

ANÁLISE DE WEIBULL PARA O CARÁTER PROTETOR DO ÍON BOROIDRETO NO TRATAMENTO ALCALINO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE SISAL

Álvaro G. O. Moraes^{1*}, Tiago M. de Abreu², Humberto S. P. da Silva¹, Maria -R. Sierakowski³, Sandro C. Amico¹

¹ LAPOL/PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre-RS

² LAPOL/DEMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre-RS

³ BIOPOL/PPGQ, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba-PR

* Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil – alvaro.moraes@ufrgs.br

As fibras vegetais utilizadas em compósitos de matriz polimérica podem ser tratadas superficialmente para aumentar a sua adesão interfacial a várias matrizes poliméricas. O tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) é muito utilizado, porém agride a estrutura das fibras, causando diminuição na sua resistência. Este estudo está relacionado à utilização de íons hidreto (H_4^-) em meio alcalino como agente protetor de fibras vegetais, neste caso da fibra de sisal, promovendo sua utilização em compósitos poliméricos. A influência desse tratamento nas propriedades mecânicas de tração da fibra, por distribuição de Weibull, foi reportada. Fibras de sisal foram modificadas pela imersão em solução aquosa de NaOH (5 e 10%, m/v), com ou sem a adição de boroidreto de sódio ($NaBH_4$) (1%, m/v), por 60 min a 20°C. A presença do $NaBH_4$, como um agente de proteção, foi eficaz em minimizar a degradação da fibra de sisal em meio aquoso e alcalino, com relação às iguais condições apenas com NaOH, conforme os resultados de resistência à tração da fibra.

Palavras-chave: *Fibras vegetais, Tratamento alcalino, Degradação de polissacarídeos, Íons hidreto, Propriedades em tração.*

Weibull Analysis for Protective Character of Borohydride Ion in Alkaline Surface Treatment of Sisal Fibers

The vegetable fibers used for resin matrix composites are usually superficially treated to increase their interfacial adhesion to various polymeric matrices. The treatment with sodium hydroxide (NaOH) is widely used, but may damage the fiber structure, reducing its strength. This study is related to the use of hydride ions (H_4^-) under alkaline condition as a protective agent for vegetable fibers, in this case sisal fiber, promoting their use in polymeric composites. The influence of this treatment on the tensile properties of the fiber was studied using a Weibull distribution. Sisal fibers were modified by immersion in a NaOH aqueous solution (5 and 10% wt/vol), with or without the addition of sodium borohydride ($NaBH_4$) (1% wt/vol) for 60 min at 20°C. The role of $NaBH_4$ as a protective agent was confirmed, minimizing the sisal fiber degradation under alkaline aqueous conditions, in comparison to the treatment with NaOH only, as shown by the fiber tensile strength results.

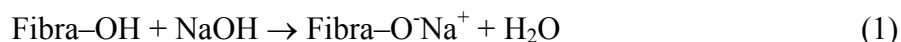
Keywords: *Vegetable fibers, Alkaline treatment, Polysaccharides degradation, Hydride ions, Tensile properties.*

Introdução

O Brasil é o maior produtor mundial de plantas de sisal (*Agave sisalana*)⁽¹⁾, seguido por Quênia e Tanzânia, e as fibras são extraídas das folhas desta planta. O sisal é explorado principalmente na região Nordeste do Brasil, onde apresenta importância para a economia local.

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose (α -celulose), hemicelulose, lignina, pectinas e ceras^(2,3). A celulose é um polímero natural constituído por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{10}O_5$) unidas nas posições C_1 e C_4 por ligações β -1,4-glicosídicas. Cada unidade repetitiva contém três hidroxilas livres e o grau de polimerização (GP) da celulose é de cerca de 10.000⁽¹⁾.

