

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE CROMITAS DE LANTÂNIO

Cristiane Abrantes da Silva ¹
José Geraldo de Melo Furtado ²

Resumo

Cerâmicas à base de cromitas de lantânio (LaCrO_3) são os principais materiais utilizados em interconectores de células a combustível de óxido sólido. O objetivo deste trabalho é investigar e caracterizar as relações entre métodos de preparação de pós e o desenvolvimento microestrutural destes materiais cerâmicos cromíticos dopados com metais alcalinos terrosos. Cromitas de lantânio dopadas com cálcio, estrôncio e magnésio foram produzidas pelos processos de combustão auto-sustentada (utilizando uréia como combustível) e do estado sólido (método cerâmico convencional de mistura de óxidos). A caracterização microestrutural foi feita pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS), difração de raios X e técnicas de análise térmica. Os resultados obtidos corroboram as observações da literatura acerca da dificuldade de obtenção de cerâmicas à base de LaCrO_3 com elevado grau de densificação e evidenciam a grande influência da natureza dos dopantes sobre o mecanismo de sinterização e as características microestruturais e elétricas das cerâmicas produzidas. Adicionalmente, os resultados mostram que os pós quimicamente sintetizados, apresentando melhor cristalinidade e tamanhos de partículas submicrométricos, proporcionaram a produção de cerâmicas à base de cromitas de lantânio mais densas e com distribuição de tamanho de grão mais homogênea que aqueles pós produzidos pelo método cerâmico convencional.

Palavras-chave: Cromita de lantânio; Cerâmicas; Caracterização.

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF LANTHANUM CHROMITE-BASED CERAMICS

Abstract

Lanthanum chromite-based ceramics are the main materials used as solid oxide fuel cell interconnects. The objective of this work is to investigate and to characterize the relationships between powder preparation methods and microstructural development process of metals doped lanthanum chromites-based ceramic systems. Calcium, strontium and magnesium-doped lanthanum chromites-based ceramic powders were produced by auto-ignition combustion process from respective metallic nitrates (with urea as fuel) and by the traditional (solid state, mixture of oxides) ceramic method. The microstructural characterization was made by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis techniques. The obtained results corroborate the literature comments concerning the difficulty of production of lanthanum chromite-based ceramics with high densification level and evidence the great influence of the nature of the dopants on the sintering mechanism and the microstructural and electric characteristics of the produced ceramics. Additionally, the results show that the chemical synthesized powders, showing well crystallized and sub-micrometric size particle powder, provided the production of lanthanum chromites-based ceramics with more dense and more homogeneous grain size distribution than that produced by traditional ceramic method.

Key words: Lanthanum chromite; Ceramics; Characterization.

1 INTRODUÇÃO

Células a combustível de óxido sólido (CaCOS) são uma das mais promissoras tecnologias para geração de energia, principalmente no âmbito da geração distribuída de energia elétrica.⁽¹⁾ Um sistema CaCOS é constituído de pelo menos sete componentes

básicos: alimentação de combustível, anodo, eletrólito (separando os dois eletrodos), catodo, alimentação do agente oxidante (normalmente ar) e dois interconectores, que possibilitam a conexão elétrica das CaCOS unitárias, conforme mostrado na Figura 1.

¹M. Sc., Pesquisadora, Centro de Pesquisa de Energia Elétrica – CEPEL. Av. Horácio Macedo 354, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, Cep 21941-911, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: csilva@cepel.br.

²D. Sc., Pesquisador, Centro de Pesquisa de Energia Elétrica – CEPEL. Av. Horácio Macedo 354, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, Cep 21941-911, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: furtado@cepel.br.

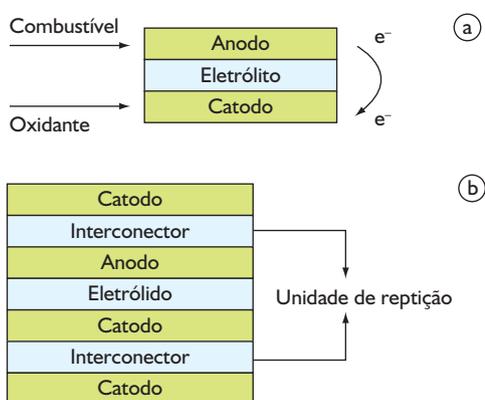


Figura 1. a) Diagrama esquemático de uma célula a combustível; e b) Esquema da conexão do anodo de uma célula a combustível ao catodo da unidade seguinte, em um empilhamento (*stack*) de células a combustível de óxido sólido (CaCOS).⁽¹⁵⁾

