### CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

States States and

http://www.cbpf.br

## MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

# ANDRÉ LUIZ PINTO



**CBPF** 

#### Roteiro

#### Aplicações da Microscopia à Nanotecnologia

- Introdução
  - o O que é Nanotecnologia?
  - o O arsenal disponível para "ver" a matéria condensada
- Histórico do Mundo da Microscopia
- Microscópio Eletrônico de Transmissão
- Microscópio Eletrônico de Varredura
- Nanolitografia por por Feixe de Elétrons
- A Utilização de Feixe de Íons
- Comentários Finais
  - o LabNano

#### Opções para visualizar a microestrutura

• Aumento x Resolução (lateral)



- Olho humano 0,1 mm
- Microscopia Ótica 0,5 μm
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) 1 4 ηm
- Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) 0,8 1,4 Å
- Microscópio de Ponta de Prova (SPM) 0,3 Å







#### Um MET moderno

8

























#### Figura de Difração

Figura de difração de um monocristal



#### Figura de difração de policristais









Campo Escuro: Toda imagem que deixa de incluir o feixe direto





#### Campo Escuro

Precipitado V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> e seu padrão de difração.

(A)

(C

(B)

500nm

(D)



Nanoestrutura de ZnO

Precipitado V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> e seu padrão de difração.











#### STEM

No STEM, um feixe convergente tão pequeno quanto possível varre a amostra sem variação de inclinação simulando a incidência paralela de um TEM.



## STEM

Williams e Carter

Um detector de elétrons pode ser colocado no plano focal posterior ou em algum de seus planos conjugados se o equipamento for operar como um TEM/STEM.



### STEM

A realização de figura de campo claro ou escuro depende apenas da seleção do sinal de interesse.