Como estes reforços fibrosos não conseguem formar ligações químicas diretas com a resina ⁽⁴⁻⁷⁾, em um compósito polimérico, tratamentos superficiais são, geralmente, necessários para que se obtenha uma maior adesão na interface. O tratamento alcalino (que é realizado em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) ⁽⁴⁻⁸⁾) é um dos tratamentos químicos mais usados para fibras vegetais. A importante modificação feita por esse tratamento é o rompimento da ligação de hidrogênio (no grupo OH), presente na estrutura da fibra, aumentando assim a rugosidade superficial:



Esse tratamento remove certa quantidade de lignina, cera e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra, despolimerizando a celulose. A adição de solução aquosa de NaOH na fibra promove a ionização do grupo hidroxila a alcóxido ⁽³⁾. Porém, esse tratamento notadamente diminui a resistência mecânica da fibra se for muito severo ⁽⁶⁻⁸⁾, conseqüentemente, prejudicando a resistência do compósito fabricado com estas fibras.

A abordagem do mecanismo de degradação ⁽⁹⁻¹²⁾ e de proteção de polissacarídeos (e.g. celulose e xiloglucana) em meio alcalino e aquoso, com a utilização de agentes de proteção contendo íons boroidreto (BH₄⁻) ⁽¹⁰⁾, foi recentemente aplicada a uma fibra vegetal ⁽⁴⁾. Compostos químicos contendo íons hidretos (H₄⁻), por exemplo o boroidreto de sódio (NaBH₄), utilizados durante o tratamento químico em meio aquoso e alcalino, podem atuar como agente redutor no grupo terminal redutor (aldeído) presente no C-1 livre da cadeia de polissacarídeos (constituídos por unidades monoméricas, os monossacarídeos, 3-O- e/ou 4-O-substituídas). Para a celulose, esses constituintes proporcionam estabilidade estrutural para as fibras e são severamente degradados nessas condições de pH pela diminuição drástica do GP, e a utilização de agente redutor adequado poderia evitar a degradação de unidades monossacarídicas terminais que ocorre por mecanismo denominado de *end-wise degradation* ou β -eliminação (*peeling* ou *unzipping*) ⁽¹²⁾.

A distribuição de resistência de determinados materiais, particularmente a resistência à tração de fibras ^(5,8), foi considerada obedecer a uma distribuição de Weibull. As funções de densidade de probabilidade de Weibull e a distribuição cumulativa são dadas pelas Equações (2) e (3), respectivamente:

$$f(t) = \alpha\beta t^{\alpha-1} \exp(-\beta t^\alpha) \quad \text{onde, } t \geq 0, \alpha \geq 0, \beta \geq 0 \quad (2)$$

$$F(t) = 1 - \exp(-\beta t^\alpha) \quad (3)$$

Os parâmetros α e β ^(13,14) determinam a forma e a escala da distribuição, respectivamente. O parâmetro β é chamado de “vida característica”, sendo a probabilidade de falha aproximadamente igual a 63,2%, e apresentando a mesma unidade de t . O parâmetro α é um número adimensional e, para valores na faixa de $3 \leq \alpha \leq 4$, a forma da distribuição é próxima a de uma distribuição normal.

Esse parâmetro é o coeficiente angular da reta, obtida pela linearização da Equação (3), sendo inversamente proporcional à dispersão dos valores da propriedade avaliada. Dois métodos são geralmente mencionados para estimar esses parâmetros: a técnica de máxima probabilidade e a utilização da plotagem de probabilidade, adotada neste trabalho.

A fim de verificar a hipótese de que um conjunto de dados segue uma distribuição de Weibull, Shapiro e Brain ⁽¹⁵⁾ formularam um ensaio analítico que tem formato semelhante aos testes *W*. Tal ensaio consiste em um procedimento bicaudal, em que os valores críticos superiores e inferiores, correspondentes a 1, 5 e 10% dos níveis de testes, são obtidos através da Equação (4).

$$W_p = \beta_0 + \beta_1 \ln(n) + \beta_2 (\ln n)^2 \quad (4)$$

onde *n* é o tamanho da amostragem, e β_0 , β_1 e β_2 são constantes apropriadas para o nível escolhido do teste.

Experimental

As fibras de sisal (FS) foram fornecidas na forma de corda pela Casa Gaúcha de Barbantes/RS, sendo as densidades lineares para o fio e para a fibra de 2588 e 31 tex, respectivamente. Ácido acético glacial P.A. 99,7% (Quimex), boroidreto de sódio P.A. 97% (Nuclear) e hidróxido de sódio P.A. 98% (Vetec) foram usados como recebidos.

