

ESTUDO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DE VARISTORES COMERCIAIS A BASE DE SnO_2 EM SUBSTITUIÇÃO AOS DE ZnO – PARTE I - CARACTERIZAÇÕES

Ronilson BRITO (1); Pedro PESSÔA (1); Hérica SANTOS (1); Marcelo OLIVEIRA (1)

(1) Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, Av. Getúlio Vargas, nº 04, Monte Castelo, (98) 3218 9037,
e-mail: ronilsonbrito@hotmail.com

RESUMO

Os materiais cerâmicos estão cada vez mais sendo estudados devido à grande importância na indústria, de sua utilização em estruturas, componentes eletro-eletrônicos bem como biomateriais. A tecnologia dos varistores já é bastante conhecida, entretanto existe uma necessidade de aperfeiçoamento contínuo do seu estudo experimental. O objetivo deste projeto é obter varistores à base SnO_2 com altos coeficientes de não linearidade, para aplicação em redes de alta tensão, viabilizando a sua utilização em substituição aos de ZnO habitualmente mais usados. Uma vez que o Brasil possui a maior reserva mundial de cassiterita (SnO_2) e, além disso, necessita-se menor quantidade de matérias primas de elevados custos (empregadas como dopantes). Para isto foram estudadas novas composições varistoras, verificando a influência dos dopantes Co_2O_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , Cr_2O_3 , Pr_2O_3 , Al_2O_3 nestas cerâmicas. Alguns sistemas à base de SnO_2 estudados apresentam coeficiente de não-linearidade entre corrente e tensão equivalente ao ZnO , com a vantagem de apresentar propriedades equivalentes necessitando para tanto menor concentração de dopantes e menores ciclos térmicos durante o processamento. Os varistores foram preparados pelo método tradicional para cerâmica eletrônica com óxidos de elevada pureza. Após moagem, secagem, desaglomeração, os pós obtidos foram conformados na forma de pastilhas por prensagem uniaxial e isostática. Em seguida as amostras foram sinterizadas a uma temperatura de 1250°C , por 2 horas. As densidades das pastilhas a verde e sinterizadas foram determinadas pelo método geométrico. Após a queima, as amostras foram preparadas para análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Difração de Raios-X (DR-X) foi utilizada para observação das fases cristalinas. As medidas de tensão corrente mostraram que os valores de não linearidade são elevados e que os varistores tendem à aplicação em alta tensão, visto que o campo elétrico de ruptura são superiores a 9000 V.cm^{-1} .

Palavras-chave: varistores, SnO_2 , não-linearidade.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país de dimensões continentais, e por isso apresenta uma malha elétrica bastante complexa e extensa, e por ser um país dependente da energia elétrica proveniente das hidrelétricas, existe uma necessidade de manter essas redes em pleno funcionamento.

Segundo estudos realizados pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), vinculado ao MCT, e pela NASA, o Brasil é um dos países da América do Sul onde a incidência de raios é grande, chegando a 13 raios por km² anuais na cidade de Campo Grande capital do Mato grosso do Sul. As causas deste fenômeno estão relacionadas principalmente ao aquecimento global, El Niño e La Niña e formação de "ilhas de calor" nos centros urbanos (INPE, 2007).

Com esse grande número de descargas elétricas corre o risco de serem absorvidos pela rede de alta tensão, podendo se propagar até outros lugares provocando danos irreversíveis a equipamentos domésticos, industriais, etc.

Cada raio causa ao País um prejuízo de cerca de 20 reais. Esta é a conclusão do Grupo de Eletricidade Atmosférica (Elat) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (Inpe/MCT), que realizou um estudo junto às empresas do setor elétrico, telecomunicações, seguro, equipamentos eletro-eletrônicos, construção civil, aviação, agricultura, pecuária, entre outras, concluindo que os raios causam prejuízos anuais de aproximadamente um bilhão de dólares, o setor elétrico é o mais prejudicado, seu prejuízo está avaliado em 600 milhões (INPE, 2007).

