

Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃: propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico

(Synthesis of layered double hydroxides of the Cu, Zn, Al-CO₃ system: morphological and structural properties and thermal behavior)

S. S. dos Santos, J. A. M. Corrêa

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém, PA 66093-110

Resumo

Hidrotalcitas são argilas aniônicas, também conhecidas como Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) e possuem estrutura semelhante ao mineral brucita. Os HDLs do sistema Cu, Zn, Al-CO₃ foram sintetizados em condições que favorecem a formação de cristais pequenos e de elevada área superficial. A caracterização foi feita por difração de raios X, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A síntese foi feita pelo método de coprecipitação em pH variável, utilizando sulfatos de cobre e zinco, soluções de alumínio e solução de hidróxido sódico. Os difratogramas de raios X mostram que os compostos sintetizados possuem alta cristalinidade; a intensidade e a largura dos picos comprovam que os materiais se apresentam bem organizados e com empilhamento das lamelas. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas associadas ao ânion carbonato presente na região interlamelar dos HDLs.

Palavras-chave: hidróxidos duplos lamelares, hidrotalcitas, argilas aniônicas.

Abstract

Hidrotalcite-like compounds are anionic clays, also known as layered double hydroxides (LDH), which have structure similar to brucite mineral. The LDHs of the system Cu, Zn, Al-CO₃ were synthesized under conditions to promote the formation of small crystals with high surface area. The characterization was done by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, FTIR spectroscopy, and scanning electron microscopy. The synthesis were based on the co-precipitation method, under different conditions (hydrothermal bath, titration time) using copper and zinc sulfate, aluminum and sodium hydroxide solutions. The X-ray diffraction patterns show that synthesized compounds have high crystallinity, the peak intensities show that they are well organized and stacked with the lamellae. The infrared spectrum shows bands associated with carbonate anion in the interlayer region.

Keywords: layered double hydroxides (LDH), hidrotalcites-like compounds, anionic clays.

INTRODUÇÃO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) vêm sendo reportados por mineralogistas desde o início do século passado. Quando naturais esses minerais estão principalmente associados a rochas metamórficas. Entretanto, podem ocorrer em depósitos salinos, o que demonstra que altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para sua formação [1]. Os HDLs foram sintetizados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht, baseado na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma solução alcalina [2]. Estes compostos apresentam características estruturais onde se destaca a presença de dois cátions metálicos, bivalente e trivalente, ocupando o interior de octaedros. Parte dos cátions bivalentes encontra-se parcialmente substituída por cátions trivalentes, o que gera um excesso de cargas positivas nas lamelas, que é compensado por ânions interlamelares, em geral carbonato e moléculas de água [3, 4]. Os HDLs podem ser representados pela seguinte fórmula geral: $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2A_{x/n}^{n-}y\text{H}_2\text{O}$,

onde M²⁺ representa um cátion metálico bivalente, M³⁺ um cátion metálico trivalente, Aⁿ⁻ um ânion intercalado com carga n⁻ e x a relação M³⁺/(M³⁺ + M²⁺), que pode variar de 0,1 a 0,33 [5]. Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, tem sido sintetizado e estudado. Os cátions divalentes podem ser Mg, Ni, Cu, Zn, Ca e Mn, e os cátions trivalentes Al, Cr, Fe, Mn, Sc e Ga [6]. Diferentes HDLs podem ser obtidos substituindo-se os ânions interlamelares, em um composto previamente preparado, o que aumenta ainda mais a versatilidade destes materiais [7]. Geralmente estes compostos têm preferência por ânions multivalentes. Por exemplo, o carbonato é preferencialmente adsorvido por apresentar maior capacidade de estabilização lamelar e não é substituído facilmente por outros ânions [8]. Praticamente não há limitações para a natureza dos ânions que podem compensar a carga positiva da lamela, o único problema pode estar relacionado à preparação do material puro e cristalino [3]. Como os ânions hidratados estão alojados nos espaços interlamelares, estes são livres para se movimentarem, o que atribui a esses compostos

Tabela I - Condições experimentais de síntese.
 [Table I - Experimental synthesis conditions.]

