

Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha

(Synthesis and characterization of calcium phosphates produced from chicken eggshell)

L. C. Gomes¹, B. C. Di Lello¹, J. B. Campos^{2,3}, M. Sampaio²

¹Curso de Farmácia, ²Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Estácio de Sá, Rio de Janeiro, RJ

³Departamento de Engenharia Mecânica, UERJ, Rio de Janeiro, RJ

lcgomes_2@yahoo.com.br, bruno.di.lello@live.estacio.br, brant@uerj.br, marilzasa@oi.com.br

Resumo

Fosfatos de cálcio são compostos cerâmicos atualmente utilizados para o desenvolvimento de biomateriais que atuam como substitutos ósseos nas áreas da ortopedia e odontologia clínica. Este trabalho teve como objetivo explorar rotas químicas para a conversão de casca de ovo de galinha, uma fonte rica em CaCO_3 , em fosfatos de cálcio inorgânicos, como o beta tricálcio fosfato ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) para a utilização como substitutos ósseos. Uma análise termodinâmica preliminar permitiu estabelecer quais os ácidos apresentam viabilidade reacional para o ataque químico à casca do ovo. Os sais inorgânicos produzidos, a partir do ataque ácido, utilizando HCl, HNO_3 e H_3PO_4 , foram convertidos em derivados de fosfato de cálcio, através de uma segunda etapa reacional. Os materiais obtidos foram aquecidos em forno elétrico por 2 h a 900 °C. A análise por difração de raios X mostrou misturas de diferentes fases de fosfatos de cálcio e também a obtenção de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ como fase única, de acordo com a rota e procedimentos de síntese adotados.

Palavras-chave: biomateriais, fosfatos de cálcio, beta tricálcio fosfato, substitutos ósseos.

Abstract

Calcium phosphates are ceramic compounds employed nowadays in development of biomaterials used as bone substitutes in clinical orthopedic and odontologic areas. The aim of this work was explore chemical routes able to convert chicken eggshell, a rich material in CaCO_3 , in inorganic calcium phosphates, as beta tricalcium phosphate ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) and hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), materials used as bone substitutes. A preliminary thermodynamic analysis has shown which acids were viable to chemical attack in chicken eggshell. Inorganic salts produced from chemical acid attack, using HCl, HNO_3 and H_3PO_4 , were converted in calcium phosphates in a second reaction step. Materials produced were heated in electrical furnace over 2 h at 900 °C. X-ray diffraction analyses have shown the presence of a mixture of different calcium phosphates phases and the formation of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ single phase from different chemical routes and synthesis procedures that have been adopted.

Keywords: biomaterials, calcium phosphates, beta tricalcium phosphate, bone substitutes.

INTRODUÇÃO

Os ossos e dentes de todos os vertebrados são compósitos naturais formados por moléculas de colágeno ligadas em cadeias lineares arranjadas em fibras. Entre estas moléculas há pequenos compartimentos intersticiais regularmente espaçados, onde estão presentes nanocristais de um sólido inorgânico, que representa 65% da massa total do osso [1].

Os fosfatos de cálcio apresentam-se hoje como os principais compostos estudados e empregados como biomateriais para a reposição e regeneração do tecido ósseo, pois apresentam como principais características: semelhança com a fase mineral de ossos; dentes e tecidos calcificados; excelente biocompatibilidade; bioatividade; ausência de toxicidade local ou sistêmica; ausência de resposta a corpo estranho ou inflamações; aparente habilidade

em se ligar ao tecido hospedeiro; taxas de degradação variáveis; osteocondutividade (indicam o caminho para o crescimento ósseo, fazendo que ocorra sobre a superfície ou através dos poros). Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita (HA) se apresenta como material de referência na área de biomateriais [1-7]. Durante décadas, a HA foi a única biocerâmica do sistema dos fosfatos de cálcio empregada como biomaterial para a reposição e regeneração óssea. O reconhecimento de suas limitações para o uso clínico, devido a sua lenta biodegradação, levou ao interesse crescente para a aplicação de outros fosfatos de cálcio, como o fosfato de cálcio amorfo (ACP), o fosfato octacálcico (OCP) e os tricálcio fosfatos (TCP). Assim, além da HA, os fosfatos de tricálcio (TCP) têm sido utilizados para fins de aplicação como biomateriais. O TCP pode ocorrer em quatro formas cristalinas: β -TCP; α -TCP; α' -TCP e γ -TCP.