Uma solução viável para este problema é a prevenção através da utilização de pára-raios tendo como componente ativo um varistor.

A tecnologia varistora data de décadas atrás, mas a otimização do seu processo de fabricação e a utilização de diferentes composições vem assumindo um papel significativo nas pesquisas atualmente, devido principalmente às exigências de mercado.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O SnO₂ é um semicondutor tipo n. Os materiais cerâmicos a base deste óxido com elevada densidade, são fortes candidatos a aplicações industriais e tecnológicas. Atualmente, o SnO₂ vem sendo estudado visando a sua aplicação como varistores de elevado coeficiente não linear.

Pianaro et al. (1995) foram os primeiros a estudar o novo sistema varistor à base de SnO₂. Eles observaram que o sistema de SnO₂.CoO apresentava um pequeno desvio do comportamento ôhmico e que com a adição de 0,05 mol% de Nb₂O₅ a este sistema, produziu um comportamento varistor de coeficiente não linear (α) igual a 8 e tensão de ruptura (E_r) igual a 1870 V cm⁻¹. Adicionando 0,05 mol% de Cr₂O₃ a este sistema, obteve-se α e E_r , 41 e 4000 V cm⁻¹ respectivamente, que são valores similares ao varistor multicomponente de óxido de zinco comercial. O comportamento varistor do SnO₂ pode ser explicado pela introdução de defeitos na rede do cristal que são responsáveis pela formação de barreiras de potencial do tipo Schottky no contorno de grão em analogia com o modelo proposto para varistores a base de ZnO (GUPTA, 1981). Pianaro (1995) ainda verificou o efeito da adição de Bi₂O₃ no sistema varistor SnO₂.CoO.Nb₂O₅ (SCN), e obteve valores de α próximos ao sistema SCN.

Antunes et al. (1998) estudaram o efeito do Ta₂O₅ no sistema SnO₂.CoO, chegando a valores de alfa igual a 13 e tensão de ruptura 2940 V cm⁻¹. A introdução tanto de Nb₂O₅ quanto de Ta₂O₅, ao sistema SnO₂.CoO aumentou o tamanho de grão e diminui a sua resistência. Recentemente Pianaro et al. (1998) analisando as propriedades elétricas de varistores de SnO₂, observou que o mecanismo de condução para baixo campo elétrico estava associado com a emissão termiônica tipo Schottky e para altos campos a condução tende a ser independente da temperatura, sugerindo que o transporte eletrônico ocorre por tunelamento de elétrons.

Bueno et al. (1998) verificaram que as propriedades elétricas de varistores à base de dióxido de estanho são dependentes da adsorção de gases na superfície do SnO₂. Desta forma, usando espectroscopia de impedância, mostraram que espécies de O' e O'' estão localizadas no contorno de grão, e que um modelo de defeitos atômicos pode ser proposto considerando a concentração de defeitos de cargas negativas (O' e O'') estabilizada por defeitos de carga positiva (Nb_{Sn}^{\bullet} , V_O^{\bullet} e $V_O^{\bullet\bullet}$). Este modelo também foi empregado para o varistor de zinco, utilizando cálculos teóricos semi-empíricos, no qual analisou-se que a adsorção de O', O₂ e O₂ na superfície do ZnO, que estabiliza o sistema, aumentando a propriedade varistora, e a desorção desta

espécie conduz a degradação do varistor (SANTOS, 1998). Tais suposições são sustentadas por outros trabalhos realizados na literatura (OLIVEIRA, 2001; BUENO, 2001; OLIVEIRA, 2002; SANTOS, 2001).

Com intuito de se obter varistores a base de SnO_2 , estudou-se cinco sistemas varistores visando suas utilizações em redes de alta tensão.

