

Propriedades reológicas e microestruturais de eletrólito de ZrO_2/Y_2O_3

TAROCCO, H.A.¹; BASAGLIA, R. M. F.¹; DOMINGUES, R. Z.¹; BRANT, M.¹; MATENCIO, T.¹

¹Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LaMPaC)- Departamento de Química/Instituto de Ciências Exatas/UFMG, 31270-010, Belo Horizonte, MG
e-mail: hatarocco@ufmg.br, rosangela_ferreirafeliz@yahoo.com.br, rosanazd@qui.ufmg.br, mcbrant@ufmg.br, tmatencio@ufmg.br

RESUMO

Para reduzir a temperatura de operação das pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS), estruturas com filmes finos de eletrólito depositados, por aerografia, sobre suportes de anodo porosos foram desenvolvidas. As barbotinas, empregadas para fabricação dos filmes, foram preparadas a partir de suspensões com pós de zircônia estabilizada com ítria (ZEI), solventes, dispersantes, ligantes e plastificantes apropriados.

Neste trabalho, foi feito o estudo da influência dos ligantes sobre a estabilidade das suspensões e as propriedades microestruturais dos filmes de ZEI. Três barbotinas foram elaboradas com composições diferentes de ligantes (0,5; 1,0 e 2,0 % p/p). Todas apresentaram comportamento de fluidos pseudoplásticos e tixotrópicos, de acordo com medidas de viscosidade e taxa de cisalhamento. Os filmes foram sinterizados a 1500 °C/6h. As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram tratadas através do programa Quantikov para determinar a porosidade do filme e o tamanho médio de grão da ZEI. Os filmes apresentaram porosidade adequada para serem empregados como eletrólito das PaCOS (entre 0,2 e 0,4 %) e tamanho médio de grão entre 2,0 e 6,0 µm. A técnica de aerografia é adequada para fabricar eletrólito de ZEI para PaCOS.

Palavras-chaves: PaCOS, ZrO_2/Y_2O_3 , reologia, microestrutura.

Microstructural and rheological properties of ZrO_2/Y_2O_3 electrolyte

ABSTRACT

To reduce the operating temperature of solid oxide fuel cells, structures with thin films electrolytes, deposited by spray coating on porous anode were developed. The slurries used for the fabrication of the films were prepared using appropriate suspensions with yttria-stabilized zirconia (YSZ) powders, solvents, dispersants, binders and plasticizers appropriate.

In this work the study of the influence of the binders in the stability of the suspensions and the microstructures properties of the YSZ films were done. Three slurries were made with different composition of binders (0.5; 1.0 and 2.0 % in weight). All of them showed pseudo-plastics and thixotropic flow behavior, according to viscosities measurements and shear rate. The films were sintered to 1500 °C /6 hours. The images of scanning electron micrographs (SEM) were treated by Quantikov program to determine the porosity of the film and average grain size of YSZ. The films showed adequate porosity for being used as SOFC electrolyte (between 0.2 and 0.4%) and average grain size between 2.0 and 6.0 µm. The spray coating is a suitable technique to fabricate the YSZ electrolytes for SOFC.

Keywords: SOFC, ZrO_2/Y_2O_3 , rheology, microstructure.

1 INTRODUÇÃO

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são dispositivos de geração de energia que convertem diretamente energia química em eletricidade com alta eficiência e mínima emissão de poluentes tóxicos. Os tipos de materiais, atualmente, mais estudados para serem empregados na fabricação dos componentes das células unitárias das PaCOS são: zircônia estabilizada com ítria (ZEI) como eletrólito, o cermet Ni/ZEI como anodo e manganita de lantânio dopado com estrôncio, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSM) como

catodo. As altas temperaturas de operação de 800-1000 °C das PaCOS são responsáveis por vários problemas como: reações entre os componentes da célula resultando em perdas no desempenho e redução da eficiência, existência de processos de tensões térmicas dos distintos componentes, necessidade de empregar materiais cerâmicos de alto custo que são utilizados no empilhamento das células unitárias e tempos longos na ligação ou no desligamento dos dispositivos [1-3]. Conseqüentemente, um campo de pesquisa atual é o desenvolvimento de PaCOS operando em temperaturas intermediárias (600 – 800°C), as PaCOS-TI [1-4]. As principais dificuldades encontradas pelos pesquisadores são relacionadas à significativa diminuição do desempenho das PaCOS devido, principalmente, ao eletrólito, que apresenta menor condutividade iônica em temperaturas mais baixas, e ao catodo, que apresenta uma grande resistência de polarização ôhmica. As soluções encontradas para melhorar o desempenho das PaCOS são: a utilização de materiais alternativos de eletrólito, como céria dopada com gadolína (GDC) [5-7] e/ou a diminuição da espessura do mesmo (entre 10 e 20 µm). Neste caso, o anodo passa a ser o suporte da PaCOS-TI na superfície do qual o filme fino de eletrólito é depositado [1- 4, 8-18].