A cromita de lantânio (LaCrO_3), com estrutura tipo perovskita ABO_3 , especialmente as dopadas, tem sido objeto de grande interesse tecnológico para aplicações como eletrodos de alta temperatura e interconectores para CaCOS, em função de seu caráter semiconductor (tipo p) sob condições oxidantes e sua estabilidade em temperaturas elevadas, mesmo em condições de baixa pressão parcial de oxigênio, além de boa compatibilidade físico-química com os demais componentes de uma CaCOS.⁽¹⁻³⁾

A condutividade elétrica da LaCrO_3 pura não é suficientemente alta para sua utilização em interconectores de CaCOS, mas pode ser incrementada por dopagem, mediante a substituição de átomos A e B da estrutura do material por íons metálicos divalentes. Diversos autores têm indicado que tanto a condutividade quanto a sinterabilidade da cromita de lantânio podem ser incrementadas pela dopagem substitucional do sítio Cr^{3+} por Cu^{2+} ou Mg^{2+} , ou do sítio La^{3+} por Sr^{2+} ou Ca^{2+} .⁽⁴⁻⁷⁾ Dessa forma, os dopantes mais comuns para a $\text{LaCrO}_{3-\delta}$ são elementos alcalinos terrosos, os quais atuam como aceitadores sobre os sítios trivalentes do La ou do Cr, aumentando a condutividade eletrônica.^(8,9-11) Metais de transição, como Ni, Cu e Co, também são empregados como dopantes do sítio do Cr.⁽¹²⁻¹⁴⁾ Embora as fases de interesse apresentem condutividade eletrônica e boa estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras, é muito difícil a obtenção de cerâmicas densas à base de cromitas de lantânio devido às perdas por volatilização dos óxidos de cromo durante a etapa de sinterização em temperaturas elevadas, bem como em função da formação de uma camada fina de óxido de cromo nas regiões interpartículas no estágio inicial da sinterização.⁽⁶⁾

Em trabalhos anteriores^(15,16) investigou-se o desenvolvimento microestrutural de cerâmicas à base de cromitas de lantânio dopadas com metais alcalinos terrosos. Neste trabalho apresenta-se um estudo acerca da obtenção e da caracterização microestrutural da cromita de lantânio com múltipla dopagem $\text{La}_{0,90}\text{Ca}_{0,05}\text{Sr}_{0,05}\text{Cr}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_3$ (LCSCM) obtida pelo processo de combustão auto-sustentada utilizando uréia como combustível (PCU) e pelo processo cerâmico convencional de mistura de óxido (MC).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Pós cerâmicos do tipo LCSCM foram preparados pelos métodos de combustão auto-sustentada e mistura de óxidos. No primeiro caso (PCU), dissolveram-se quantidades dos nitratos metálicos precursores e de uréia em água deionizada, sob constante agitação e aquecimento até se atingir uma concentração global dos nitratos metálicos da ordem de 2 moles/L. A mistura residual sofreu auto-ignição conforme o processo de combustão auto-sustentada, proporcionando a formação de agregados de pós finos. No segundo caso (MC) os respectivos óxidos precursores foram misturados em água deionizada (10% em massa), em moinho planetário (PM-4, Retsch), por 12 horas, usando-se corpos moedores (cm) de zircônia (razão mássica cm/pós igual a 10/1). Em ambos os casos, os pós resultantes passaram por homogeneização por moagem em água deionizada por 6 h, secagem a 200°C e calcinação a 1.000°C em atmosfera de ar por 2 h. Os agregados foram então cominuídos em moinho de bolas (Pulverisette 6 Fritsch, 24 h), e os pós prensados isostaticamente a 180 MPa, resultaram em pastilhas que foram sinterizadas a 1.450°C (taxa de 5°C/min) durante tempos de sinterização de 2 horas a 6 horas.

