

SÍNTESE DO ESPINÉLIO Al_2MnO_4 VIA REDUÇÃO COM H_2

Rogério Navarro Correia de Siqueira ¹
Pâmela Fernandes de Oliveira ²

Resumo

Óxidos nanoestruturados com propriedades magnéticas relevantes, como o espinélio Al_2MnO_4 , podem ser sintetizados a partir da decomposição térmica de soluções de nitratos e posterior tratamento térmico em atmosfera redutora. O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese do espinélio Al_2MnO_4 via redução com H_2 de misturas de óxidos de Al e Mn, e o estudo de variáveis de processo relevantes - temperatura e tempo de tratamento térmico. Na faixa de temperatura entre 1.073 K e 1.173 K, tanto a redução dos óxidos de manganês inicia a MnO quanto a formação do espinélio Al_2MnO_4 foram comprovadas, apresentando o material final significativo conteúdo nanoestruturado. Nos momentos iniciais, o espinélio formado apresenta considerável desordem catiônica (estrutura não estequiométrica), aproximando-se a mesma da forma estequiométrica (estrutura de equilíbrio), uma vez elevando-se o tempo e temperatura de processo.

Palavras-chave: Espinélios; Al_2MnO_4 ; Nitratos; Redução com H_2 .

SYNTHESIS OF THE Al_2MnO_4 SPINEL THROUGH H_2 REDUCTION

Abstract

Nanostructured oxides with interesting magnetic properties, such as the spinel Al_2MnO_4 , can be synthesized through thermal decomposition of nitrate solution followed by thermal treatment under a reducing atmosphere. The present work can be understood as a study of the synthesis of Al_2MnO_4 samples based on the H_2 reduction of Al and Mn oxide mixtures, including a discussion of the effect of some important process variables over the kinetic behavior of the system, such as temperature and thermal treatment time. For the temperature range considered (1,073 K to 1,173 K) both the total reduction of manganese oxides to MnO, as well as the formation of spinel structures could be verified. At the beginning of the formation process, the spinel shows considerable cationic disorder (non-stoichiometric structure). The structure then evolves to the equilibrium stoichiometric form for higher process temperature and time.

Keywords: Spinel; Al_2MnO_4 ; Nitrates; H_2 reduction.

I INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos nanoestruturados têm sido aplicados com objetivos diversos, que se estendem desde a simples confecção de componentes estruturais [1], passando por catalisadores [2], sensores químicos para gases [3], bem como dispositivos eletrônicos [4]. Neste contexto, destacam-se os óxidos com propriedades magnéticas, como é o caso de diversos compostos da família dos espinélios (AB_2O_4 - A e B representando cátions metálicos) [5]. Um interessante exemplo explorado recentemente [6,7] consiste no espinélio Al_2MnO_4 , que apresenta uma nítida transição reversível de natureza eletrônica com possível componente magnética em

temperaturas em torno de 40 K. Semelhante fenômeno foi observado para outros espinélios contendo cátions magnéticos [8].

Diversas propriedades dos materiais dependem diretamente do tamanho das partículas presentes. Neste contexto, reduzindo-se o tamanho das partículas, propriedades melhoradas podem ser alcançadas. No que diz respeito ao comportamento magnético, por exemplo, a presença de partículas nanoestruturadas viabiliza um alinhamento mais rápido dos dipolos [5,9], o que naturalmente contribuiria para a cinética de qualquer transição onde uma componente magnética se encontre envolvida,

¹Mestre e Doutor em Engenharia de Materiais e processos químicos e Metalúrgicos, Professor Assistente, Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: rnavarro@puc-rio.br

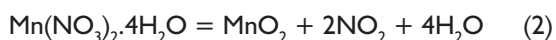
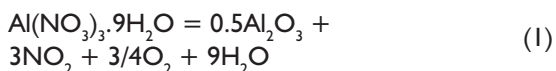
²Graduanda do curso de Engenharia Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: pamferoli@gmail.com

como a mencionada para o espinélio Al_2MnO_4 . Neste caso, o rápido alinhamento permitiria que a referida transição ocorresse em temperaturas ainda mais elevadas.

No que diz respeito à síntese de óxidos nanoestruturados, a rota baseada na decomposição térmica de soluções aquosas de nitratos seguida de redução seletiva com H_2 tem se mostrado consideravelmente promissora [10-12], sendo atraente pelas reduzidas temperaturas presentes na formação dos óxidos precursores, bem como na simplicidade do controle das etapas envolvidas. Rota similar pode ser aplicada visando à síntese do espinélio Al_2MnO_4 . Tal processo consiste no principal objetivo do presente trabalho, onde se estudou ainda o efeito de importantes variáveis operacionais, como a temperatura durante o processo de redução (973 K – 1.173 K) e o tempo reacional, aspectos determinantes para a cinética de reações no estado sólido, como, por exemplo, a que está por trás da formação do espinélio de interesse ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MnO} = \text{Al}_2\text{MnO}_4$).