Os filmes de ZEI podem ser obtidos a partir da deposição de barbotinas (suspensões constituídas de matriz cerâmica e componentes orgânicos, entre eles: solventes, dispersantes, ligantes e plastificantes) sobre o substrato de anodo. Várias técnicas têm sido utilizadas para a obtenção destes filmes como deposição metálica em plasma de argônio, [19], deposição eletroquímica a vapor [12], moldagem em fitas [13-15], aerografia [1, 9-11, 16], recobrimento sobre rotação [17, 18] e serigrafia [20].

Para a obtenção de um filme com boas propriedades microestruturais, a barbotina deve apresentar boa estabilidade a qual pode ser avaliada também através de medidas reológicas [21-24].

Este trabalho tem por objetivo o estudo das propriedades reológicas de barbotinas de ZEI e das propriedades microestruturais dos filmes obtidos a partir destas suspensões, as quais foram elaboradas em composições diferentes de álcool polivinílico (PVA) utilizado como ligante. O estudo das propriedades reológicas foi feito através de medidas de viscosidade e tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, no qual foi avaliada a influência da concentração de ligantes presentes nas suspensões. Foi realizado, também, teste de estabilidade das suspensões mediante medidas de volume de precipitado. Os filmes ZEI foram obtidos a partir da deposição, por aerografia, destas suspensões sobre substratos de NiO/ZEI. As propriedades microestruturais dos filmes (porosidade e tamanho médio de grão) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de ZrO₂ dopada com 8 mol % Y₂O₃ foram sintetizados por co-precipitação e calcinados a 800 °C por 4 horas. Esses foram submetidos à difração de raios X (difratômetro RIGAKU, modelo Geigerflex) para verificação da fase cristalográfica da ZEI e para cálculo do tamanho de cristalito, utilizando a equação de Scherrer [25].

Suspensões com diferentes concentrações de álcool polivinílico (PVA), utilizado como ligante, foram elaboradas para aperfeiçoar as propriedades reológicas das mesmas, bem como as propriedades microestruturais dos filmes.

Foram elaboradas três suspensões com composições diferentes de ligante (0,5; 1,0 e 2,0 % p/p) e 2,0 % p/p de Menhaden fish oil (MFO), ambas as porcentagens em relação à quantidade de pó cerâmico. Os demais componentes usados na suspensão estão listados na Tabela 1. As suspensões foram colocadas em moinho de bolas por 24 h.

Tabela 1: Componentes usados nas suspensões de ZEI.

| Componentes | Marca | Função |
|---------------------------|-------|---------------|
| Etilenoglicol | Vetec | solvente |
| Polietilenoglicol | Synth | plastificante |
| Álcool polivinílico (PVA) | Vetec | ligante |
| Menhaden fish oil (MFO) | Sigma | dispersante |

A caracterização reológica das barbotinas foi feita através de medidas de viscosidade e de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento usando um Reômetro Haake Rheostress 600. As amostras foram submetidas a uma taxa de cisalhamento de 2,5–200 s⁻¹ por 500 s, a 25 °C. A temperatura foi mantida dentro do intervalo de ± 0,1° C do valor desejado.

A estabilidade das suspensões foi avaliada mediante testes, através dos quais foi medido o volume do precipitado, durante 10 dias. As suspensões foram colocadas em tubos de ensaios graduados e deixadas em repouso. As leituras da quantidade de sólido decantado foram feitas a cada dia.

O tamanho médio de grão e a porosidade dos filmes de ZEI foram obtidos pelo tratamento das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL JSM –840 A), utilizando o programa Quantikov [26].

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização por difração de raios X do pó precursor do filme de ZEI

A calcinação do pó de ZEI, precursor dos filmes de eletrólito, a 800 °C por 4 horas, mostrou ser satisfatória para a cristalização da fase cúbica da zircônia, ao comparar o difratograma da Figura 1 com o padrão da ZEI (JCPDS 30-1468). O pó apresentou tamanho médio de cristalito de, aproximadamente, 18 nm.