Experimentos	Compostos sintetizados	Tempo do banho hidrotérmico (dia)	Temperatura do banho hidrotérmico (°C)	Tempo de gotejamento (h)	pH
1	HDLS 1D	1	80	6	13
	HDLS 2D	2	80	6	12,5
	HDLS 3D	3	80	6	12,5
	HDLS 4H	5	80	4	12
2	HDLS 6H	5	80	6	12
	HDLS 8H	5	80	8	11
	HDLS T.A	5	TA*	6	13
3	HDLS 60 °C	5	6	6	13
	HDLS 100 °C	5	100	6	12

*TA: Temperatura Ambiente.

a capacidade de troca iônica. Os fons passíveis de serem trocados podem ser inorgânicos, orgânicos e até complexos com variados estados de oxidação [9]. Alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar: $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ [10]. Deve-se chamar atenção para o fato desta série ser efetiva para o tratamento termodinâmico da substituição. Em termos de cinética, a substituição depende do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado [11]. Numerosos estudos envolvendo síntese e a contribuição das propriedades físico-químicas do ânion CO_3^{2-} em HDLs têm sido apresentados, pois devido seu potencial, estes compostos podem ser utilizados como precursores para catalisadores, misturados com óxidos mistos, assim como os ânions Cl^- e NO_3^- os quais têm recebido considerável atenção em consequência de sua alta capacidade de troca iônica [12]. Para o composto ser classificado como HDL não é necessário que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. A literatura especializada reporta várias sínteses de HDLs contendo uma mistura de cátions bivalentes, por exemplo, como magnésio e zinco e alumínio ou ferro ou cromo como cátion trivalente [13]. Os HDLs podem também ser obtidos com um único metal em dois estados de oxidação diferentes (ex.: $[\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^m)_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), que constituem os “green rusts” ou ferrugens verdes [9]. A facilidade dos HDLs de incorporar uma variedade de metais e anions tem atraído um grande número de pesquisadores. As condições de síntese, ou seja, temperatura, pH, composição de metais e envelhecimento do precipitado, estão associadas às propriedades físico-químicas desses minerais. Os HDLs podem ser convertidos por decomposição térmica em óxidos metálicos mistos, que possuem elevada área superficial e propriedades básicas [14, 15]. Os HDLs possuem diversas aplicações, dependendo de suas propriedades (cristalinidade, composição, estabilidade térmica e outras), tais como catalisadores heterogêneos, precursores para catalisadores, adsorventes, aditivos para polímeros, e como agentes para o tratamento de úlceras gástricas, entre outras.

Esse trabalho tem por objetivo a síntese de HDLs do sistema Cu, Zn, Al- CO_3 , sua caracterização estrutural, avaliação do comportamento térmico e análise morfológica, por meio da variação das condições de síntese. Foram mantidas constantes a razão entre o metal trivalente (Al) e os metais bivalente (Cu, Zn) e foram variados o tempo de banho hidrotérmico, o tempo de gotejamento e a temperatura do banho hidrotérmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os compostos foram sintetizados pelo método de coprecipitação em pH variável, baseado em sistemática que consiste na adição de uma solução dos cátions bi e trivalentes, sobre uma solução em pH alcalino contendo o ânion a ser intercalado (pH decrescente) [16]. Os reagentes utilizados foram: sulfato de cobre penta-hidratado, sulfato de zinco hexa-hidratado, alumínio metálico e hidróxido de sódio. As sínteses foram realizadas na temperatura ambiente com água deionizada e reagentes com grau analítico de pureza. Preparou-se uma solução utilizando 0,01 mol/L de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com 0,01 mol/L de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que foi denominada solução 1. Posteriormente preparou-se uma solução alcalina utilizando-se 1,33 mol/L de NaOH com 0,41 mol/L de Al, chamada solução 2. Adicionou-se lentamente a solução 1 sobre a solução 2, sob agitação vigorosa em temperatura ambiente, para cada síntese. Após a formação do precipitado e ao término do gotejamento, os compostos foram submetidos a um tratamento hidrotérmico. As variáveis envolvidas no processo de síntese foram: velocidade de adição de uma solução contendo os sais de cobre e zinco sobre a solução alcalina contendo alumínio (tempo de gotejamento) e a temperatura do tratamento hidrotérmico às quais as amostras foram submetidas; a razão x ($\text{M}^{3+}/\text{M}^{3+} + \text{M}^{2+}$) foi de 0,25 e a razão molar R ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) foi de 1,92. Os compostos obtidos após o tratamento hidrotérmico foram filtrados e lavados com água deionizada e em seguida levados a estufa para secagem, com exceção da amostra HDLS TA,

a qual foi mantida a temperatura ambiente. Os precipitados foram posteriormente caracterizados por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Foram realizados 3 experimentos variando-se respectivamente o tempo de banho hidrotérmico, o tempo de gotejamento e a temperatura do banho hidrotérmico, cujas condições estão na Tabela I. A nomenclatura adotada para as amostras está em acordo com a variável estabelecida, isto é: HDLS 1D (amostra submetida ao tratamento hidrotérmico de 1 dia), HDLS 4H (amostra sintetizada com um tempo de gotejamento de 4 h) e HDLS TA (amostra submetida à temperatura ambiente).