2 CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

A obtenção da mistura de óxidos precursores para a formação do espinélio Al_2MnO_4 foi realizada mediante a decomposição térmica de soluções aquosas dos nitratos de alumínio e manganês - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ambos com pureza analítica (~98%). A viabilidade termodinâmica da reação de decomposição dos referidos compostos (Equações 1 e 2) pode ser estudada mediante a construção de diagramas de especiação, onde a composição de equilíbrio do sistema reacional pode ser apreciada como função da temperatura (Figura 1). Na ocasião utilizou-se a base de dados disponível no software HSC 6.0.



Embora não existam dados termodinâmicos confiáveis para o nitrato de alumínio, trabalhos recentes [6, 10] demonstram a viabilidade da referida reação na faixa entre 573 K e 773 K.

O manganês pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação - MnO_2 (+4), Mn_2O_3 (+3), Mn_3O_4 (+2, +3) e MnO (+2). No entanto, visando à formação do espinélio Al_2MnO_4 , deve-se obter misturas contendo Al_2O_3 e MnO , este último estável apenas em atmosferas redutoras. Tal fato sugere uma etapa posterior de redução após a obtenção da mistura de óxidos inicial, por exemplo, mediante a reação com H_2 gasoso. Semelhante processo é termodinamicamente viável entre 600 K e 1.200 K empregando-se H_2 comercial, como pode ser observado nos dados contidos na Figura 2a, igualmente obtidos através

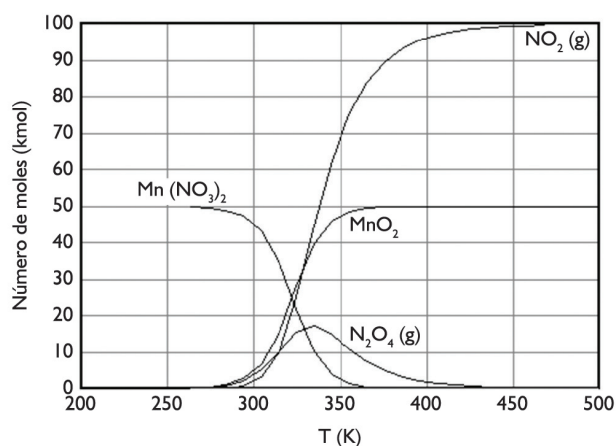


Figura 1. Estabilidade do nitrato de manganês frente a diversas temperaturas.

da base de dados do software HSC 6.0. Finalmente, controlando-se a cinética (temperatura e tempo) de exposição à atmosfera inerte - argônio ultrapuro, a obtenção do espinélio Al_2MnO_4 é termodinamicamente viável, como atestam os valores expressivamente negativos de ΔG° , calculados para sua reação de formação (Figura 2b), obtidos a partir de modelos empregados recentemente na modelagem do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ [7].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A produção do espinélio Al_2MnO_4 tem início com a decomposição térmica de soluções aquosas dos nitratos $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PA), a partir de volumes controlados das mesmas de maneira a preservar a relação molar entre os cátions metálicos presentes na fase de interesse ($2\text{Al}^{+3} : 1\text{Mn}^{+2}$). O tratamento térmico da solução aquosa final é realizado em uma manta aquecedora a uma temperatura igual a 773 ± 6 K, produzindo-se, ao final deste, misturas contendo óxidos de manganês e alumínio, intimamente misturados e acentuado conteúdo nanoestruturado (ver tópico 4). No entanto, no que diz respeito ao tratamento térmico posterior, a atmosfera em contato com a mistura contendo os óxidos precursores deve ser redutora, de maneira a estabilizar o manganês no estado +2 - MnO (Figura 2a). Tais experimentos foram conduzidos em um forno tubular horizontal. De maneira a se estimular a cinética da formação do espinélio de interesse, confeccionaram-se pastilhas cilíndricas com os óxidos precursores produzidos, empregando-se prensa uniaxial, fixando-se o tempo de prensagem em 10min, e a pressão de operação em uma tonelada-força.

As pastilhas são então inseridas em um reator tubular com fluxo contínuo de gases. O tratamento térmico se encontra dividido em duas etapas, a primeira caracterizada pela redução do manganês contido na amostra com H_2 comercial puro (0,1 L/min), e a segunda, visando a síntese