Tabela I - Fosfatos de cálcio, fórmulas químicas e razões Ca/P [1, 3].

[Table I - Calcium phosphates, chemical formulas and Ca/P ratios [1, 3].]

Fosfato de cálcio	Fórmula química	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico (α , α' , β , γ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio di-hidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (α , β , γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

A conversão de β -TCP em α -TCP ocorre a pressão ambiente entre 1393 e 1453 K; a conversão de α -TCP em α' -TCP ocorre entre 1703 e 1743 K. O aparecimento da fase γ -TCP só é possível sob condições de elevada pressão [1].

A Tabela I mostra os diversos tipos de fosfatos de cálcio e sua relação Ca/P. A relação Ca/P é importante na avaliação da solubilidade destes compostos. De forma geral, quanto maior a relação Ca/P, menor será a solubilidade [1, 3]. Fosfatos de cálcio com diferentes morfologias e estequiometrias podem ser preparados variando os parâmetros de síntese como: temperatura de precipitação, pH do meio, tempo reacional, velocidade de adição de reagentes, temperatura do tratamento térmico [6].

Resultados de testes clínicos sugerem que o β -TCP associado com implantes autólogos é um material promissor para o tratamento de lesões no maxilar [8]. O mesmo composto atua como material de auxílio para a regeneração óssea após a realização de implante odontológico [9, 10]. Estudos mostram a utilização do β -TCP e de HA para capeamento pulpar, em substituição ao hidróxido de cálcio [11]. Os métodos mais simples para a síntese dos fosfatos de cálcio são baseados em reações químicas que agregam o íon cálcio ao íon fosfato, normalmente por via úmida e condições controladas de pH. Os precursores mais utilizados são o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ e NH_4OH . Tratamentos térmicos são realizados para a obtenção de diferentes fases, como HA e as formas alotrópicas de TCP [12-14].

A utilização da casca de ovo é sugerida como uma alternativa para valoração de resíduos sólidos. A casca representa 10% do peso do ovo, gerando uma quantidade de resíduo de 5,92 milhões de toneladas por ano no mundo inteiro [15]. A produção de HA é sugerida como uma das alternativas viáveis, a partir da conversão do CaCO_3 em $\text{Ca}(\text{OH})_2$, seguido por um ataque do ácido fosfórico sobre a base [15]. Esta técnica utiliza equipamentos e vidrarias simples, além de reagentes facilmente obtidos em

laboratórios.

O presente trabalho descreve rotas químicas para a obtenção de β -TCP e outros fosfatos de cálcio, utilizando como precursor inicial a casca de ovo de galinha.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo da casca de ovo

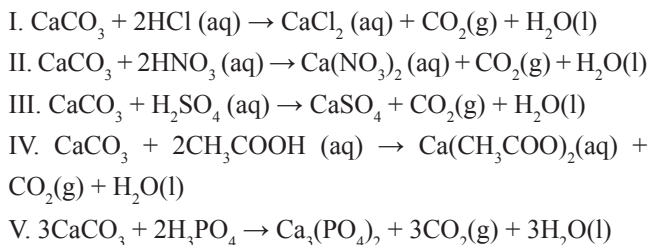
Separou-se o equivalente a 200 g de cascas de ovos de galinha obtidas do consumo doméstico. Todas se apresentavam totalmente limpas, com cor branca e livre de corpos estranhos em sua superfície. Após a coleta da matéria-prima, as cascas dos ovos foram levadas ao triturador (Arno LE série HE), com 100 mL de água corrente para iniciar o processamento por 30 s. Após a etapa de trituração, as cascas dos ovos foram peneiradas e levadas à fervura, com água destilada, durante 15 min. Após a fervura, a matéria-prima foi lavada com álcool 70% e levada para estufa para secagem por 24 h a 50 °C. Finalizada a secagem, a matéria-prima foi armazenada em recipiente de plástico esterilizado.