3. METODOLOGIA

As cerâmicas foram preparadas a partir dos óxidos: SnO_2 (CESBRA, grau eletrônico), Co_2O_3 (99,9% Aldrich), Nb_2O_5 (99,9% CBMM), Cr_2O_3 (99,9 % Merck), Al_2O_3 (99,7% Alcoa), Pr_2O_3 (99,9% Aldrich), La_2O_3 (99,99% Aldrich) e Nb_2O_5 (CBMM).

Os corpos cerâmicos utilizados neste trabalho foram preparados utilizando dopantes estequiometricamente calculados, tendo-se as seguintes composições em porcentagem molar:

$$98,65\% \text{ SnO}_2.1,00\% \text{ Co}_2\text{O}_3.0,05\% \text{ Nb}_2\text{O}_5.0,05\% \text{ Cr}_2\text{O}_3.0,25\% \text{ La}_2\text{O}_3 \quad [\text{Eq. 01}]$$

$$98,65\% \text{ SnO}_2.1,00\% \text{ Co}_2\text{O}_3.0,05\% \text{ Nb}_2\text{O}_5.0,25\% \text{ Al}_2\text{O}_3.0,05\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \quad [\text{Eq. 02}]$$

$$98,65\% \text{ SnO}_2.1,00\% \text{ Co}_2\text{O}_3.0,05\% \text{ Nb}_2\text{O}_5.0,25\% \text{ Pr}_2\text{O}_3.0,05\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 \quad [\text{Eq. 03}]$$

$$98,65\% \text{ SnO}_2.1,00\% \text{ Co}_2\text{O}_3.0,05\% \text{ Nb}_2\text{O}_5.0,15\% \text{ La}_2\text{O}_3. 0,15\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad [\text{Eq. 04}]$$

$$98,65\% \text{ SnO}_2.1,00\% \text{ Co}_2\text{O}_3.0,05\% \text{ Nb}_2\text{O}_5.0,15\% \text{ La}_2\text{O}_3. 0,15\% \text{ Pr}_2\text{O}_3 \quad [\text{Eq. 05}]$$

Os pós de partida foram homogeneizados e moídos em moinho de bolas, via úmida com álcool isopropílico P.A., em jarros de polipropileno, nos quais foram usados como agentes de moagem, bolas de zircônia estabilizada com óxido de ítrio. Utilizou-se PVAL 5% como ligante. O tempo de moagem foi de 24 horas e após esta etapa as amostras foram secadas em estufa a 100°C por um período de 4 horas. Foram então granulados em peneira de 100 Mesh e em seguida, prensados uniaxialmente em forma de pastilhas de 9,0 mm x 1,3 mm e isostaticamente a 146 MPa.

Em todos os sistemas apresentados nas composições acima, a sinterização foi realizada a uma temperatura de 1250°C , por 2 horas, em patamar de 2 horas e taxa de resfriamento de 2°C min^{-1} .

As densidades a verde e sinterizadas foram determinadas pelo método geométrico ($d = m/V$; $V = \pi r^2$). Os valores das densidades relativas foram calculados usando a densidade do SnO_2 igual a $6,95 \text{ g cm}^{-3}$ como densidade teórica.

As amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X, utilizando um difratômetro de raios-X, Siemens, modelo D-5000, usando radiação de $\text{CuK}\alpha$, com o objetivo de identificar as fases presentes e observar se houve a formação de uma fase secundária.

Para análise por MEV, as pastilhas foram lixadas para obterem-se faces planas, polidas e atacadas termicamente a uma temperatura 10°C abaixo da temperatura de sinterização e, resfriada rapidamente para revelação de sua microestrutura. Os diâmetros médios de grão foram obtidos por meio do método dos interceptos (WUST e NELSON, 1985) a partir da relação:

$$d = \frac{1,56L}{MN} \quad [\text{Eq.06}]$$

Em que d é o diâmetro médio de grão, L o comprimento da linha aleatória na micrografia, M o aumento da micrografia e N o número de contornos de grão interceptados pela linha.