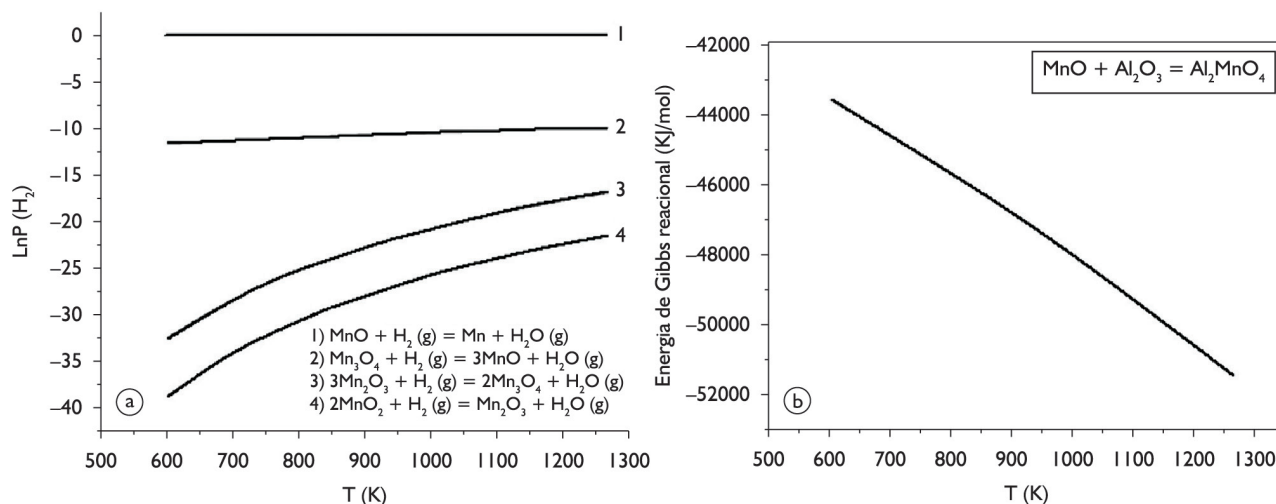


Figura 2. Obtenção do MnO via redução com H_2 (a); energia de Gibbs para a formação de Al_2MnO_4 como função da temperatura (b).

do espinélio Al_2MnO_4 , realizada em atmosfera contendo argônio ultrapuro (0,2 L/min). O tempo e a temperatura reacional foram controlados, resfriando-se as amostras no final do processo até a temperatura ambiente com fluxo de argônio. As amostras são então removidas do forno e destinadas à caracterização via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). De forma complementar aos experimentos de síntese avaliou-se o efeito do grau de compactação do material na cinética de formação do Al_2MnO_4 , que além da temperatura consiste em importante variável operacional.

3.1 Caracterização das Amostras

As amostras sintetizadas foram analisadas quanto à natureza e teor dos óxidos presentes mediante experimentos de DRX. Na ocasião, empregou-se um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro, que opera na geometria Bragg – Brentano, com tubo de Cu e detector multipontual (Celerator), de alta performance. O detector de alto desempenho permite a maximização da relação sinal – ruído, o que em última instância contribui para a confiabilidade dos dados obtidos a partir da análise quantitativa (método de Rietveld) dos difratogramas gerados.

Adicionalmente, análises dos materiais produzidos foram realizadas, no intuito de avaliar possíveis morfologias das partículas sintetizadas, bem como determinar a composição elementar das amostras – espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mediante o emprego de um microscópio eletrônico de varredura da empresa Hitachi, modelo TM3000, que opera com tensão nominal de 15 kV, médio-vácuo, e apresenta resolução máxima de 100nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a decomposição térmica das soluções dos nitratos iniciais, o material pulverizado final se apresenta

constituído por óxidos de manganês e alumina (Al_2O_3), cujo espectro de DRX típico se encontra apresentado na Figura 3a. Após tratamento térmico realizado a 1.173 ± 6 K em forno mufla durante 6 h, o espectro característico do material experimenta mudanças expressivas, indicando a presença exclusiva de Al_2O_3 , Al_2MnO_4 e Mn_2O_3 (Figura 3b). Durante o tratamento, promove-se o crescimento dos cristais de Al_2O_3 , permitindo que esta fase seja detectada com mais facilidade, o que explica a elevação do percentual da mesma na amostra após o referido tratamento térmico. No entanto, durante tal procedimento, parte do manganês foi reduzido, produzindo-se Mn_2O_3 e MnO. O MnO, uma vez formado, reage com o Al_2O_3 presente, o que permite explicar a presença de quantidade significativa do espinélio Al_2MnO_4 na amostra em questão. A possibilidade de observação de Al_2MnO_4 ao final do tratamento térmico está de acordo com a significativa força motriz associada a sua formação, mesmo em temperaturas relativamente baixas (Figura 2b). A composição elementar das amostras após a decomposição térmica dos nitratos precursores foi avaliada via microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia de energia dispersiva (EDS), indicando a presença exclusiva dos elementos Al, Mn e O (Figura 4), e a total ausência de nitrogênio. Tal fato sugere que as reações de decomposição térmica (Equação 1) foram conduzidas com 100% de conversão nas condições experimentais implementadas.

A mistura de óxidos produzida após a etapa de decomposição térmica da solução de nitratos inicial é então encaminhada para a redução com H_2 , cujos resultados são apresentados no tópico 4.1.

