

ANÁLISE INSTRUMENTAL

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) (TEORIA)

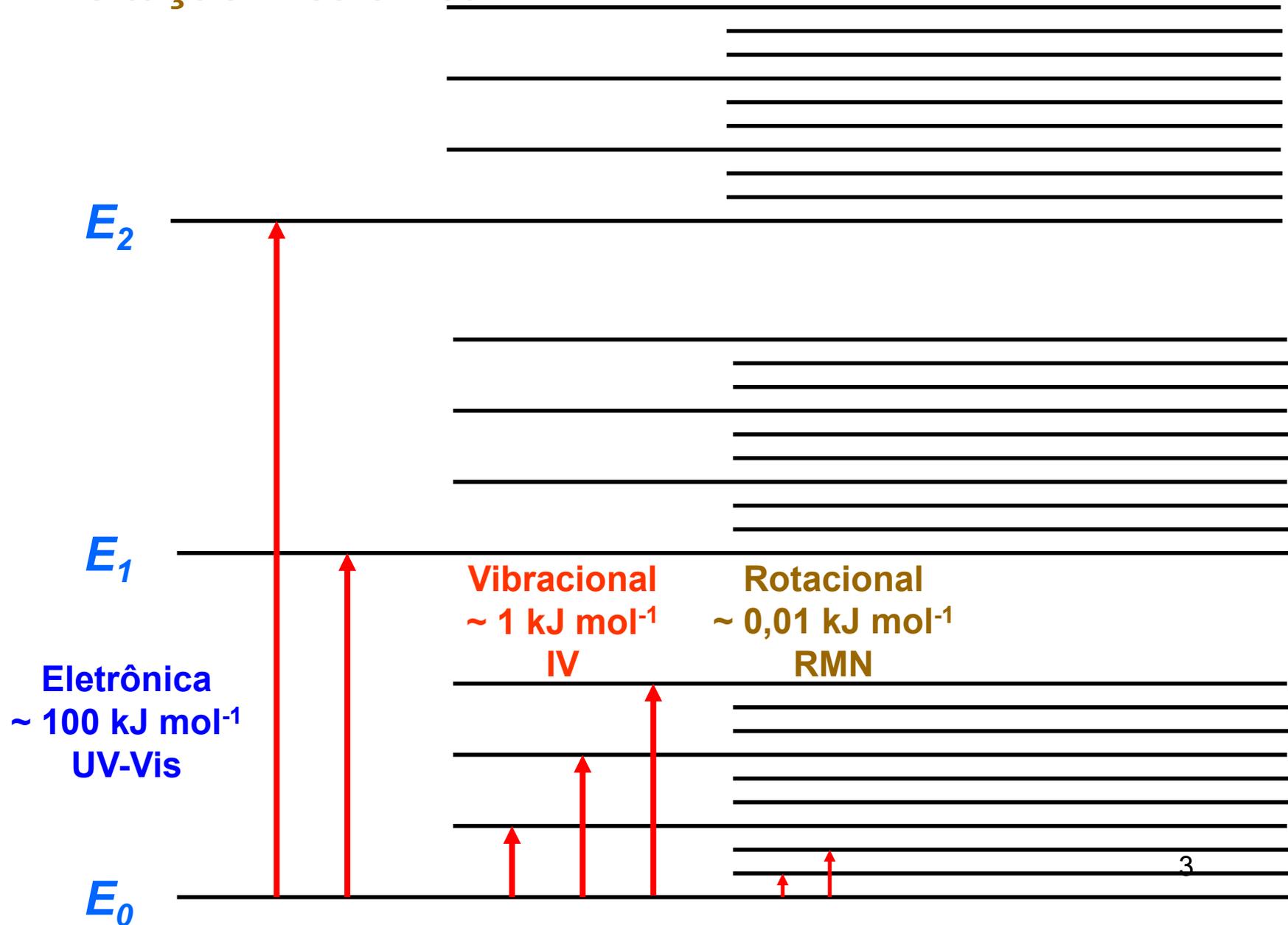
- **1ª PARTE**
- **Prof. Dr. Antônio Aarão Serra**

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

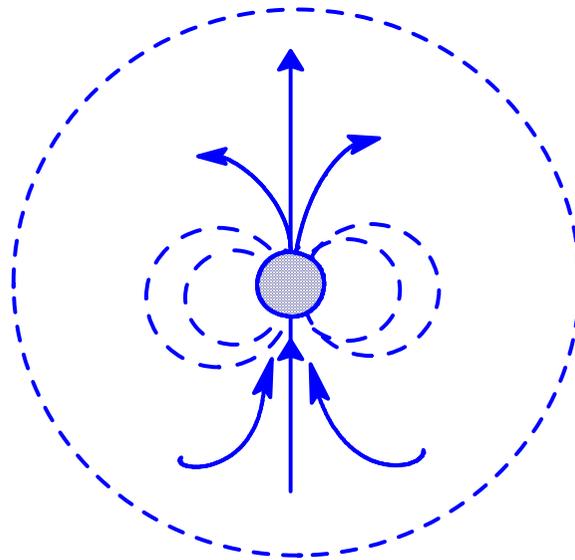
- **PLANO DE AULA:**
 - INTRODUÇÃO
 - APARELHO DE RMN
 - MODÉLO ATÔMICO
 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS
 - ESCALAS
 - ESPECTROS DE PRÓTON (^1H)
 - ESPECTROS DE RMN DE CARBONO-13 (^{13}C)
 - BIBLIOGRÁFIAS

RMN- INTRODUÇÃO - RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Excitação Eletrônica:**

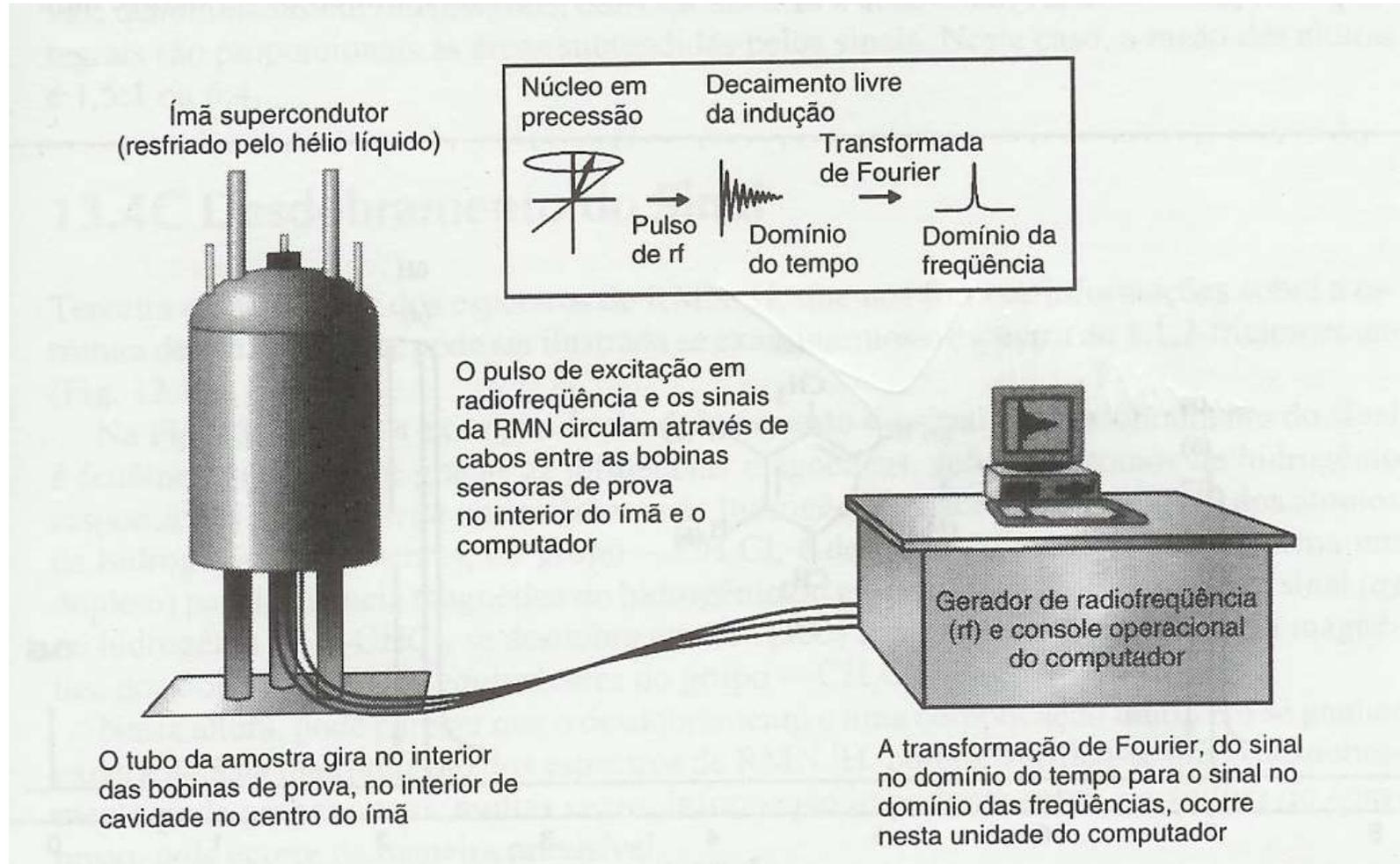


RMN - INTRODUÇÃO
NUCLEO MAGNÉTICO
1924 ATÉ 1953



NUCLEO MAGNÉTICO
DO ÁTOMO

RMN-APARELHO







OXFORD

NMR YH300
Year field 300mT

ATENÇÃO
NUNCA APOIE-SE
NO
MAGNETO!

RMN - APARELHO

- MAGNETO:

- Existem espectrômetros com magnetos permanentes (eletromagnetos) ou magnetos supercondutores.

Existem Aparelhos de 60MHz, 100MHz, 300MHz, 500MHz, 900MHz, 1000MHz).

SONDA: Fica no interior do magneto (- 298° C)

- Existem vários tipos de sondas, que podem ser adaptadas no aparelho de RMN, por exemplo, ^1H , ^{31}P , ^{19}F , ^{13}C , multinuclear, outras

-

RMN - APARELHO

- **CONSOLE:**
- Unidade de processamento central, a qual é fornecida informação digital e onde certas operações são executadas
- Converte sinal analógico em digital
- CAD).
-

RMN - APARELHO

ESTAÇÃO DE TRABALHO (UNIX) :

- O computador tem dois papéis essenciais:

a) É responsável pela aquisição, armazenamento e adição coerente dos sinais fid.

b) Executa a transformação matemática que permite obter os espectros no domínio das frequências.

IMPRESSORA

- Permite reproduzir os espectros de ressonância magnética nuclear.

RMN - APARELHO

- **ASSESSÓERIOS :**
 - **COMPRESSOR**
 - - **Compressor isento de óleo (duas unidades)**
 - Pistão de grafite ou teflon ou rosca sem fim de teflon permite girar amostra no interior do supercondutor.
 - **SECADORA**
 - - **Secadora de ar (-40°C) : (duas unidades)**
 - **Necessária para secar todo ar que entra dentro do magneto para girar o tubo.**
 - **NO-BREAK**
 - - **No-break/estabilizador horas : (dois No-break de eletricidade senoidal de 6KVA/8)**

RMN - APLICAÇÃO

APLICAÇÕES:

- Determina a presença de determinados núcleos em uma molécula;
- Determina quantos destes núcleos estão presentes na molécula;
- Descreve a natureza do ambiente eletrônico em que estes núcleos estão submetidos;
- Na caracterização de sólidos, velocidade de reações enzimáticas, imagens internas de seres vivos, sem agressão, análises quantitativas, entre outros.
- No estudo da mobilidade e flexibilidade de moléculas; em cinética de reações químicas;

RMN - APLICAÇÃO

- No esclarecimento da estrutura de superfícies de sólidos especialmente na sua atuação como catalisadores;
- Determina com estes núcleos estão ligados entre eles;
- Utilizado principalmente mapeamento da estrutura carbono-hidrogênio de uma molécula;
- Na identificação de misturas e na elucidação estrutural de substâncias, incluindo macromoléculas como polímeros e biopolímeros;

RMN - APLICAÇÃO

- -Na determinação da distribuição isotópica de elementos em relação com a origem de amostras de interesse alimentar;
- -No estudo de processo de biossíntese e metabolismo utilizando núcleos magnéticos com marcadores;
- -Utilizado também para produzir imagens de órgãos vivos;

RMN – MODELO ATÔMICO

- **MODELO ATÔMICO DE SHRODINGER**

- Propôs que os elétrons fossem caracterizados pelo conjunto de números quânticos (quantidades de energia).