A característica corrente-voltagem foi determinada utilizando uma fonte de corrente do tipo Keithley 237 High Voltage Source Measure Unit. As faces das amostras foram pintadas com tinta de prata, com intuito de formar os contatos elétricos e então, tratadas a 400°C por 15 minutos, com o propósito de fixar o eletrodo.

4. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

4.1 Difração de Raios-X

Sabe-se que as dopagens de diferentes elementos nas cerâmicas varistoras alteram profundamente suas propriedades elétricas. Estes dopantes podem modificar a microestrutura (LANGE, 1989; BUSCLAGIA, 1994) e/ou influenciar na forma do diagrama de energia dos contornos de grão por meio da mudança na forma da barreira de potencial (EDA, 1983; KIM, 1985). A adição dos diferentes dopantes no sistema SCNCr, não influenciou na formação de fases determinadas por DRX conforme ilustra a Figura 1.

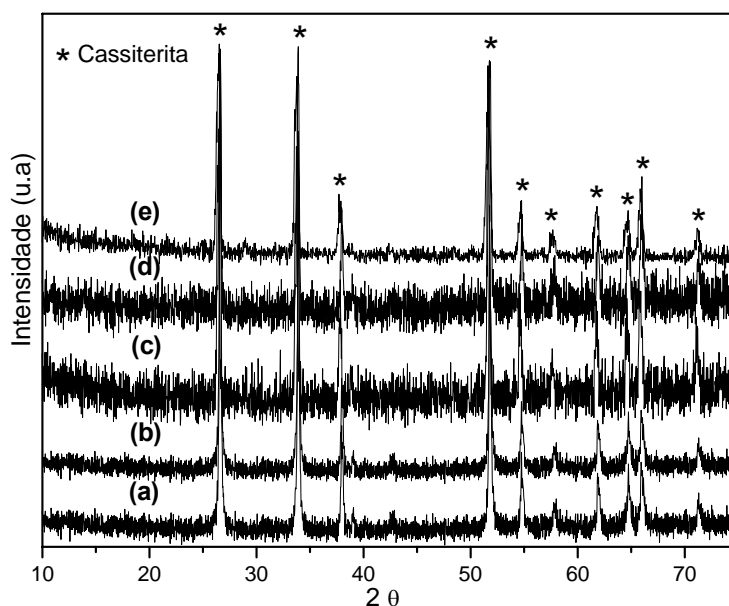


Figura 1. Difratogramas de raios-X para os sistemas: (a) SCNCrAl, (b) SCNCrLa, (c) SCNCrPr, (d) SCNLaAl e (e) SCNLaPr.

A não identificação destas fases por difração de raios-X nas cerâmicas sinterizadas, deve-se ao fato que a concentração desta fase é muito pequena, menor que o limite de detecção do equipamento. A partir destes resultados, poder-se-ia afirmar que tais dopantes não influenciam na formação de uma segunda fase no material, o que leva um controle mais simples da microestrutura desses materiais. Porém, estas nanofases só poderiam ser observadas por meio da microscopia eletrônica de transmissão, como foi observado por Varela et al. (1999) e Oliveira (2002).

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Tratamento de Imagens

A morfologia dos sistemas sinterizados foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Pode-se observar na Figura 2, a presença de poros em todas as microestruturas, umas mais outras menos, o que corrobora com as medidas de dilatometria. A grande presença de poros pode estar relacionada com o seqüestro de cobalto pelo dopante, pois este é um dos grandes responsáveis pela densificação desta cerâmica. Os poros assim como a fase segregada no contorno de grão, podem prejudicar o crescimento do grão durante a sinterização. No entanto, a densidade das cerâmicas é bastante elevada, acima de 94% exceto para o sistema SCNCrLa que apresentou densidade de 89%, da densidade teórica como mostra a Tabela 1.