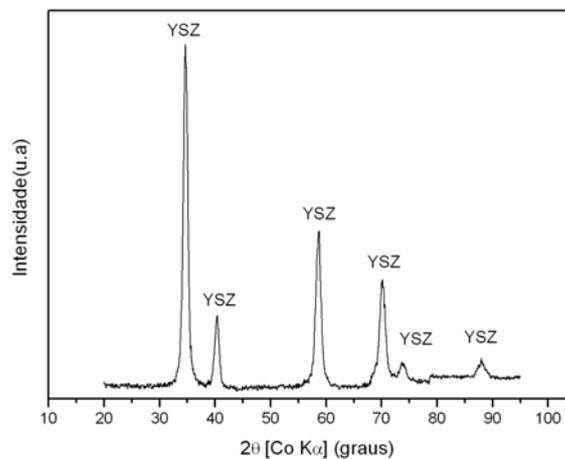


Figura 1: Difratograma do pó de ZEI calcinado a 800 °C.

3.2 Caracterização reológica das barbotinas de ZEI

As medidas de viscosidade (η) das barbotinas de ZEI em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) mostraram uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, comportamento típico de fluidos pseudoplásticos (“shear-thinning”). Em taxas de cisalhamento extremamente baixas, os materiais mantêm uma ordem interna irregular, sendo caracterizados por uma considerável resistência ao fluxo, ou seja, uma alta viscosidade. Com o aumento da taxa de cisalhamento, partículas orientam-se, possíveis entrelaçamentos entre partículas poliméricas são desfeitos, além da quebra de aglomerados que liberam o líquido existente em seu interior, diminuindo a viscosidade da suspensão [24].

Durante um ciclo de aumento ($2,5 - 200 \text{ s}^{-1}$) e decréscimo ($200 - 2,5 \text{ s}^{-1}$) da taxa de cisalhamento, a curva de viscosidade mostra uma histerese, comportamento típico de fluidos tixotrópicos [21, 24], o qual mostra que a interação entre as partículas é dependente do tempo. O aumento da taxa de cisalhamento destrói os aglomerados, diminuindo a viscosidade da suspensão. Por outro lado, à medida que a taxa de cisalhamento diminui, novos aglomerados vão sendo formados. No entanto, eles não se formam com a mesma rapidez com a qual foram destruídos, levando à possível histerese [21]. A tixotropia mostra que as suspensões não estão completamente defloculadas e que quanto maior o seu valor, menor a estabilidade das mesmas. A Tabela 2 mostra os valores de tixotropia para cada uma das suspensões. Observa-se que a barbotina com 0,5 % p/p de PVA apresenta a maior tixotropia e, portanto, maior grau de floculação. As outras suspensões apresentam tixotropias semelhantes, entretanto a com 1,0 % PVA possui a menor viscosidade, de acordo com a Figura 2, tendendo a ser mais estável que a de 2,0 % PVA.