4.1 Tratamento Térmico em Atmosfera com H_2

Os resultados obtidos DRX indicam que para um tempo reacional de 1h e temperaturas iguais ou superiores a 973 K todos os óxidos de manganês inicialmente presentes são convertidos a MnO (Figuras 5 a 7). Fixando-se

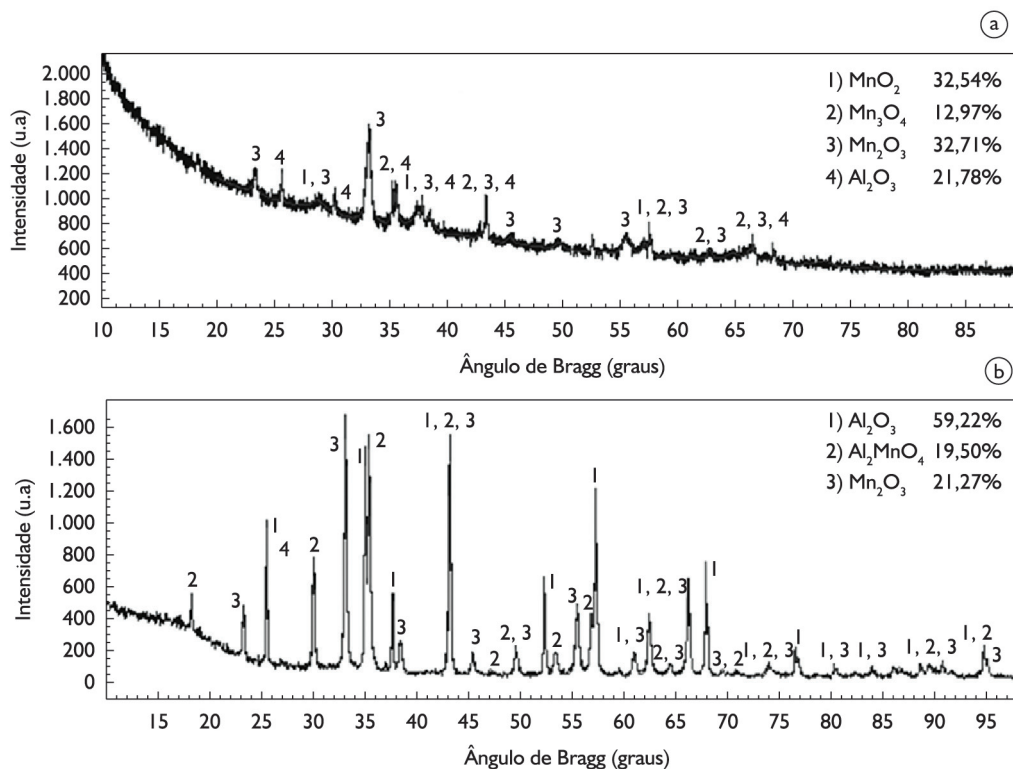


Figura 3. Espectro de DRX típico das misturas de óxidos utilizadas no presente trabalho (a) após a decomposição térmica a 773 K; (b) com tratamento térmico a 1.123 K por 6 h.

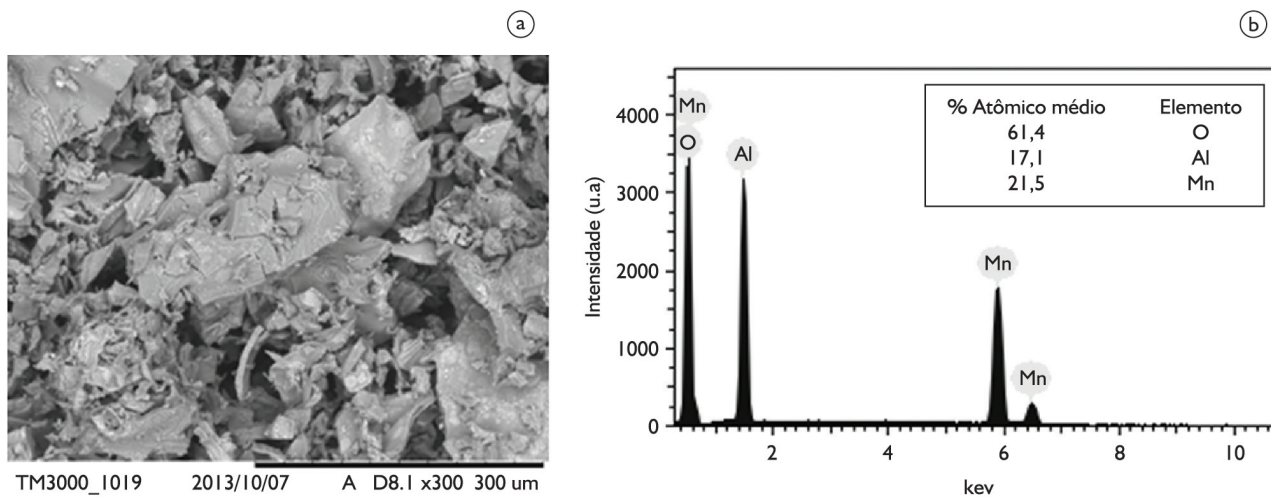


Figura 4. MEV (a) e EDS (b) da mistura de óxidos obtida após a decomposição térmica dos nitratos de Al e Mn.

o tempo de tratamento térmico, e elevando-se a temperatura, observa-se que as frações mássicas de MnO e Al₂O₃ reduzem, ao passo que a concentração de Al₂MnO₄ aumenta, em concordância com a reação de formação: Al₂O₃ + MnO = Al₂MnO₄. Convém observar que o espinélio formado inicialmente (G2), apresenta estrutura cristalina não estequiométrica - (Al_{0,95}Mn_{0,05})₂(Al_{0,1}Mn_{0,9})O₄, sugerindo a existência de considerável desordem catiônica. Elevando-se o tempo e a temperatura do tratamento

térmico, estimula-se a difusão atômica, permitindo-se que a forma estequiométrica (G1) seja alcançada - Al₂Mn₁O₄ (Figura 7).