- -PRINCIPAL (n)
- Nº QUANTICOS -SECUNDÁRIO (l)
- -MAGNÉTICO (m)
- -SPIN (s, ms)

RMN – MODELO ATÔMICO

- -Todos os núcleos apresentam propriedades magnéticas?
- **RESPOSTA** : Não, nem todos os núcleos apresentam o fenômeno magnético.

- **EXEMPLOS NÚCLEOS ATIVOS:**

^1H , ^2H , ^{14}N , ^{19}F , ^{31}P e ^{13}C , entre outros.

EXEMPLOS DE NÚCLEOS NÃO ATIVOS:

^{12}C , ^{16}O , ^{32}S .

RMN – MODELO ATÔMICO

ALGUNS NÚCLEOS QUE APRESENTAM RESSONÂNCIA

NÚCLEOS	PRÓTONS	NEUTRONS	SPINS	MAGNETOS NÚCLEARES (μ)	OCORRENCIA NATURAL (%)
^1H	1	0	1/2	2,79268	99,956%
^2H (D)	1	1	1	0,057387	0,015%
^{13}C	6	7	1/2	0,7021199	1,11%
^{14}N	7	7	1	0,40347	99,63%
^{15}N	7	8	1/2	0,28298	0,37%
^{19}F	9	10	1/2	2,627227	100%
^{31}P	15	16	1/2	1,1305	100%

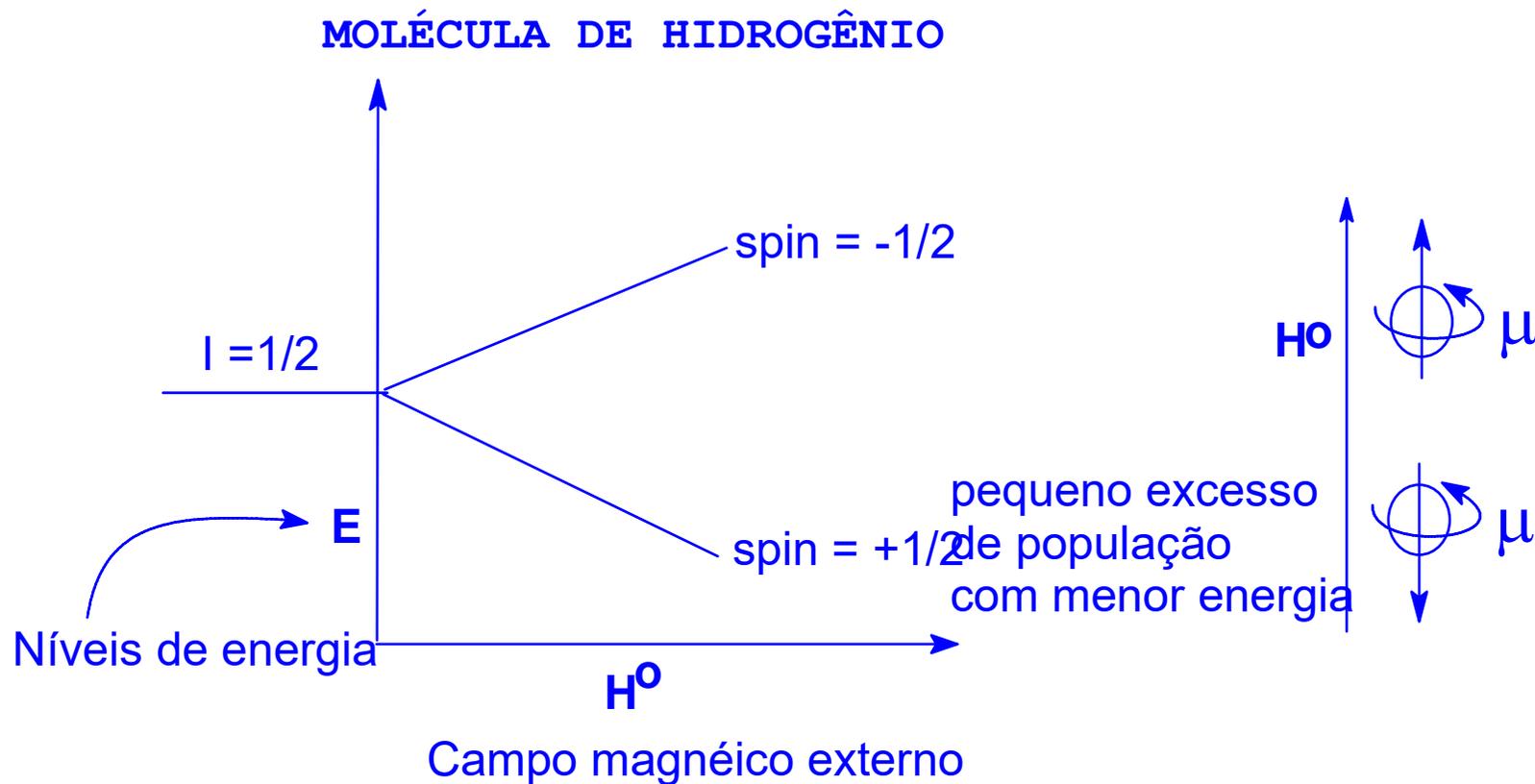
RMN – MODELO ATÔMICO

ENERGIA QUANTIZADA

Exemplo : Hidrogênio :

$$2I + 1 = \text{N}^{\circ} \text{ de orientações}$$

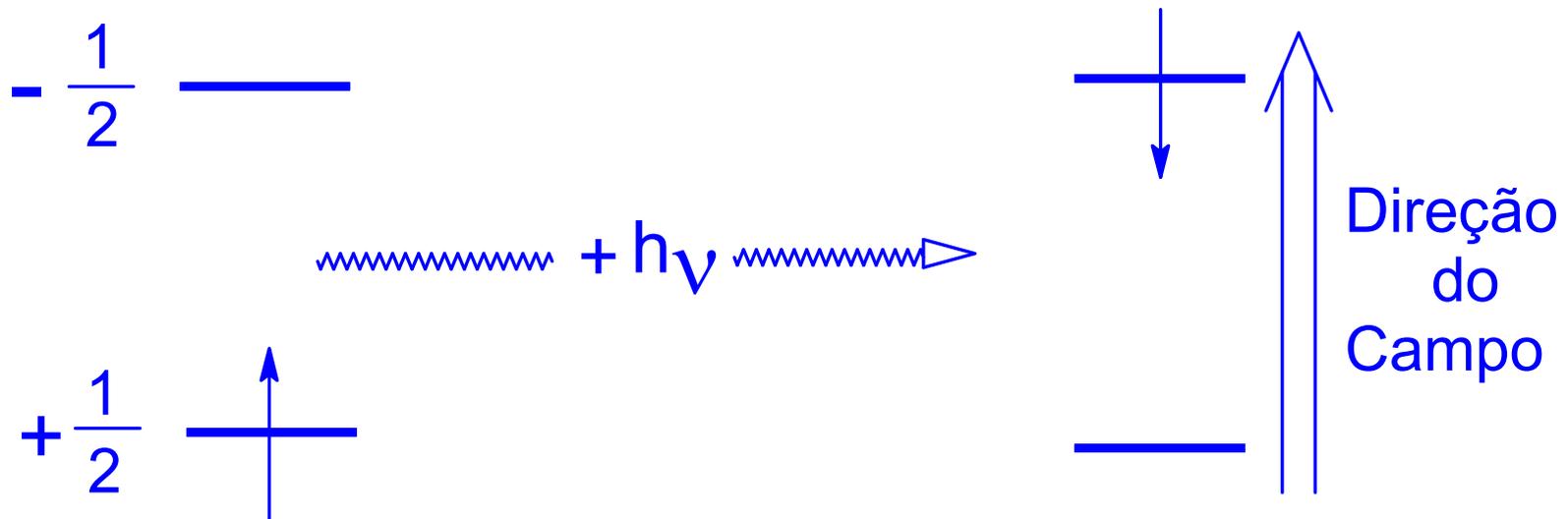
$$= 2 \times (1/2) + 1 = 2 \text{ (duas orientações)}$$



RMN – MODELO ATÔMICO

ENERGIA QUANTIZADA

PROCESSO DE ABSORÇÃO EM RMN PARA O PRÓTON



RMN – MODELO ATÔMICO

ENERGIA QUANTIZADA

Equação de distribuição de Boltzmann
(densidade populacional do estado de spin nuclear)

$$\frac{N_{\text{superior}}}{N_{\text{inferior}}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} = e^{\frac{-h\nu}{kT}}$$

$$h = 6,624 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$$

$$k = 1,380 \times 10^{-23} \text{ J/K. molécula}$$

$$T = \text{Temperatura absoluta (K)}$$

RMN – MODELO ATÔMICO

ENERGIA QUANTIZADA

Densidade populacional do estado de spin nuclear

- Em um instrumento operando a 60MHz e 298°C (25°C), existem 1.000.009 (baixa energia) e 1.000.000 (alta energia).

$$\frac{N_{\text{superior}}}{N_{\text{inferior}}} = 0,999991 = \frac{1.000.000}{1.000.009}$$

- Em outras palavras em aproximadamente 2 milhões de núcleos apenas 9 núcleos a mais estão no nível de com spins baixa energia.

RMN – MODELO ATÔMICO

ENERGIA QUANTIZADA

Densidade populacional do estado de spin nuclear

VARIAÇÃO DO EXCESSO DE NÚCLEOS COM A FREQUENCIA DE OPERAÇÃO	
FREQUENCIA (MHz)	EXCESSO DE NUCLEOS
20	3
40	6
12	9
16	12
32	16
48	32
96	48
600	96

RMN – MODELO ATÔMICO

ENERGIA QUANTIZADA

Qual a frequência para ocorrer a ressonância?