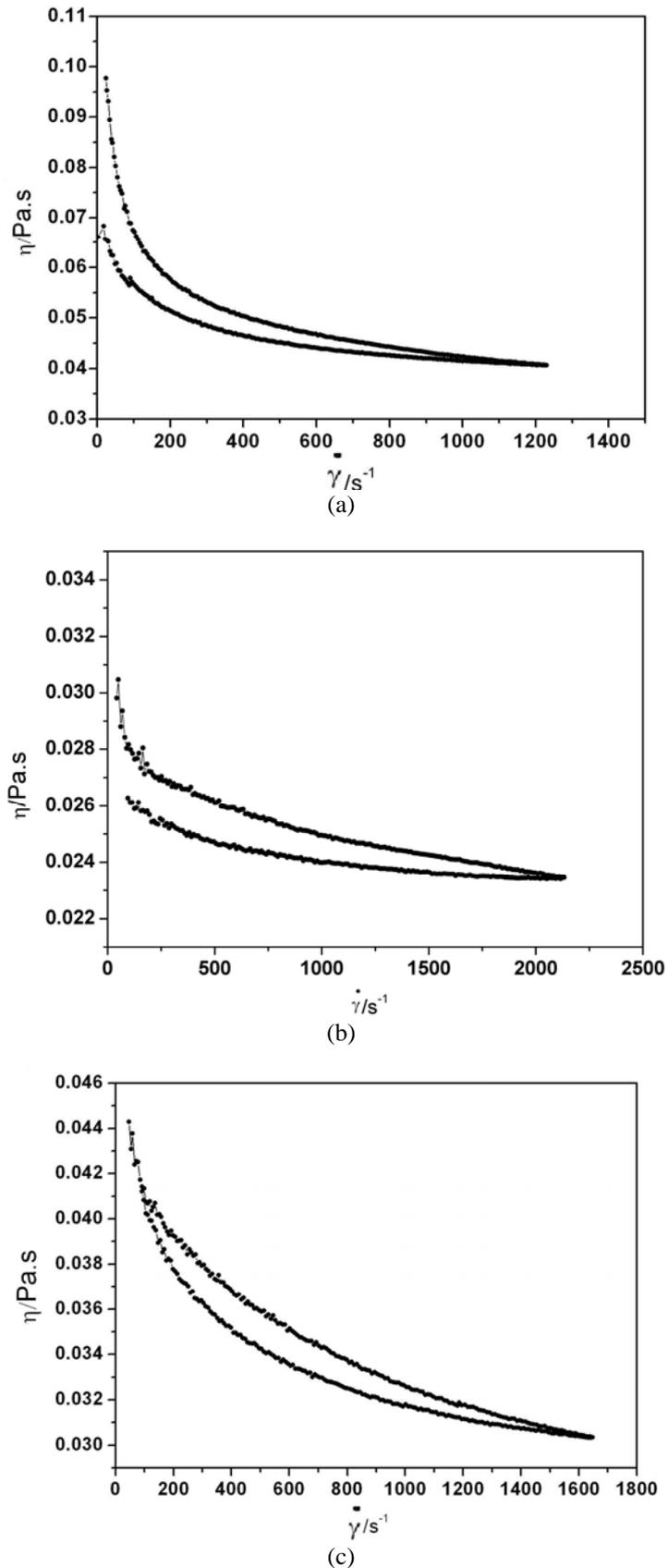


Figura 2: Gráfico da viscosidade versus taxa de cisalhamento das barbotinas de ZEI: (a) ZEI 0,5 % PVA (b) ZEI 1,0 % PVA (c) ZEI 2,0 % PVA.

Tabela 2: Valores de tixotropia das barbotinas de ZEI em diferentes concentrações de PVA.

| Suspensões | Tixotropia (Pa.s ⁻¹) |
|------------|----------------------------------|
| 0,5 % PVA | 8,30 |
| 1,0 % PVA | 3,71 |
| 2,0 % PVA | 3,12 |

O comportamento reológico das suspensões foi modelado através do ajuste das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, Figura 2. O melhor ajuste foi aquele que apresentou o R (fator de correlação da lei de potência) mais próximo de um e o menor χ^2 (parâmetro Qui-quadrado, representa a magnitude do desvio da regressão). Todas as suspensões mostraram comportamento reológico do tipo “power law”, o qual é representado pela equação:

$$\eta = k(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (1)$$

onde: n é o índice de comportamento do fluxo, K é o coeficiente de consistência (dado em Pa.sⁿ), η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

O comportamento reológico da suspensão sofre influência de parâmetros como: propriedades químicas e físicas, concentração do pó cerâmico, tamanho e distribuição de partícula, pH, tensão de cisalhamento e temperatura da barbotina.

Os ligantes e dispersantes exercem papel importante no processo de estabilização das suspensões. Os primeiros criam pontes orgânicas entre as partículas, mantendo-as unidas, e já o dispersante recobre as mesmas, aumentando as forças de repulsão entre elas, as quais contribuem para a estabilidade. A escolha de dispersantes, ligantes e plastificantes adequados bem como, a concentração ideal para cada um é de fundamental importância para obtenção de uma suspensão estável, já que os mesmos causam modificações na distribuição das cargas superficiais das partículas, fazendo com que as forças de atração do tipo van der Waals, que são permanentes, sejam amenizadas [27]. Durante o processo de estabilização, as forças de repulsão tornam-se maiores que as de van der Waals e o processo de estabilização pode ocorrer por mecanismo elétrico, estérico ou eletroestérico [21, 22] (detalhes sobre os possíveis mecanismos de estabilização das suspensões não serão feitos neste artigo). No entanto, cabe ressaltar que dispersantes em excesso podem favorecer a formação de aglomerados, aumentando a viscosidade devido ao efeito “bridging” ou “depletion” [21]. Esses efeitos afetam a interação entre as partículas quando o comprimento da molécula dos aditivos da suspensão torna-se maior ou similar à distância entre elas. O efeito “depletion” ocorre devido à diferença de concentração de moléculas não adsorvidas entre a região entre as partículas e o restante da solução. Quando o comprimento das moléculas é similar ou maior que a região interparticular, as moléculas expulsam as existentes entre as partículas ou não deixam outras entrarem nessa região. A pressão osmótica gerada, devido a essa diferença de concentração (entre o meio interparticular e o restante da solução), causa uma atração entre as partículas, responsável pela floculação. Por outro lado, o efeito “bridging” ocorre quando uma mesma molécula é adsorvida por duas partículas, simultaneamente [28]. Assim, é importante aperfeiçoar a concentração dos aditivos orgânicos na elaboração das suspensões, para minimizar ou evitar a floculação.