A composição de fases foi avaliada por difração de raios X (DRX, Diano XRD-8545, $\lambda\text{CuK}\alpha$) e o grau de densificação pelo método de Arquimedes (balança analítica Mettler AE-200). A caracterização microestrutural foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, ZEISS DSM 960) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, Oxford ISIS). A análise termodilatométrica (SDT Q600 Thermogravimetric Analyzer, STA 402/409 E Netzsch), a qual foi usada na determinação do coeficiente de expansão térmica (CET) e no estudo do comportamento térmico do material. O tamanho médio de grão foi determinado pelo método dos interceptos.^(17,18) Todos os resultados que seguem foram obtidos a partir da análise de três amostras de PCU e de MC.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados de tamanho médio de grão e grau de densificação, em percentagem da respectiva massa específica teórica, das cerâmicas LCSCM estudadas em função do tempo de sinterização a 1.450°C.

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que, em geral, os tamanhos médios de grão (para cada tempo de sinterização) são ligeiramente maiores para as cerâmicas produzidas com os pós preparados pelo MC, em relação àquelas produzidas com os pós preparados por PCU, bem como a variabilidade do tamanho médio de grão é maior no primeiro caso; mas em ambos os casos não há indicação da existência de distribuições de tamanho de grão bimodais. Estas observações estão de acordo com as fotomicrografias dos pós e aglomerados mostrados na Figura 2, as quais evidenciam que o pó obtido pelo MC apresenta tamanho de partícula ligeiramente maior do que aquele sintetizado pelo PCU, embora em ambos os casos não sejam notadas tendências à formação de agregados duros de partículas.

Tabela 1. Tamanho médio de grão e grau de densificação das cerâmicas LCSCM

Tempo de Sinterização (h)	Tamanho médio de grão (μm)		Grau de densificação (%)	
	PCU	MC	PCU	MC
2	$8,20 \pm 1,40$	$9,70 \pm 1,80$	$92,0 \pm 0,3$	$89,8 \pm 0,3$
3	$8,90 \pm 1,70$	$10,20 \pm 1,80$	$96,1 \pm 0,3$	$91,3 \pm 0,3$
4	$9,10 \pm 1,60$	$10,60 \pm 1,70$	$97,1 \pm 0,4$	$92,4 \pm 0,3$
5	$9,40 \pm 1,10$	$11,30 \pm 1,70$	$96,3 \pm 0,4$	$93,8 \pm 0,3$
6	$9,90 \pm 2,10$	$12,20 \pm 2,50$	$95,4 \pm 0,3$	$92,3 \pm 0,4$

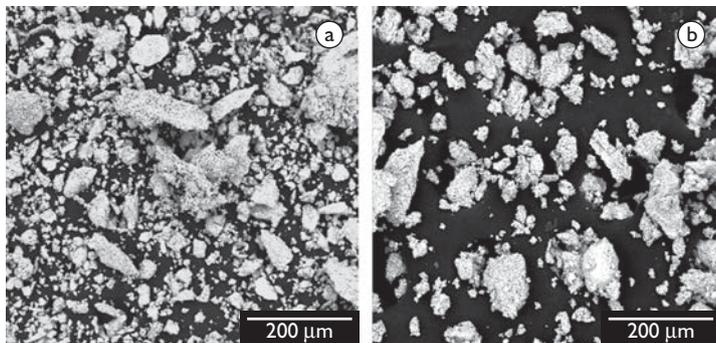


Figura 2. Fotomicrografias (MEV) dos pós LCSCM calcinados preparados por: a) método de combustão (PCU); e b) mistura de óxidos (MC).

Os resultados e considerações supracitados indicam que, provavelmente, o sistema cerâmico estudado ainda pode ser otimizado por mudanças de processamento e/ou dopagens adicionais; isto se torna evidente pelo fato do melhor grau de densificação obtido ser apenas aceitável (97,1%), com pó sintetizado pelo PCU e sinterizado a 1.450°C por 4 h, visto que os interconectores para CaCO₃ devem apresentar uma massa específica de, no mínimo, 94% da massa específica teórica.⁽⁷⁾ Um aspecto interessante é que a máxima massa específica relativa (93,8%) alcançada pelas amostras produzidas pelo método MC, foi obtida com 5 h de sinterização, com um tamanho médio de grão de $11,30 \mu\text{m}$, 24% maior do que aquele característico das amostras sintetizadas pelo PCU, provavelmente pelo fato de que o pó PCU possui granulometria mais fina do que o pó MC, conforme evidenciado na Figura 2 e indicado na Tabela 1. As Figuras 3 e 4 mostram fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de fratura das cerâmicas LCSCM sinterizadas estudadas.