A presença de picos característicos dos óxidos Al₂O₃ e MnO nos espectros das Figuras 5 e 6 indica que a formação do espinélio Al₂MnO₄ não foi completa. A mesma pode ser promovida mediante um incremento na temperatura reacional, bem como através de um tratamento térmico posterior em atmosfera inerte (argônio

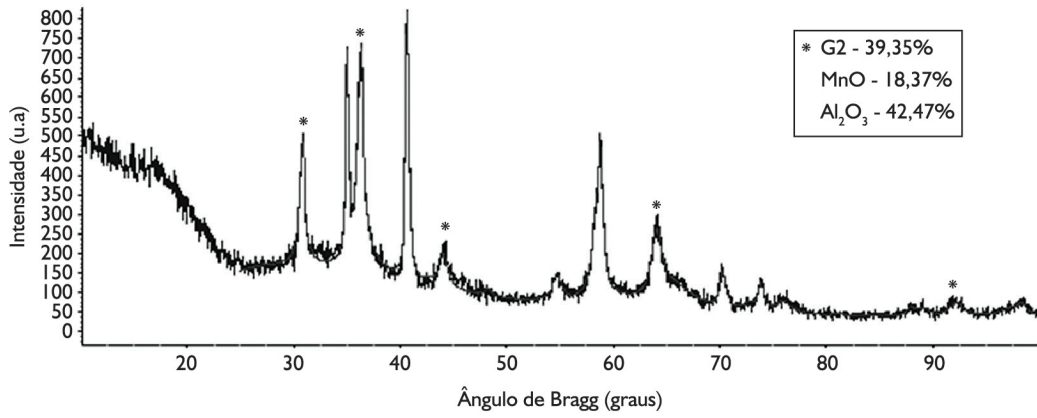


Figura 5. Amostra produzida após redução a $973 \pm 3 \text{ K}$ durante 1 h.

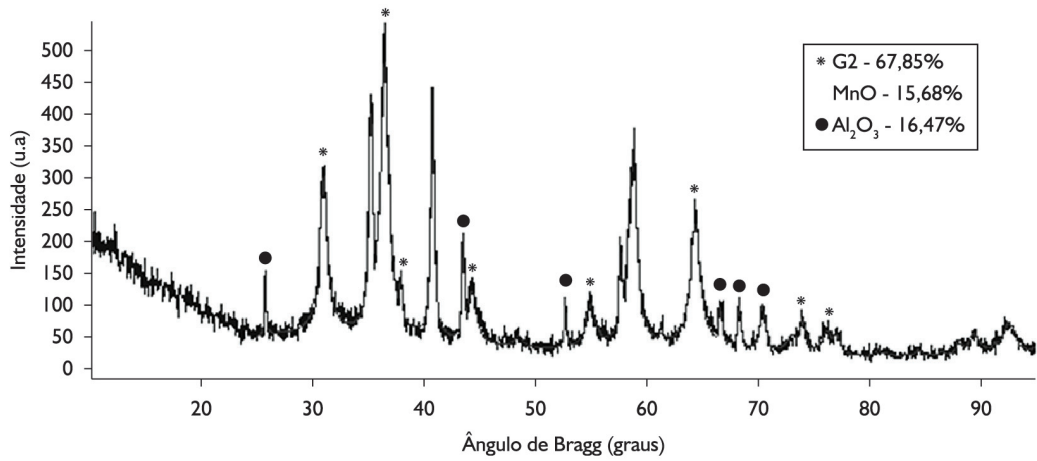


Figura 6. Amostra produzida após redução a $973 \pm 3 \text{ K}$ durante 1 h, seguida de tratamento térmico a $1073 \pm 4 \text{ K}$ durante 1 h.