3.3 Teste de estabilidade das suspensões de ZEI

A estabilidade da suspensão evidencia a ausência ou presença mínima de aglomerados os quais não são requeridos, já que os mesmos comprometem a resistência mecânica do material cerâmico e a homogeneidade do filme. De acordo com esses testes, percebe-se que todas as suspensões apresentaram estabilidade razoável por um determinado período de tempo. No entanto, a suspensão com 2,0 % de PVA apresentou menor volume de precipitado e estabilidade por mais tempo. Cabe ressaltar que este não é um parâmetro a ser considerado isoladamente para estabilidade da suspensão, outras medidas como de potencial zeta e reológicas contribuem para o estudo mais aprofundado do processo de estabilização, além de fornecer informações mais quantitativas (trabalho em andamento que será publicado posteriormente).

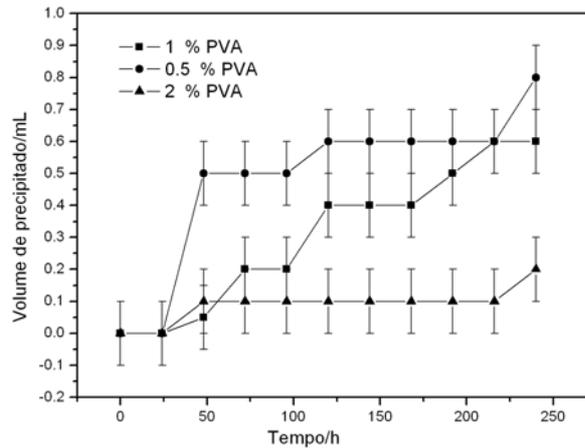


Figura 3: Gráfico do volume de precipitado com o tempo para as suspensões de ZEI.

3.4 Caracterização microestrutural dos filmes de ZEI

A Figura 4 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os filmes de ZEI sinterizados a 1500 °C por 6 horas. Os filmes de ZEI 0,5 % PVA; ZEI 1,0 % PVA; ZEI 2,0 % PVA apresentaram porosidade de, aproximadamente, 0,27 %, 0,24 % e 0,41%, respectivamente, as quais foram calculadas pelo tratamento das imagens através do programa Quantikov. As diferentes composições de PVA não mostraram mudanças bruscas no valor de porosidade dos filmes. No entanto, o filme com 1,0 % PVA mostrou-se o mais denso, possivelmente, devido à menor viscosidade e menor tixotropia da suspensão.

