



MACRO FIBRAS DE SISAL COMO REFORÇO DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS PROCESSADOS POR EXTRUSÃO

Yatsen J. Maldonado Soto (1); Sérgio F. Santos (2); Melissa S. Di Campos (2); Holmer Savastano Jr. (2)

(1) Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, Brasil

(2) Departamento de Engenharia de Alimentos – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – Universidade de São Paulo, Brasil – e-mail: holmersj@usp.br

RESUMO

O aproveitamento de resíduos agrícolas na elaboração de materiais de construção representa excelente alternativa para a redução de desperdícios com conseqüentes ganhos ambientais. O sisal é uma fonte de resíduo com destacado interesse, tanto pela ampla quantidade disponível, como pela repercussão socioeconômica que acarretaria a sua inserção em processos de industrialização. Adicionalmente, o processo de conformação desempenha papel importante nas características dos compósitos elaborados. A extrusão é um processo eficiente de conformação, que utiliza baixas relações água-cimento e elevadas pressões de compactação, gerando um novo paradigma de conformação de compósitos cimentícios. O objetivo deste trabalho é avaliar a efetividade de macro fibras residuais de sisal, para melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos à base de cimento Portland elaborados por extrusão. Macro fibras de sisal, com comprimentos majoritariamente na faixa de 4 a 5 mm, foram utilizadas para confecção de compósitos cimentícios com teores de 6, 8 10 e 12 % em massa. Após 26 dias de cura úmida, realizaram-se ensaios mecânicos e caracterizações físicas para os compósitos endurecidos. A incorporação das fibras dificultou a homogeneização e reduziu a trabalhabilidade da pasta. Quanto maior o teor de fibras de sisal incorporado no compósito extrudado maior o volume de poros na faixa entre 0.3 e 2.0 μm . Pôde-se observar a deterioração da matriz provocada pelo aumento do teor de macro fibras de sisal incorporadas nos compósitos extrudados, analisando-se os valores médios do módulo de elasticidade (MOE). Neste trabalho, os resultados de energia específica (EE) e de MOE sugerem que o teor de fibras de 8% em massa é ótimo no compósito extrudado, o qual beneficiaria a matriz e o comportamento mecânico do compósito após o início da propagação de trincas.

PALAVRAS-CHAVE: cimento Portland, fibrocimento, processo de extrusão, sisal, resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

The agricultural residues may be used in cementitious matrices and represents excellent alternative for the reduction of wastes with environmental gains. The sisal production is a source of waste highlighted with interest, both by the large quantity available and the socioeconomic impact. Furthermore, the conformation process plays important role in the characteristics of the fiber-cement composites. The extrusion is an efficient process, which uses low ratio water-cement and high pressures of compaction, creating a new paradigm of production of fiber-cement composites. The objective of this work is to evaluate the effectiveness of residual macro sisal fiber, for improving the mechanical properties of composites based on Portland cement prepared by extrusion. Contents of macro sisal fiber of 6, 8, 10 and 12% by mass were incorporated in composites, with lengths majority in the range of 4 to 5 mm. After 26 days of wet cure, physical and mechanical tests were performed. The incorporation of the fibers caused some difficulties to homogenize and reduced the workability of the mortar in fresh state. The higher content of sisal fiber embedded in the extruded composite increased the amount of pores in the range between 0.3 and 2.0 μm . The deterioration of the matrix was caused by the increase of content of macro sisal fiber incorporated in extruded composites. This can be seen analyzing the mean values of the modulus of elasticity (MOE). However, in this work, the results of specific energy (EE) and MOE suggest that 8% by mass is better content of fibers which can be incorporated into the fiber-cement composite. This content should benefit the matrix and mechanical behavior of composites after the start of the propagation of cracks.

KEYWORDS: Portland cement, fiber-cement, extrusion process, sisal, agro-industrial residue.

1 INTRODUÇÃO

O aproveitamento de resíduos agrícolas na elaboração de materiais de construção representa excelente alternativa para a redução de desperdícios com conseqüentes ganhos ambientais. Savastano Jr. (2000) apresenta um estudo de resíduos agroindustriais estimando quantidades e valor de mercado, entre outros dados, de vários resíduos agrícolas. Nesse estudo, propõe-se o sisal como uma fonte de resíduo com destacado interesse, tanto pela ampla quantidade disponível, como pela repercussão socioeconômica que acarretaria a sua inserção em processos de industrialização, que agreguem valor a esta cadeia produtiva. O sisal é uma fonte de resíduo com destacado interesse, tanto pela ampla quantidade disponível, como pela repercussão socioeconômica que acarretaria a sua inserção em processos de industrialização. As fibras residuais de sisal, provenientes do ciclo da produção dos fios longos que são empregados na produção de barbantes, cordas, cordões e cabos, podem ser aplicadas como reforço de matrizes cimentícias, para produção de componentes construtivos.