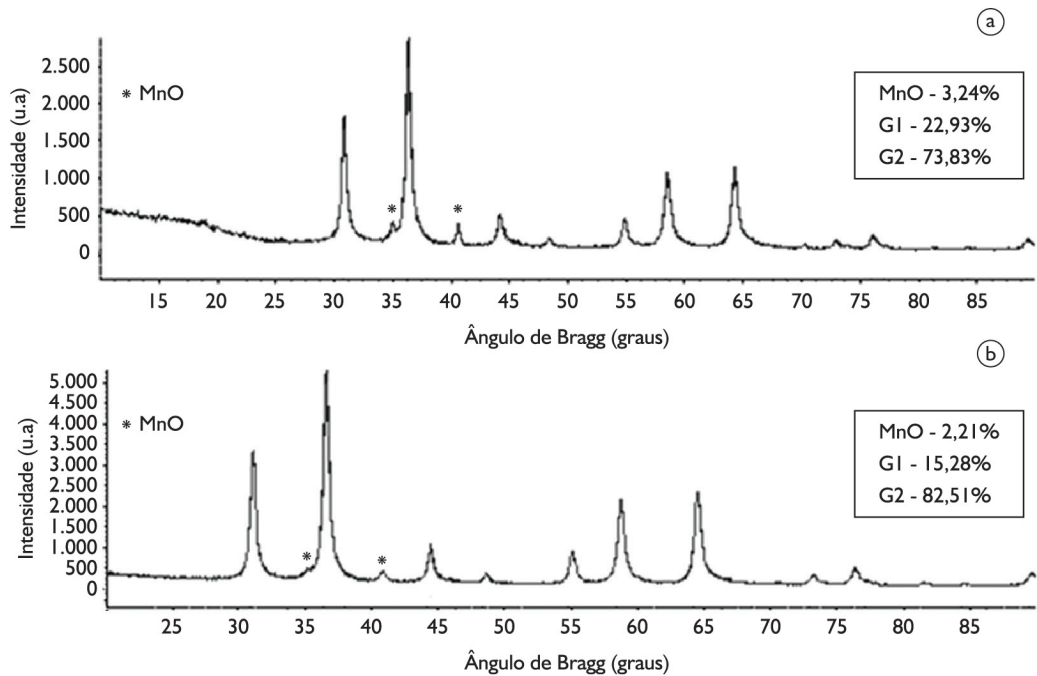


Figura 7. (a) Amostra produzida a $1.073 \pm 4 \text{ K}/1.173 \pm 4 \text{ K}$; (b) Amostra produzida a $1.173 \pm 4 \text{ K}/1.173 \pm 4 \text{ K}$.

ultrapuro) – Figuras 6 e 7. O tratamento térmico realizado a 1.073 K (Figura 6), além de estimular a reação de formação do espinélio de interesse, torna os picos da fase Al_2O_3 mais evidentes, embora seu teor seja inferior ao observado na amostra cujo difratograma se encontra apresentado na Figura 6. Isso pode ser explicado pelo crescimento dos cristais, elevando-se desta forma a intensidade dos picos de difração observados.

Nos experimentos conduzidos a 1.073 ± 4 K/ 1.173 ± 4 K (redução com H_2 a 1.073 K por 1 h e tratamento térmico a 1.173 K por 1h) e 1.173 ± 4 K/ 1.173 ± 4 K, a formação do espinélio Al_2MnO_4 foi completa, uma vez que a fase Al_2O_3 não se faz mais presente. A fase minoritária (MnO), consiste no óxido precursor do elemento presente inicialmente em excesso. As diferenças entre as frações mássicas de MnO observadas após as análises dos difratogramas das Figuras 7a e 7b se encontram dentro do erro esperado para a referida técnica ($\pm 1\%$) [13].

Convém comentar que o percentual do óxido em excesso pode ser controlado e até mesmo levado a zero, com um ajuste da concentração das soluções iniciais de nitrato [6]. Outro fato notável, também oriundo da cuidadosa análise dos referidos difratogramas, diz respeito à conversão parcial do espinélio de estrutura inicialmente não estequiométrica (G2) em sua forma estequiométrica (G1). Espera-se que, com o passar do tempo, a fração

Tabela 1. Parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito para fases G1 e G2

Fase	a(nm)	dm(nm)
G1	0,810 – 1.073 K/1.173 K	6,0 – 1.073 K/1.173 K
	0,806 – 1.173 K/1.173 K	5,3 – 1.173 K/1.173 K
G2	0,820 – 1.073 K/1.173 K	22,0 – 1.073 K/1.173 K
	0,819 – 1.173 K/1.173 K	21,6 – 1.173 K/1.173 K

em massa da forma não estequiométrica reduza, e esta evolua para a forma estequiométrica, ou seja, para a estrutura cristalina de equilíbrio, uma vez que, o rearranjo dos cátions depende do tempo e da energia térmica disponível.

Mediante análise dos espectros obtidos via DRX apresentados nas Figuras 7a e 7b através do método de Rietveld foi possível ajustar os parâmetros de rede (estrutura CFC – a) e o tamanho médio de cristalito (d_m) das fases G1 e G2 (Tabela 1). Observa-se que as fases G1 e G2 apresentam a mesma estrutura cristalina, porém com parâmetros de rede significativamente distintos, fruto da desordem catiônica (desvio do comportamento estequiométrico). No que diz respeito a forma estequiométrica, o valor do referido parâmetro se mostra consistente com a informação disponível na literatura – 8,207 nm [6], 8,21 nm [14]. Adicionalmente, os tamanhos médios de cristalito calculados sugerem que ambas as fases devem ser constituídas por cristais significativamente nanoestruturados.

4.1.1 Caracterização Via MEV/EDS

Os dados obtidos via MEV/EDS das amostras de Al_2MnO_4 produzidas a 1.073 ± 4 K/ 1.173 ± 4 K e 1.173 ± 4 K/ 1.173 ± 4 K dão suporte aos dados oriundos da análise via DRX (Figuras 8 e 9).