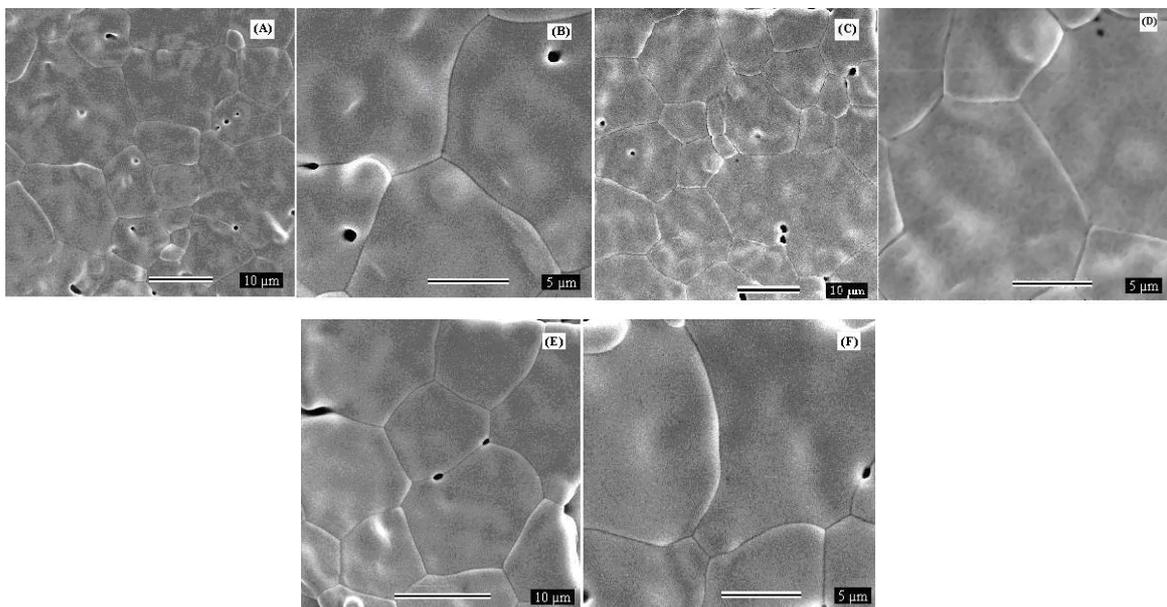


Figura 4: MEV dos filmes de ZEI sinterizados a 1500 °C/6h: (A), (B) ZEI 0,5 PVA, (C), (D) ZEI 1,0 PVA; (E), (F) ZEI 2,0 PVA.

Para serem empregados como eletrólito, os filmes de ZEI devem possuir menor porosidade possível para evitar que os gases dos compartimentos anódico e catódico misturem-se. De acordo com as imagens de MEV, percebe-se que a sinterização a 1500 °C durante 6 horas foi suficiente para a densificação dos filmes.

O tamanho médio de grão dos filmes de ZEI- 0,5 % PVA, ZEI-1,0 % PVA e ZEI-2,0 % PVA foram de 6, 6 e 2 µm, respectivamente, e espessura de aproximadamente 20 µm. O elevado tamanho médio de grão

foi devido ao tempo de sinterização (6h) requerido para uma melhor densificação do filme, característica necessária para o filme de eletrólito.

4 CONCLUSÕES

A variação de PVA, tratada neste artigo, não afetou de forma significativa o comportamento reológico das suspensões ou a porosidade do filme. Todas as barbotinas apresentaram comportamento de fluidos pseudoplásticos e tixotrópicos. A suspensão ZEI-1,0 % apresentou a menor viscosidade aparente, não se diferenciando, de forma significativa, das demais. Em relação aos testes de estabilidade, todas se mostraram estáveis com o tempo, com volume de no máximo 0,8 % de sólido decantado, após 10 dias de observação. No entanto, medidas complementares, como variação de dispersante e medidas de potencial zeta, estão sendo realizadas com o objetivo de estudar mais profundamente o processo de estabilização das suspensões. A técnica de aerografia mostrou-se adequada para a obtenção de filmes homogêneos, sem trincas e com porosidade adequada para ser empregado como eletrólito para PaCOS, sendo que o filme com 1,0 % de PVA apresentou a menor porosidade.

5 AGRADECIMENTOS

À CEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] DING J., LIU J., “An anode-supported solid oxide fuel cell with spray-coated yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte film”, *Solid State Ionics*, no prelo.
- [2] SOUZA, S., VISCO, S.J., JONGHE, L.C., “Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low temperature”, *Solid State Ionics*, v. 98, pp. 57-61, June, 1997.
- [3] ZHANG, Y., HUANG, X., LU, Z., *et al*, “Effect of starting powder on screen-printed YSZ films used as electrolyte in SOFCs”, *Solid State Ionics*, v. 177, pp. 281-287, January, 2006.
- [4] SOUZA, S. de, VISCO, S.J., DE JONGHE, L.C., “Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature”, *Solid State Ionics*, v. 98, pp. 57-61, June, 1997.
- [5] AMADO, R.S., MALTA, F.B., GARRIDO, F.M.S., *et al*, “Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações”, *Química Nova*, v. 30, pp. 189-197, Fevereiro, 2007.
- [6] FLORIO, D.Z., FONSECA, F.C. MUCILLO, E.N.S, *et al*, “Materiais cerâmicos para células a combustível”, *Cerâmica*, v. 50, pp. 275-290, Dezembro, 2004.
- [7] BRANT, M.C., POSSA F.S., LAMEIRAS, F.S., “Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} Powders Synthesized by Coprecipitation and Amorphous Citrate processes”, *Materials Science Forum*, v. 498-499, pp. 624-629, November, 2005.
- [8] TIETZ, F., BUCHKREMER, H.-P., STOVER, D., “Components manufacturing for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, v. 152-153, pp. 373, December, 2002.
- [9] CHARPENTIER, P., FRAGNAUD, P., SCHLEICH, D.M, GEHAIN, E., “Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature”, *Solid State Ionics*, v. 135, pp. 373-380, November, 2000.
- [10] LENG, Y.J., CHAN, S.H., KHOR, K.A, *et al*, “Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, pp. 1025-1033, August, 2004.
- [11] BASU, R.N., BLASS, G., BUCHKREMER, H.P., *et al*, “Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cells”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, pp. 463-471, April, 2005.