A substituição da tecnologia de produção pode ser a melhor alternativa na busca pelas características desejadas, mantendo-se as matérias-primas. Estudos recentes apresentam o processo de extrusão como alternativa econômica de manufatura com a produção de elementos construtivos com características mecânicas e físicas semelhantes ou ainda melhores que os oriundos do processo Hatschek (TAKASHIMA et al., 2003). Além disso, permite a aplicação do conceito de gradientes funcionais de propriedades em materiais (*Functionally Graded Materials, FGM*) (DIAS et al., 2006, SAVASTANO Jr. et al., 2006). Na China estão sendo produzidas, atualmente, 1,8 milhões de m² ao ano de placas planas com 15 mm de espessura e 1 milhão de m² ao ano de molduras/painéis com 50 mm de espessura. As matérias-primas usualmente empregadas são: cimento Portland, cinzas volantes, areia, sílica ativa, polpa de celulose, fibras de PP, além de modificadores reológicos. Alguns produtos são curados em autoclave (SHEN et al., 2006).

A extrusão é um processo que utiliza usualmente baixas relações água-cimento e elevadas pressões de compactação, gerando um novo paradigma de conformação de compósitos de fibrocimento. Sendo assim, a utilização do processo de extrusão pode ser decisiva para a viabilização de novas matérias-primas, inclusive dos resíduos de sisal.

2 OBJETIVO

O objetivo deste presente trabalho é avaliar a efetividade de macro fibras de sisal residual cortadas, em compósitos à base de cimento Portland processados por extrusão.

3 METODOLOGIA

As fibras residuais de sisal, provenientes do ciclo de produção de fios longos, tem diversos comprimentos. Por esse motivo, elas foram cortadas com a finalidade de garantir uma distribuição de comprimentos mais estreita. As fibras tiveram seus comprimentos avaliados estatisticamente. Nesta avaliação, os comprimentos de 100 fibras foram medidos com escala de um estéreo-microscópio da marca Zeiss, modelo Stemi 2000-C. A distribuição de comprimento de fibras determinada estava na faixa de 2 a 9 mm. Entretanto, observou-se que o comprimento das fibras estava, majoritariamente, na faixa entre 4 e 5 mm, conforme mostrado na Figura 1.

Nenhum tratamento superficial tampouco uma lavagem foram aplicados às fibras antes de realizar a mistura da pasta. A Figura 2 mostra micrografia das fibras de sisal. Normalmente as fibras estão juntas na forma de feixe e com diâmetro médio em torno de 20 µm. Por conseqüência, essas fibras apresentam alta razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro equivalente).

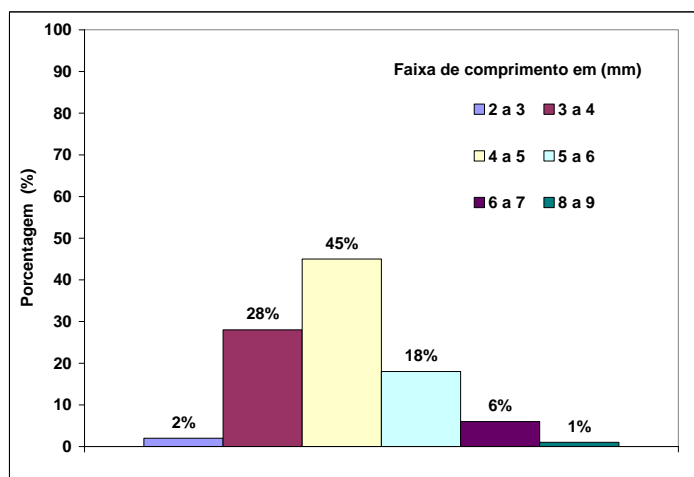


Figura 1. Distribuição de comprimento das macro fibras de sisal cortadas

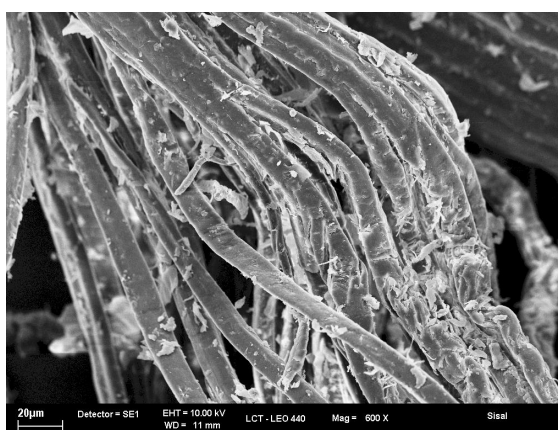


Figura 2. Micrografia com vista longitudinal das fibras de sisal.