As FS foram modificadas superficialmente pela imersão em solução aquosa de hidróxido de sódio – NaOH (5 ou 10%, m/v), com ou sem a adição de boroidreto de sódio – NaBH₄ (1%, m/v), todas por 60 min a 20°C e com agitação mecânica a 70 rpm. Em seguida, foram neutralizadas com solução aquosa de ácido acético – HAc (0,2%, m/v), lavadas com água destilada e secas em estufa com circulação de ar a 105 ± 1°C por 1 h.

Filamentos individuais da FS foram escolhidos aleatoriamente a partir dos fios e utilizados para medir a resistência à tração. O condicionamento das amostras foi realizado de acordo com a norma ASTM D1776-08. Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D2256-02, em uma máquina universal de ensaios (EMIC DL 10.000) equipada com célula de carga de 50 N. A velocidade de ensaio e a distância entre garras foram mantidas constantes para todos os testes, sendo 5 mm/min e 100 mm, respectivamente. Uma pré-carga de aproximadamente 0,5 N foi aplicada antes do ensaio para normalizar o deslizamento inicial das fibras. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente, geralmente 20°C. Entre 21 e 50 fibras úteis foram ensaiadas, excluindo-se os ensaios onde a fibra fraturou nas garras ou perto delas. Quando o teste era bem sucedido, ambas as extremidades da fibra fraturada foram medidas com um micrômetro da Mitutoyo (modelo 2046F) com 0,01 mm de resolução. A seção transversal da superfície fraturada da fibra foi considerada como sendo circular a fim de simplificar o estudo, e um valor médio

equivalente do diâmetro de ambas as extremidades fraturadas foi utilizado na análise estatística de Weibull, que foi realizada com os dados de diâmetro, resistência à tração, deformação na ruptura e módulo elástico da fibra.

Resultados e Discussão

Uma simples análise da média e do desvio padrão foi utilizada como uma primeira tentativa de caracterizar o conjunto de dados referente ao diâmetro equivalente ($\phi_{\text{equivalente}}$) da FS *in natura* e seus resultados são os seguintes: média = 177 μm , desvio padrão = 37 μm , máximo = 252 μm e mínimo = 117 μm . Pode ser notado um grande desvio padrão e uma elevada diferença entre os valores máximos e mínimos, o que pode sugerir a incapacidade deste tipo de análise para caracterizar adequadamente o universo dos valores de $\phi_{\text{equivalente}}$.

Um histograma do $\phi_{\text{equivalente}}$ de 37 FS *in natura* é mostrado na Figura 1(a) juntamente com os parâmetros da distribuição de Weibull, que estima T_{50} como 173 μm . A Figura 1(b) mostra a análise de Weibull dos dados de $\phi_{\text{equivalente}}$ e nota-se um baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,914$) que indica uma pobre concordância com a distribuição de Weibull. Isto sugere que esta análise estatística para os valores de $\phi_{\text{equivalente}}$ pode não ser necessária ou mesmo justificável para fibras vegetais como o sisal, ainda mais devido à excelente concordância entre T_{50} (173 μm) e a média (177 μm), o que pode justificar a utilização da última apresentação (a média pela distribuição normal), quando reportado o $\phi_{\text{equivalente}}$ das fibras de sisal.