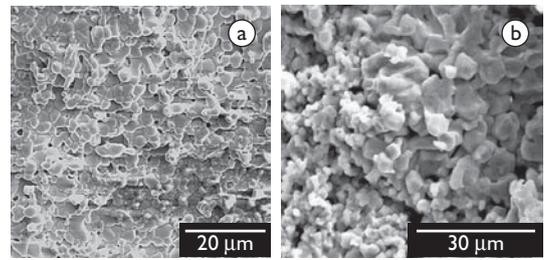


Figura 3. Fotomicrografias (MEV) dos compactos sinterizados ($1450^{\circ}\text{C}/4 \text{ h}$) de cerâmicas LCSCM produzidos por: a) método de combustão (PCU); e b) mistura de óxidos (MC).

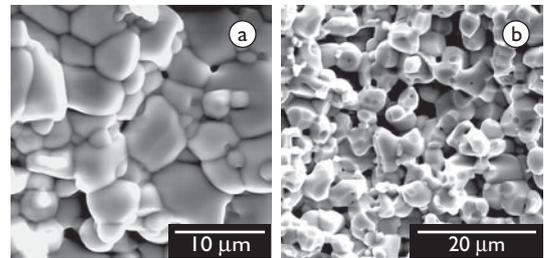


Figura 4. Fotomicrografias (MEV) dos compactos sinterizados que alcançaram os maiores graus de densificação: a) método de combustão (PCU), sinterizado a $1.450^{\circ}\text{C}/4 \text{ h}$; e b) mistura de óxidos (MC), sinterizado a $1.450^{\circ}\text{C}/5 \text{ h}$.

Com base nas fotomicrografias mostradas nas Figuras 3 e 4 nota-se que o sistema LCSCM/PCU é mais densificado que o LCSCM/MC. De fato, nas Figuras 3a e 4a verifica-se que o crescimento de grão resulta em grãos bem definidos ao longo de seus contornos, uma vez que os contornos de grão são identificados com facilidade. Esta característica microestrutural está usualmente presente em densos compactos cerâmicos sinterizados. Por outro lado, nas Figuras 3b e 4b evidencia-se a presença de considerável porosidade intergranular, embora, em ambos os casos, não se tenha a presença de fases secundárias. Com efeito, os resultados de DRX mostrados na Figura 5 apresentam somente picos característicos das cerâmicas LCSCM.

Observa-se também que, nas fotomicrografias das Figuras 3 e 4, em geral a microestrutura das amostras sinterizadas do sistema LCSCM/PCU consiste de grãos equiaxiais com tamanho médio de grão na faixa $8,20\text{-}9,90 \mu\text{m}$ (Tabela 1), ao passo que, para as cerâmicas LCSCM/MC, os respectivos pós apresentam baixa sinterabilidade, devido à presença de grande quantidade de poros remanescentes, o que está de acordo com a máxima massa específica relativa alcançada por estes compactos cerâmicos (93,8%). Não foi observado crescimento anormal de grãos nas

cerâmicas LCSCM estudadas. A Figura 6 mostra o resultado de uma análise de MEV-EDS de uma região microestrutural com elevada densificação de uma cerâmica LCSCM/PCU, mostrando igualmente contornos de grão bem evidenciados e análise elemental característica do material massivo.

A Tabela 2 apresenta os resultados acerca da condutividade elétrica (1.000°C, ar) e da determinação do coeficiente de expansão térmica (entre 25°C e 1.200°C) para os sistemas estudados.