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X PANalytical Xpert Pro com goniômetro teta-teta e com tubo de Cu ($k\alpha_1$: 1,540598 Å). Os registros foram obtidos entre 5 e 75° (2 θ).

As medidas de espectroscopia na faixa do infravermelho foram processadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer 1760 na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas misturando 0,0015 g das amostras analisadas com 0,2 g de KBr. Essas misturas foram trituradas e prensadas sob 1,8 kbar, obtendo-se assim pastilhas translúcidas.

As medidas para as análises termogravimétricas conjugadas TG/ATD foram obtidas no termoanalisador Stanton Redcroft equipado com um programador de temperatura e uma microbalança, com forno cilíndrico vertical e com conversor digital acoplado a um microcomputador. A taxa de aquecimento foi 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para o HDL sintetizado, variando de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 1100 $^{\circ}\text{C}$. Foram utilizados cadinhos de porcelana e o peso das amostras variou de 10 a 20 mg.

As micrografias por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio Leo 1430. As condições de análises para imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons 90 μA , voltagem de aceleração 10 kV e distância de trabalho 12-15 mm. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro e platina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 são mostrados os difratogramas das amostras sintetizadas. O pico de maior intensidade corresponde ao plano (003), que representa o valor de d referente à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar, podendo variar entre 7,6 e 7,8 Å, dependendo do grau de hidratação do material [17]. Os compostos apresentaram espaçamento basal médio $d = 7,56$ Å.

Os planos de difração (003), (006) e (009) indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica, pois o valor obtido para o parâmetro c é três vezes o espaçamento basal. Através da intensidade e largura dos picos é possível observar que os compostos apresentam uma boa cristalinidade e organização quanto ao empilhamento das lamelas. Em geral não houve uma variação significativa nos parâmetros a e c da célula unitária nos experimentos 1 e 2, entretanto, no experimento 3 observou-se que com

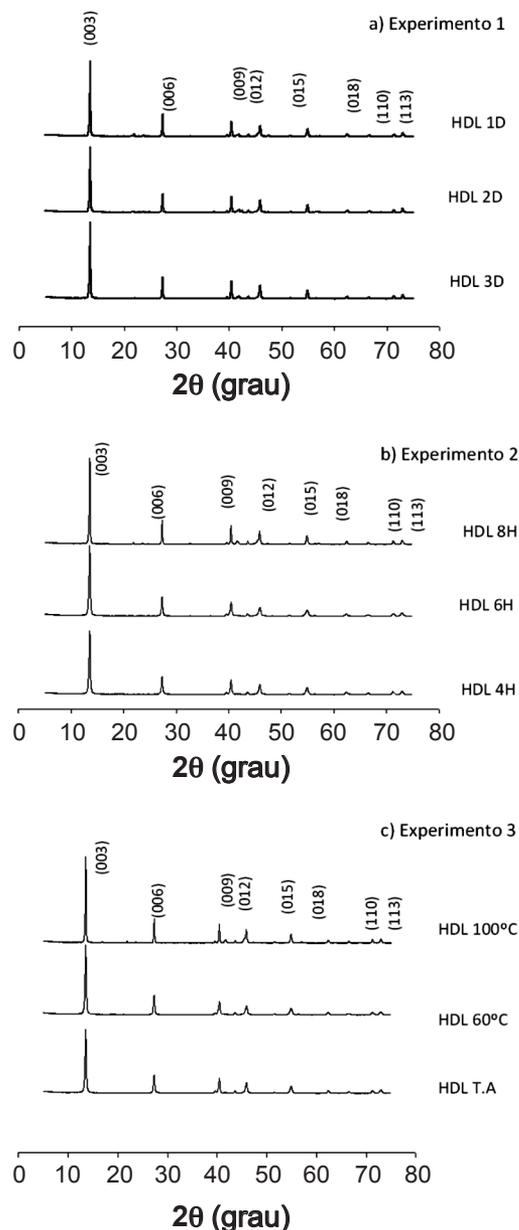


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas. [Figure 1: XRD patterns of the synthesized samples.]