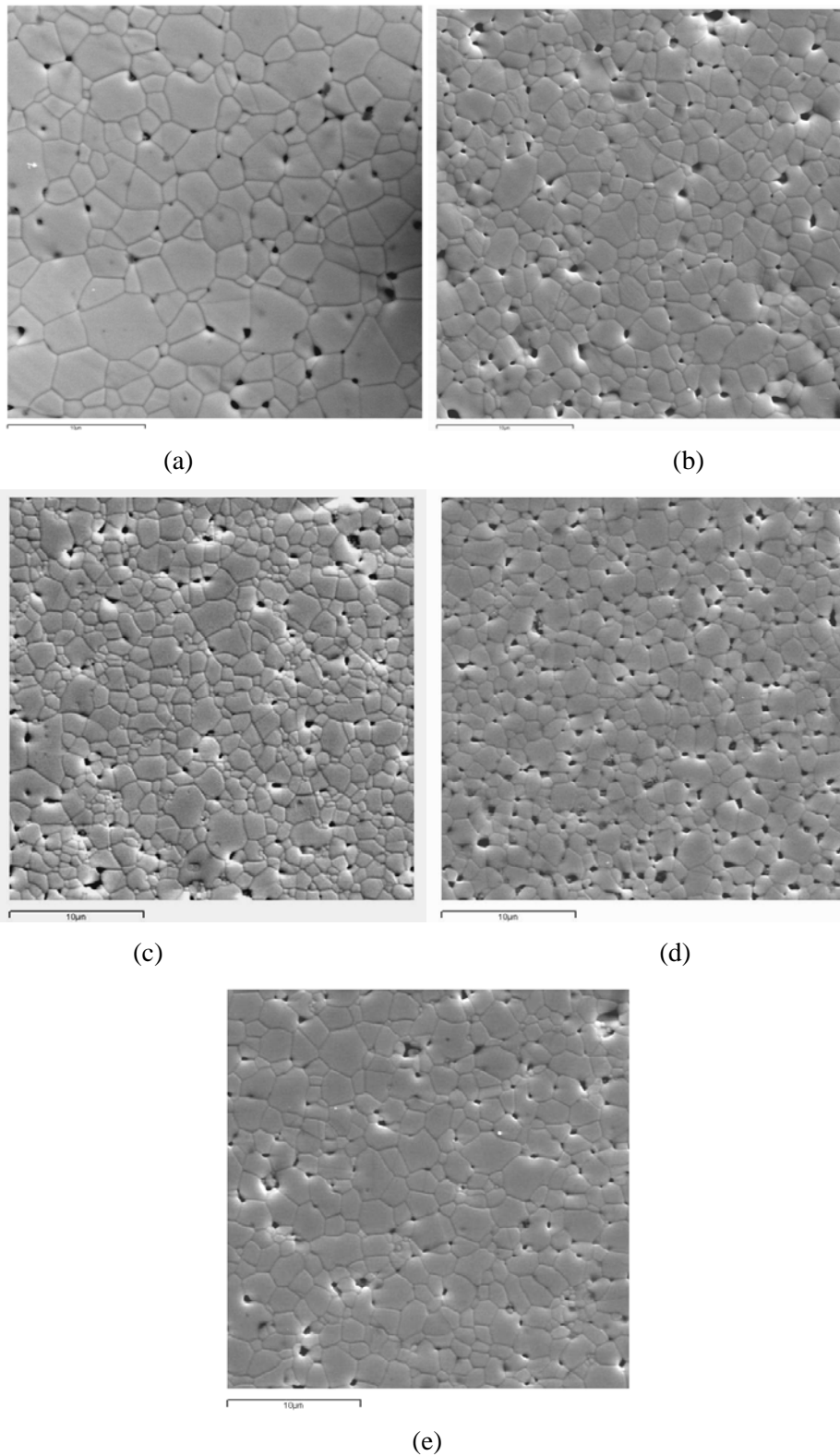


Figura 2. Micrografias para os sistemas: (a) SCNCrAl, (b) SCNCrLa, (c) SCNCrPr, (d) SCNLaAl e (e) SCNLaPr.