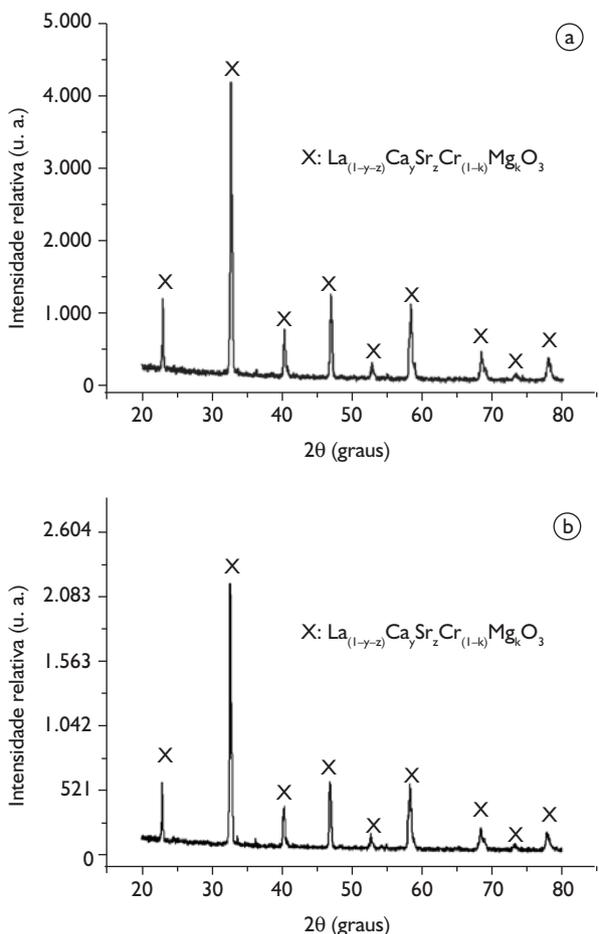


Figura 5. DRX das amostras de cerâmicas LCSCM sinterizadas (1.450°C/4 h) e obtidas por: a) método de combustão (PCU); e b) mistura de óxidos (MC).

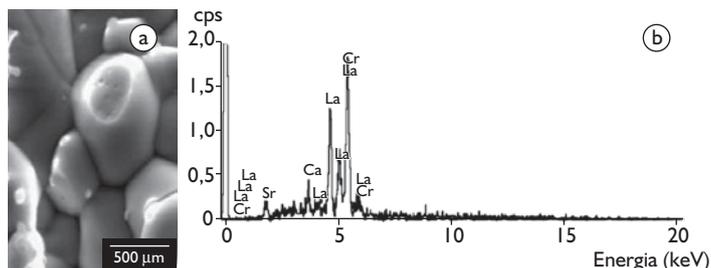


Figura 6. Análise MEV-EDS de uma região microestrutural com elevada densificação: a) de uma cerâmica LCSCM (PCU), sinterizada a 1.450°C/4 h mostrando b) o espectro EDS característico desta região.

Tabela 2. Condutividade elétrica e coeficiente de expansão térmica das cerâmicas LCSCM

Tempo de Sinterização (h)	Condutividade elétrica (S/cm)		Coeficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	
	PCU	MC	PCU	MC
2	16,1 ± 1,9	12,3 ± 1,9	9,1 ± 0,5	8,8 ± 0,4
3	21,8 ± 1,6	15,6 ± 1,9	9,9 ± 0,5	9,0 ± 0,5
4	22,9 ± 1,5	17,1 ± 1,9	9,9 ± 0,3	9,0 ± 0,5
5	21,7 ± 1,6	19,4 ± 1,8	9,8 ± 0,2	9,3 ± 0,5
6	21,2 ± 1,8	17,3 ± 1,9	9,8 ± 0,5	9,2 ± 0,6

Em geral, os resultados apresentados na Tabela 1 se refletem sobre as características elétricas e dimensionais mostradas na Tabela 2. Os valores de condutividade elétrica estão na faixa característica de cromitas de lantânio mono e bi-dopadas, apresentando ainda grande variabilidade. De fato, sob as condições operacionais de uma CaCOS, o interconector deve exibir elevada condutividade elétrica (para minimizar as perdas ôhmicas), preferencialmente 100% eletrônica. Os interconectores proporcionam o caminho condutivo para a coleta da corrente elétrica que passa entre os eletrodos e o circuito externo, um valor da ordem de 1 S/cm é o mínimo aceitável de condutividade elétrica para aplicação em CaCOS.^(6,7) Já os valores de CET considerados aceitáveis estão usualmente na faixa de $9,9 \times 10^{-6}$ a $10,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.^(6,11,12) Particularmente, as amostras cerâmicas LCSCM/PCU sinterizadas a 1.450°C durante 3 e 4 horas apresentaram os valores de CET mais adequados.