Tabela II - Valores dos parâmetros a e c da célula unitária. [Table II - Values of the unit cell parameters a and c .]

Experimentos	Amostra	a (Å)	c (Å)
1	HDLS 1D	3,11	22,42
	HDLS 2D	3,11	22,42
	HDLS 3D	3,10	22,37
2	HDLS 4H	3,09	21,54
	HDLS 6H	3,12	22,43
	HDLS 8H	3,12	22,43
3	HDLS TA	3,15	22,38
	HDLS 60 $^{\circ}\text{C}$	3,15	22,38
	HDLS 100 $^{\circ}\text{C}$	2,71	21,00

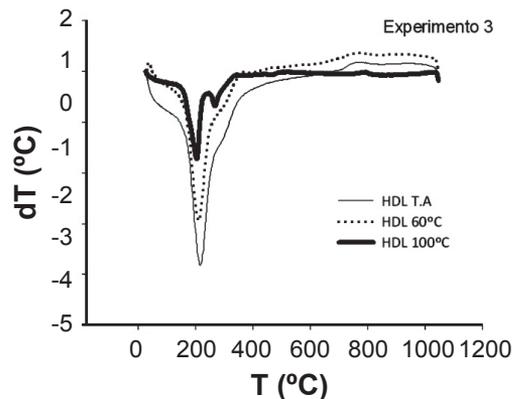
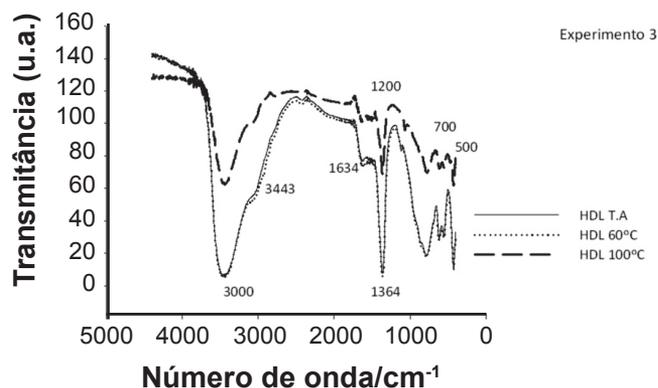
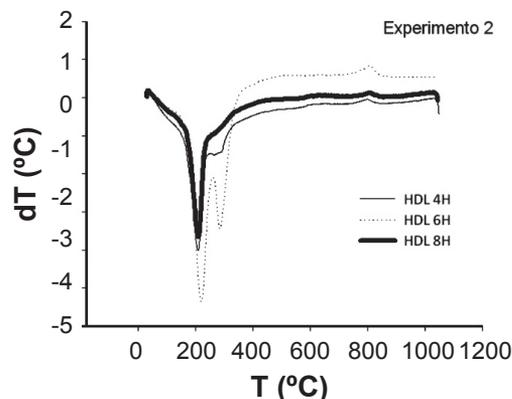
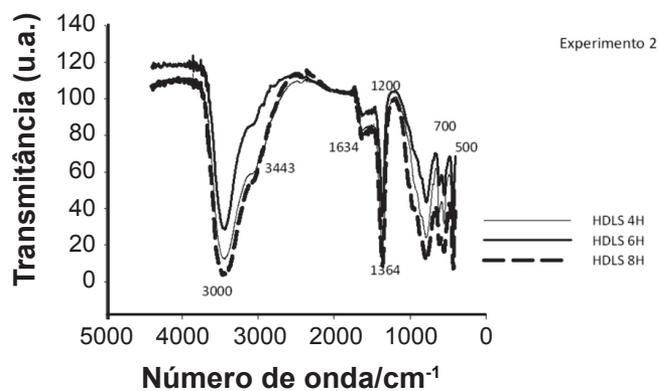
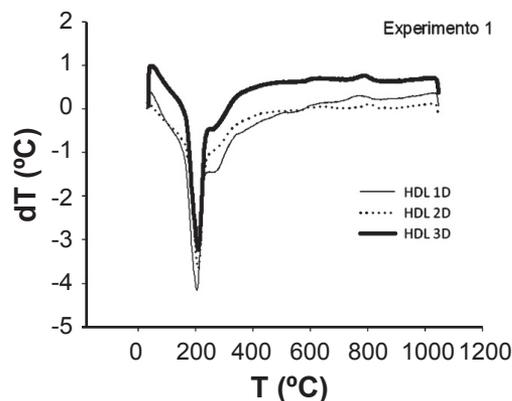
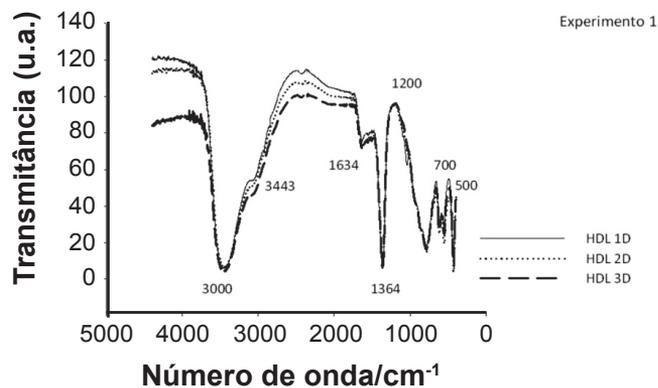