A Tabela 1 lista as matérias-primas utilizadas, com os respectivos teores, para a preparação do fibrocimento extrudado. A relação de água/cimento usada foi de 0,4. Foram empregados teores de 6, 8 10 e 12 % em massa de fibras de sisal em cada formulação. Para a mistura da pasta foi utilizado um misturador mecânico planetário, marca Emic, modelo AG5, 3 minutos em baixa rotação e 5 minutos em alta rotação, com a duração de 8 minutos. A pasta foi transferida para uma extrusora compacta de rosca para a confecção dos compósitos de placas prismáticas com dimensões de 5 x 30 x 150 mm. As placas foram embaladas e lacradas em sacos plásticos, em temperatura ambiente, por dois dias. Após essa etapa, as placas foram imersas em água, em temperatura ambiente, permanecendo nessa condição por 26 dias.

Tabela 1. Lista das matérias-primas utilizadas em cada formulação com os respectivos teores.

Materia-prima	Formulação (%-massa)			
	Sisal 6	Sisal 8	Sisal 10	Sisal 12
Cimento CPV-ARI	67.3	65.9	64.4	63.0
Calcário	26.7	26.1	25.6	25.0
Fibra de sisal	6	8	10	12
Modificador reológico (HPMC)	7	7	7	7
Dispersante (Adva Flow)	11	12	12	12
Lubrificante (Propileno glicol)	1.1	1.2	1.2	1.2

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL 30000, com célula de carga de 1 kN e velocidade de deslocamento do atuador de 1,5 mm/min. A configuração de ensaio adotado foi de flexão a quatro pontos. Um deflectometro, colocado no centro do corpo-de-prova, foi usado para medir a flecha específica. A distancia entre apoios superior, L_{sup} , foi de 45 mm e entre os apoios inferiores, L_{inf} , foi de 135 mm. A partir deste ensaios foram determinadas as seguintes propriedades mecânicas modulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), modulo de elasticidade (MOE) e energia especifica (EE). As equações para calcular MOR, LOP e MOE estão relacionadas abaixo:

$$MOR = \frac{3 \cdot P_{max} \cdot (L_{inf} - L_{sup})}{2 \cdot b \cdot d^2}, \quad (1)$$

onde P_{max} é carga máxima aplicada, b é a largura e d é a espessura do corpo-de-prova.

$$LOP = \frac{3 \cdot P_1 \cdot (L_{inf} - L_{sup})}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (2)$$

onde P_1 é a carga máxima aplicada antes da curva força versus flecha se desviar da linearidade.

$$MOE = \frac{276 \cdot L_{inf}^3}{1296 \cdot b \cdot d^3} \cdot \left(\frac{P}{\delta} \right) \quad (3)$$

onde P é a carga e δ é a flecha específica.

A energia especifica (EE) foi definida como a energia absorvida pelo corpo-de-prova durante o ensaio de flexão dividido pela seção transversal. A energia absorvida é determinada integrando a área sob a curva carga versus deslocamento do atuador ate a carga correspondente a 50% da carga máxima atingida.

$$EE = \frac{\text{energia}}{b \cdot d} \quad (4)$$

A porosidade aparente e a absorção de água foram determinadas pelo método de imersão em água por 24 horas. Após esse período, foram avaliadas: a massa imersa (m_i), a massa úmida (m_u) e a massa seca (m_s), com a finalidade de utilizá-las nas seguintes equações:

$$A.A.(%) = 100 \cdot \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right), \quad (5)$$

$$P.A.(%) = 100 \cdot \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right); \quad (6)$$

Para a determinação da distribuição de diâmetro equivalente de poros foi utilizado um porosímetro por intrusão de mercúrio da marca Micromeritics, modelo Poresizer 9320. Microscopia eletrônica de varredura (Zeiss LEO 440) foi utilizada para caracterizar a microestrutura dos compósitos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A incorporação das fibras dificultou a homogeneização e reduziu a trabalhabilidade da pasta, conseqüentemente afetou a sua reologia, durante o processo de mistura e de extrusão. Com isso, constatou-se a necessidade de aplicar um maior valor de tensão para extrudar os compósitos com teor de 12% em massa de fibras, uma vez que forças de capilaridade e cisalhamento atuam na mistura, homogeneização e extrusão da pasta. Este fato pode ser atribuído a geometria irregular das fibras, bem como a sua capacidade de seqüestrar água do sistema. Savastano Jr. e Agopyan (1999) ressaltam que a capacidade de absorção de água das fibras celulósicas influencia a relação água-cimento da matriz, pois parte desta água é absorvida pelas fibras. Por isso, estudos estão sendo realizados para quantificar a influencia das fibras no comportamento reológico das pastas. Outros parâmetros importantes no processo de extrusão, que também estão sendo estudado, é a velocidade do misturador e a influencia do comprimento da secção de alimentação da extrusora na homogeneização da pasta. Por exemplo, uma alta velocidade de homogeneização no misturador pode promover a redução no comprimento médio das fibras devido ao cisalhamento originado do movimento das partículas na pasta.

A avaliação das características físicas dos compósitos com os diferentes teores de fibras de sisal residuais (6, 8, 10 e 12% em massa) destacou algumas diferenças entre as formulações, com relação a absorção de água e a porosidade aparente, como pode ser observado na Figura 3. As maiores diferenças ficaram entre os compósitos extrudados Sisal 6 e Sisal 12.