A Figura 7 mostra os resultados de análise térmica para as cerâmicas LCSCM estudadas, em termos de TG (Análise termogravimétrica), DTA (Análise térmica diferencial) e perfil de fluxo de calor. Na Figura 7a, para a amostra LCSCM/MC com apenas 6% da perda de massa total, existem dois eventos subsequentes em alta temperatura: um pico exotérmico acerca de 1.250°C, evento com alta taxa de perda de massa, mas com pequena perda total, e outro endotérmico a 1.350°C, com provável formação de fase líquida no segundo evento, sem, contudo ser observável, remanescentes de fases secundárias nas análises de MEV. A formação de fase líquida secundária depende do teor de dopagem e, nos casos estudados, os teores são baixos. No intervalo 1.250°C-1.400°C ocorre redução gradual (após o molhamento transitório e a subsequente densificação) de SrCrO_4 , o qual se dissolve em LaCrO_3 com o incremento da temperatura.^(11,19) Na Figura 7b, para o sistema LCSCM/PCU, a perda de massa é significativamente maior (cerca

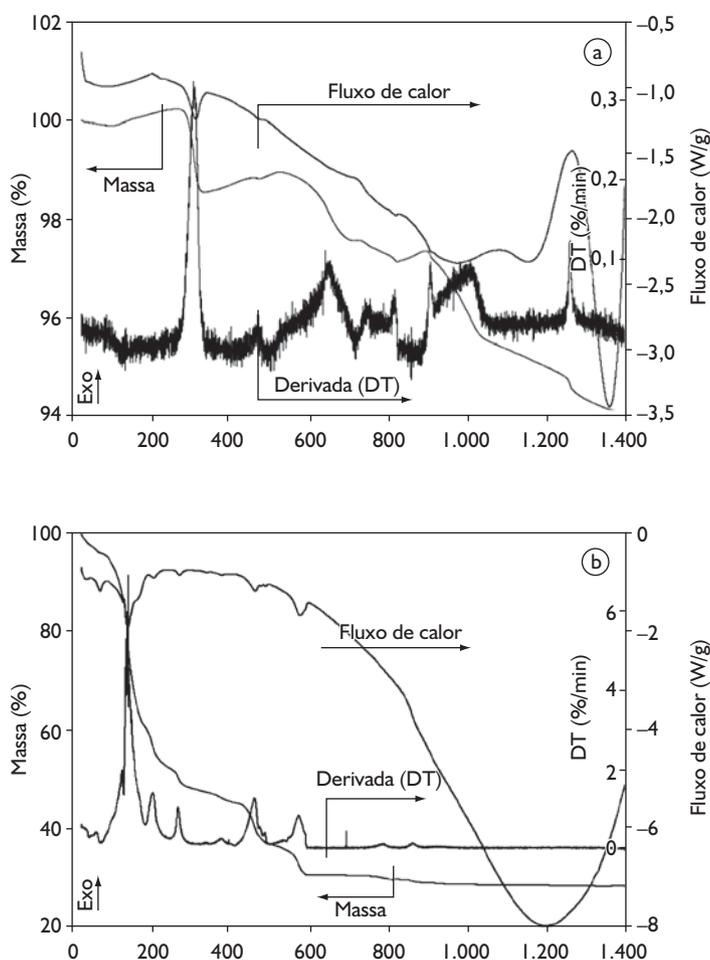


Figura 7. Resultados de análise térmica (TG, DTA e fluxo de calor) associados com a síntese e evolução dos sistemas cerâmicos LCSCM cujos pós foram obtidos por: a) mistura de óxidos (MC); e b) processo de combustão (PCU).

REFERÊNCIAS

- 1 SFEIR, J. LaCrO₃-based anodes: stability considerations. *Journal of Power Sources*, v. 118, n. 1-2, p. 276-85, May 2003.
- 2 JITARU, I.; BERGER, D.; FRUTH, V.; NOVAC, A. Lanthanum chromites doped with divalent transition metals. *Ceramics International*, v. 26, p. 193-6, 2000.
- 3 TANASESCU, S.; BERGER, D.; NEINER, D.; TOTIR, N. Thermodynamic characterization of some doped lanthanum chromites used as interconnects in SOFC. *Solid State Ionics*, v. 157, n. 1-4, p. 365-70, Feb. 2003.
- 4 SERRA, E. T.; FURTADO, J. G. M.; SOARES, G. F. W.; CODECEIRA NETO, A. *Células a combustível: uma alternativa para geração de energia e sua inserção no mercado brasileiro*. Rio de Janeiro: Cresesb/Cepel/Eletronbras, 2006.
- 5 WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J.S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, v. 140, n. 2, p. 280-96, Feb. 2005.
- 6 ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering A*, A348, n. 1-2, p. 227-43, May 2003.
- 7 FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais Cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, v. 50, n. 316, p. 275-90, out./dez. 2004.
- 8 SETZ, L. F. G.; MELLO CASTANHO, S. R. H. Influência das adições de Sr e Co nas características do LaCrO₃ sinterizado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 16., 2004, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2004. 1 CD.
- 9 FORNARI, R. V.; SILVA, S.; MELLO CASTANHO, S. R. H. Contribuição ao estudo da síntese de cromito de lantânio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. *Anais...* São Paulo: ABC, 2000. 1 CD.