Figura 2: Espectros de infravermelho dos compostos HDLs sintetizados.

[Figure 2: IR spectra of synthesized LDH samples].

o aumento da temperatura houve uma diminuição nos valores desses parâmetros. Um dos fatores que podem causar diminuição nos parâmetros da célula unitária são as interações eletrostáticas entre os cátions, os quais possuem densidades eletrônicas diferentes e interagem com os íons hidroxílicos dentro de uma mesma região octaédrica lamelar [18]. A variação dessas interações provavelmente está relacionada com o aumento da temperatura.

Os resultados de espectroscopia infravermelha dos compostos sintetizados (Fig. 2) são semelhantes, nos quais as bandas características desses compostos foram observadas nos três experimentos. A banda de absorção em aproximadamente 3446 cm⁻¹, presente nas amostras, é atribuída às vibrações de estiramento da ligação H-O dos

Figura 3: Curvas de análise térmica diferencial dos compostos sintetizados.

[Figure 3: DTA curves of LDH samples.]

grupos OH, na camada de hidróxidos do tipo brucita [1]. O ombro a ~ 3000 cm⁻¹ é atribuído a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercâmara [1]; uma banda de vibração da água aparece em ~1634 cm⁻¹ e a intensidade destas duas bandas depende do tipo de ânion e da quantidade de água interlamelar. As principais bandas de absorção de ânions foram identificadas entre ~1364 cm⁻¹ e ~1636 cm⁻¹. O ânion carbonato em um ambiente simétrico é caracterizado por simetria planar D3h, com três bandas de absorções ativas no espectro, como no caso do ânion carbonato livre. O ombro em torno de 1360 cm⁻¹ é atribuído à redução da simetria do carbonato e a desordem natural no espaço interlamelar [1].

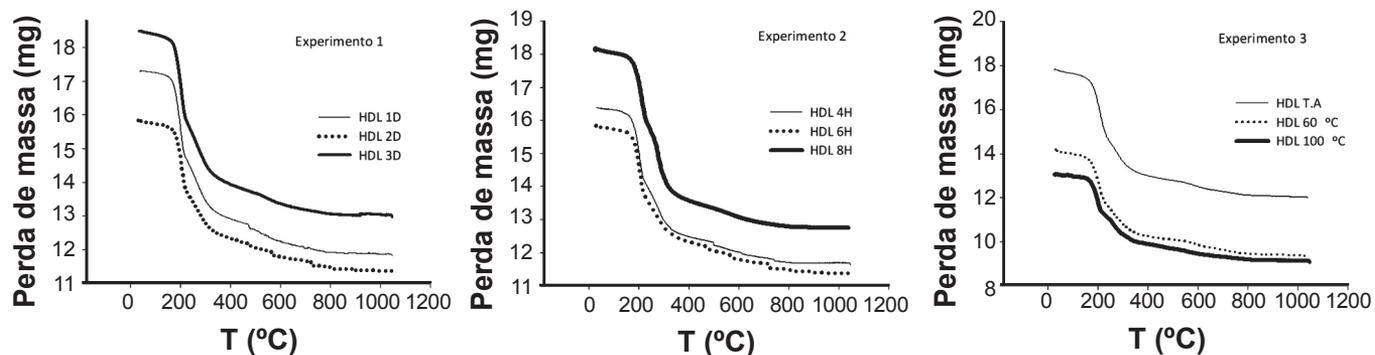


Figura 4: Curvas de análise térmica dos compostos sintetizados.