Análise termodinâmica de reações ácidas sobre a casca de ovo

O estudo termodinâmico, embasado na análise da variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0), foi conduzido com o auxílio do programa HSC 5.0. Este programa permite calcular os parâmetros termodinâmicos de uma reação química, como energia livre de Gibbs, variação de entalpia e entropia e a constante de equilíbrio. Foram estudadas as reações da casca do ovo com ácidos para a obtenção de uma rota química para a solubilização deste material. Neste estudo, foram avaliados os ácidos clorídrico (HCl), nítrico (HNO_3), sulfúrico (H_2SO_4), acético (CH_3COOH) e fosfórico (H_3PO_4) quando reagidos com o carbonato de cálcio presentes na casca do ovo. As reações

descritas foram avaliadas pelo programa para a faixa de temperatura do sistema entre 273 K e 373 K.

As reações abaixo representam os sistemas estudados termodinamicamente para o ataque do carbonato de cálcio, presente na casca de ovo, por diferentes ácidos:



De acordo com a análise termodinâmica, os valores de ΔG^0 para a reação V oscilam entre -153 e -205 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre as temperaturas de 273 e 373 K. Estes valores de ΔG^0 indicam, do ponto de vista termodinâmico, que a reação V é a mais favorável para a obtenção de íons cálcio no meio reacional. Embora menos favoráveis, todas as demais reações também apresentam boa espontaneidade para a conversão do carbonato de cálcio em íons cálcio, visto que as mesmas apresentam valores de ΔG^0 negativos na faixa de temperatura considerada. A reação I apresenta valores de ΔG^0 entre -56 kJ e -74 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; a reação II apresenta valores entre -37 kJ e -40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; a reação III mostrou valores entre -135 kJ e -149 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a reação IV entre -13 kJ e -14 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ tem os valores mais positivos de ΔG^0 .

Rotas para a síntese de fosfatos de cálcio

Todas as reações descritas foram testadas em laboratório. Em 5 béqueres de 1000 mL, sob agitação constante, foram adicionados 500 mL dos ácidos na concentração de 1 M a 26,8 g de casca de ovo triturada. A digestão química foi bem sucedida para todos os ácidos, sendo finalizadas em 2 h, com exceção do ácido acético, sendo completada após 24 h. Os ácidos clorídrico e nítrico dissolveram totalmente a casca do ovo, não havendo resíduos após a finalização do processo. As reações com os ácidos sulfúrico e fosfórico levaram a formação de precipitados de sulfato de cálcio e fosfato de cálcio, respectivamente. O ácido acético também gerou uma solução sem a presença de precipitados, após um longo tempo de reação (24 h). A partir dos produtos reacionais presentes nos bécheres com HCl, HNO_3 e H_3PO_4 foram estabelecidas as rotas para a obtenção de derivados de fosfato de cálcio descritas a seguir: (1) rota via utilização do HCl com conversão para Ca(OH)_2 e reação com H_3PO_4 ; (2) rota via utilização de HCl com reação com Na_2HPO_4 ; (3) rota via utilização do HNO_3 e reação com H_3PO_4 ; (4) rota via utilização do H_3PO_4 sobre a casca de ovo.

(1) Rota via utilização do HCl com conversão para Ca(OH)_2 e reação com H_3PO_4

Em um béquer contendo 500 mL da solução de CaCl_2 (\cong 28 g do sal dissolvido) obtida na reação I, foram adicionados

lentamente 20 g de NaOH 0,5 M sob agitação e temperatura constantes (50 °C) durante 1 h. O sistema foi mantido em pH = 10. Ao final, verificou-se a formação de um precipitado branco, sendo posteriormente lavado com água deionizada, filtrado a vácuo e levado à estufa para secagem a 100 °C por 24 h. Ao final desse procedimento obteve-se a massa de 6,24 g de um fino pó branco, identificado por DRX como Ca(OH)_2 . O Ca(OH)_2 foi adicionado a 150 mL de ácido fosfórico 1 M no interior de um béquer de 500 mL. O sistema foi mantido sob agitação constante, a 50 °C e com pH = 10, controlado via adição de NH_4OH 1 M. Ao final do procedimento, foi obtido um sólido branco, finamente dividido no meio reacional. O sólido obtido foi lavado com água deionizada, filtrado e levado para secagem em estufa a 100 °C por 24 h, obtendo uma massa final de 9,73 g. Este pó foi levado a tratamento térmico a 900 °C durante 2 h. A Fig. 1 resume os procedimentos reacionais da rota via HCl.