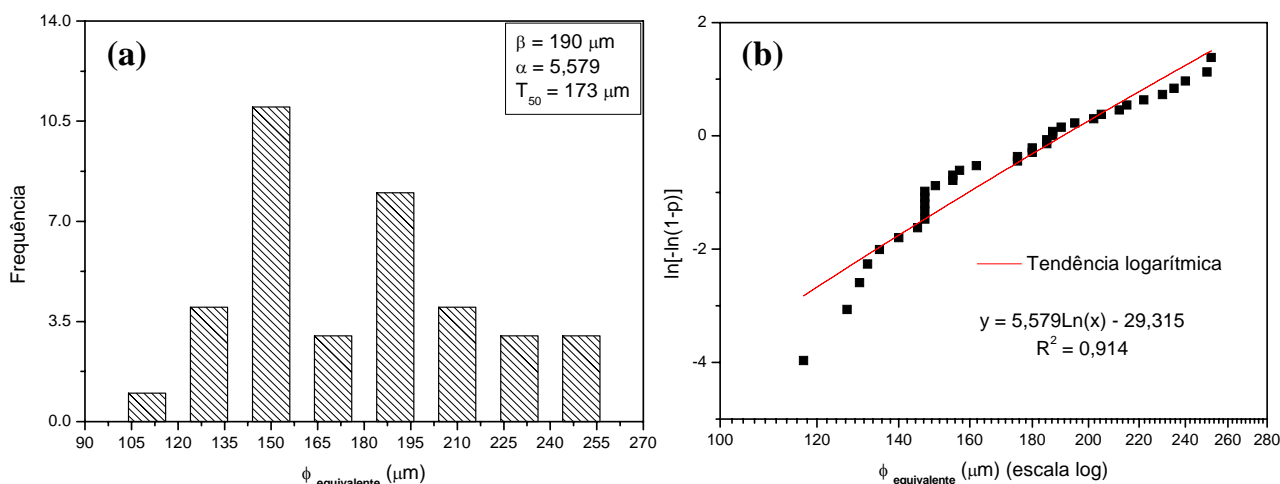


Figura 1: Histograma (a) e probabilidade de Weibull (b) de 37 valores de diâmetro equivalente para FS *in natura*.

Para checar a hipótese de uma distribuição de Weibull para os valores de $\phi_{\text{equivalente}}$, estes dados foram submetidos à análise por Teste W (ver Tabela 1) cujo $W = 0,901$. Uma vez que o valor de W não reside entre $W_{0,05}$ e $W_{0,95}$, a hipótese de que o $\phi_{\text{equivalente}}$ segue uma distribuição de Weibull para os dados obtidos deve ser rejeitada. Os dados de $\phi_{\text{equivalente}}$ referentes às fibras tratadas

também foram submetidos ao Teste W e os resultados foram similares ao encontrado para a FS *in natura*.

Tabela 1: Valores críticos correspondentes aos níveis de testes de 10, 5 e 1% para 37 amostras de FS *in natura*.

10%	$W_{0,05} = 0,437$	$W_{0,95} = 0,868$
5%	$W_{0,025} = 0,400$	$W_{0,975} = 0,915$
1%	$W_{0,005} = 0,331$	$W_{0,995} = 1,009$

A influência do tratamento químico sobre o $\phi_{\text{equivalente}}$ das fibras também foi abordada. Os valores médios e seus respectivos desvios padrão para cada tratamento são apresentados na Tabela 2. Levando em consideração que cada fio de sisal tinha, em média, 84 filamentos e menos da metade destes foi medida para cada tratamento, torna-se difícil concluir que o tratamento químico reduz o $\phi_{\text{equivalente}}$ das fibras uma vez que a amostragem pode não ser representativa.

Tabela 2: Influência do tratamento superficial nos $\phi_{\text{equivalentes}}$ das fibras de sisal.

Tratamento	Diâmetro equivalente médio (μm)	Desvio padrão
<i>In natura</i>	177	37
H ₂ O	171	23
NaOH 5%	142	25
[NaOH 5% + NaBH ₄ 1%]	149	21
NaOH 10%	165	27
[NaOH 10% + NaBH ₄ 1%]	158	22

A Figura 2 apresenta curvas de tensão (σ) versus deformação (ϵ) típicas, para as fibras *in natura* e tratadas em diversas condições. É observado que o tratamento mais severo (NaOH 10%) causou uma significativa redução da resistência à tração (σ^*), com diminuição da deformação na ruptura (ϵ^*) da FS.

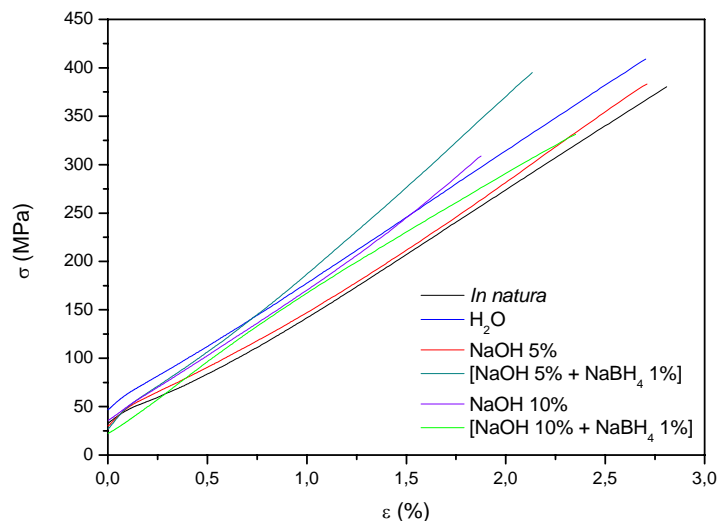


Figura 2: Curvas de σ versus ϵ para FS *in natura* e tratadas em diversas condições.