# **Energy Table**

	And and a state of the state of		April 1997 - 1997 - 1997 - 1997	and the second second second		and the second se			100 Mar 110 110		the second s	the second se								In the second	the second s	the second s	all the second second
element	Κα	Κβ1	Kab	La1	Lβ1	Lß2	Ly1	Llab	' Lllab	Lillab	Μα1	element	Κα	Κβ1	Kab	La 1	Lβ1	Lß2	Ly1	Llab	Lllab	Lillab	Mα
1H												55 Cs	30.857	34.985	35.990	4.287	4.620	4.936	5.281	5.721	5.358	5.012	
2 He												56 Ba	32.071	36.381	37.458	4.466	4.828	5.157	5.531	5.996	5.623	5.247	
3 LI	2											57 La	33.302	37.800	38.940	4.651	5.042	5.384	5.789	6.268	5.889	5.484	0.83
4 Be												58 Ce	34.575	39.261	40.452	4.840	5.262	5.613	6.052	6.548	6.161	5.724	0.88
5 B	0.183		0.192									59 Pr	35.865	40.744	42.000	5.034	5.489	5.850	6.322	6.835	6.439	5.963	0.92
60	0.277		0.284	L.S.Merry								60 Nd	37.188	42.272	43.580	5.231	5.722	6.090	6.602	7.130	6.724	6.210	0.97
7 N	0.392		0.400									61 Pm	38.541	43.826	45.201	5.433	5.962	6.339	6.892	7.436	7.014	6.461	
80	0.525		0.532									62 Sm	39.918	45.416	46.858	5.636	6.205	6.587	7.178	7.748	7.314	6.718	1.08
9 F	0.677		0.687									63 Eu	41.328	47.035	48.526	5.846	6.457	6.843	7.481	8.061	7.620	6.981	1.13
10 Ne	0.849		0.867					1000000				64 Gd	42.768	48.698	50.237	6.058	6.714	7.103	7.786	8.386	7.932	7.243	1.18
11 Na	1.041	1.067	1.072									65 Tb	44.233	50.380	52.007	6.273	6.978	7.367	8,102	8,717	8.253	7.516	1.24
12 Mg	1254	1 296	1 303									66 DV	45 734	52116	53,790	6.495	7.248	7.636	8.419	9.055	8.583	7,790	1.29
13 41	1.487	1.553	1.560									67 Ho	47 268	53 883	55 624	6 720	7.526	7912	8747	9400	8917	8068	1.34
14 Si	1.740	1.829	1.840									68 Fr	48.813	55.674	57.480	6.949	7811	8 189	9.089	9 758	9.262	8.358	140
15 0	2013	2136	2144	Active to com								69 Tm	50.421	57507	59.380	7 180	8102	8469	9426	10121	9617	8,650	146
16.9	2 208	2464	2471									70 Vh	52.051	59 380	61 318	7416	8402	8 759	9 780	10/191	9.976	8.944	1.52
17 0	2,600	2.404	2,471	and the second second								7010	53.696	61,288	63,200	7.656	8 709	9.700	10 144	10.974	10.345	9249	1.58
19 4-	2.022	2101	2.020					Section 2				70 44	55.000	62.225	65 224	7.000	0.700	0.249	10516	11 974	10.040	9559	1.00
10 AI	2.307	3.131	3.203	1000 C		1.000						72 1	57.110	65 001	67.400	0.146	0.242	0.650	10.010	11.600	11,122	0.000	1.04
19K	3.313	4.010	3.000	0.241	0.245			-	0.050	0.240	Contraction of the	7318	57.110	67.007	60,400	0.140	0,670	0.002	11.000	12100	11,520	10 200	1.71
2004	3.691	4.013	4.030	0.341	0.345			CANCER LINE	0.303	0.349		74 00	00.072	07.237	71,000	0.000	3.073	3.302	11.200	10501	11.000	10.200	1.77
2150	4.089	4.461	4.489	0.396	0.400		MANNING COM					75 He	60.658	71.400	71.000	0.003	10.010	10.276	10.000	12.001	10.001	10.001	1.04
22.11	4.509	4.932	4.965	0.452	0.458			Processies and				76 US	62.492	71.420	73.845	8.912	10.355	10.599	12.096	12.972	12.381	10.868	1.91
23 V	4.950	5.428	5.464	0.511	0.519			0.740	0.000			// Ir	64.341	73.582	76.111	9.175	10.709	10.921	12.512	13.424	12.820	11.212	1.98
24 Cr	5.412	5.947	5.989	0.573	0.583			0.742	0.693	0.599		78 Pt	66.267	/5./39	/8.3/2	9.443	11.071	11.251	12.942	13.883	13.273	11.563	2.05
25 Mn	5.895	6.491	6.538	0.638	0.649			and the second se			and the second second	79 Au	68.199	//.9/8	80.719	9.714	11.443	11.585	13.382	14.353	13.736	11.922	2.12