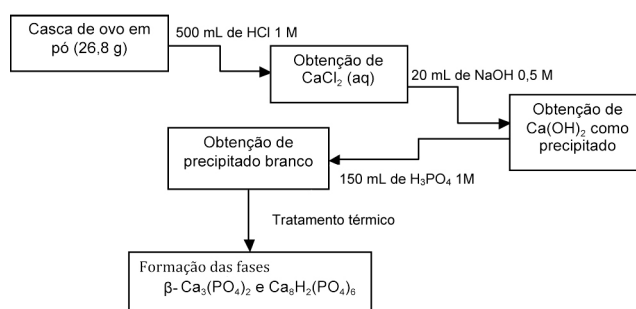


Figura 1: Rota de síntese utilizando HCl, NaOH e H_3PO_4 como reagentes.

[Figure 1: Synthesis route using HCl, NaOH and H_3PO_4 as reactants.]

(2) Rota via utilização do HCl com reação com Na_2HPO_4

Em um béquer contendo 500 mL da solução de CaCl_2 (\cong 28 g do sal dissolvido) obtida na reação I, foram adicionados lentamente 21,30 g de Na_2HPO_4 sob agitação e temperatura constante (50 °C). A reação foi processada por 1 h sem controle de pH. Após o período estipulado para a reação, verificou-se a formação de um precipitado branco, sendo posteriormente lavado com água deionizada, filtrado a vácuo e levado à estufa para secagem a 100 °C por 24 h. Obteve-se a massa de 17,91 g de pó branco que foi submetido a tratamento térmico a 900 °C durante 2 h. A Fig. 2 mostra os procedimentos realizados nessa rota de síntese.

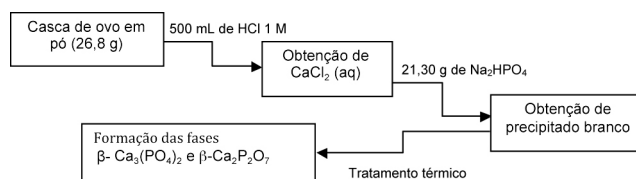


Figura 2: Rota de síntese através de reação com HCl e Na_2HPO_4 . [Figure 2: Synthesis route using HCl and Na_2HPO_4 as reactants.]

(3) Rota via utilização do HNO_3

Em um béquer contendo 250 mL da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($\approx 22,00$ g do sal dissolvido) obtida na reação 2, foram adicionados lentamente 19,03 g de Na_2HPO_4 sob agitação e temperatura constante (50°C). A reação foi processada por um período de 1 h sem controle de pH. Ao término da reação, obteve-se uma massa de 7,9 g de um precipitado branco, sendo posteriormente lavado com água deionizada, filtrado a vácuo e levado à estufa para secagem a 100°C por 24 h. Este material foi levado a tratamento térmico a 900°C durante 2 h. A Fig. 3 mostra os procedimentos da rota via HNO_3 .

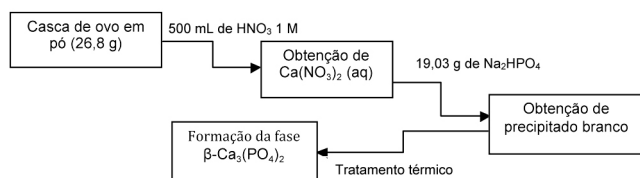


Figura 3: Rota de síntese utilizando HNO_3 e Na_2HPO_4 como reagentes.

[Figure 3: Synthesis route using HNO_3 and Na_2HPO_4 as reactants.]

Medidas de difração de raios X (DRX)

As análises por difração de raios X foram realizadas nas amostras obtidas na forma de pó, em difratômetro Siemens D5000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5453 \text{ \AA}$) com uma tensão de tubo 40 kV, corrente 45 mA e varredura entre $5,0^\circ$ e $90,0^\circ$. O tempo de coleta foi $0,05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ por passo. Para a identificação das fases foi utilizado o programa EVA com banco de dados JCPDF.