A fim de estimar corretamente os valores de σ^* , deve ser conhecido o $\phi_{\text{equivalente}}$ da fibra que foi testada. Esse fato, por si só, justifica a medição de cada uma das fibras que foram testadas e é compreensível que os desvios padrões sejam sempre muito elevados, atingindo até mesmo mais do que 30% do valor médio^(5,8,16). Um histograma da σ^* de 37 FS *in natura* é mostrado na Figura 3(a)

juntamente com os parâmetros da distribuição de Weibull e a Figura 3(b) mostra a plotagem de probabilidade de Weibull dos dados relativos à σ^* . Esses dados foram submetidos à análise por Teste W (cujo $W = 0,780$). Ou seja, a σ^* segue a uma distribuição de Weibull.

Os dados de σ^* referentes às fibras tratadas também foram submetidos ao Teste W e os resultados foram similares ao encontrado para a FS *in natura*.

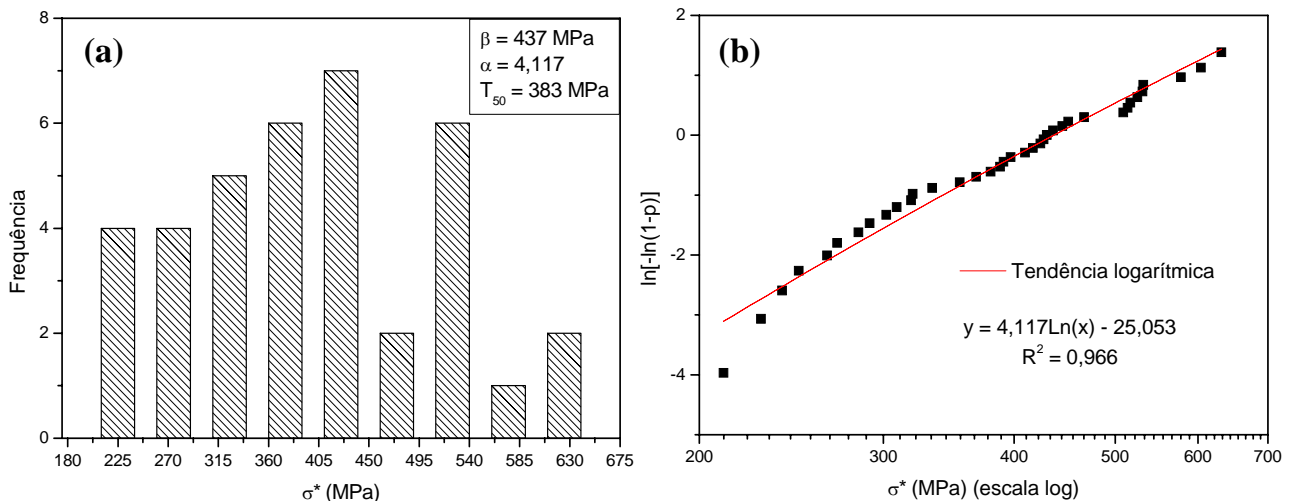


Figura 3: Histograma (a) e probabilidade de Weibull (b) de 37 valores de resistência à tração para FS *in natura*.

A distribuição de Weibull foi aplicada a cada conjunto estudado de fibras e os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Influência do tratamento superficial nas estimativas da distribuição de Weibull para a σ^* das fibras de sisal.