26 Fe	6.400	7.058	7.111	0.705	0.718			States and the second	0.721	0.708		80 Hg	70.167	80.249	83.100	9.989	11.823	11.924	13.830	14.843	14.215	12.287	2.19
27 Co	6.925	7.650	7.710	0.776	0.791				0.794	0.779		8111	72.168	82.602	85.507	10.269	12.214	12.272	14.292	15.343	14.701	12.661	2.27
28 Ni	7.473	8.265	8.332	0.852	0.869				0.871	0.854		82 Pb	74.243	84.921	87.995	10.552	12.614	12.623	14.765	15.855	15.205	13.041	2.34
29 Cu	8.042	8.906	8.981	0.930	0.950			1 100	0.953	0.933	Contractor of the	83 Bi	76.345	87.313	90.566	10.839	13.024	12.980	15.248	16.376	15.720	13.427	2.42
30 Zn	8.632	9.572	9.661	1.012	1.035			1.198	1.045	1.022		84 Po	78.472	89.779		11.131	13.447	13.340	15.744		-	add a second	
31 Ga	9.243	10.265	10.368	1.098	1.125			1.303	1.145	1.117	and the local data	85 At	80.614	92.319	and addition of the	11.427	13.876		16.252	-			a contractor
32 Ge	9.876	10.983	11.104	1.188	1.219			1.413	1.249	1.217		86 Rn	82.878	94.862		11.728	14.315		16.771	1 - A - C - C - C - C - C - C - C - C - C			
33 As	10.532	11.727	11.865	1.282	1.317			1.529	1.359	1.324		87 Fr	85.096	97.473		12.032	14.771	14.450	17.304				
34 Se	11.209	12.496	12.655	1.379	1.419			1.653	1.475	1.434		88 Ra	87.437	100.149	)	12.341	15.235	14.841	17.850	C. C			
35 Br	11.909	13.292	13.471	1.481	1.526			1.782	1.599	1.553		89 Ac	89.779	102.807		12.653	15./14		18.409				
36 Kr	12.634	14.113	14.325	1.586	1.637			1.916	1.730	1.677		90 Th	92.182	105.609	109.624	12.969	16.203	15.625	18.984	20.463	19.683	16.299	2.99
37 Rb	13.376	14.961	15.204	1.694	1.752			2.064	1.866	1.807		91 Pa	94.645	108.473	3	13.292	16.703	16.025	19.568	21.172	20.362	16.768	3.08
38 Sr	14.142	15.837	16.108	1.807	1.872			2.217	2.009	1.941		92 U	97.167	111.297	115.658	13.616	17.220	16.428	20.167	21.771	20.947	17.165	3.17
39 Y	14.934	16.739	17.038	1.923	1.996			2.377	2.154	2.080		93 Np	99.427	113.748	3	13.945	17.750	16.841	20.785				
40 Zr	15.748	17.669	18.000	2.042	2.125	2.219	2.303	2.541	2.305	2.222		94 Pu											
41 Nb	16.584	18.622	18.987	2.166	2.257	2.367	2.462	2.710	2.464	2.371		95 Am											121
42 Mo	17.446	19.609	20.004	2.293	2.395	2.518	2.624	2.881	2.627	2.524		96 Cm			a state of the second					Sector Sector		Service and the	
43 Tc	18.327	20.620	21.047	2.424	2.537			3.055	2.795	2.678		97 Bk											-
44 Ru	19.237	21.657	22.120	2.559	2.683	2.836	2.965	3.233	2.966	2.838		98 Cf											
45 Rh	20.170	22.725	23.218	2.697	2.835	3.001	3.144	3.417	3.145	3.002		99 Es											-
46 Pd	21.125	23.820	24.349	2.839	2.990	3.172	3.329	3.608	3.330	3.173		100 Fm											
47 Ag	22.105	24.942	25.517	2.984	3.151	3.348	3.520	3.807	3.526	3.351		101 Md											
48 Cd	23.110	26.097	26.715	3.134	3.317	3.528	3.717	4.019	3.728	3.538		102 No											
49 In	24.140	27.279	27.943	3.287	3.487	3.714	3.921	4.237	3.939	3.730		103 Lr											
50 Sn	25.195	28.489	29.194	3.444	3.663	3.905	4.131	4.465	4.157	3.929													
51 Sb	26.279	29.725	30.486	3.605	3.844	4.101	4.348	4.699	4.382	4.132											2110		ידר
52 Te	27.382	30.996	31.816	3.770	4.030	4.302	4.571	4.940	4.613	4.342												VIAL	
531	28.515	32.296	33.169	3.938	4.221	4.508	4.801	5.192	4.854	4.599		29								Sc	olutions	for Sci	ence
54 Xe	29.669	33.628	34.594	4.110				5.453	5.104	4.782	A CONTRACT									107010	since	1875	





