acima de uma dada concentração (4% p/p) , o aumento do teor de DCP causou um aumento do teor de gel apenas para amostras com um dado teor de ramificações. Outras evidências mostram que para um mesmo teor de DCP, amostras com massa molecular elevadas são mais suscetíveis à formação de ligações cruzadas (Pessanha, 2009).

A análise da Tab. 1 mostra que há uma correlação entre a redução do MFI e o surgimento do gel. Os dados obtidos sugerem também que a velocidade de extrusão mais baixa gera produtos com valores de MFI mais baixos.

Há relatos na literatura sobre a necessidade da adição de peróxido para que a formação de ligações cruzadas via formação de pontes siloxano ocorra. A extensão da grafitização parece ser regulada tanto pela concentração de silano quanto pela concentração de peróxido. Geralmente há um aumento do teor de gel com o aumento da concentração de DCP e de silano até uma dada concentração a partir da qual, não há alterações significativas das propriedades devido aos sítios ativos para a grafitização terem sido consumidos, ou a fatores relacionados com a solubilidade do silano no polímero (Achintya et al. 1992, Bundekin, 1995).

Os valores de teor de gel e de MFI dos produtos de reação do LLDPE com DCP e silano (VTMS) processados em 10 e 50 rpm são apresentados na Tab. 2

	Velocidade da rosca (rpm)				
Sistema reacional	10				
	Antes da In	Antes da Imersão		Após a imersão	
	MFI (g/10 min) Teor de gel		MFI (g/10 min)	Teor de gel	
		(%)		(%)	
LLDPE + 0,02% DCP+ 0,5% VTMS	0,5	0	0,5	0	
LLDPE + 0,02% DCP+ 1,0% VTMS	0,5	1	0,4	0	
LLDPE + 0,02% DCP+ 1,5% VTMS	0,5	1	0,3	0	
LLDPE + 0,07% DCP+ 0,5% VTMS	(a)	1	(a)	4,5	
LLDPE + 0,07% DCP+ 1,0% VTMS	(a)	0	(a)	60,2	
LLDPE + 0,07% DCP+ 1,5% VTMS	(a)	0	(a)	74,8	
	50				
LLDPE + 0,02% DCP+ 0,5% VTMS	1,6	0	1,6	0	
LLDPE + 0,02% DCP+ 1,0% VTMS	1,1	0	1,1	2,3	
LLDPE + 0,02% DCP+ 1,5% VTMS	1,1	0	0,9	0	
LLDPE + 0,07% DCP+ 0,5% VTMS	(a)	0	(a)	1,8	
LLDPE + 0,07% DCP+ 1,0% VTMS	(a)	0	(a)	33,0	
LLDPE + 0,07% DCP+ 1,5% VTMS	(a)	1,5	(a)	44,5	

Tabela 2. Teor de gel e índice de fluidez (MFI) dos produtos de reação do LLDPE com DCP e silano (VTMS)

(a) Material não escoou NA- Não se aplica.

A inspeção da Tab. 2 mostra que valores significativos de gel são obtidos em concentrações maiores de DCP (0,07% p/p) e em teores elevados de silano (1,5%p/p). A velocidade de extrusão mais baixa parece favorecer a formação de ligações cruzadas, provavelmente devido ao maior tempo de residência que favorece o contato dos reagentes dentro da extrusora. O fato de haver um aumento do teor de gel após a imersão do polímero em água indica que a reticulação do polímero se deu através de formação de pontes siloxano.

As propriedades térmicas do LLDPE e dos produtos de reação do LLDPE e VTMS na presença de DCP são apresentadas na Tab.3

DCP (% p/p)	VTMS (% p/p)	$T_m (^0C)$	$T_{c}(^{0}C)$	∆H fusão (J/g)	X_c %
0	0	122,4	110,5	154,5	52,7
0,02	0,5	124,4	111,8	132,1	45,1
0,02	1,0	123,7	112,3	131,3	44,8
0,02	1,5	123,7	112,3	130,9	44,7
0,07	0,5	110,1	98,2	100,2	34,2
0,07	1,0	109,1	97,7	89,4	30,5
0,07	1,5	108,1	98,1	88,3	30,1

Tabela 3: Propriedades térmicas do LLDPE e dos produtos de reação do LLDPE e VTMS na presença de DCP

As propriedades térmicas dos produtos da reação do LLDPE com VTMS a 0,02 p/p de DCP demonstram que houve redução significativa do grau de cristalinidade do polímero. Este fato pode ser atribuído a reações de extensão de cadeia e, ou uma diminuta concentração de ligações cruzadas, uma vez que houve formação de gel nestas condições reacionais, mas houve redução dos valores de MFI. A redução da entalpia de fusão indica que houve alterações na rede cristalina que também pode ser atribuída à introdução de defeitos. As temperaturas de fusão e de cristalização, entretanto, não foram alteradas.