Para as referidas amostras, a razão entre os percentuais atômicos de Al e Mn é próxima de dois (valor teórico para o espinélio Al_2MnO_4 de estrutura G1), Tabela 2. Os erros inerentes à técnica de microanálise aplicada [15], somado ao fato de se ter trabalhado com um número reduzido de medidas explicam os desvios encontrados.

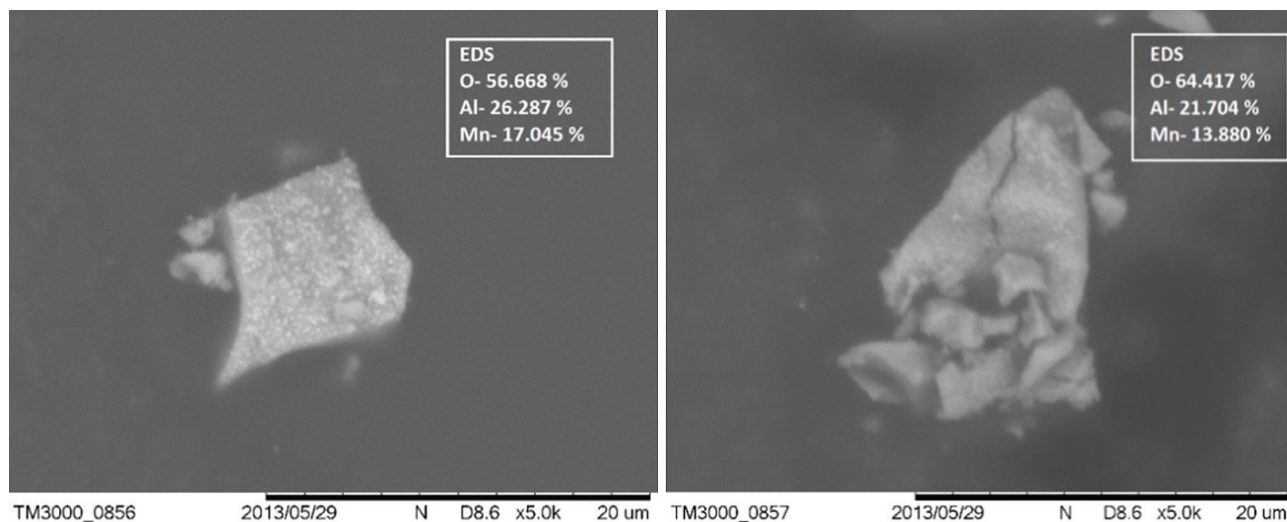


Figura 8. MEV/EDS de amostra produzida a 1.073 ± 4 K/ 1.173 ± 4 K

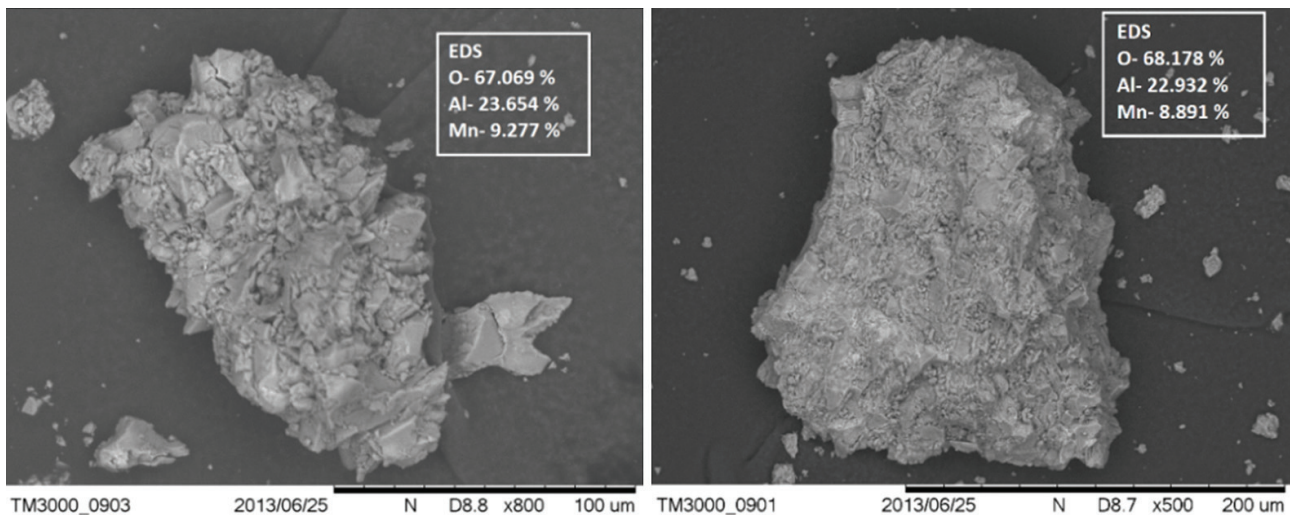


Figura 9. MEV/EDS de amostra produzida a $1.173 \pm 4 \text{ K}/1.173 \pm 4 \text{ K}$.