Tratamento	α	β (MPa)	T_{50} (MPa)	Média (MPa)	Desvio padrão
<i>In natura</i>	4,117	437	383	399	111
H ₂ O	5,210	451	407	418	94
NaOH 5%	7,390	423	393	398	63
[NaOH 5% + NaBH ₄ 1%]	5,955	440	403	411	80
NaOH 10%	4,348	369	326	337	82
[NaOH 10% + NaBH ₄ 1%]	4,126	391	344	357	98

As variações de β , T_{50} e a média na Tabela 3 mostram uma clara tendência de diminuição da σ^* com o aumento da concentração de NaOH no tratamento químico. A σ^* estimada para a FS *in natura* está de acordo com os resultados obtidos por Chawla *et al.* ⁽¹⁶⁾, que encontraram um valor de 400 ± 126 MPa (velocidade de ensaio e distância entre garras de 0,1 mm/min e 40 mm, respectivamente).

Devido ao alto desvio padrão dos resultados (cerca de 25%), é necessário um outro teste estatístico para verificar se há uma diminuição significativa da σ^* com o tratamento químico. Para determinar a confiança com que se podem inferir diferenças entre os valores médios, um cálculo gráfico aproximado ⁽¹⁴⁾ foi realizado levando-se em consideração o tamanho da amostragem e a inclinação da distribuição de Weibull (Tabela 4).

Tabela 4: Comparação dos tratamentos químicos superficiais, para a σ^* , com relação à FS *in natura*.

Tratamentos	Razão dos valores médios	Intervalo de confiança
<i>In natura</i> / NaOH 10%	1,18	88%
<i>In natura</i> / [NaOH 10% + NaBH ₄ 1%]	1,12	80%

A partir desses resultados, pode-se afirmar com 88% de confiança que o tratamento com NaOH 10% diminui significativamente a σ^* da FS *in natura*. Quando comparado ao tratamento com NaOH 10% na presença de NaBH₄, essa confiança diminui para 80%. Ou seja, o uso de NaBH₄ torna a amostra mais próxima à amostra *in natura*.

Um histograma do módulo elástico (E) de 37 FS *in natura* é mostrado na Figura 4(a) juntamente com os parâmetros da distribuição de Weibull e a Figura 4(b) mostra a plotagem de probabilidade de Weibull dos dados relativos ao E. Esses dados foram submetidos à análise por Teste W (cujo $W = 0,766$). Ou seja, o E segue uma distribuição de Weibull.

Os dados de E referentes às fibras tratadas também foram submetidos ao Teste W e os resultados foram similares ao encontrado para a FS *in natura*.

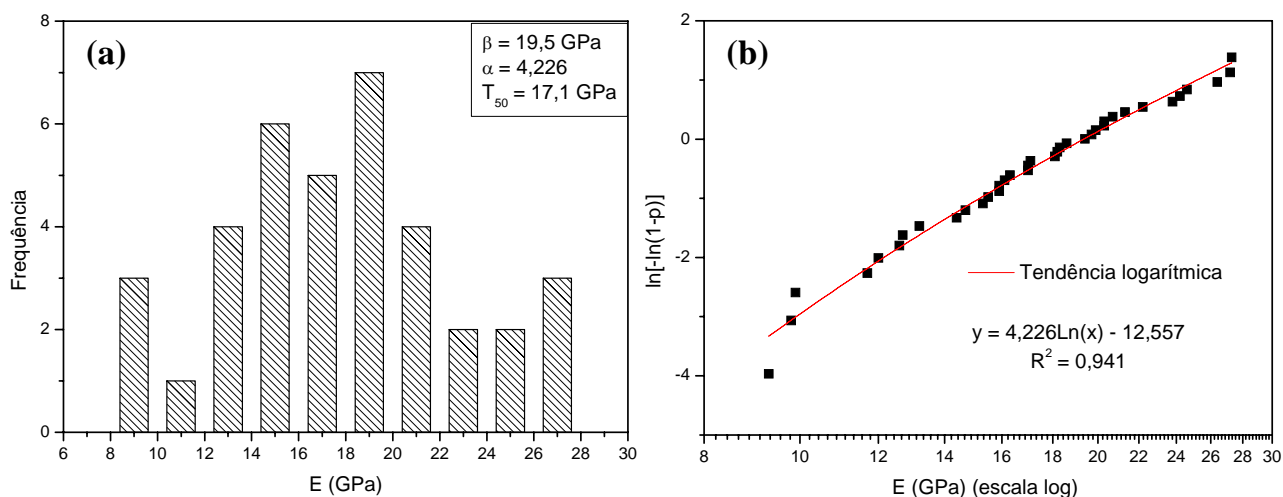


Figura 4: Histograma (a) e probabilidade de Weibull (b) de 37 valores de módulo elástico para FS *in natura*.