A Tabela 3 mostra que houve uma redução significativa das propriedades térmicas (Tm, Tc, Δ H e Xc) do polímero. Este fato pode ser atribuído à introdução de defeitos que dificultam o processo de formação de dobras de cadeia, causando assim uma redução do tamanho dos cristais lamelares, densidade do polímero e das temperaturas de fusão e de cristalização (Krupa, 2001, Kim, 1984). A restrição à mobilidade das cadeias poliméricas devido à formação de ligações cruzadas tem sido apontada também como um dos fatores que causam a diminuição do grau de cristalinidade do polímero (Venkatraman, 1989). Segundo trabalho publicado na literatura (Shieh et al, 2001), o processo de grafitização de silanos vinílicos no LDPE origina esferulitos menores e mais imperfeitps do que os do polímero virgem.

Os dados obtidos através de análise termogravimétrica (TGA) do LLDPE e dos produtos de reação do polímero com VTMS (1,0 e 1,5%) na presença de 0,07% de DCP, em velocidades de rotação de rosca de 10 e 50 rpm são apresentadas na Tab.4.

		Velocidade da rosca (rpm)			
Sistema reacional		10		50	
DCP (%p/p)	VTMS (%p/p)	$T_{onset} (^{0} C)$	$T_{\text{vel. máx}} (^{0} C)$	$T_{onset} (^{0} C)$	$T_{vel. máx} (^{0} C)$
0	0	ND	ND	442,2	471,6
0,07	1	455,7	477,4	455,4	478,1
0,07	1,5	461,8	481,9	456,0	476,8

Tabela 4: Dados obtidos através da Análise Termogravimétrica (TGA) do LLDPE e dos produtos de reação do LLDPE com VTMS promovida por DCP

Pode ser verificado que há um aumento da estabilidade térmica do polímero devido à formação de ligações cruzadas, uma vez que a temperatura na qual a degradação começa a ocorrer é aumentada em torno de 13 %. A temperatura na qual a velocidade de degradação do polímero é máxima também é levemente aumentada. Esse resultado era esperado uma vez que a introdução de ligações cruzadas provoca uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando a resistência térmica. O aumento do teor de silano e da rotação do parafuso,entretanto, não causou um efeito significativo na estabilidade térmica do polímero.

Os espectros de infravermelho do LLDPE e LLDPE reagido com 0,07% de DCP a 50 rpm (antes do banho), 0,07% de DCP e 1,5% de silano a 50 rpm (após o banho) , 0,07% de DCP e 0,5% de silano (antes do banho) e finalmente, 0,07% de DCP e 1,5% de silano a 10 rpm (antes do banho) são apresentados, respectivamente, na Fig (1) e na Fig. (2).



Figura 1. Espectro de infravermelho do LLDPE



Figura 2: Espectro de infravermelho dos produtos de reação do LLDPE com VTMS na presença de DCP

A análise de FTIR evidenciou a formação do polímero grafitizado e corrobora a possibilidade de ter havido formação de ligações cruzadas. A Fig. 2 mostra a presença de um pico em torno de 1080 cm⁻¹ tanto nas amostras que não foram expostas à água, Si-O-CH₃ como nas que foram expostas, e sofreram processos de formação de ligações cruzadas, Si-O-Si, fato corroborado pelo aumento de estabilidade térmica através de TGA. Uma banda em torno de 1244 cm⁻¹ correspondente ao grupamento funcional Si-CH₂ pode ser observada. O pico em 1595 cm⁻¹ corresponde a uma deformação angular simétrica no plano da molécula de água. Picos em torno de 2848, 2916, 1498 e 719 cm⁻¹ foram identificados e atribuídos à deformação axial simétrica e assimétrica de CH2 e a deformação angular fora do plano de CH₂.