Tabela 2. Percentuais atômicos médios de Al, Mn e O

Amostra	Al	Mn	O
1.073/ 1.173	23	9	68
1.173/ 1.173	24	15	61
Valores teóricos	29	14	57

No caso da amostra produzida a $1.173 \pm 4 \text{ K}/1.173 \pm 4 \text{ K}$, a superfície consideravelmente irregular da região onde o espectro de raios X foi coletado explica o superior desvio em relação aos percentuais atômicos teóricos.

5 CONCLUSÕES

A formação do Al_2MnO_4 , nas condições estudadas (tempo - 1h e temperatura - 973 K a 1.173 K), a redução do manganês a MnO foi completa. Mediante a implementação de um tempo de tratamento térmico de 1h em atmosfera constituída por argônio ultrapuro, a reação de formação do espinélio Al_2MnO_4 foi conduzida até 100% de conversão – apenas a fase Galaxita e um dos precursores

(MnO) se mostraram presentes. A fração mássica de MnO, pode ser levada a zero, mediante o ajuste das concentrações de Al^{+3} e Mn^{+2} na solução de nitratos inicial. Ainda neste nesse contexto, duas estruturas cristalinas foram identificadas (G1 e G2). Prolongando-se o tempo de tratamento, espera-se que ambas evoluam para a estrutura de equilíbrio, característica do Al_2MnO_4 estequiométrico, que, de acordo com as análises quantitativas dos difratogramas obtidos através do método de Rietveld, deve estar presente na forma de cristais nanoestruturados. Adicionalmente, durante a síntese do espinélio Al_2MnO_4 foi possível observar que a conversão alcançada pode ser influenciada pelo grau de compactação do leito sólido inicial. Neste contexto, em concordância com as expectativas, trabalhar com pastilhas viabiliza um caminho difusional mais interessante (cristais dos óxidos precursores mais próximos), estimulando a cinética de formação. Finalmente, os dados do MEV/EDS corroboraram os resultados encontrados nos difratogramas, uma vez que as relações molares entre Al e Mn estão próximas do valor teórico - 2:1. Os desvios encontrados se devem principalmente aos erros inerentes à técnica de microanálise empregada (EDS).

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ e ao CNPQ pelo suporte financeiro, e ao laboratório de cristalografia do CBPF pelos difratogramas obtidos para as amostras produzidas no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- Callister WD. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC; 2006.

- 2 Qua R, Gao X, Cena K, Lib J. Relationship between structure and performance of a novel cerium-niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Appl Catal B, Environ.* 2013;142-143:290-97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.035>
- 3 Sahner K, Tuller HL. Novel deposition techniques for metal oxide: Prospects for gas sensing. *J Electroceram.* 2010;24:177-99. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-008-9554-7>
- 4 Waser O, Hess M, Güntner A, Novák P, Pratsnis SE. Size controlled CuO nanoparticles for Li-ion batteries. *J Power Sources.* 2013;241:415-22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.147>
- 5 Daliya S, Mathew, Ruy-Shin J. An overview of the structure magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem Eng J.* 2007;129:51-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>
- 6 Navarro RCS. Estudo do sistema Al₂O₃-MnO: propriedades termodinâmicas do óxido Al₂MnO₄ [tese de doutorado]. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2009.
- 7 Navarro RCS, Gomez MAS, Avillez RR. Heat capacity of stoichiometric Al₂MnO₄ spinel between 2 and 873 K. *Calphad.* 2012;37:11-17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2011.12.008>
- 8 Klemme S, Miltenburg JC. The heat capacities and thermodynamic properties of NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄, measured by adiabatic calorimetry from T = 4 to 400 K. *J Chem Thermodyn.* 2009;41:842-48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2009.01.014>
- 9 Bean CP, Livingston JD. Superparamagnetism. *J Appl Phys.* 1959;30(4):120-29. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2185850>
- 10 Jena PK. Identification of a third phase in Cu-Al₂O₃ nanocomposites prepared by chemical routes. *Mater Sci Eng, A Struct Mater: Prop Microstruct Process.* 2002;371:72-78. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00642-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00642-7)
- 11 Brocchi EA, Motta MS, Jena PK. Preparation of Cu-Ni alloys through a new chemical route. *Metall Mater Trans B Proc Metall Mater Proc Sci.* 2004;35(6):1107-12. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-004-0066-9>
- 12 Brocchi, EA, Moura FJ, De Macedo DW. Synthesis and characterisation of nanostructured Ni-Co alloy part 3: NiO and Co₃O₄ co-formed reduction kinetics. *Trans Inst Min Metall C, Miner Process Extr Metall.* 2009;118(1):44-48.
- 13 Cullity BD. *Elements of X-ray diffraction.* 2. ed. London: Addison-Wesley-Publishing Company Inc.; 1978.
- 14 Halenius U, Bosi F, Skogby H. Galaxite, MnAl₂O₄, a spectroscopic standard for tetrahedrally coordinated Mn²⁺ in oxygen-based mineral structures. *Am Mineral.* 2007;92:1225-31. <http://dx.doi.org/10.2138/am.2007.2481>
- 15 Birks LS. *Electron probe microanalysis.* 2nd ed. Nova Iorque: Wiley Interscience Publication; 1971.

Recebido: 20/11/2013

Aceito: 11/04/2014