- [12] SCHIEBER, M., SCHWARTZ, M., KOREN, G., *et al*, “Processing of YSZ thin films on dense and porous substrates”, *Applied Physics Letters*, v. 200, n. 5-6, pp. 1242-1247, November, 2005.
- [13] HOTZA, D., “Colagem de folhas cerâmicas”, *Cerâmica*, v. 43, pp. 283-284, Dezembro, 1997.
- [14] MAITI, A.K., A, RAJENDER, B., “Terpineol as a dispersant for tape casting yttria stabilized zirconia powder”, *Materials Science and Engineering*, v. 333, pp. 35-40, August, 2002.
- [15] MUKHERJEE, A., MAITI, B., SHARMA, A. DAS., *et al*, “Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilized zirconia”, *Ceramics International*, v. 27, pp. 731-739, July, 2001.
- [16] CHARPENTIER, P., FRAGNAUD, P., SCHLEICH, D.M., *et al*, “Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature”, *Solid State Ionics*, v. 135, pp. 373-380, November, 2000.
- [17] CHEN, X.J., KHOR, K.A., CHAN, S.H., “Identification of O₂ reduction processes at yttria stabilized zirconia doped lanthanum manganite interface”, *Journal of Power Sources*, v. 123, pp. 17-25, September, 2003.
- [18] PAN, Y., ZHU, J.H., HU, M.Z., PAYZANT, E.A., “Processing of YSZ thin films on dense and porous substrates”, *Surface & Coatings Technology*, v. 200, pp. 1242-1247, November, 2005.
- [19] WANZENBERG, F., TIETZ, F., PANJAN, P., *et al*, “Influence of pre-and post heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films”, *Solid State Ionics*, v. 159, pp. 1-8 (b), March, 2003.
- [20] VAN HERLE, J., IHRINGER, R., VASQUEZ CAVIERES, R., *et al*, “Anode supported solid oxide fuel cells with screen printed cathodes”, *Journal of European Ceramics Society*, v. 21, pp. 1855-1859, December, 2001.
- [21] OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PILEGGI, R.G., *et al*, *Dispersão e Empacotamento de Partículas*. São Paulo, Fazendo Arte, 2000.
- [22] ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A., *et al*, “Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte II: Mecanismos de estabilidade eletrostática e estérica”, *Cerâmica*, v. 43, pp. 77-83, Março/Abril, 1997.
- [23] ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A., *et al*, “Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte I: Fundamentos”, *Cerâmica*, v. 43, pp. 4-10, Janeiro/Fevereiro, 1997.
- [24] SCHRAMM, G., *Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos*, São Paulo, Artliber editora, 2006.
- [25] CULLITY, B.D., “Elements of X-ray diffraction”, *American Journal of Physical*, v. 25, n. 6, September, 1957.
- [26] Quantikov Image Analyzer, <http://www.geocities.com/quantikov>. Acessado em Janeiro de 2008.
- [27] İSÇİ, S., GÜNİSTER, E., ECE, Ö.I., *et al*, “The modification of rheologic properties of clays with PVA effect”, *Materials Letters*, v. 58, pp. 1975-1978, January, 2004.
- [28] OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R., PANDOLFELLI, V.C., “Projeto da reologia de concretos refratários zero-cimento no sistema Al₂O₃-SiC-C”, *Cerâmica*, v. 47, pp. 180-186, Outubro/ Novembro/ Dezembro, 2001.