Não foi possível determinar as propriedades mecânicas das amostras com precisão, em virtude da heterogeneidade dos corpos de prova, decorrente da dispersão insatisfatória do silano e do peróxido no polímero, assim como problemas associados com a permeabilidade da água que podem ocorrer quando a reticulação é efetuada em sistema aberto. A heterogeneidade de corpos de prova também foi observada em estudo similar (Lage, 2007).

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as pesquisadoras Léa Almeida Lopes e Márcia Benzi do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro

5. REFERÊNCIAS

- Achintya, K. S et al, 1992, "Degradation of silane- and peroxide-crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber", Polymer Degradation Stability", vol. 36, pp.281-289.
- Bundekin, S. M., 1995, "Views considered at TGASI-SSG and the university national proposal", Int. J. Pres. Ves & Piping, vol. 64, pp. 299-306.
- Kim, Y. C., Yang, K. S., 1999, "Effect of peroxide modification on melt fracture of linear low density polyethylene during extrusion", Polym. J., vol. 31, No 7, pp. 579-588.
- Krupa, I., Luyt, A. S., 2001, "Mechanical properties of uncrosslinked linear low density polyethyelene)wax blends". Journal of Applied Polymer Science, vol 81, pp. 973-980.
- Lage, R. O., 2007, "Processamento e caracterização do polietileno reticulado por silano, Dissertação de Mestrado Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Melo, R. P, 2009, "Síntese e caracterização de polietileno reticulado para aplicação em dutos". Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Oliveira, G. L., 2008, "Otimização de processamento e propriedades mecânicas de polietileno reticulado por silano", Dissertação de Mestrado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Pessanha, A. B., 2009, "Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis", Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo.
- Ramos, V. D., 2007, Modificação de polietileno de baixa densidade (LLDPE) utilizando silanos para uso em revestimento de dutos, Relatório CNPq, Brasília.
- Shieh, Yeoung-Targn, Chuang, Hui-Chun, Liu, Chi-Ming, 2001, "Water crosslinking reactions of silane grafted polyolefin blends", Journal of Applied Polymer Science, vol. 81, pp. 1799-1807.

6. DIREITOS AUTORAIS

MODIFICATION OF LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE THROUGH SILANE GRAFTING AND SUBSEQUENT SILANE CROSSLINKING

Pessanha, Alexandre Borges, apessanha@gmail.com¹ Rocha, Marisa C. G. Rocha, mrocha@iprj.uerj.br¹

¹ Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Caixa Postal 97282, 28601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil

Abstract: In flexible plumbing pipe applications, there is a need to improve the polyethylene properties, especially in regard to thermal and chemical resistance. Crosslinking is then an obvious alternative. Of all crosslinking technologies, silane is the one which exhibits the greatest process flexibility, by providing the possibility to effect the crosslinking reaction after extrusion and superior mechanical performance. On the other side, this technology is easy to implement and does not require special processing equipment. Although silane-modified polyolefins have become an industrial process, little data have been published on the dependence of silane grafting reactions and the properties of

VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 18 a 21 de Agosto 2010, Campina Grande - Paraíba

crosslinked polyolefins on reaction parameters. In this work, the melt grafting of vinyl trimetoxi silane (VTMS) onto linear low density polyethylene (LLDPE) promoted by dicumyl peroxide (DCP) in a single screw extruder followed by crosslinking reaction in the hot water was studied. The influence of grafting formulations and processing conditions on the melt flow index (MFI), gel content and thermal properties of grafted and crosslinked LLDPE were evaluated. Samples with significant gel content were obtained. A decrease in the melt temperature and in the degree of crystallinty of LLDPE, as determined by differential scanning calorimetry (DSC) melting enthalpies, was observed as a result of crosslinking formation. The thermogravimetric analysis (TGA) showed that there was an improvement of the thermal stability of LLDPE due to the introduction of crosslinking reactions. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) evidenced the ocurrence of VTMS grafting onto LLDPE and subsequent crosslinking reaction

Key-words: flexible plumbing pipe applications, linear low density polyethylene, crosslinking; vinyl silanes, properties

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso no seu trabalho.