O módulo elástico diminui em uma concentração de NaOH superior a 5%, com ou sem a presença de NaBH₄ 1% (Tabela 5). O módulo encontrado para a FS *in natura* foi similar ao obtido por Chawla *et al.* ⁽¹⁶⁾, que encontraram um valor de $19,0 \pm 6,9$ GPa. Também nota-se uma recuperação do módulo quando se utiliza o NaBH₄ no tratamento.

Tabela 5: Influência do tratamento superficial nas estimativas pela distribuição de Weibull para o E das fibras de sisal.

Tratamento	α	β (GPa)	T_{50} (GPa)	Média (GPa)	Desvio padrão
<i>In natura</i>	4,226	19,5	17,1	17,8	4,8
H ₂ O	4,311	18,9	16,6	17,3	4,7
NaOH 5%	6,392	19,2	17,7	18,0	3,3
[NaOH 5% + NaBH ₄ 1%]	8,454	20,1	18,8	19,1	2,6
NaOH 10%	6,436	17,1	15,8	16,0	2,7
[NaOH 10% + NaBH ₄ 1%]	6,671	17,7	16,5	16,7	2,6

A dependência das propriedades mecânicas (σ^* e E) com o ϕ equivalente das FS *in natura* é ilustrada na Figura 5 (a e b), e a variação do E com a σ^* é ilustrada na Figura 5(c). Com a

diminuição do $\phi_{\text{equivalente}}$ há uma tendência de aumento de σ^* e E. Além disso, o módulo tende a ser maior para fibras mais resistentes.

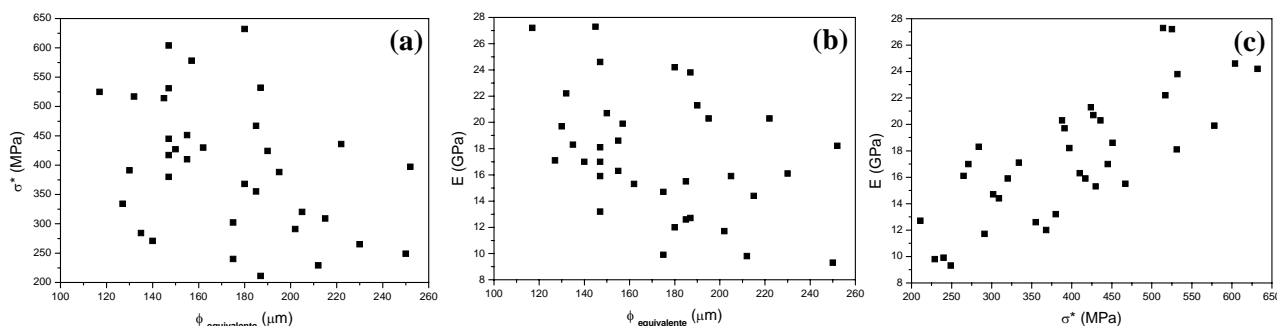


Figura 5: Influência do diâmetro nas propriedades de tração (a e b) e módulo elástico versus resistência à tração (c) de FS *in natura*.

Os dados de ϵ^* da FS *in natura* foram submetidos à análise por Teste *W* (cujo $W = 0,752$). Ou seja, a ϵ^* segue uma distribuição de Weibull. Os dados referentes às fibras tratadas também foram submetidos ao Teste *W* e os resultados foram similares ao encontrado para a FS *in natura*.

Os resultados de Weibull para os dados de ϵ^* estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Influência do tratamento superficial nas estimativas pela distribuição de Weibull para a ϵ^* das fibras de sisal.