Tabela 1. Valores de densidade a verde (d_v), sinterizada (d_s) e densidade relativa (%d) para os sistemas estudados.

	SISTEMAS	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	% ρ_T	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	% ρ_T
1	SCNCrLa	3,43413	50,13322	5,88309	85,88459
2	SCNAICr	3,57043	52,12300	6,20701	90,61335
3	SCNPrCr	3,45931	50,50089	6,37503	93,06610
4	SCNLaAl	3,44592	50,30535	6,37421	93,05410
5	SCNLaPr	3,41989	49,92546	6,10295	89,09411

A Tabela 2 mostra os resultados do diâmetro médio de grão e seus respectivos desvios. Pode-se observar que a adição dos dopantes promoveu um decréscimo no diâmetro médio de grão, uma vez que para o sistema SCNCr é de 4,63 μm . Uma possível causa deste fenômeno, é a formação de um filme de dopante que impede o crescimento do grão.

Tabela 2. Diâmetro médio de grão para os sistemas estudados.

SISTEMA	$\bar{d} (\mu\text{m})$	s (μm)
SCNCrAl	3,68	$\pm 0,37$
SCNCrLa	2,63	$\pm 0,16$
SCNCrPr	1,67	$\pm 0,05$
SCNLaAl	2,03	$\pm 0,12$
SCNLaPr	2,37	$\pm 0,09$

4.3 Caracterização Elétrica

A Figura 3 ilustra a característica corrente – voltagem dos sistemas estudados. Por meio da linearização da curva a partir de 1 mA cm^{-2} , obtiveram-se os valores do coeficiente de não linearidade (α) e campo elétrico de ruptura (E_r), que são mostrados na Tabela 3.

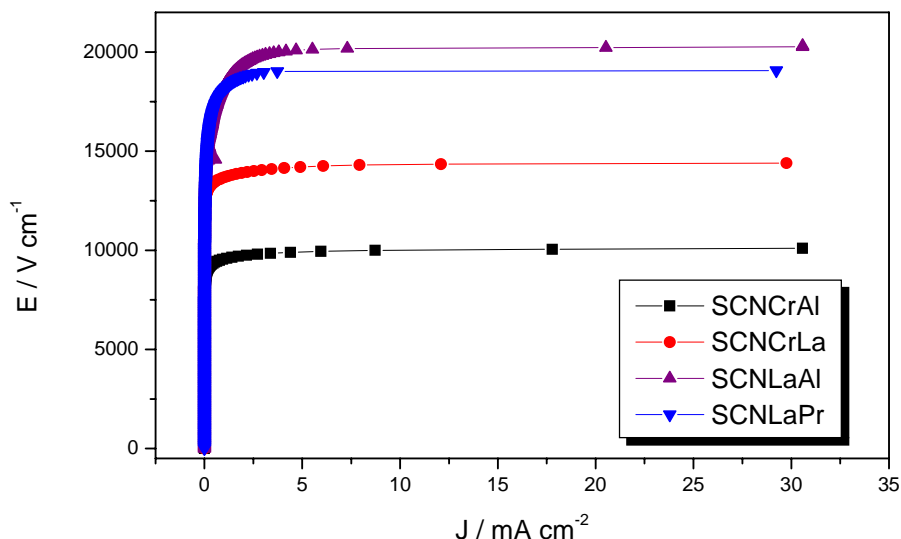


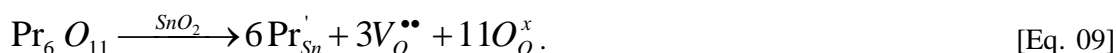
Figura 3. Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para os sistemas estudados.