[Figure 4: Thermogravimetric curves of synthesized samples.]

Tabela III - Valores observados na análise térmica.

[Table III - Observed values of thermal analysis.]

Temperatura (°C)	Perdas de massa (%)								
	Experimento 1			Experimento 2			Experimento 3		
	HDLS 1D	HDLS 2D	HDLS 3D	HDLS 4H	HDLS 6H	HDLS 8H	HDLS TA	HDLS 60 °C	HDLS 100 °C
T.A. a 154	1,70	1,01	1,79	1,16	1,53	1,40	1,93	1,56	2,86
154 a 205	3,81	3,83	6,13	7,03	7,43	6,84	3,11	7,93	9,08
205 a 465	25,78	25,11	26,41	25,04	25,10	26,53	16,83	16,96	26,73
	31,29	29,95	34,33	33,23	34,06	34,77	21,87	26,45	38,67

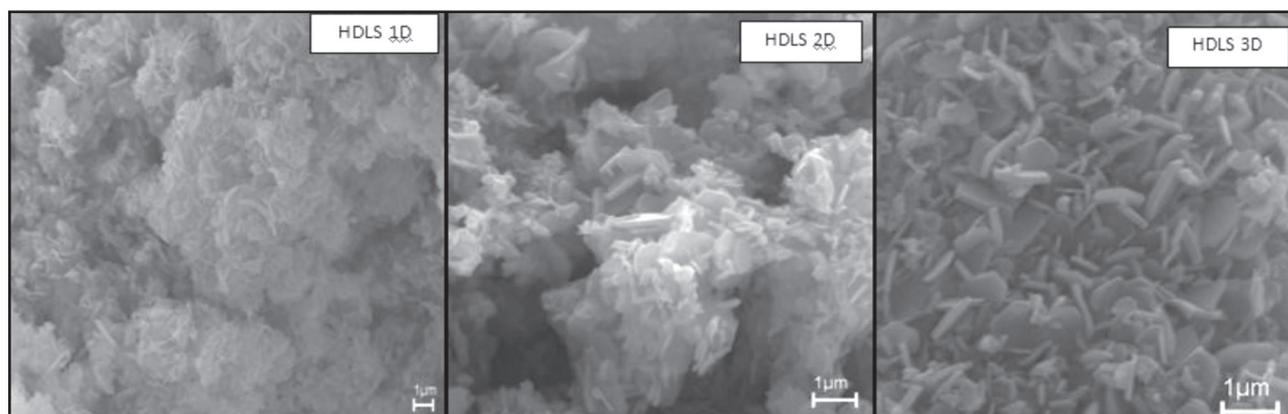


Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras HDLS 1D, HDLS 2D e HDLS 3D.

[Figure 5: Scanning electron microscopy micrographs of the samples LDH 1D, LDH 2D and LDH 3D.]

O ânion carbonato apresenta dois tipos de coordenação no espaço interlamelar: complexo monodentado ou bidentado, o que explicaria a redução da simetria [11].

Na análise termogravimétrica foram obtidos resultados semelhantes para as amostras sintetizadas, os quais são mostrados nas Figs. 3 e 4. Foram identificados três estágios endotérmicos para todas as amostras sintetizadas, nos quais as respectivas temperaturas e perdas de massa estão de acordo com a Tabela III. O primeiro estágio inicia-se à temperatura ambiente até aproximadamente 154 °C, envolvendo a eliminação de água nas amostras, que corresponde à perda de água interlamelar e de moléculas de água que possivelmente se encontram adsorvidas

na superfície do material. O segundo estágio, que se inicia em ~ 154 °C e vai até ~ 205 °C, está relacionado à decomposição de parte das hidroxilas. O terceiro e último estágio, que se inicia em ~ 205 °C e vai até 465 °C, deve-se a decomposição do restante das hidroxilas e do ânion carbonato intercalado. Estes estágios dependem quantitativamente e qualitativamente de vários fatores, como razão M(II)/M(III), tipos de ânions de compensação, dos tratamentos térmicos na síntese, e da atmosfera de análise no caso de elementos oxidáveis [7].