Tratamento	α	β (%)	T_{50} (%)	Média (%)	Desvio padrão
<i>In natura</i>	6,743	2,6	2,4	2,5	0,4
H ₂ O	5,961	2,5	2,3	2,4	0,5
NaOH 5%	6,006	2,6	2,3	2,4	0,5
[NaOH 5% + NaBH ₄ 1%]	7,882	2,6	2,4	2,5	0,4
NaOH 10%	5,411	2,1	1,9	2,0	0,4
[NaOH 10% + NaBH ₄ 1%]	7,660	2,5	2,4	2,5	0,4

Observação: Até a pré-carga de cerca de 0,5 N, as fibras apresentaram uma ϵ média igual a 1,7%.

Ocorreu uma significativa redução no valor de ϵ^* para a fibra tratada com NaOH 10%, com relação à fibra *in natura*, conforme discutido anteriormente, e novamente o uso de NaBH₄ indica uma recuperação desta propriedade.

Conclusões

As medidas de $\phi_{\text{equivalente}}$ não apenas mostraram uma grande dispersão, mas também não seguem uma distribuição de Weibull e, portanto, uma estimativa significativa de σ^* das fibras requer a determinação de $\phi_{\text{equivalentes}}$ individuais reais (medidos), ao invés do uso de uma média desses valores. Para $\phi_{\text{equivalentes}}$ reais de fibras, os valores de σ^* das FS obedecem a uma distribuição de Weibull. As variações de β (T_{63}), da mediana (T_{50}) e da média mostram uma clara tendência, ou seja, o decréscimo da σ^* com o aumento da concentração de NaOH no tratamento químico, porém a adição do NaBH₄ nesse tratamento resultou em uma recuperação da σ^* dessas fibras, sendo o seu efeito melhor elucidado no tratamento com NaOH 10%. Os valores de E e ϵ^* experimentaram uma maior redução com o tratamento em NaOH 10% e novamente o NaBH₄ mostrou-se eficaz em

minimizar a degradação da FS, validando o seu uso como agente protetor de fibras vegetais durante o tratamento alcalino em solução aquosa.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS, pelo apoio financeiro, e ao Instituto de Química da UFRGS por possibilitar a realização dos ensaios de tração.

Referências Bibliográficas

1. M. J. John; R. D. Anandjiwala, *Polym. Composite*. 2008, 29(2), 187.
2. A. R. Martin; M. A. Martins; L. H. C. Mattoso; O. R. R. F. Silva, *Polímeros* 2009, 19(1), 40.
3. X. Li; L. G. Tabil; S. Panigrahi, *J. Polym. Environ.* 2007, 15(1), 25.
4. A. G. O. Moraes; D. Junqueira; F. T. Fracassi; H. S. P. da Silva; M. R. Sierakowski; S. C. Amico in Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, 2008, 4730.
5. A. N. Towo; M. P. Ansell; M. L. Pastor; D. E. Packham, *Compos. Interface*. 2005, 12(1-2), 77.
6. J. L. G. Silva; H. A. Al-Qureshi, *J. Mater. Process. Tech.* 1999, 93, 124.
7. T. H. D. Sydenstricker; S. Mochnaz; S. C. Amico, *Polym. Test.* 2003, 22(4), 375.
8. S. C. Amico; T. H. D. Sydenstricker; P. S. C. P. da Silva, *Met. Mater. Process.* 2005, 17(3-4), 233.
9. M. A. Glaus; L. R. Van Loon, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42(8), 2906.
10. M. R. Gouvêa; C. Ribeiro; C. F. de Souza; I. Marvila-Oliveira; N. Lucyszyn; M.-R. Sierakowski, *Mat. Sci. Eng. C –Bio. S.* 2009, 29(2), 607.
11. J. Sartori; A. Potthast; A. Ecker; H. Sixta; T. Rosenau; P. Kosma, *Carbohydr. Res.* 2003, 338(11), 1209.
12. C. J. Knill; J. F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.* 2003, 51(3), 281.
13. S. S. Shapiro in *Handbook of Statistical Methods for Engineers and Scientists*, H. M. Wadsworth, Ed., McGraw-Hill, New York, 1998; Vol. Unico, 6.13-6.18.
14. W. Nelson, *Applied Life Data Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
15. S. S. Shapiro; C. W. Brain, *Commun. Stat.-Simul. C.* 1987, 16(1), 209.
16. F. D. Silva; N. Chawla; R. D. de Toledo, *Compos. Sci. Technol.* 2008, 68(15-16), 3438.