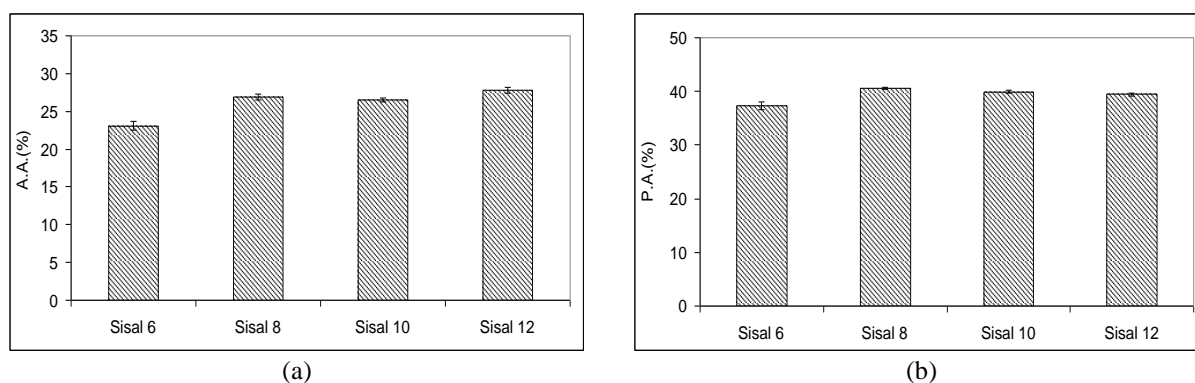


Figura 3. (a) Absorção de água e a (b) porosidade aparente dos compósitos extrudados com diferentes teores de fibras de sisal residuais.

A Figura 4 mostra as distribuições bimodais de diâmetros equivalentes de poros dos compósitos extrudados com diferentes teores de fibras de sisal residuais. Foi constatado, que quanto maior o teor de fibras de sisal incorporado no compósito extrudado menor é a quantidade de poros com diâmetro equivalente na faixa entre 0.02 e 0.1 μm e maior de poros na faixa entre 0.3 e 2.0 μm . Além disso, houve um aumento expressivo de poros na faixa de diâmetro equivalente entre 0.006 e 0.01 μm . Esses resultados indicam que as fibras dificultam o empacotamento das partículas na matriz. As fibras podem gerar canais permeáveis que conectam as regiões de baixa (poros fechados) e alta permeabilidade (poros abertos, interfaces fibra-matriz e os próprios canais gerados pelas fibras).

As propriedades mecânicas dos compósitos extrudados com diferentes teores de fibras de sisal são mostradas na Figura 5. Os diferentes teores de fibras incorporados não foram suficientes para diferenciar sensivelmente o módulo de ruptura (MOR) entre os compósitos, mostrado na Figura 5a. Com relação ao limite de proporcionalidade (LOP) apenas a formulação Sisal 12 apresentou um valor médio de menor em relação às outras formulações (Figura 5b). Os resultados apresentados nas Figuras 5a e 5b sugerem que há efeitos que se compensam promovidos pelo aumento de teor de fibras e do diâmetro equivalente de poros. Pôde-se observar a deterioração da matriz provocada pelo aumento do teor de macro fibras de sisal incorporadas nos compósitos extrudados, analisando-se os valores médios do módulo de elasticidade (MOE), mostrado na Figura 5c. Esses resultados do MOE concordam com aquele apresentado no gráfico da distribuição de diâmetro equivalente de poros (Figura 4), que sugere uma maior probabilidade de aparecerem maiores defeitos críticos na formulação com alto teor de

fibras. Por outro lado, os resultados de energia específica (EE) sugerem que deve existir um teor ótimo de fibras que podem ser incorporado no compósito, o qual beneficiaria o comportamento mecânico dos compósitos após o início da propagação de trincas.

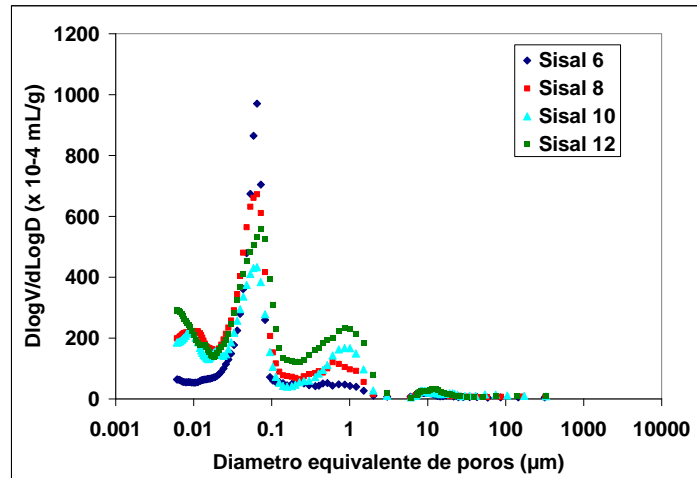


Figura 4. Distribuição de diâmetros equivalentes de poros de compósitos extrudados com diferentes teores de fibras de sisal residuais.