# Aplicação de EDS

Réplica de uma amostra de aço 2 1/4Cr 1 Mo com precipitados de  $M_7C_3$ .























### EFTEM – Mapeamento e identificação de fases



 Gatan

Color composite of the elemental maps displayed on the left, clearly showing the construction of the device.

Unfiltered bright-field TEM image of semiconductor device structure and some elemental maps formed from ionization-edge signals of N-K, Ti-L, O-K, Al-K, and W-M.

# Materiais Massivos Nanoestruturados

53

### Definição

 Materiais monofásicos ou multifásicos organizados em unidades entre 1 e 200 nm

### Motivação

- A grande densidade de contornos de grão altera significativamente:
  - × limite de escoamento
  - x módulo de elasticidade
  - × ductilidade
  - × tenacidade
  - resistência à fadiga
  - resistência à fluência

Equação de Hall-Petch  $\sigma_{esc} = \sigma_o + K_e (d)^{-n}$ n é tradicionalmente 1/2



## **Controle Nanoestrutural**

55

### Processamento

- o Métodos "Botton-up"
  - × Técnicas de deposição
  - × Técnicas de compactação
- o Métodos "Top-down"
  - "Torsion straining under High Pressure" (HPT)
  - "Equal Channel Angular Pressing" (ECAP)

Segal, V. M. Mat. Sci. Eng. A197 (1995) p. 157-164 Park, K-T et al. Mat. Sci Eng. A293 (2000) p. 165-172



# Ti com Grão Ultrafino

(56)

- Rota B<sub>C</sub>
- Grãos equiaxiais
- TG ~ 260 nm



Stolyarov, V.V. et al. Mat Sci Eng A299 (2001) p. 59-67



Wang, Y et al, Nature, V. 419/31 (2006) p. 912-915



Wang, Y et al, Nature, V. 419/31 (2006) p. 912-915

### Estratégias para contornar a ausência de encruamento



#### o Nanomaclas



### Estratégias para contornar a ausência de encruamento

60

#### o Nanomaclas

Maclas são efetivas no bloqueio do movimento das discordâncias.



Shen, Y. F. et al, Scripta Mater, V. 52 (2005) p. 989-994

### Estratégias para contornar a ausência de encruamento

61

#### o Nanomaclas



Lu, L. et al, Science, V. 304 (2004) p. 422-426

## Ti Nanocristalino como Biomaterial

\_\_\_\_\_

----- (62) ---

State	UTS (MPa)	YS (MPa)	A (%)	Z (%)				
Initial	440	370	38	60				
ECAP, 4 passes	630	545	22	51				
ECAP, 4 passes + TMT $\varepsilon = 60\%$	1030	845	12	51				
ECAP, 4 passes + TMT $\varepsilon = 80\%$	1150	1100	11	56				



## **Controle Nanoestrutural**

63

- Estabilização da estrutura
  - Abordagem cinética
    - Contornos de grão têm sua mobilidade reduzida por arraste de segunda fase e soluto.
  - Abordagem termodinâmica

Cao, H. et al. Mat. Sci. Eng. A431 (2006) p. 86-91





## **Controle Nanoestrutural**

- Estabilização da estrutura
  - Abordagem cinética
  - Abordagem termodinâmica
    - × Força motriz para 0 crescimento de grão é reduzida pela redução da energia do contorno de grão através da saturação do mesmo.





#### Revestimento Cerâmico Nanoestruturado Multicomponente



Pó de Al,  $TiO_2 e B_4C$ colocado sobre a superfície; sinterização SHS (self-propagating high temperature synthesis) proporcionada pelo feixe de laser

Masanta et al. (2009)



### Revestimento Cerâmico Nanoestruturado Multicomponente









synthesized by the potassium nitrate-assisted hydrothermal process at 200 °C for (a) 24 h, (b) 36 h, and (c) 48 h, respectively, and electron diffraction pattern of a chosen randomly nanoflake (inset). (d) High-resolution TEM (HRTEM) image of one randomly chosen BFO nanoflake.

#### Wang et al. 2009

20/degrees






Yang et al. 2008





(f) Interface near region

#### Revestimento de TiN com Cl implantado



Esfera de Aço INOX 304 (r= 3 mm) W - 2-5 N Velocidade - 0,005-0,15 m/s

	As-deposited	Ar-implanted	Cl-implanted
	TiN	TiN	TiN
Friction coefficient	0.8-1.2	$\sim 1.0$	$\sim 0.2$
Wear coefficient	~10 <sup>-5</sup> to 10 <sup>-4</sup>	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-7}$ to $10^{-6}$
Wear volume	~10 <sup>-11</sup> m <sup>3</sup>	$\sim 10^{-11} \text{ m}^3$	$\sim 10^{-13}$ m <sup>3</sup>
Wear mode	Adhesive	Adhesive with	Abrasive
		sticking mode	

Akhadejdamrong et al. (2003)







Akhadejdamrong et al. (2003)



# Revestimento Multicamada de TiAIN/CrN



Campo claro Campo escuro TiAIN/CrN sobre aço depositado por magnetron sputtering reativo Panjan et al. (2007)





Observação ao longo de um grão colunar, nota-se a epitaxia das camadas ao longo do grão. A-F mostram detalhes em alta resolução, caixas mostram a Transformada de Fourier de cada região.