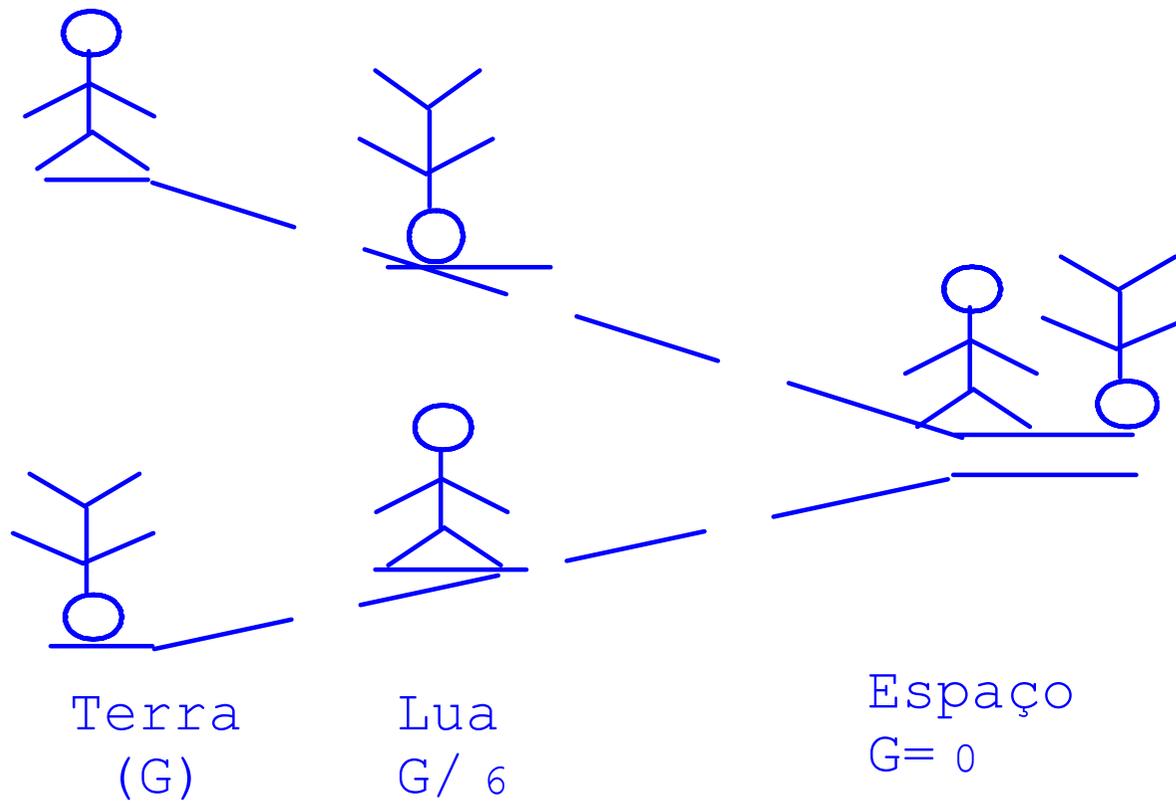
- A frequência para ocorrer a ressonância depende da intensidade do campo magnético externo e da identidade do núcleo.

- **Uma analogia feliz é o de uma pessoa que pudesse somente assumir posições verticais (A) de pé ou fazendo pino (B).**

- **A primeira (A) é mais estável que a segunda (B).**

RMN – MODELO ATÔMICO

ENERGIA QUANTIZADA



RMN – MODÉLO ATÔMICO

- Qual é o tipo de espectroscopia do RMN?

• **RESPOSTA:** É um tipo especial de espectroscopia de absorção, que envolve interações entre a matéria e as forças eletromagnéticas.

• - É necessário a existência de dois campos magnéticos H que são : H_0 (campo magnético estacionário) e H (campo magnético variável).

•

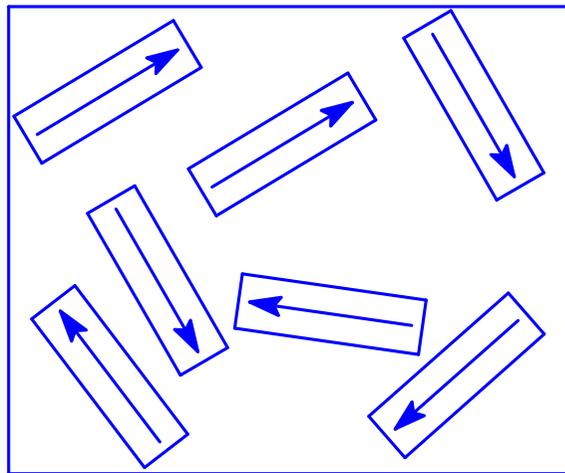
RMN – MODELO ATÔMICO

- - **Como é obtido o espectro de Ressonância Magnética Nuclear?**
- - O espectro de ressonância é obtido por absorção de radiação eletromagnética por núcleos atômicos magnéticos situados num campo magnético exterior estático (aparelho de RMN).

RMN – MODELO ATÔMICO

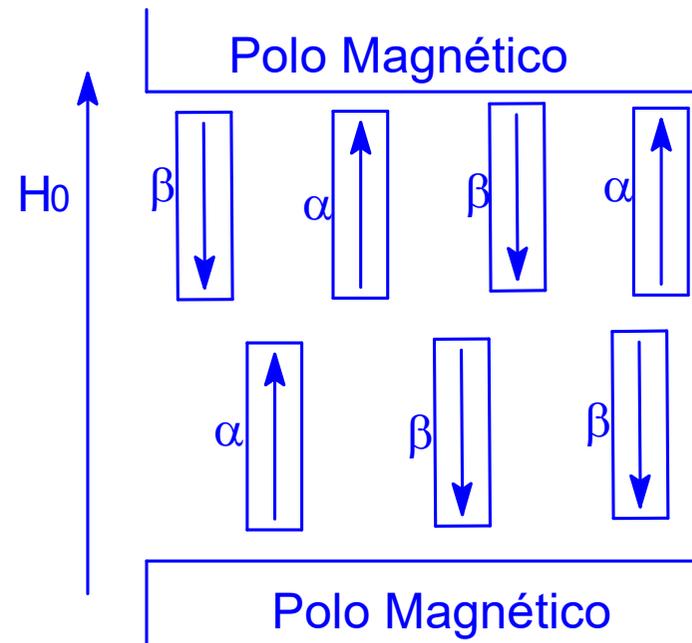
CONSEQUÊNCIA DA EXISTÊNCIA DE SPIN NÚCLEAR E COM UTILIZAR

Fig. a



a) Direção do spin

Fig. b



b) Compo externo (H_0)

RMN – MODELO ATÔMICO

EXPLICAÇÃO:

-Spin orientado em paralelo ao H_0 (tem energia mais baixa) é ligeiramente favorecido tem maior quantidade.

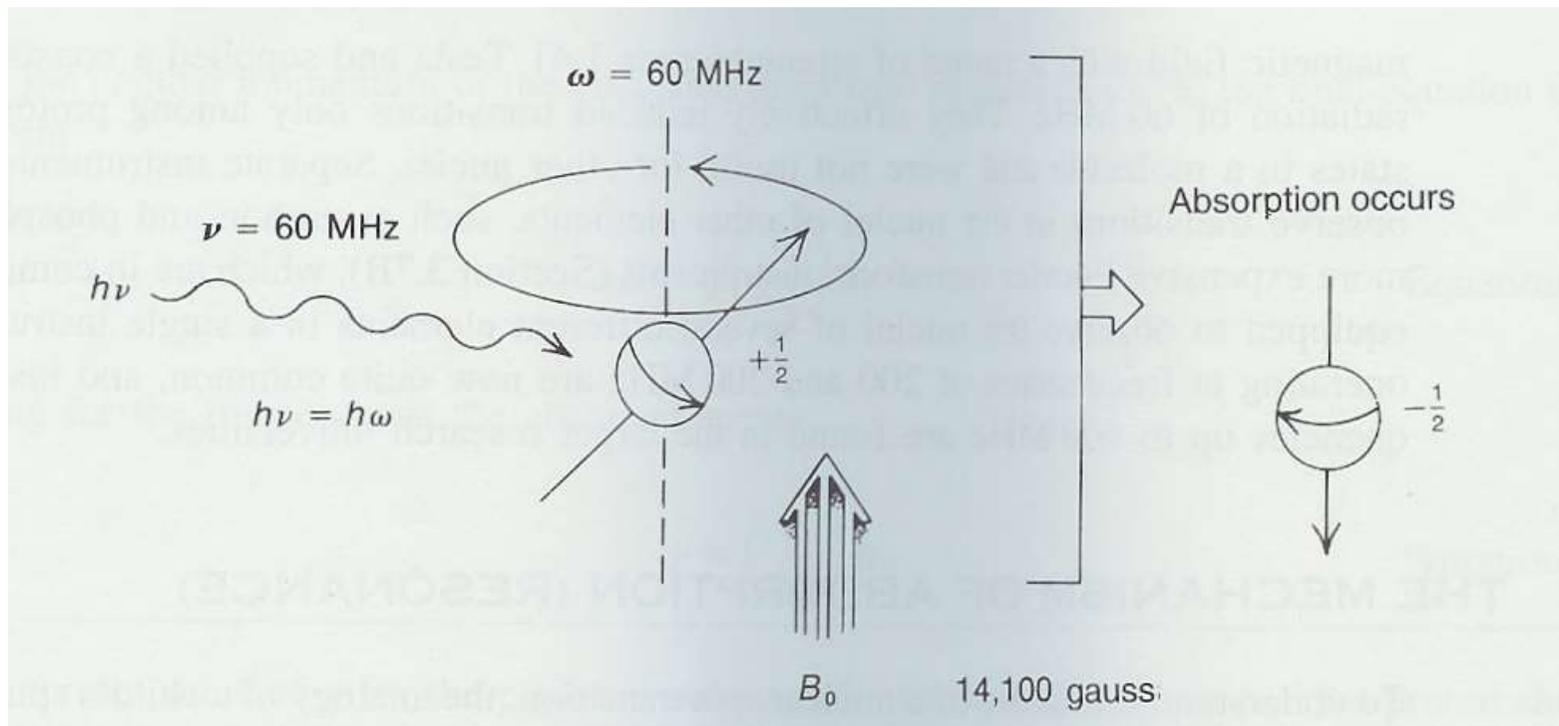
-Spin orientado em antiparalelo ao H_0 (tem energia mais alta) é ligeiramente desfavorecido tem menor quantidade.

RMN – MODELO ATÔMICO



RMN – MODELO ATÔMICO

- MECANISMO DE ABSORÇÃO DE UM NÚCLEO
- PROCESSO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR OCORRE QUANDO ($\nu = \omega$).



RMN - PREPARAÇÃO DAS AMÓSTRAS

RMN LÍQUIDOS - RMN DE SÓLIDOS - RMN SER VIVO:

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

SOLVENTES: Os solventes devem ser **quimicamente inertes a molécula a ser analisada**, deve dissolver totalmente a amostra para obter uma boa relação sinal ruído e ter **ponto de ebulição baixo** para ser retirado da amostra facilmente.

CONCENTRAÇÃO: Dados experimentais mostram que é **melhor uma amostra diluída**.

QUANTIDADES : Para moléculas orgânicas comuns RMN de carbono-13 é utilizado uma solução que tenha **20mg a 150mg** da amostra em 0,5 ml de solvente deuterado (CDCl_3 ; D_2O ; C_6H_6 ; entre outros).

RMN - PREPARAÇÃO DAS AMÓSTRAS

TAMANHO DOS TUBOS DE RMN: são de vidro borosilicato com diâmetro **5mm e 10mm** (o solvente deuterado não deve passar de 5cm da altura do tubo).

LIMPEZA DOS TUBOS DE RMN : Não deve **jamais lavar os tubos com solução sulfocrômica**, sempre lavar com solvente orgânico e sabão. Em casos extremos pode ser lavado com solução **sulfonítrica** ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) e água.

TEMPERATURA DE SECAGEM: Temperatura máxima de secagem até **50° C**.