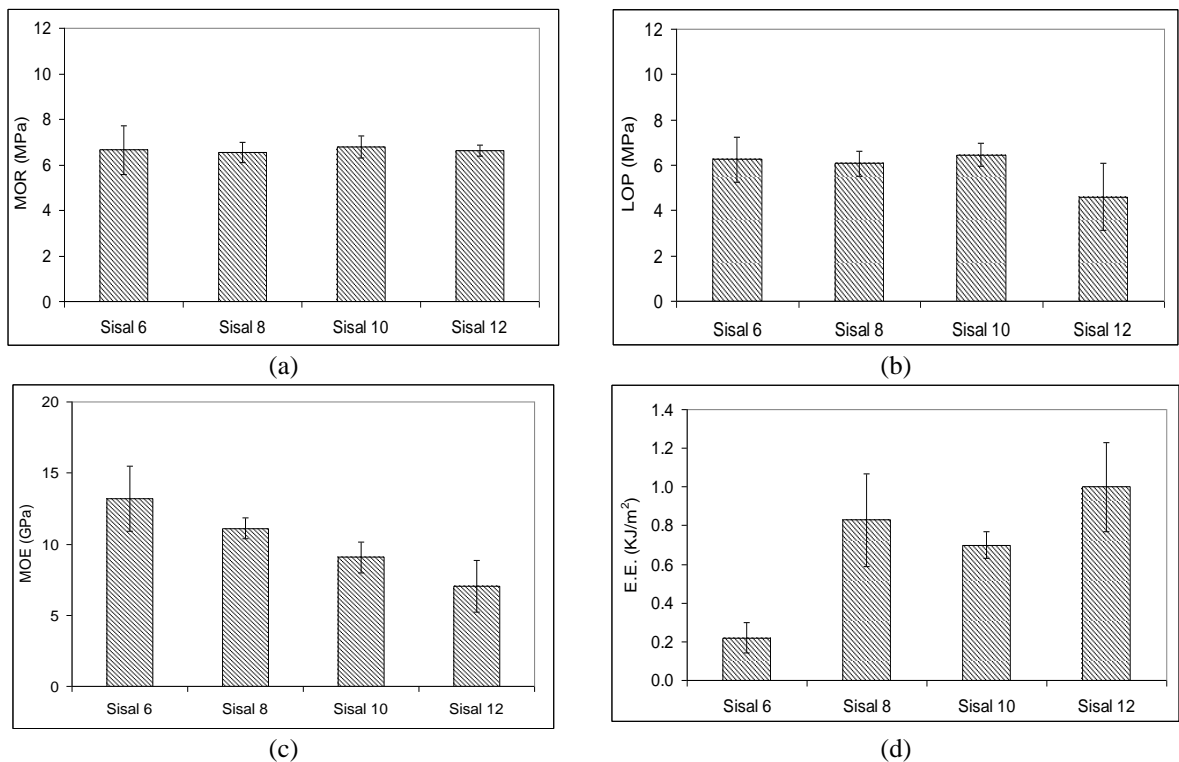


Figura 5. Propriedades mecânicas dos compósitos extrudados reforçados com diferentes teores de fibras de sisal. (a) Módulo de ruptura (MOR), (b) limite de proporcionalidade (LOP), (c) módulo de elasticidade (MOE) e (d) energia específica (EE).

Vale ressaltar que os compósitos Sisal 8 e Sisal 10 apresentaram valores intermediários em todas as propriedades mecânicas, medidas neste trabalho, em relação as composições Sisal 6 e Sisal 12 (Figura 5). Desse modo, neste trabalho, a composição sisal 8 pode ser considerada a mais adequada para o processo de extrusão, por ter apresentado propriedades mecânicas, MOE e EE, com os melhores valores médios em relação ao compósito sisal 10, bem como melhor comportamento reológico e características físicas (Figuras 3 e 4).

A Figura 6 mostra os resultados obtidos da análise de energia dispersiva por raios X realizada no microscópio eletrônico de varredura. Os pontos indicados na micrografia (Figura 6a) apontam os principais elementos encontrados na microestrutura dos compósitos. As Figuras 6b a 6h mostram os subsequentes espectros das regiões apontadas na micrografia. Como esperado, foi identificada uma alta incidência de cálcio, assim como incidência de silício, manganês e alumínio. Indícios de mineralização das fibras não foram encontrados.