de 70%), em função das características intrínsecas dos pós dos nitratos metálicos hidratados, os quais apresentam elevada redução de massa principiando por volta dos 100°C, em função da perda de água de hidratação, até por volta dos 600°C. O pico subsequente (1.200°C) é característico da formação de fase líquida e ocorre em temperatura inferior da amostra LCSCM/MC, provavelmente em função dos menores tamanhos de partículas presentes.

4 CONCLUSÃO

Verifica-se que o processo de combustão auto-sustentada a partir de nitratos metálicos, utilizando uréia como combustível, é mais eficiente na produção de cerâmicas de cromita de lantânio com múltipla dopagem, do que para o processo cerâmico de mistura de óxidos. Os resultados obtidos confirmam as observações da literatura acerca da dificuldade de densificação de cerâmicas à base de cromitas de lantânio, sendo que o maior grau de densificação alcançado foi de 97,1% e em condições de temperatura inferiores aquelas normalmente consideradas para cromitas de lantânio puras ou monodopadas. O sistema cerâmico La_{0,90}Ca_{0,05}Sr_{0,05}Cr_{0,95}Mg_{0,05}O₃ pode ser considerado um candidato para aplicação em interconectores de células a combustível de óxido sólido.

- 10 FLANDERMEYER, B. K.; DUSEK, J. T.; BLACKBURN, P. E.; DEES, D. W. Interconnection development for monolithic SOFC. In: FUEL CELL SEMINAR, 1986, Tucson. *Proceedings...* Tucson: Fuel Cell Seminar Committee, 1986. p. 68-81.
- 11 DURAN, P.; TARTAJ, J.; CAPEL, F.; MOURE, C. Formation, sintering and thermal expansion behaviour of Sr- and Mg-doped LaCrO_3 as SOFC interconnector prepared by the ethylene glycol polymerized complex solution synthesis method. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 9, p. 2619-29, Aug. 2004.
- 12 MORI, M.; HIEI, Y.; SAMMES, N. M. Sintering behavior and mechanism of Sr-lanthanum chromites with A-sites excess in air. *Solid State Ionics*, v. 123, n. 1-4, p.103-111, Aug. 1999.
- 13 NEGAS, T.; ROTH, R. S. The system strontium-chromium oxide in air and in oxygen. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - Section A*, v. 73, n. 3, p. 431-42, Mar. 1969.
- 14 SIMNER, S. P.; HARDY, J. S.; STEVENSON, J. W.; ARMSTRONG, T. R. Sintering of lanthanum chromite using strontium vanadate. *Solid State Ionics*, v. 128, n. 1-4, p. 53-66, Feb. 2000.
- 15 FURTADO, J. G. M.; OLIVEIRA, R. N.; SERRA, E. T.; SOARES, C. M. Desenvolvimento microestrutural e caracterização de cerâmicas à base de cromita de lantânio para aplicação em células a combustível de óxido sólido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS -CBECIMAT, 17., 2006, Foz do Iguaçu. *Anais...* São Paulo: ABC, 2006. 1 CD.
- 16 FURTADO, J. G. M.; OLIVEIRA, R. N. Development of lanthanum chromites-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 62., 2007, Vitória. *Anais...* São Paulo: ABM, 2007. 1 CD.
- 17 MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 52. n. 8, p. 443-9, Aug. 1969.
- 18 ARNOULD, X.; COSTER, M.; CHERMANT, J. L. Segmentation and grain size of ceramics. *Image Analysis & Stereology*, v. 20, n. 1, p. 131-5, Jan. 2001.
- 19 RIVAS-VÁZQUEZA, L. P.; RENDON-ANGELES, J.; RODRIGUEZ-GALICIA, J. Preparation of calcium doped LaCrO_3 fine powders by hydrothermal method and its sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 1-2, p. 81-8, Jan. 2006.

Recebido em: 28/11/2008

Aceito em: 7/09/2009