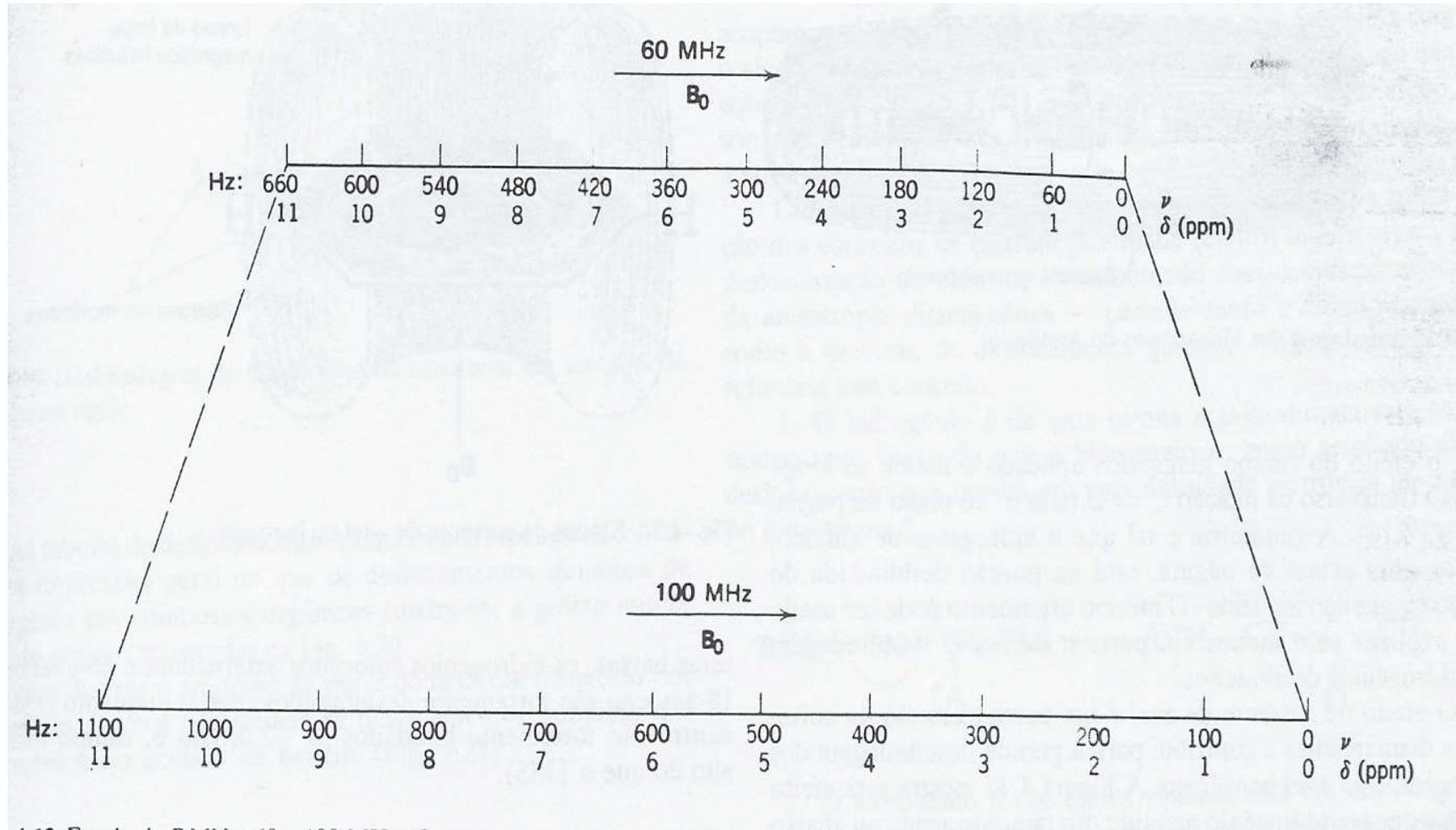
RMN - PADRÕES

PRINCIPAIS PADRÕES UTILIZADOS COMO REFERÊNCIAS				
Nome	Fórmulas	Abrev.	bp	δ ¹ H
Tetramethylsilane	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	TMS	26,3	0
Hexamethyldisilane	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$	HMDS	112,3	0,037
Hexamethyldisilazane	$(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$	HMDSO	100	0,055
3-(trimethyl) propane sulfonic acid Na salt ou 4,4-dimethyl 4-silapentane sodium sulfonate	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	TSPSA DSS	200	0.015
3-(trimethylsilyl) propionic acid Na Sal ou 4,4-dimethyl 4-silapentane sodium carboxylate	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Na}$	TSPA DSC	>300	0,000
Tetrakis-(trimethyl)-methane	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{C}$	TTSM	307	0.236
				33

RMN - SOLVENTES

Solvente	¹ H Desloca//to ppm/TMS (Multipl.)	JHD Hz	¹³ C Desloca\\to ppm/TMS (Multipl.)	JCD (Hz)	¹ H Desloca// to ppm/TM S	d 20 °	pf °C	Bp °C	Const . Dielet r.	PM
AcOH-d ₄	11,56 (1) 2,04 (5)	- 2,2	178,99 (1) 20,0 (7)	- 2,0	11,5	1,12	17	118	6,1	64,08
Acetone-d ₄	- 2,05 (5)	2,2	206,68(13) 29,92 (7)	0,9 19,4	2,8 -	0,87	-94	57	20,7	64,12
Acetonitrile-d ₃	- 1,94 (5)	2,5	118,69 (1) 1,39 (7)	- 21	2,1 -	0,84	-4,5	82	37,5	44,07
Benzene-d ₆	7,16 (1)	-	128,39 (3)	24,3	0,4	0,95	5	80	2,3	84,15
Chloroform-d	7,27 (1)	-	77,23 (3)	32,0	1,5	1,50	-6,4	62	4,8	120,3 8
Cyclohexane-d ₁₂	1,38 (1)	-	26,43 (5)	19	0,8	0,89	6	81	2,0	96,24
Deuterium Oxide	4,80 (DSS) 4,81 (TSP)	- -	NA -	NA -	4,8 -	1,11 -	3,8 -	101, 4 -	78,5 -	20,03 -
N,N- Dimethylformamide	8,03 (1) 2,92 (5) 2,75 (5)	- 1,9 1,9	163,15 (3) 34,89 (7) 29,76 (7)	29,4 21,0 21,1	3,5 - -	1,04 - -	-61 - -	153 - -	36,7 - -	80,14 - -
Dimethyl Sulfoxide-d ₆	2,50 (5)	1,9	39,51 (7)	21,0	3,3	1,18	18	189	46,7	84,17

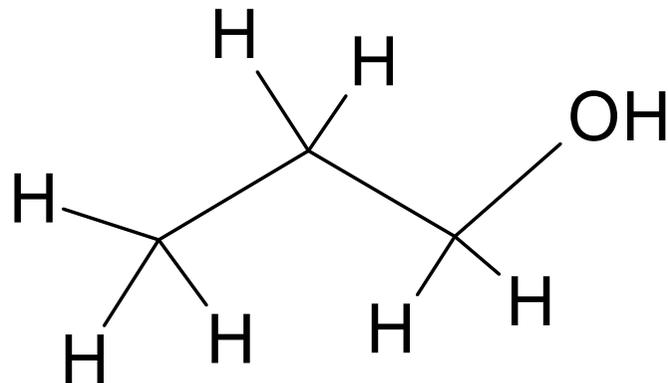
RMN - ESCALA



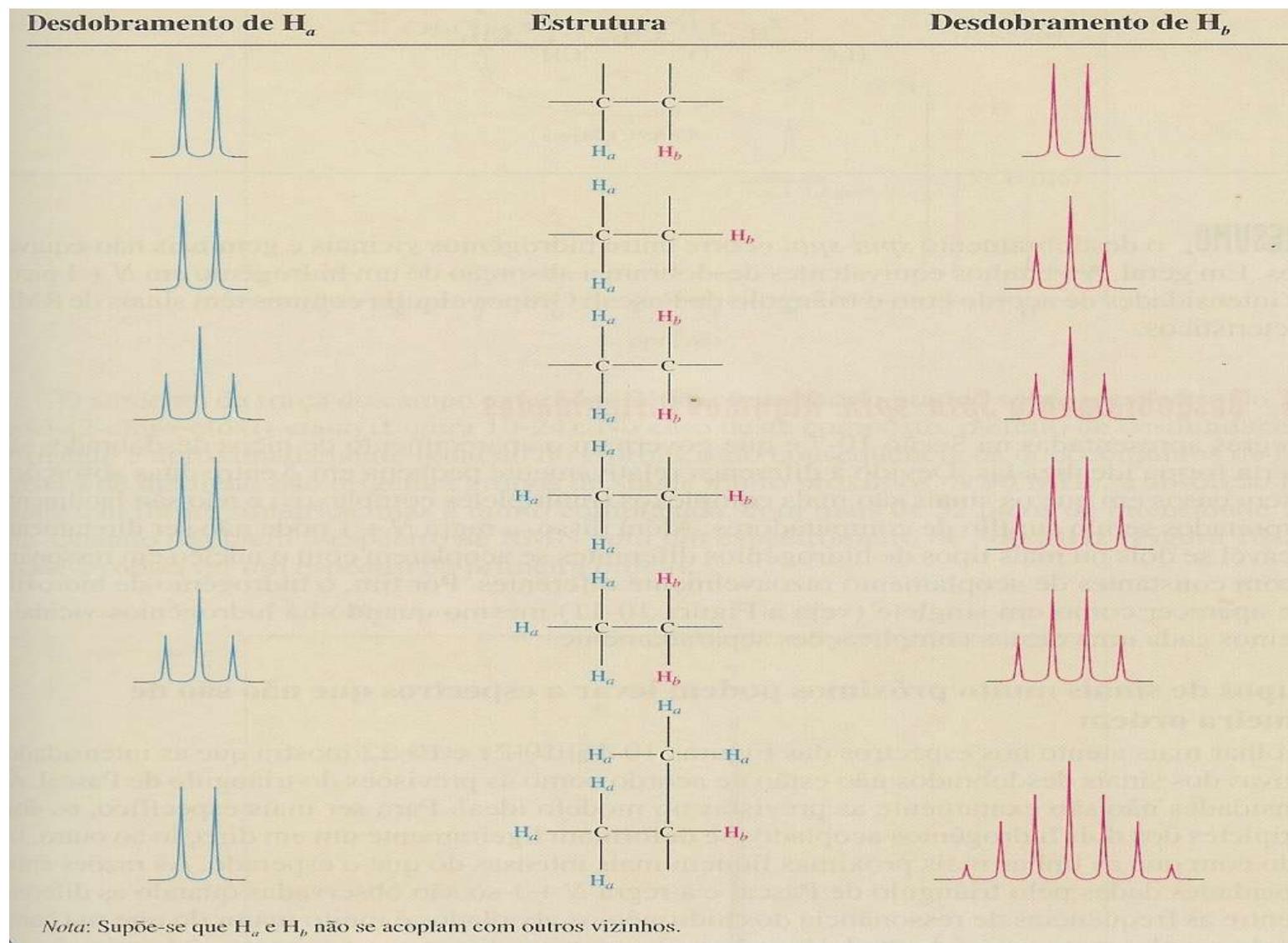
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

ESPECTROS DE RMN DE (PRÓTON – ^1H)

(^1H RMN)