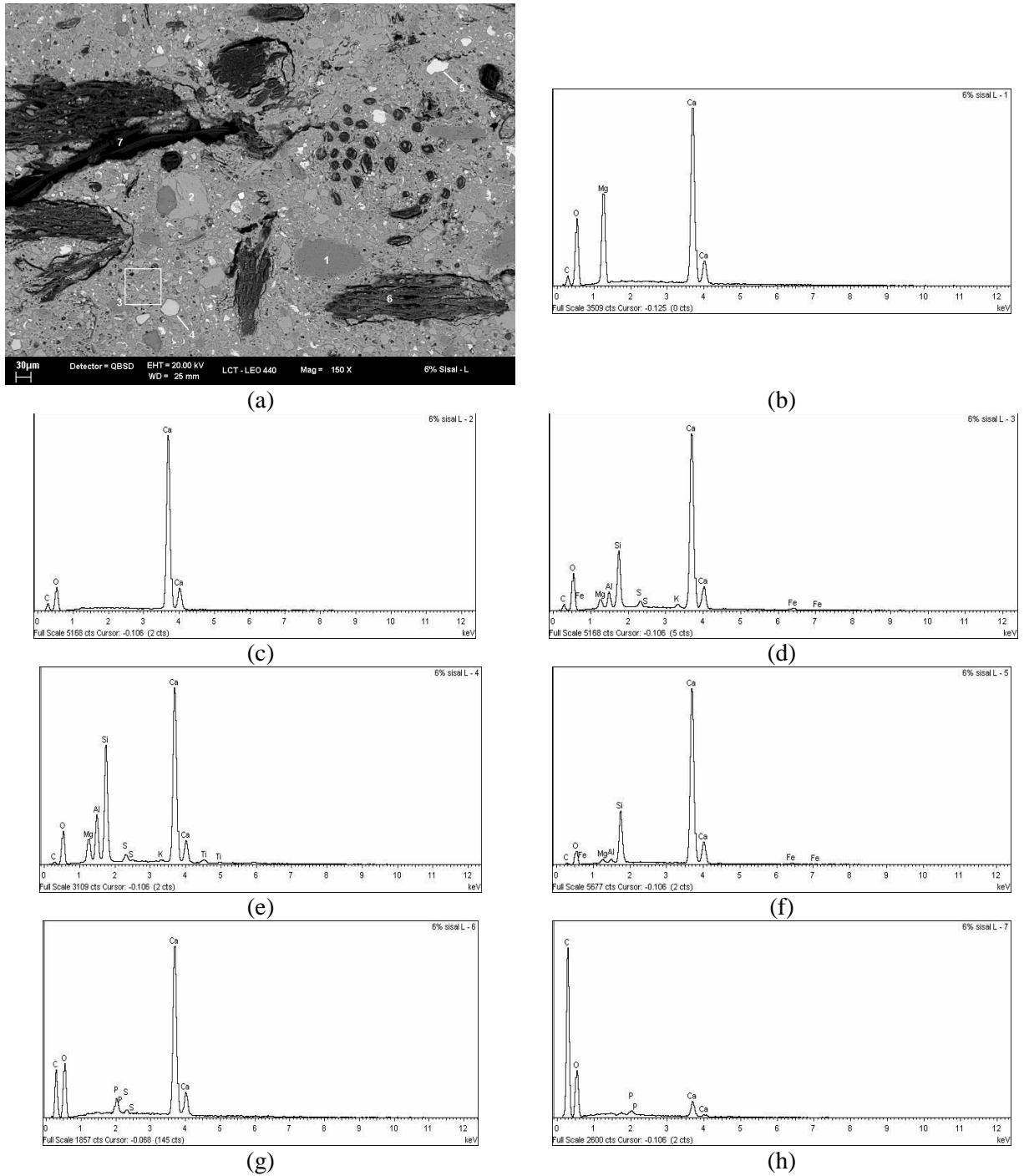


Figura 6. (a) Micrografia no modo elétrons retroespalhados da microestrutura do compósito extrudado Sisal 6. Os números na micrografia indicam as regiões analisadas por meio da energia dispersiva por raios X. Os espectros de (b) a (h) apresentam os elementos químicos obtidos das correspondentes regiões indicadas na micrografia.

A Figura 7 mostra a microestrutura dos compósitos Sisal 6 e Sisal 12. Foi observado filamentos individuais de fibras distribuídos pela matriz. Notou-se que existe uma parcial orientação preferencial das fibras. Este fato pode estar relacionado com o comprimento da secção de alimentação e/ou da rosca da extrusora, além do fato de que as fibras apresentam alta razão de aspecto. Neste trabalho foi empregada uma extrusora com comprimento da secção de alimentação na ordem 167 mm, que proporcionou uma pequena capacidade de orientar completamente as fibras.

Na interface fibra-matriz foi observado parciais descolamentos das fibras e microtrincas radiais, como mostra a Figura 7. Essas características microestruturais dos compósitos influenciaram fortemente o seu comportamento mecânico discutido anteriormente (Figura 5). Estes fenômenos podem ser atribuídos ao mecanismo de contração diametral das fibras, durante a secagem dos compósitos. Na mistura da pasta com as fibras, elas absorvem a água e incham, por consequência, o seu diâmetro assim como as distancias inter-fibras aumentam. Quando os compósitos são secos em bancadas de laboratório, em temperatura ambiente, as fibras se contraem com a perda do excesso de água para a matriz. No entanto, foi constatado que parte da matriz aderiu-se a superfície da fibra, como ilustram as Figuras 7b, 7c e 7d.