No caso estudado, no experimento 1 o tempo de banho hidrotérmico influenciou na perda total de massa durante a decomposição das amostras. O HDLS 3D que permaneceu

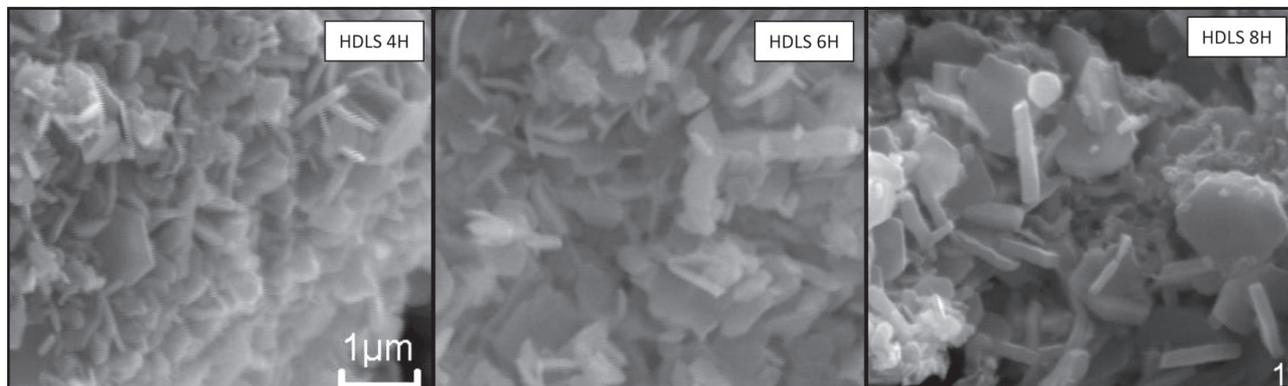


Figura 6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras HDL 4H, HDL 6H e HDL 8H.
 [Figure 6: Scanning electron microscopy micrographs of the samples LDH 4H, LDH 6H and LDH 8H.]

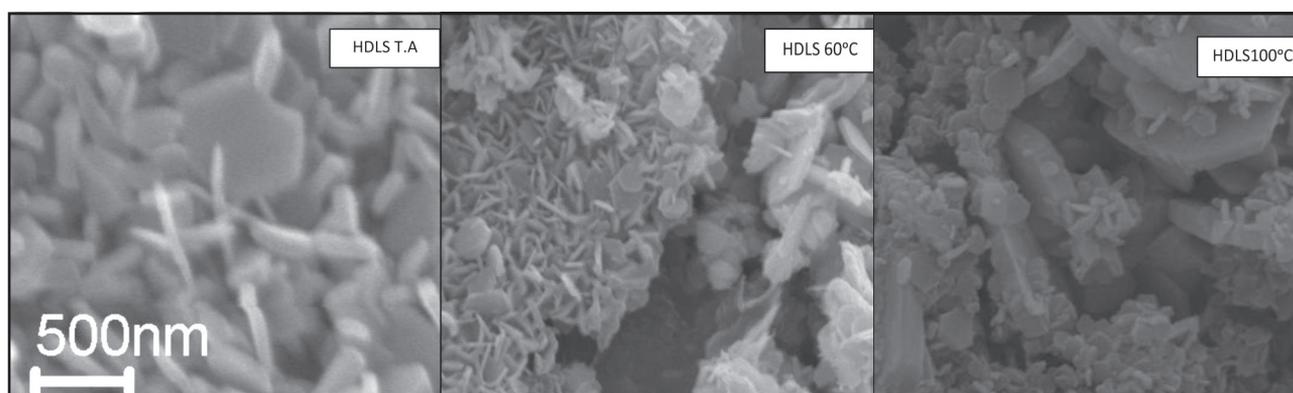


Figura 7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras HDL TA, HDLS 60 °C e HDLS 100 °C.
 [Figure 7: Scanning electron microscopy micrographs of the samples LDH TA, LDH 60 °C and LDH 100 °C.]