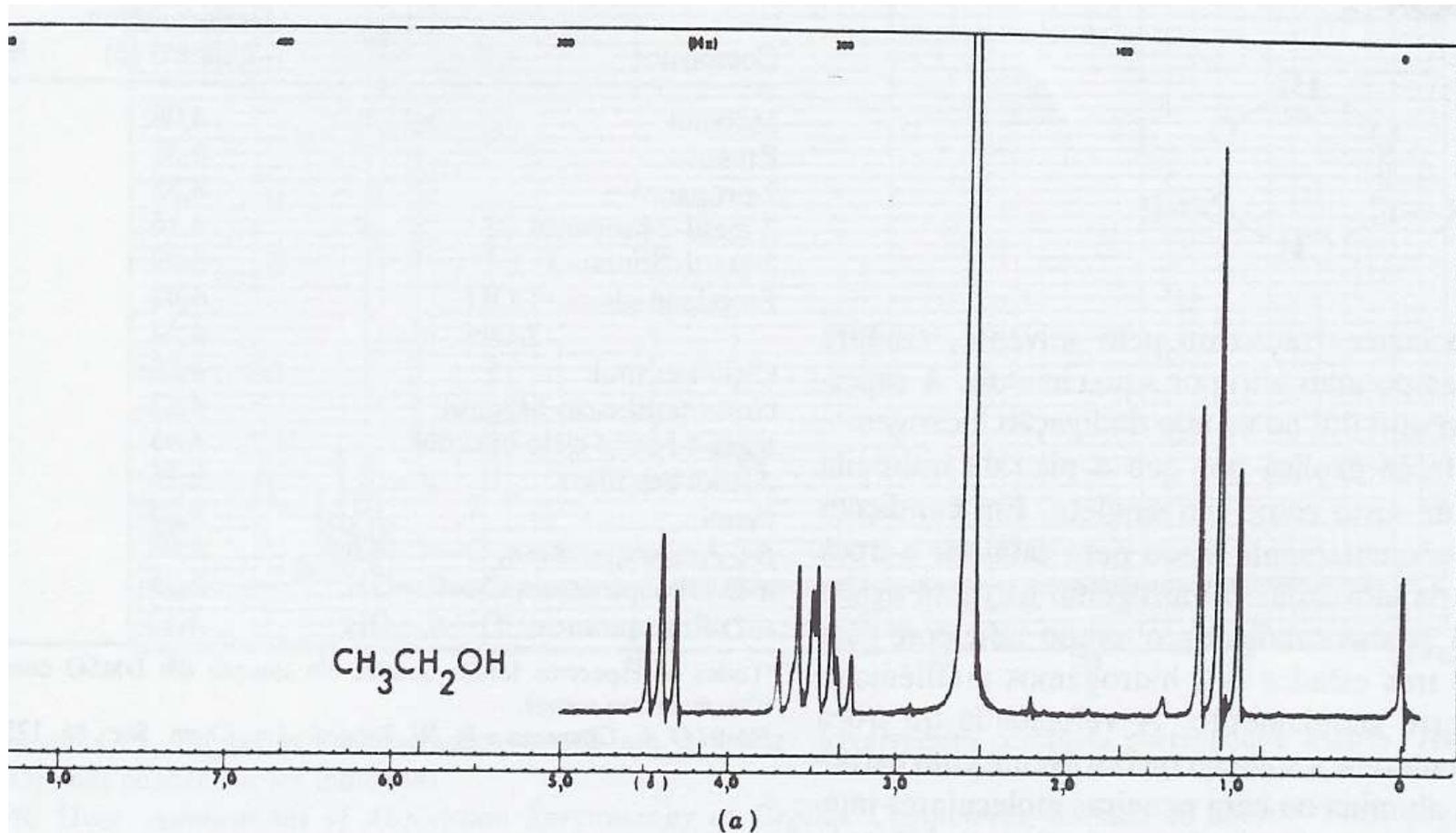


RMN - ESPECTROS - DESDOBRAMENTOS SPIN-SPIN (n+1)



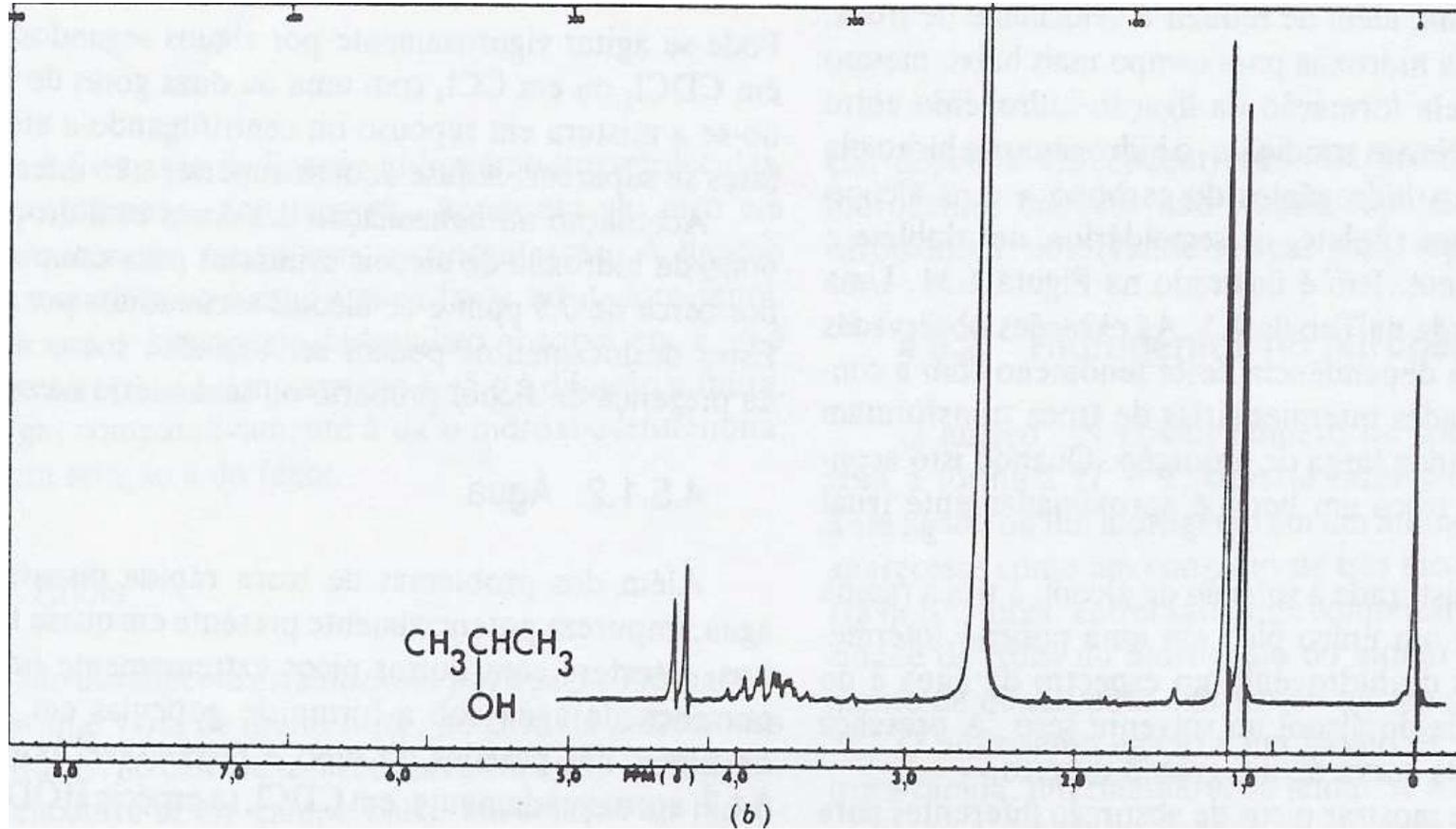
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

ETANOL EM DMSO (2,6 ppm)



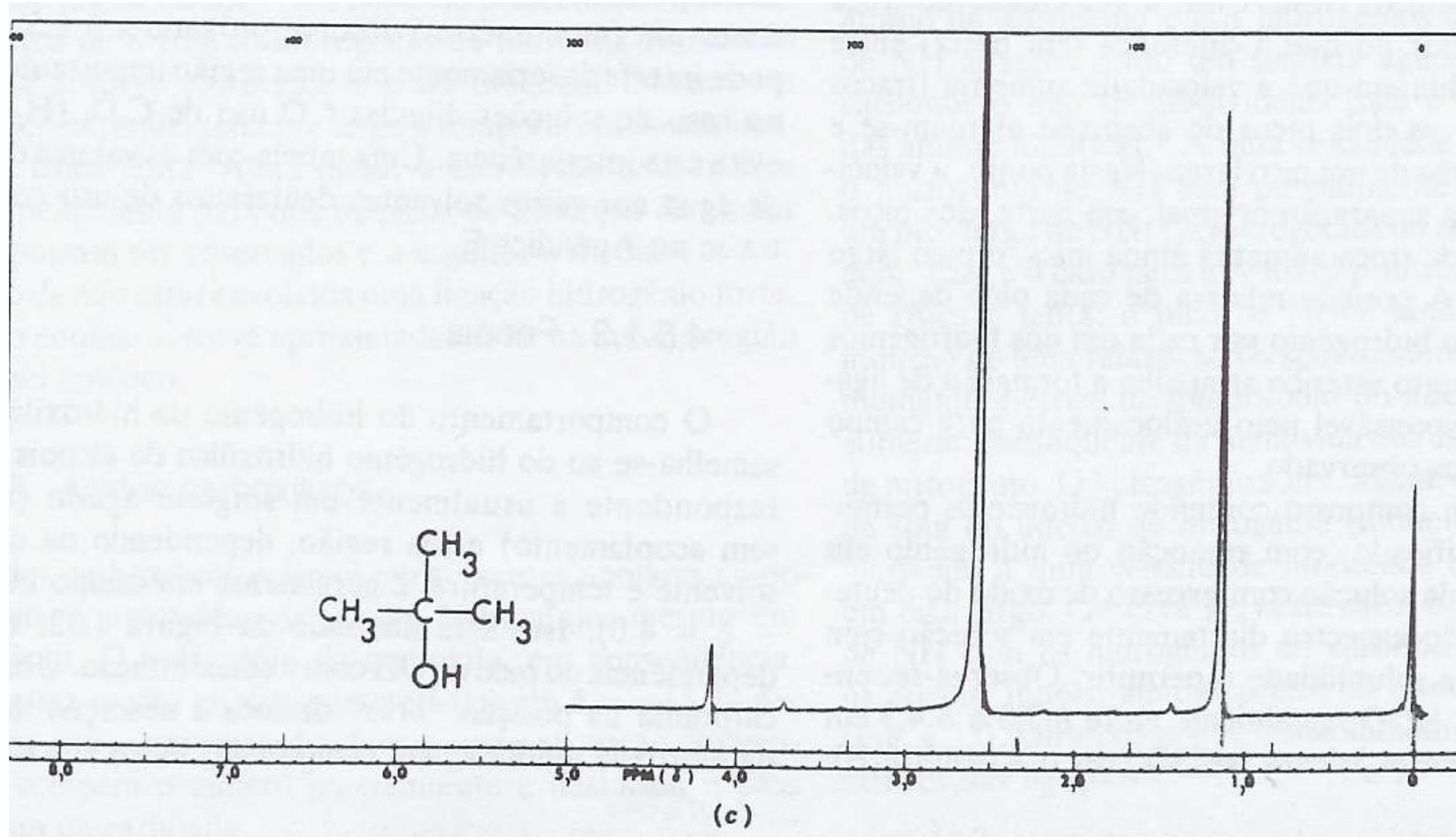
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

ISOPROPANOL EM DMSO (2,6 ppm)