RESULTADOS

A análise por DRX do material obtido, via utilização de HCl e conversão posterior em $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de acordo com a rota descrita em (1), após tratamento térmico indicou a presença das fases $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e de $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$. A Fig. 4 mostra o DRX deste material, onde os picos de difração da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ estão indicados por (1) e da fase $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ estão indicados por (2).

A segunda via, através do ataque do HCl à casca de ovo e reação do produto formado com Na_2HPO_4 levou à formação de duas fases distintas correspondendo à formação do β -tricálcio fosfato [$(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$] e do β -pirofosfato de cálcio ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), conforme mostrado no DRX da Fig. 5 onde os picos de difração da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ estão indicados por (1) e da fase β -pirofosfato de cálcio ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) estão indicados por (2).

A outra via estudada, através do ataque de HNO_3 sobre a casca do ovo, também foi analisada por DRX. O resultado do pó, após tratamento térmico, mostrou a presença somente da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. A Fig. 6 mostra o DRX deste material, mostrando a fase única resultante do processamento descrito.

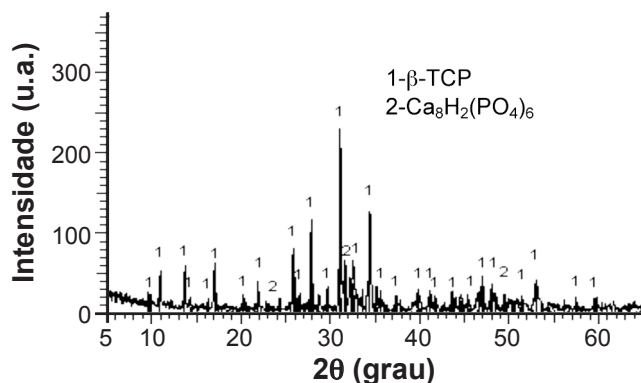


Figura 4: DRX do material obtido pela rota que utiliza HCl, NaOH e H_3PO_4 como reagentes. Os picos de difração da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ estão indicados por (1) e da fase $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ estão indicados por (2). [Figure 4: XRD pattern of material obtained from HCl, NaOH and H_3PO_4 synthesis route. The diffraction plane peaks are indicated as: $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (1) and $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ (2) phases.]

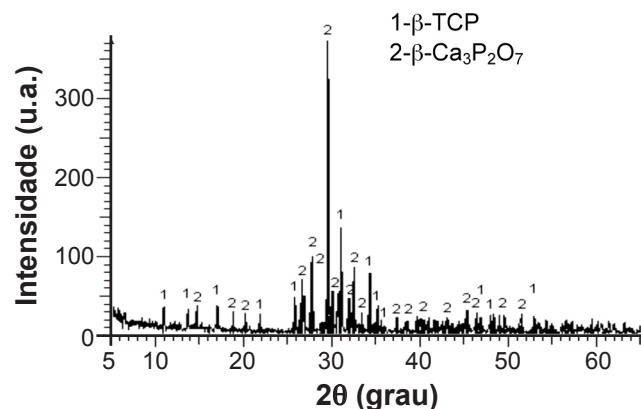


Figura 5: DRX do material obtido a partir da rota que utiliza HCl e Na_2HPO_4 . Os picos de difração da fase $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ estão indicados por (1) e da fase β -pirofosfato de cálcio ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) estão indicados por (2).

[Figure 5: XRD pattern of material obtained from HCl and Na_2HPO_4 synthesis route. The diffraction plane peaks are indicated as: $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (1) and ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (2) phases.]

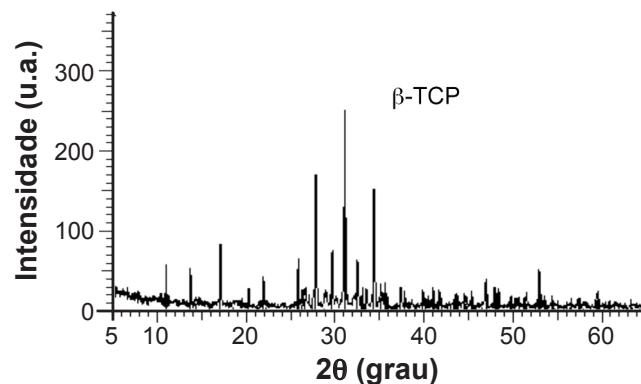


Figura 6: DRX do material obtido a partir da rota que HNO_3 e Na_2HPO_4 como reagentes. Todos os picos de difração presentes pertencem a fase $\beta\text{-TCP}$.