mais tempo no banho hidrotérmico foi aquele que apresentou a maior perda total de massa. No experimento 2 não foi observada uma diferença significativa na perda de massa, enquanto que no experimento 3 observou-se que o aumento da temperatura no tratamento hidrotérmico influenciou na perda de massa, pois a amostra submetida a 100 °C foi a que apresentou a maior perda de massa.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura mostraram a formação de cristais com dimensões de 1 a 2 μm. Foi possível identificar cristais com faces bem definidas. No experimento 1 a amostra HDL 3D apresentou cristais mais bem formados em relação as demais amostras, com formas hexagonais características de hidróxidos duplos lamelares. No experimento 2 também houve uma variação quanto a forma dos cristais, pois a amostra submetida a um tempo de gotejamento de 8 h apresentou cristais bem formados e com tamanho superior em relação às demais amostras. No experimento 3 observou-se a formação de cristais com tamanho diferentes para as amostras sintetizadas com diferentes temperaturas. A amostra HDL 100 °C apresentou cristais maiores em relação às demais amostras. As micrografias encontram-se nas Figs. 5, 6, e 7.

CONCLUSÃO

Foi possível realizar a síntese de hidróxidos duplos

lamelares do sistema Cu, Zn, Al-CO₃ a partir de reagentes de grau de pureza analítica. Os hidróxidos duplos lamelares sintetizados pelo método da coprecipitação a pH variável (decrecente) apresentaram boa cristalinidade e os valores de espaçamento basal obtidos são similares aos valores reportados. Os parâmetros *a* e *c* das amostras apresentaram valores semelhantes; todas as amostras apresentaram simetria romboédrica. Por meio da espectroscopia na região do infravermelho foi possível caracterizar o ânion carbonato incorporado na estrutura dos HDLs. Pelas análises da difração de raios X foi possível identificar os compostos como lamelares por meio dos picos característicos do mineral hidrotalcita observados nas amostras sintetizadas, os quais estão de acordo com os manuais mineralógicos. As micrografias dos experimentos apresentaram cristais com faces bem definidas, com forma hexagonal característica de minerais do tipo hidrotalcita.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pará, ao Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) do Instituto de Geociências, ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos, ao Prof. Dr. Thomas Scheller pelas análises

térmicas e aos laboratórios de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura pelas análises.

REFERÊNCIAS

- [1] L. Hickey, J. T. Klopogger, R. L. Frost, *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 4347.
- [2] E. L. Crepaldi, J. B. Valim, *Química Nova* **21**, 3 (1998) 300.
- [3] L. P. Cardoso, “*Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃*”, Diss. Mestrado, FFCL, USP, Ribeirão Preto, SP (2002).
- [4] T. Hibino, A. Tsunashima, *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000) 1403.
- [5] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, *Catalysis Today* **11**, 2 (1991) 177.
- [6] A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry*; M. L. Occelli and H. E. Robson; *Synthesis of Microporous Materials*, 1st Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, EUA, **2**, Cap. 7 (1992) 108-169.
- [7] M. J. Reis, “*Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares*”, Diss. Mestrado, FFCL, USP, Ribeirão Preto, SP (2004).
- [8] J. C. Rodrigues, N. Klafke, M. R. Gallas, T. M. H. Costa, C. C. Moro, “*Síntese de Compostos tipo hidrotalcita com diferentes ânions interlamelares*”, 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2006), <http://sec.s bq.org.br/cdrom/29ra/resumos/T0461-1.pdf>.
- [9] R. Marangoni, “*Imobilização de nano partículas de ferro em óxidos isolantes e semicondutores*”, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR (2005).
- [10] S. Miysts, *Clays Clay Miner.* **31** (1983) 305.
- [11] M. C. Araújo, “*Utilização de hidrotalcitas Mg/Co/Al na conversão de etanol*”, Diss. Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, SP (2003).
- [12] S. Velu, V. Ramkumar, A. Narayanan, C. S. Swamy, *J. Mater. Sci.* **32**, 4 (1997) 957.
- [13] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *J. Power Sources* **52** (1994) 93.
- [14] M. J. Climent, A. Corna, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *J. Catalysis* **225**, 2 (2004) 316.
- [15] M. H. Garduño, B. Zeifert, J. Salmones, R. Reza, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20-21** (2004) 257.
- [16] W. T. Reichle, *Solid State Ionics* **22** (1986) 135.
- [17] J. C. Rodrigues, “*Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita*”, Diss. Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS (2007).
- [18] S. Han, W. How, C. Zhang, D. Sun, X. Huang, G. Wang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 7 (1998) 915. (*Rec. 02/09/2009, Rev. 10/06/2010, Ac. 28/08/2010*)