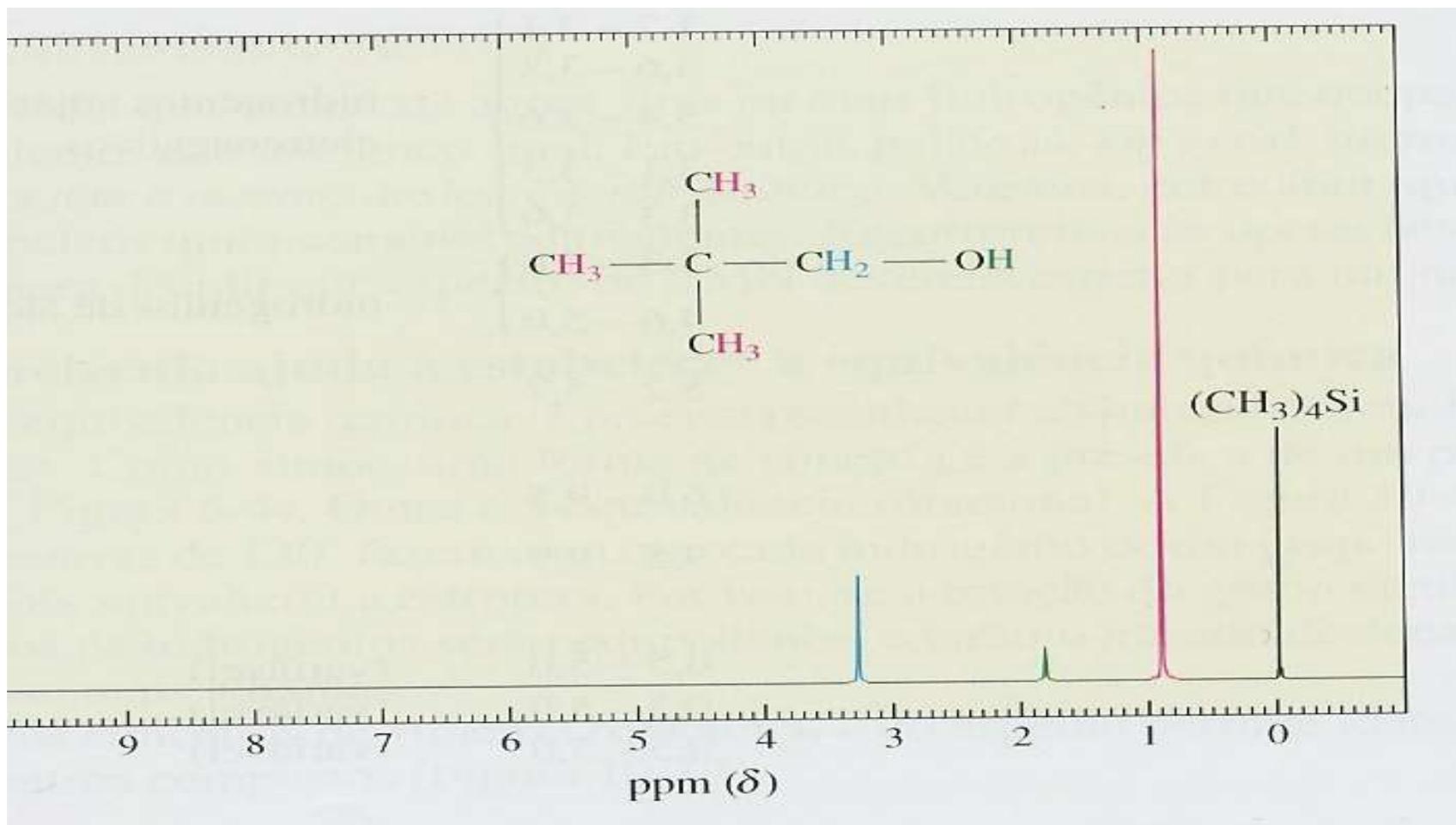
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

t-BUTANOL EM DMSO (2,6 ppm)



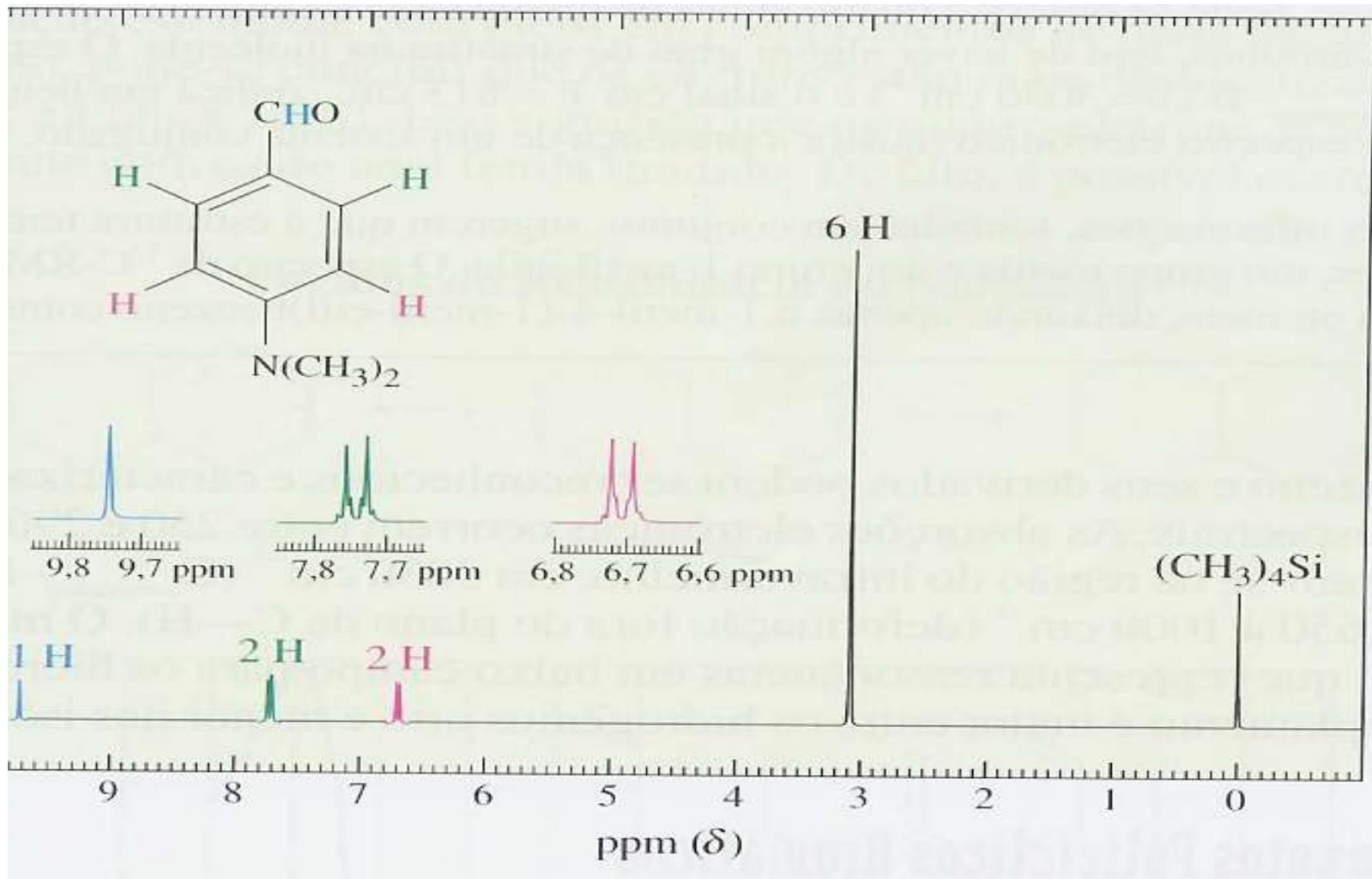
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

- BLINDAGEM E DESLOCAMENTO QUÍMICO (ÁLCOOL NEOPENTÍLICO)



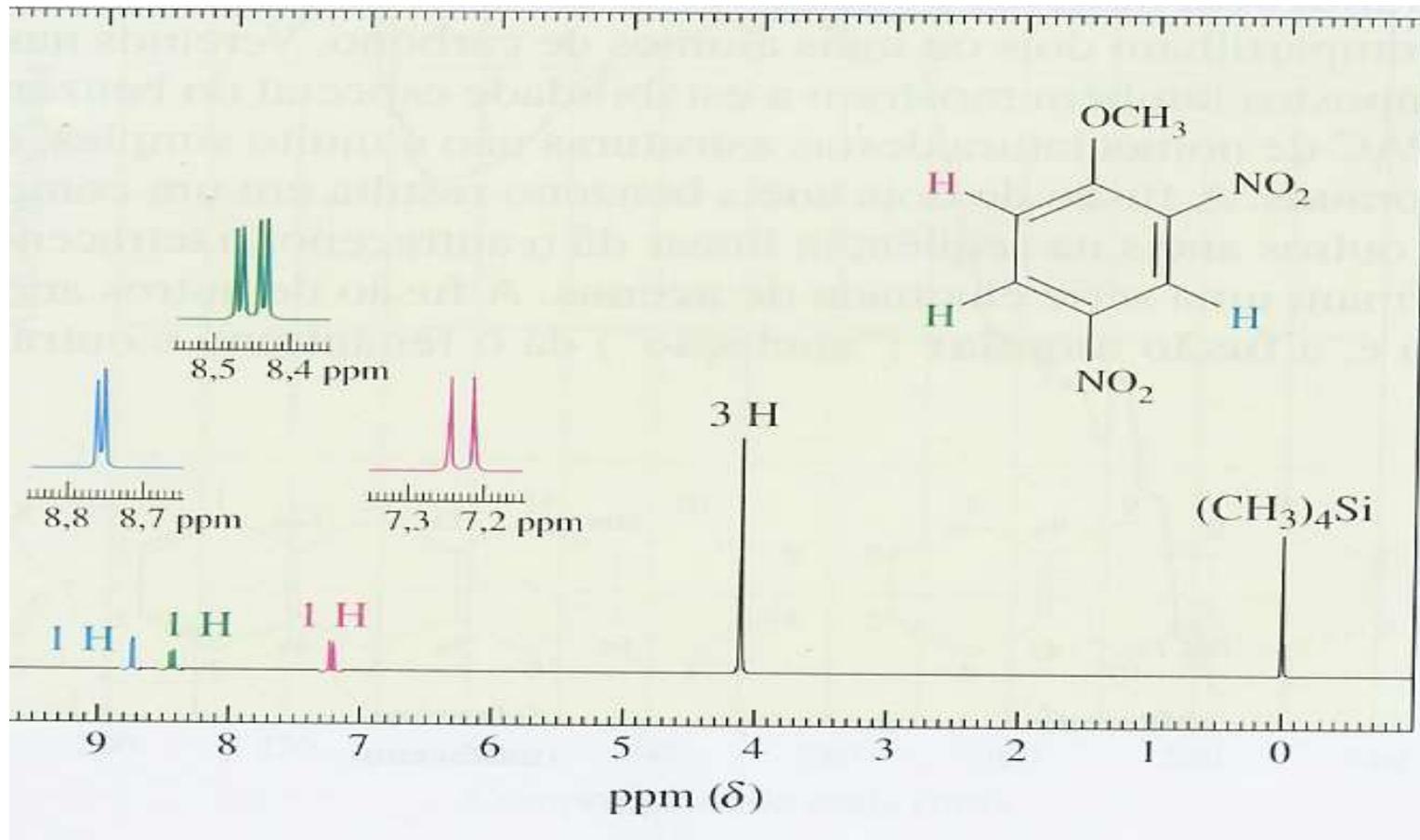
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

4-(N,N-DIMETILAMINO)-BENZALDEÍDO)