[Figure 6: XRD pattern of material obtained from HCl and Na_2HPO_4 synthesis route. The all XRD diffraction peaks indicated the presence of pure $\beta\text{-TCP}$ phase.]

CONCLUSÕES

A investigação de rotas químicas para a obtenção de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha mostrou a viabilidade dos processos para as via reacionais pesquisadas. A obtenção dos diferentes tipos de fosfatos no meio pode ser atribuída aos parâmetros reacionais como: tipo de reagentes, temperatura, pH do meio, tempo de reação e precipitação. A primeira e a segunda rotas investigadas resultaram a formação de diferentes fases de fosfatos de cálcio. Enquanto a primeira rota mostrou a presença de β -TCP juntamente com $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$, a segunda rota apresentou além da fase β -TCP, a formação de β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. A terceira rota estudada, utiliza o sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, obtido da reação do ácido nítrico com a casca de ovo. Essa rota foi capaz de produzir apenas a fase β -TCP no meio reacional. Do ponto de vista de processo para a síntese de biomateriais, a terceira rota foi a mais adequada, pois permite a produção de uma fase única de fosfato de cálcio no meio (β -TCP). Conforme citado, esse material apresenta crescente relevância por sua aplicação como substituto ósseo.

REFERÊNCIAS

- [1] A. C. Guastaldi, A. H. Aparecida, *Química Nova* **33**, 6 (2010) 1352-1358.
- [2] M. H. Santos, L. G. D. Eneide, H. S. Mansur, *Anais 17° CBECIMAT, Foz do Iguaçu, PR* (2006).
- [3] A. C. F. M. Costa, M. G. Lima, V. V. Cordeiro, K. M. S. Viana, C. V. Souza, H. L. Lira, *Rev. Eletr. Mater. Proc.* **43** (2009) 29-38.
- [4] B. C. S. Rigo, S. A. Gehrke, M. Carbonari, *Rev. Dental Press Periondontia Implantol.* **1**, 3 (2007) 39-50.
- [5] J. C. Araújo, L. Sena, I. N. Bastos, G. D. A. Soares, *Química Nova* **30**, 8 (2007) 1853-1859.
- [6] L. M. Rodriguez-Lorenzo, M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2460-2465.
- [7] E. Y. Kawachi, C. A. Bertran, R. R. Reis, O. L. Alves, *Química Nova* **23** (2000) 518-522.
- [8] L. A. A. Zorzano, M. J. R. Tojo, J. M. A. Urizar, *Med. Oral Patol. Oral Cir. Bucal. Nov 1* **12**,7 (2007) E-532-536.
- [9] J. P. Mourelo, A. J. Guerra, L. M. Guil, J. J. S. Egea, E. V. Ortega, *Av. Periodoncia* **22**, 3 (2010) 127-137.
- [10] E. V. Ortega, J. P. Mourelo, J. J. S. Egea, O. P. Perez, R. M. Soteras, *Av. Periodoncia* **19**, 3 (2007) 141-149.
- [11] C. S. Delfino, C. Ribeiro, G. F. Vieira1, A. H. A. Bressiani, M. L. Turbino, *Cerâmica* **56**, 340 (2010) 381-388.
- [12] A. C. B. M. Fook, A. H. Aparecida, M. V. L. Fook, *Rev. Matéria* **15**, 3 (2010) 392-399.
- [13] A. L. Rosa, M. Y. Shareef, R. V. Noort, *Pesq. Odont. Brás.* **14**, 3 (2000) 273-277.
- [14] R. G. Carrodegas, L. M. Alonso, J. A. D. García-Menocal, L. M. Alonso, M. P. G. Molins, S. M. Manent, J. G. Mur, J. T. Pérez, J. A. P. Estany, *Mater. Res.* **6**, 3 (2003) 395-401.
- [15] D. A. Oliveira, P. Benelli, E. R. Amante, 2nd Int. Workshop Adv. Cleaner Prod., S. Paulo, SP, Brasil, 1-11 (2009).
(*Rec. 12/06/2011, Rev. 17/02/2012, Ac. 17/04/2012*)