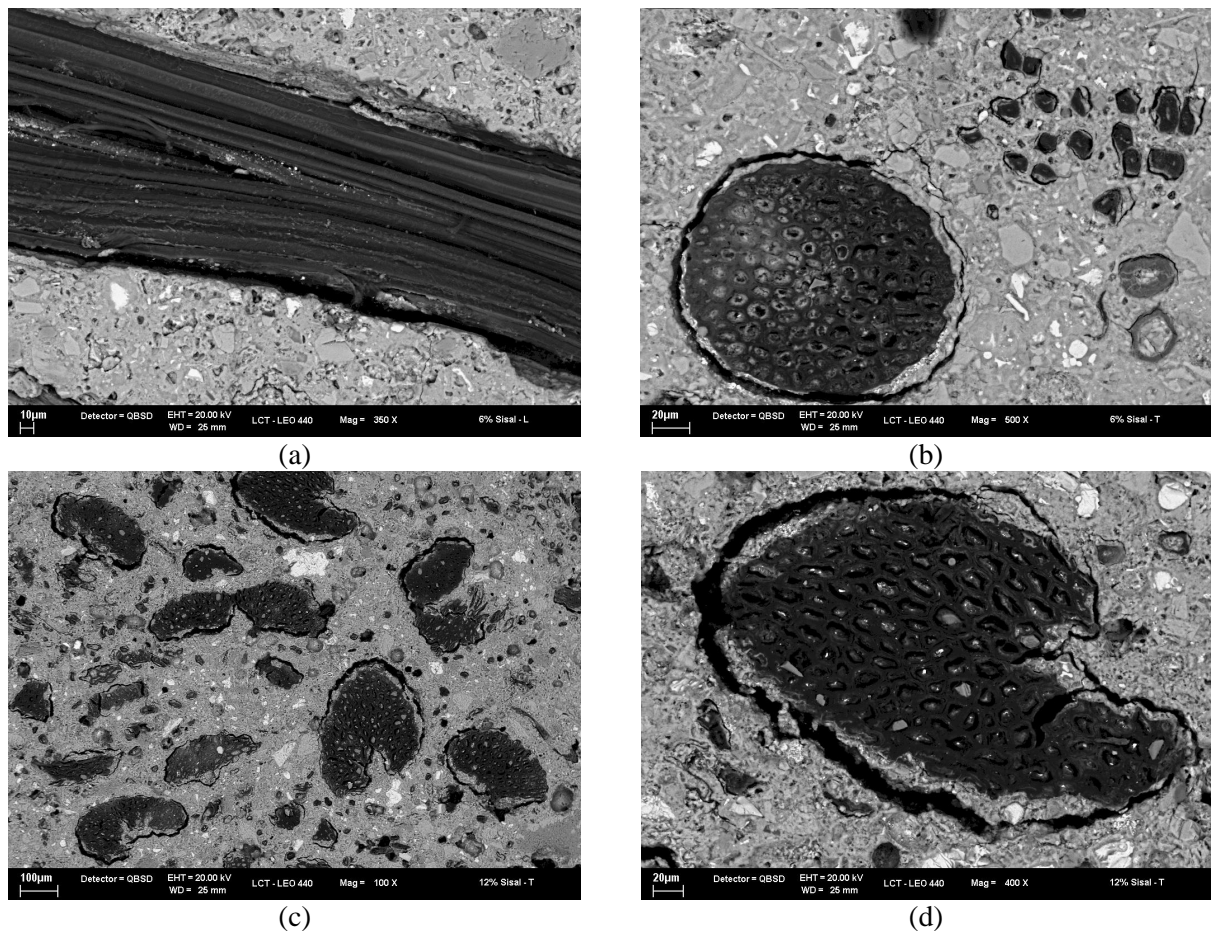


Figura 7. Micrografias no modo elétrons retroespalhados dos compósitos Sisal 6 (a) e (b) e Sisal 12 (c) e (d) destacando as interfaces fibra-matriz.

A pequena aderência das macro fibras de sisal na matriz favorece mecanismos de tenacificação, como o arrancamento de fibras (*Pull out*), que por sua vez podem ser ativados com um teor adequado de fibras. Como indicam os resultados mostrados da energia específica dos compósitos Sisal 8 e Sisal 10 (Figura 5d). Entretanto, a introdução de macro fibras no compósito deteriora a matriz como indicam os resultados apresentados do módulo de elasticidade (Figura 5c) e nas micrografias (Figura 7).

Os procedimentos adotados no processo de extrusão desenvolvidos até o presente estágio deste trabalho não foram suficientes para gerar compósitos reforçados com macro fibras com uma boa interface fibra/matriz e uma matriz com pouca porosidade.