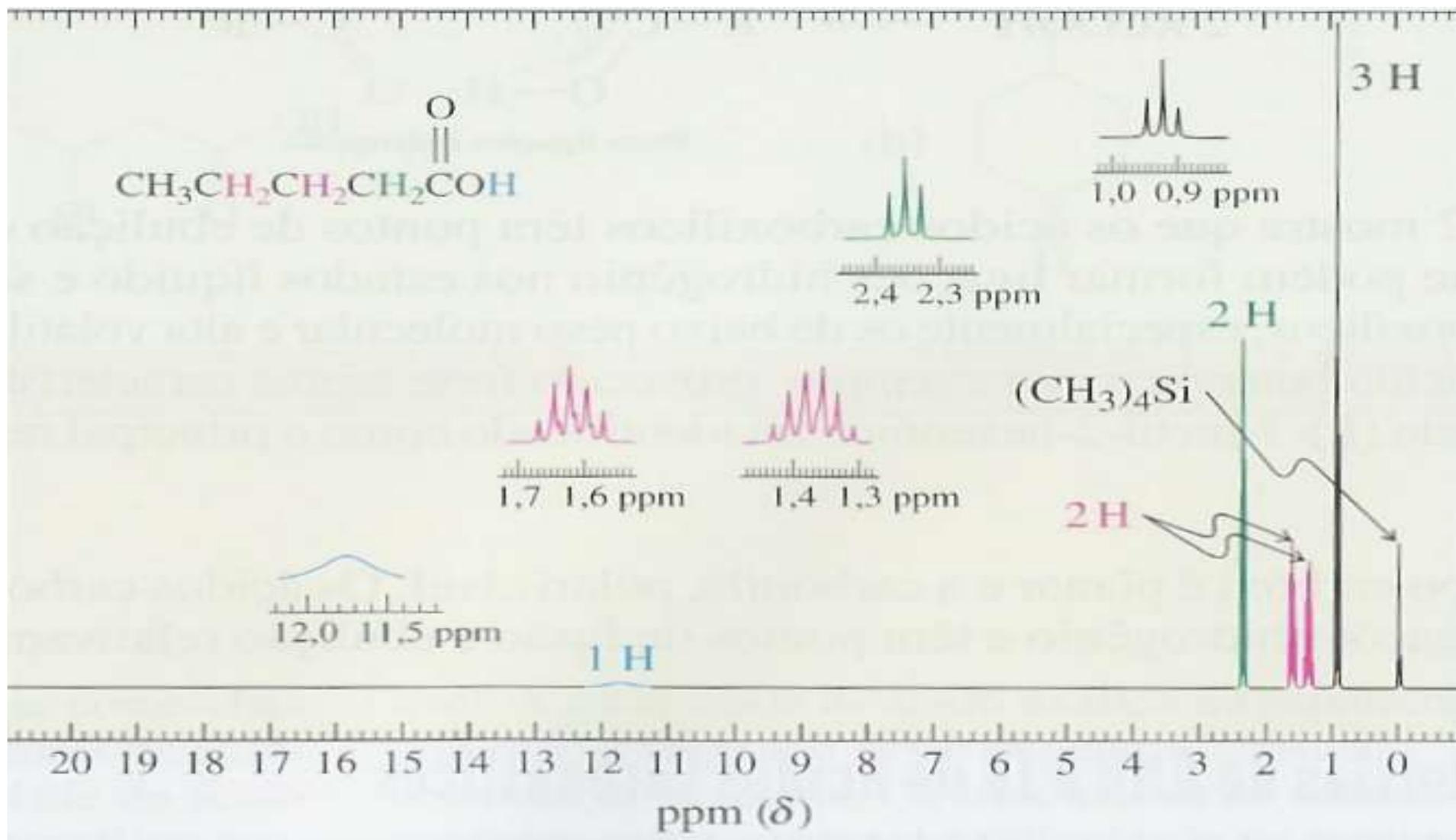
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

1-METOXI-2,4-DINITROBENZENO



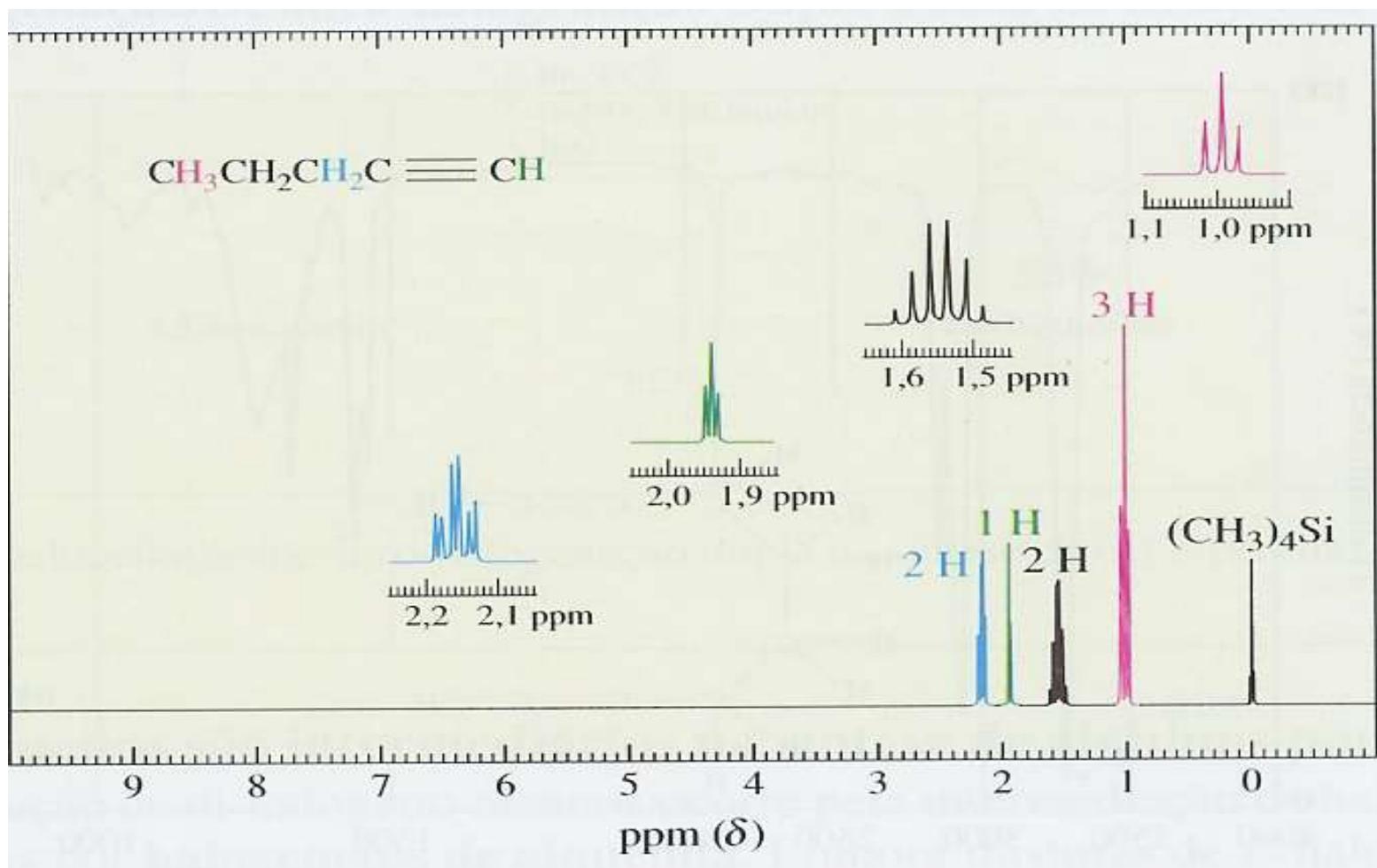
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

ÁCIDO PENTANÓICO - 300MHz



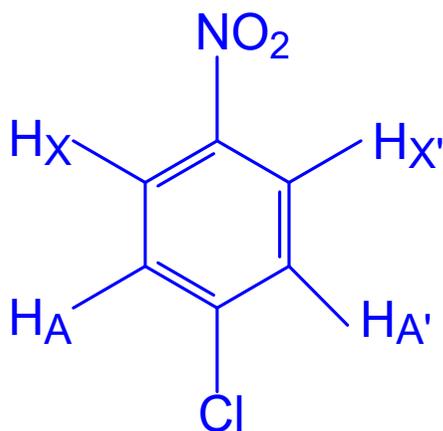
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

1-PENTINO



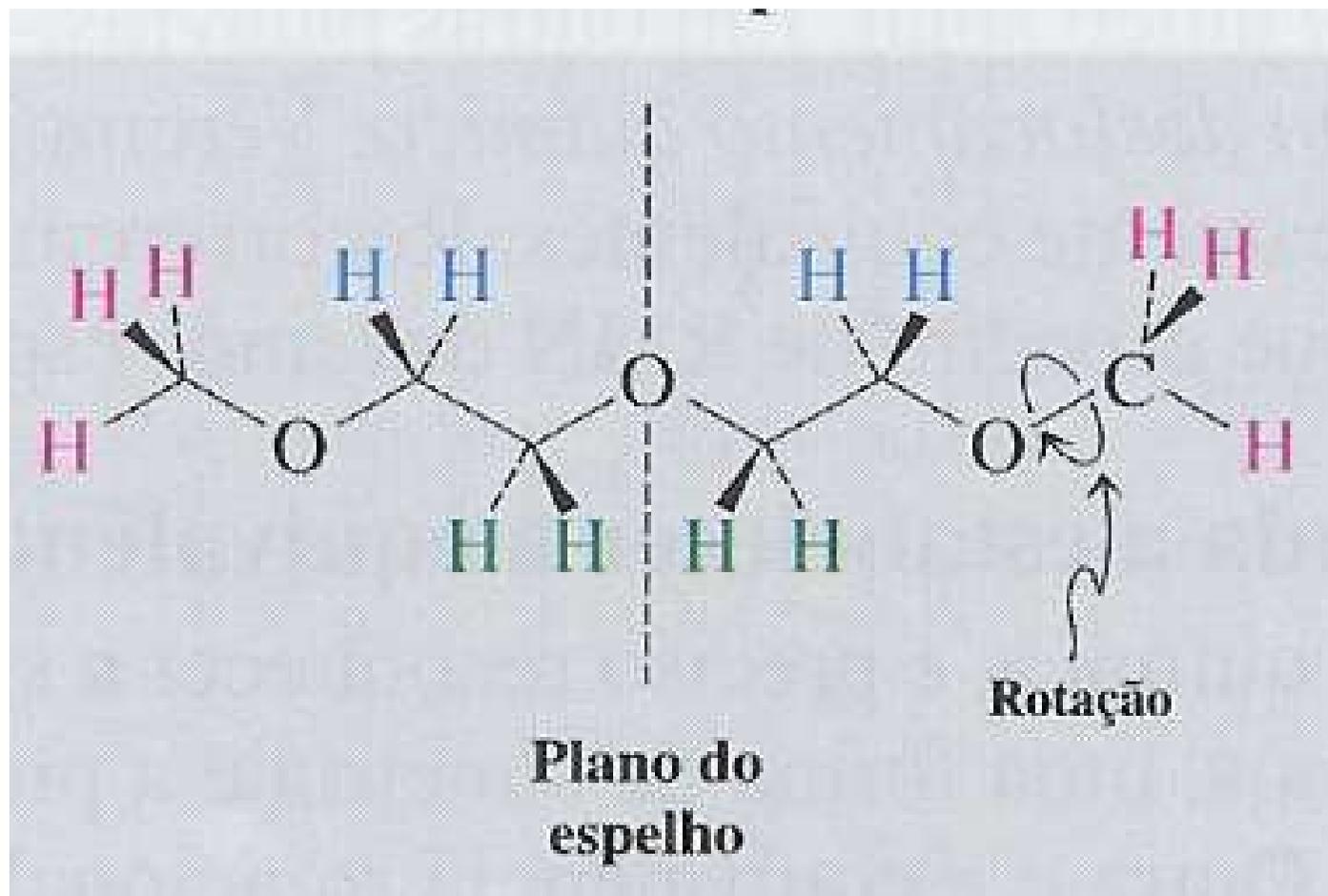
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

- **DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE PRÓTONS EQUIVALENTES E NÃO EQUIVALENTES**
- **Equivalência de deslocamento magnético (ou equivalência magnética):** A equivalência magnética pressupõe equivalência de deslocamento químico. exemplo é o **p-cloro-nitro-benzeno**. os hidrogênios nas posições orto são equivalentes.