Tabela 3. Coeficiente de não linearidade (α) e campo elétrico de ruptura (E_r) para os sistemas estudados.

SISTEMA	α	E_r (V cm ⁻¹)
SCNCrAl	42	9260
SCNCrLa	46	13172
SCNCrPr	-	-
SCNLaAl	27	20393
SCNLaPr	19	18695

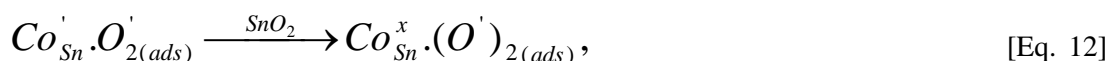
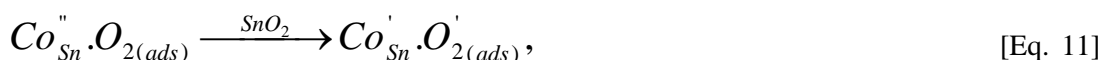
Os valores de α para os sistemas SCNCrAl e SCNCrLa são semelhantes aos dos varistores comerciais de ZnO e um pouco maior que os do sistema estudado por Pianaro et al. (1998). O sistema SCNCrPr não apresentou característica varistora ou não foi possível detectá-la pelo equipamento utilizado. O fato é que para este sistema, a adição de óxido de praseodímio promoveu um grande decréscimo do diâmetro médio de grão chegando a 1,67 μm . Sabe-se que o diâmetro médio de grão influi diretamente no campo elétrico de ruptura, uma vez que este campo aumenta com a diminuição do tamanho médio de grão e, possivelmente, teríamos um número muito grande de barreiras efetivas. Já os sistemas SCNLaAl e SCNLaPr não apresentaram um aumento significativo do coeficiente não linear, o que se pode sugerir que a combinação dos óxidos de lantânio e alumínio e lantânio e praseodímio, podem inibir a formação de barreiras efetivas ou deformar a barreira de potencial.

Os possíveis defeitos que os óxidos de lantânio, alumínio e praseodímio podem criar na rede de estanho, são descritos nas equações a seguir:



Estes defeitos podem estar localizados no contorno de grão, como no sistema análogo de Leite et al. (1992) e Gupta (1981).

Os valores de α maiores para os sistemas SCNCrAl e SCNCrLa, também podem estar associados a adsorção de espécies de oxigênio tais como O^\cdot , $O^{\cdot\cdot}$ e O_2^\cdot , nas quais tem sido estudado por vários autores. O mecanismo de adsorção de espécies de O_2 pode estar ligado à defeitos tais como $Co_{Sn}^{\cdot\cdot}$ (BUENO, 1998). O mecanismo é representado pelas seguintes equações:



CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adição dos óxidos aos sistemas estudados, não afetou na formação de fase do sistema a base de SnO_2 , como mostrado pela difração de raios-X, necessitando de um controle menor da microestrutura desses materiais. Os corpos cerâmicos se mostraram densos e a microestrutura variou de acordo com o dopante, com mais ou menos poros. A adição dos dopantes também promoveu o decréscimo do tamanho médio de grão o que provocou o aumento do campo elétrico de ruptura. Os sistemas SCNCrAl e SCNCrLa se mostraram comparáveis ao varistor comercial de ZnO com o α em torno de 42, enquanto os outros sistemas apresentaram pouca ou nenhuma característica varistora, o que poderia estar associado à diminuição do número de barreiras efetivas ou pouca adsorção de espécies de oxigênio.

REFERÊNCIAS

INPE. Disponível em: <http://www.universia.com.br/noticia/materia_dentrodocampus_imprimir.jsp?not=18980> Acesso em: 20 Fev 2007.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **A new varistor system**. Mater. Sci. Lett., 14: 692, 1995.

GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. **Stability of ZnO voltage limiter**. Am. Ceram. Soc. Bull., 60(3): 399, 1981.

ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. M. R.; PIANARO, S. A.; ROCHA, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Nonlinear Electrical Behaviour of the SnO_2 -CoO-Ta₂O₅ System**. J. Mater. Sci. Lett., 17: 577, 1998.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Electrical Properties of the SnO_2 – based varistor**. J. Mater. Sci – Mat in Elect., 9: 159, 1998.

BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHOES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Investigation of the electrical properties of SnO_2 varistor system using impedance spectroscopy**. J. Appl. Phys., 84(7): 3700, 1998.

SANTOS, J. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. **Model of zinc oxide varistor**. J. Mater. Res. 13(5): 1152, 1998.

OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; CASSIA-SANTOS, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Sensitivity of SnO_2 non-ohmic behaviour to the sintering process and to the addition of La_2O_3** , J. Eur. Ceram. Soc., 21: 1179, 2001.

BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; OLIVEIRA, M. M.; ORLANDI, M. O.; LONGO E. **Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistor: A potential barrier formation mechanism**, Appl. Phys. Lett., 79(1): 48, 2001.

OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; Longo, E.; VARELA, J. A. **Influence of La_2O_3 , Pr_2O_3 and CeO_2 on the nonlinear properties of SnO_2 multicomponent varistor**, Mater. Chem. Phys. 74(2): 150, 2002.

SANTOS, M. R. C., BUENO, P. R., LONGO, E.; VARELA, J. A. **Effect of oxidizing and reducing atmosphere on the electrical properties of dense SnO_2 – based varistors**, J. Eur. Ceram. Soc., 21(2): 161, 2001.

WURST, J. C.; NELSON, J. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, v.55, p.109, 1972. Lange, N. A.; Langel's Handbook of Chemistry, 30^a ed. New York, McGraw-Hill Book Company, 1985. 4-83p.

LANGE, E. F. **Approach to Reliable Power Processing. Ceramics Transaction**, Vol. 1. MESSING, G. L., FULLER, E. R. Jr.; HAUSNER, H. (Eds.). Westerville, Am. Ceram. Soc., 1989. 1069 – 1083 p.

BUSCAGLIA, V.; NANNI, P.; BATTILANA, G.; ALIPRANDI, G.; CARRY, C. **Reaction sintering of aluminium titanate.1. Effect of MgO addition**. J. Eur. Ceram. Soc. 13: 411, 1994.

EDA, K. **Grain – growth control in ZnO varistors using seed grains**. J. Appl. Phys., 54(2): 3825, 1983.

KIM, E. D.; KIM, C. H.; OH, M. H. **Role and effect of Co_2O_3 additive on the upturn characteristics of ZnO varistors**. J. Appl. Phys., 58: 3231, 1985.

OLIVEIRA, M. M., **Estudo da Influência dos Óxidos de Al, Pr, Ce e La nas Propriedades Varistoras do Sistema $\text{SnO}_2\text{CoO.Nb}_2\text{O}_5$ e um Novo Modelo de Degradação**. 2002, 131p. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

ERKALFA, H.; MISIRLI, Z.; DEMIRCI, M.; TOY, C.; BAYAKARA, T. J. **The densification and microstructural development of Al_2O_3 with manganese oxide addition**. J. Eur. Ceram. Soc., 15: 165, 1995.

VARELA, J. A.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SHAMSUZZOKA, M.; BRADT, R. C, **Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO_2 ceramics**, Ceram. Int., 25: 253, 1999.

LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. **Barrier voltage deformation of ZnO varistors by current pulse**. J. Appl. Phys., 72: 147, 1992.

GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. **Stability of ZnO voltage limiter**. Am. Ceram. Soc. Bull., 60(3): 399, 1981.

BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHOES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Investigation of the electrical properties of SnO_2 varistor system using impedance spectroscopy**. J. Appl. Phys., 84(7): 3700, 1998.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CEFET-MA, FAPEMA, CNPQ, FINEP e a ELETRONORTE Contrato 58143.