Panjan et al. (2007)





Camadas L5-L1 distintas do revestimento EDS possibilitou apenas identificar a presença de Ti, Ni, AI, P e O, levando à possibilidade de 27 diferentes fases possíveis







No interior de L2 foi possível observar pequenas fases, cuja identificação indicou para os círculos pretos  $Ti_2NiP_5$  e para os círculos brancos,  $Ti_2NiP_5$ ,  $Ti_5P_3$  ou TiO.

L1	NiTi <sub>2</sub>
L2	Major: NiTi <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> P; minor: TiO; possible: Ti <sub>5</sub> P <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> NiP <sub>5</sub> , AlNi <sub>2</sub> Ti, N-Ti-(Al)-O
L3	Ni <sub>2</sub> Ti, Ti <sub>3</sub> P; possible: Ni <sub>3</sub> Ti, Ti <sub>5</sub> P <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> NiP <sub>5</sub>
L4/sublayer (a)-(d)	(a) Major: TiNiP; minor: Ni <sub>3</sub> Ti, Ti <sub>5</sub> P <sub>3</sub> ; (b) Ni <sub>3</sub> Ti, TiNiP, AlNi <sub>2</sub> Ti; (c) AlNi <sub>2</sub> Ti; (d) NiTi <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> P, AlNi <sub>2</sub> Ti, Ni <sub>5</sub> Ti <sub>3</sub> Al
L5	Major: NiTi <sub>2</sub> ; isolated precipitates in a sublayer: Ti <sub>3</sub> P

Outra possibilidade é obter imagens de alta resolução e construir a Transformada de Fourier, embora seja perdida a informação relativa ao fator de estrutura presente na figura de difração.



Transformada de Fourier

Padrão de Difração ideal de Ti<sub>2</sub>NiP<sub>5</sub>



Em L4, a fase preponderante era NiTiP, embora a mesma estivesse deformada, levando à presença de contornos de distorção e da colocação do plano (010) na condição de Bragg

## Metamateriais a partir de NPs

	size of crystalline			effective thickness	
NPs	core (nm)	std. %	capping ligand	of ligand shell <sup>a</sup> (nm)	
Pd	3.0	7		0.85	
	3.4	8			
Ag	3.6	7	dodecanethiol		
	4.2	6			
Au	5	7		0.75	
	5.8	5		0.9	
PbSe	6.2	5	1.1	0.85	
	7.2	6	oleic acid		
	7.6	5			
CoPt <sub>3</sub>	6.2	7	ADA, HDA <sup>b</sup>	1	
PbS	6.7	5	1.1	0.85	
y-Fe2O3	13.4	6	oleic acid	0.9	



stoichiometry	type of structure	maximum packing density (γ)	range of stability	ref
AB	NaCl	0.793 (0.414)	below 0.458 $0.2 \le \gamma \le 0.42$	27 25
	NiAs	0.793 (~0.4)	~0.4	59
	CsC1	0.729, unstable	0.732	60
AB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	0.778 <mark>(0.58)</mark>	$0.482 \le \gamma \le 0.624$ $0.42 \le \gamma \le 0.59$	27
	Laves phases; hexagonal: MgZn <sub>2</sub> , MgNi <sub>2</sub> cubic MgCu <sub>2</sub>	0.71 (0.813) unstable	$0.606 \le \gamma \le 0.952$	27
	CaF <sub>2</sub>	0.757 unstable	0.225	25
AB <sub>13</sub>	NaZn <sub>13</sub> ( <i>ico</i> -AB <sub>13</sub> )	0.738 (0.58)	$0.54 \le \gamma \le 0.61$	25
			$0.474 \le \gamma \le 0.626$	23,24
	<i>ico</i> -AB <sub>13</sub> , with some size distribution for B spheres	above 0.755	$0.537 \le \gamma \le 0.583$	27
	cub-AB13	0.700 (0.565)	unstable	27