Desse modo, estudos futuros serão realizados para compreender e melhorar a reologia de pastas com macro fibras, assim como adotar uma extrusora com uma maior capacidade de orientar as fibras e densificar a matriz.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando, ainda, seu baixo custo e a grande disponibilidade, as fibras residuais de sisal podem se tornar uma interessante alternativa.

O êxito do processo de extrusão depende do comportamento reológico da formulação, e da boa homogeneização das matérias-primas. O comportamento reológico da mistura cimentícia é um dos aspectos de fundamental importância fundamental no processo de extrusão. As características reológicas da mistura são influenciadas principalmente pela quantidade de cimento, material de enchimento (material carbonático, por exemplo), fibra, dispersante, lubrificante, água e modificador reológico, bem como pelas características físicas, químicas e morfológicas desses componentes a serem utilizados na mistura (PELED, SHAH, 2003).

Outras características relevantes são da máquina extrusora, a saber: da geometria da boquilha e da rosca; o comprimento das seções de alimentação, de desaeração e de compactação; a velocidade da rosca e as pressões de vácuo exercidas na seção de desaeração. O propósito da boquilha é promover a compactação final da mistura cimentícia e formar a desejada geometria do produto. Para garantir a saída de produtos extrudados com bom acabamento, devem-se evitar gradientes de velocidade a fim de que as misturas de formulações cimentícias fluam uniformemente através da boquilha. Caso as misturas fluam com variações de velocidade, geram-se gradientes de tensão durante o processo e o produto extrudado apresentará geometria defeituosa.

6 CONCLUSÕES

- (1) A incorporação das fibras dificultou a homogeneização e reduziu a trabalhabilidade da pasta.
- (2) Foi constatado que, quanto maior o teor de fibras de sisal incorporado no compósito extrudado menor é a quantidade de poros com diâmetro equivalente na faixa entre 0,02 e 0,1 μm e maior de poros na faixa entre 0,3 e 2,0 μm . Além disso, houve aumento expressivo de poros na faixa de diâmetro equivalente entre 0,006 e 0,01 μm .
- (3) Os diferentes teores de fibras incorporados não foram suficientes para diferenciar sensivelmente o módulo de ruptura (MOR) entre os compósitos. Com relação ao limite de proporcionalidade (LOP) apenas a formulação Sisal 12 apresentou um valor médio menor em relação as outras formulações. Pode-se observar a deterioração da matriz provocada pelo aumento do teor de macro fibras de sisal incorporadas nos compósitos extrudados, analisando-se os valores médios do módulo de elasticidade (MOE). Por outro lado, os resultados de energia específica (EE) sugerem que deve existir um teor ótimo de fibras que podem ser incorporado no compósito, o qual beneficiaria o comportamento mecânico dos compósitos após o início da propagação de trincas. Neste trabalho, o compósito sisal 8 pode ser considerado a mais adequado para o processo de extrusão, por ter apresentado propriedades mecânicas, MOE e EE, com os melhores valores médios em relação ao compósito sisal 10, bem como melhor comportamento reológico e características físicas (Figuras 3 e 4).
- (4) Na interface fibra-matriz foi observado parciais descolamentos das fibras e microtrincas radiais, Essas características microestruturais dos compósitos influenciaram fortemente o seu comportamento mecânico mencionado anteriormente.

7 REFERÊNCIAS

DIAS, C. M. R., JOHN, V., SAVASTANO Jr., H. The FGM concept on the development of fiber cement components - **MULTISCALE AND FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS CONFERENCE**, 2006, **Proceeding**...Honolulu, Hawaii, Oct 15th – 18th, 2006.

PELED, A; SHAH, S. Processing effects in cementitious composites: extrusion and casting. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 15, p.192-199, 2003.

SAVASTANO JR., H., AGOPYAN V. Transition zone studies of vegetable fibre-cement paste composites, **Cement and Concrete Composites**, v.21, p. 49-57, 1999.

SAVASTANO, H. Jr, **Materiais a base de cimento reforçados com fibra vegetal: Reciclagem de Resíduos para a construção de baixo custo**. 2000. 144 f. Tese (Livre-docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SAVASTANO Jr, H., MALDONADO, Y. J. S., JOHN, V. M., DIAS, C. M. R. The potential of extrusion process for building fiber cement materials using FGM concept, **MULTISCALE AND FUNCTIONALLY GRADED MATERIALS CONFERENCE**, 2006, **Proceeding**...Honolulu, Hawaii, October, 15th – 18th, 2006.

SHEN, R., LIN, Z., ZHANG, Y. Development non-asbestos fiber cement products in China, **10th IIBCC – INTERNATIONAL INORGANIC-BONDED FIBER COMPOSITES CONFERENCE**, **Proceeding**... São Paulo, Brazil, CD-ROM, November, 15th-18th, p. 68–78, 2006.

TAKASHIMA, H.; MIYAGAY, K.; HASHIDA, T.; LI, V. C. A design approach for the mechanical properties of polypropylene discontinuous fiber reinforced cementitious composites by extrusion molding. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 70, p. 853-870, 2003.

8 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro e bolsas concedidas.