## Referências

- Goldstein, J. I. et alli., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis", Ed. Plenum, New York, 2003.
- Williams, D. B. e Carter, C. B., "Transmission Electron Microscopy", Ed. Plenum, New York, 2009.
- Goodhew, P. J. et all, "Electron Microscopy and Analysis", Ed. Taylor & Francis, London, 2001.
- Lippens, D. "Metamaterials and infra-red applications" C. R. Physique 9 (2008) p. 184-196.
- Wang, Y. "Fabrication and characterization of metallic quase-periodic structures", Optics Express V16, N2 (2008) p. 1090-1095.
- Lourtioz, J. M. C. R. "New concepts for nanophotonics and nano-electronics Photonic crystals and metamaterials", Physique 9 (2008) p. 4-15
- Biener, J. et al. "Nanoporous plasmonic metamaterials", Advanced Materials 20 (2008) p. 1211-1217.
- Luo, W. et al. "Microwave synthesis and phase transitions in nanoscale BiFeO<sub>3</sub>" J. Sol-Gel Sci Technol 51 (2009) p. 53-57.
- Yang, H. et al. "Centrosymetric crystal structure of BiMnO3 studied by transmission electron microscopy and theoretical simulations", Journal os Alloys and Compounds 461 (2008) p. 1-5.

## Referências

- Marti, X. et al. "Epitaxial growth of biferroic YMnO3 (0001) on platinum electrodes", Journal of Crystal Growth 299 (2007) p. 288-294.
- Wang, Y. et al. "Hydrothermal synthesis of single-crystal bismuth ferrite nanoflakes", Ceramics International 35 (2009) p. 1285-1287.
- Czyrska-Flemonowicz, A. E Buffat, P. A. Characterization of phases in nanostructured, multilayered titanium alloys by analytical and high-resolution electron microscopy. Micron 40 (2009) p. 15-21.
- Czyrska-Flemonowicz, A., E Buffat, P. A. e Wierzchon, T. Microstructure and properties of hard layers formed by duplex surface treatment containing nickel and phosphorous on a titanium-base alloy. Scripta Materialia 53 (2005) p. 1439-1442.
- Sung, S. L. et al.. The strenghtening mchanisms of DLC film on silicon by MPECVD. Thin Solid Films 315 (1998) p. 345-350.
- Choi, W. S e Hong B.. The effect of annealing on the properties of diamond-like carbon protectie antireflection coatings. Renewable Energy 33 (2008) p. 226-231.
- Akhadejdamrong, T. et al. Self-lubricatin mechanism of chlorine implanted TiN coatings. Wear 254 (2003) p. 668-679.
- Thune, E. Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures. Applied Surface Science 256 (2009) p. 924-928.

### Referências

- Qin, F. X. et al. *Microstructure and electrochemical behavior of Ti-coated Zr*<sub>55</sub>Al1<sub>0</sub>Ni<sub>5</sub>Cu3<sub>0</sub> bulk *metallic glass*. Intermetallics 17 (2009) p. 945-950.
- Kovalev, A. I. et al. Impact of AI and |Cr alloying in TiN-based PVD coatings on cutting performance during machining of hard to cut materials. Vacuum 84 (2010) p. 184-187.
- Mesanta, M et al. *Development of a hard nano-structured multi-component ceramic coating by laser cladding.* Materials Science and Engineering A 508 (2009) p. 134-140.
- Fernandes, C. et al. Effect of the microstructure on the cutting performance of superhard (Ti, Si, AI)N nanocomposite films. Vacuum 82 (2008) p. 1470-1474.
- Latteman et al. Stress reduction in nanocomposite coatings consisting of hexagonal and cubic boron nitride. Surface & Coatings Technology 200 (2006) p. 6459-6464.
- Sheridan, A. K. et al. *Fabrication and tuning of nanoscales metallic ring and split-ring arrays*. Journal of Vacuum Science and Technology B 25/6 (2007) p. 2628-263.
- Michael, S. R. et al. *Photonic metamaterials by direct laser writing and silver chemical vapour deposition*. Nature Materials 7 (2008) p. 543-546.
- Shevchenko, E. V. et al. Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary nanoparticles Superlattices, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) p. 3620-3637.

#### André L. Pinto

96

pinto@cbpf.br





September 19-24