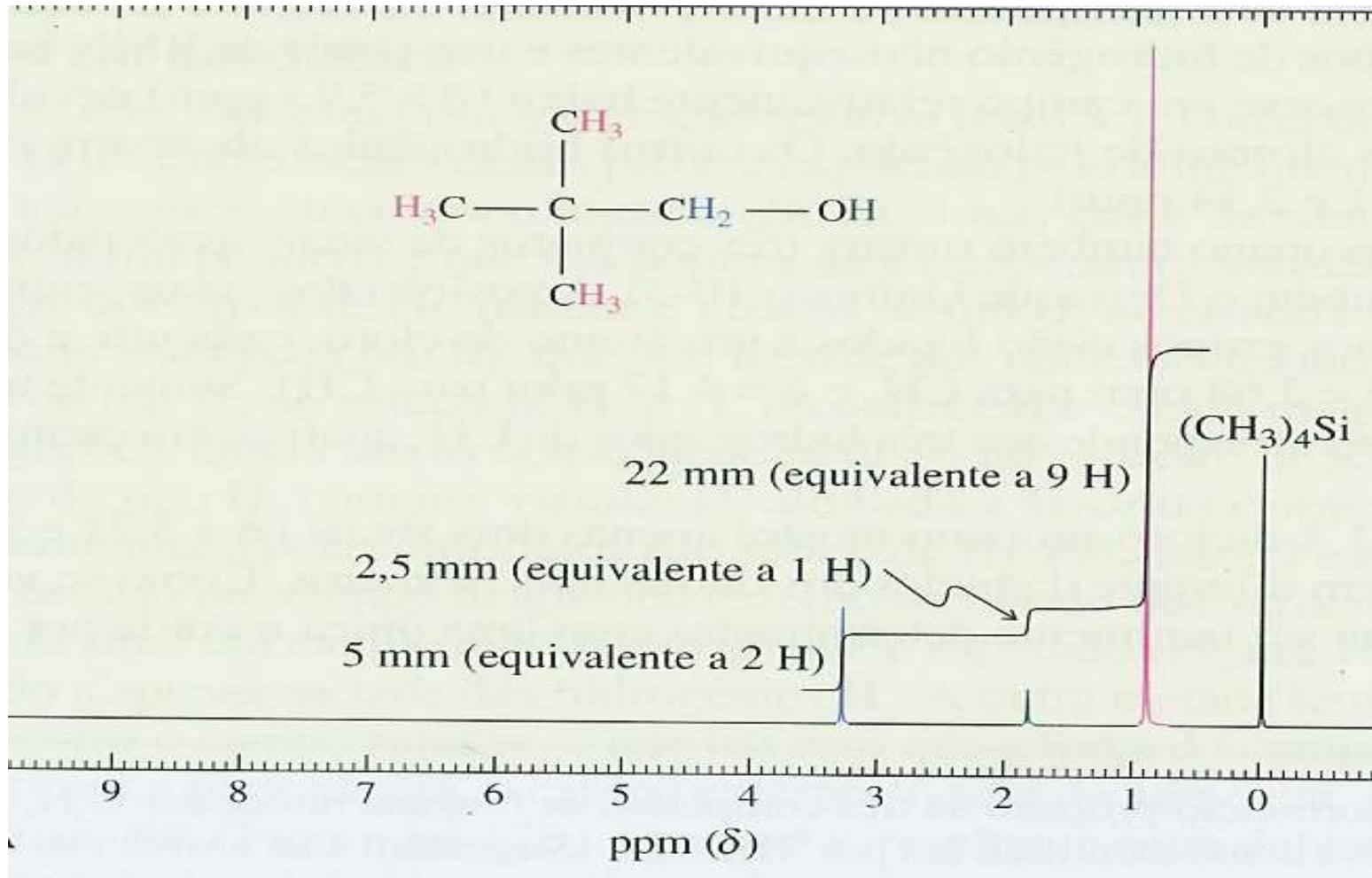
RMN – DESLOCAMENTO QUÍMICO

SIMETRIA DAS MOLÉCULAS



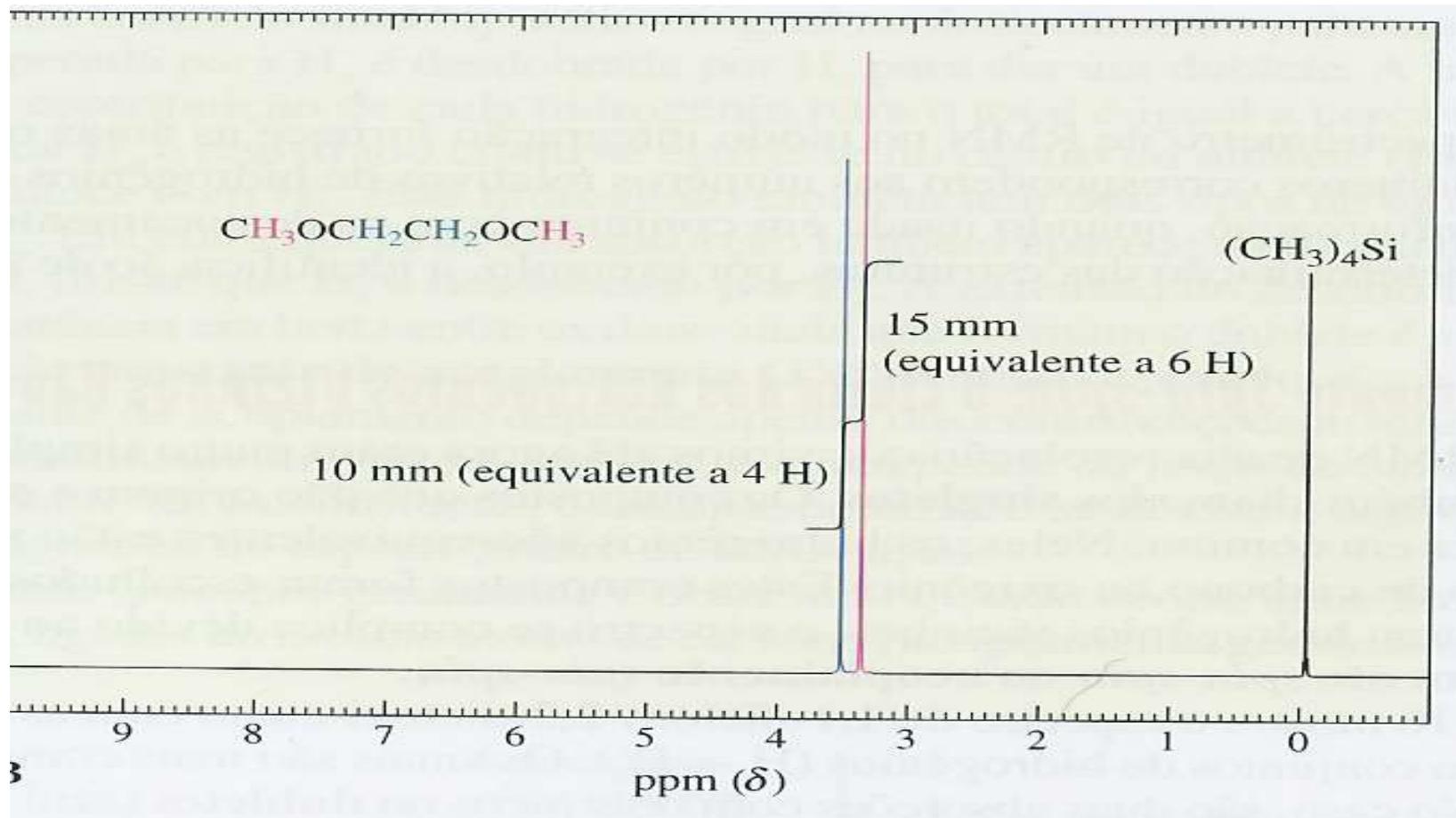
RMN - ESPECTROS

INTEGRAÇÃO: 2,2-DIMETIL-1-PROPANOL



RMN - ESPECTROS

INTEGRAÇÃO: 1,2-DIMETÓXI ETANO



RMN - ESPECTROS

ESPECTRO :

- O espectro é registrado como uma série de picos cujas áreas são proporcionais aos níveis de energia do hidrogênio que eles representam.

INTEGRAL :

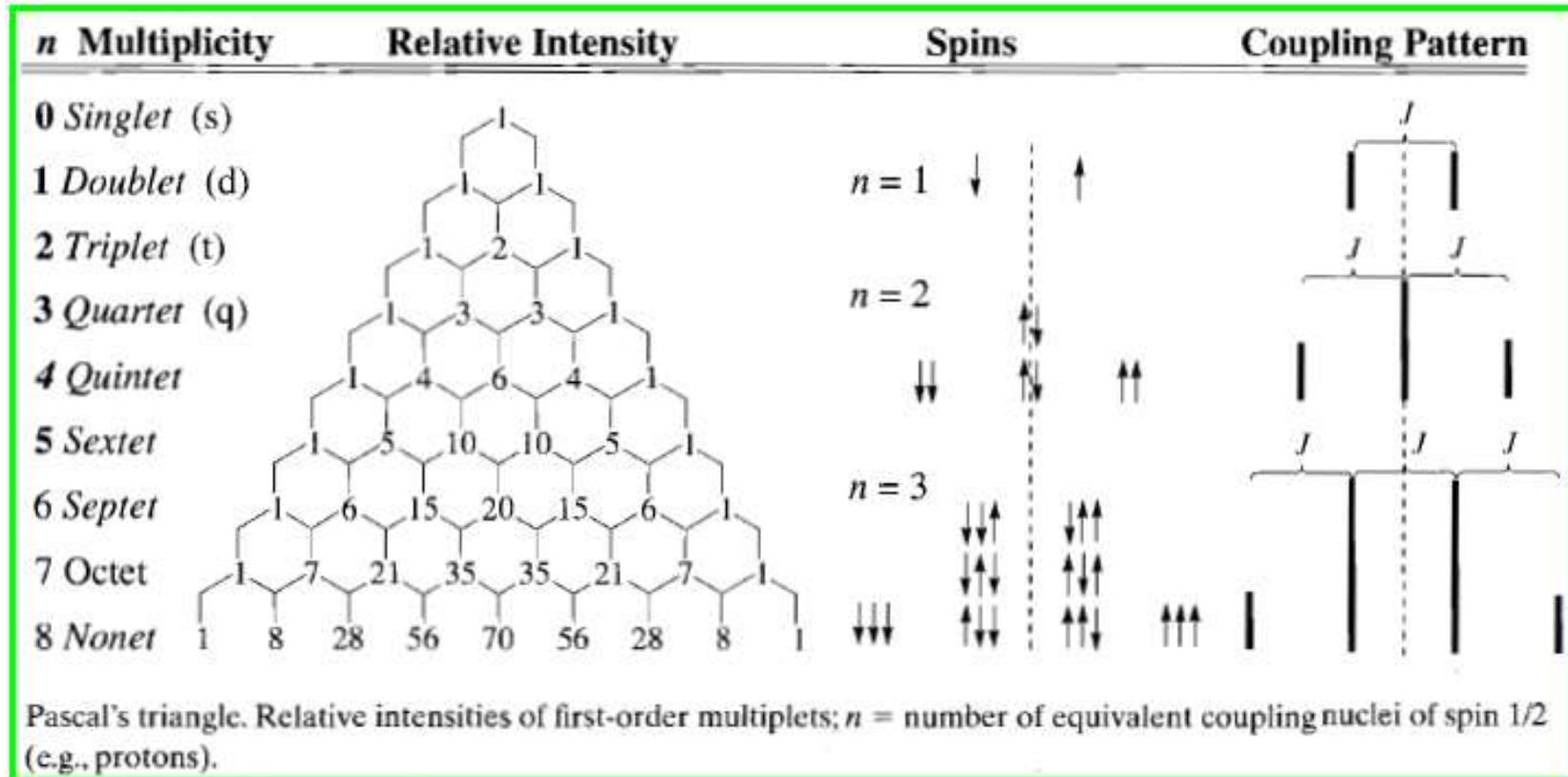
- Integral é a área do pico do espectro que representa contagem dos hidrogênios presente na estrutura molecular. a contagem dos hidrogênios é útil para determinar ou confirmar a fórmulas moleculares, detectar picos sobrepostos, determinar pureza de amostras e efetuar análises quantitativas.

RMN - ESPECTROS

- **DESLOCAMENTOS QUÍMICOS :**
 - As posições dos picos em um espectro é determinada pelos deslocamentos químicos
- **CONSTANTE DE ACOPLAMENTO (J)**
 - As constantes de acoplamentos ($J_{a,b}$) são dadas em Hz e não depende do campo aplicado (60Hz ou 300Hz).

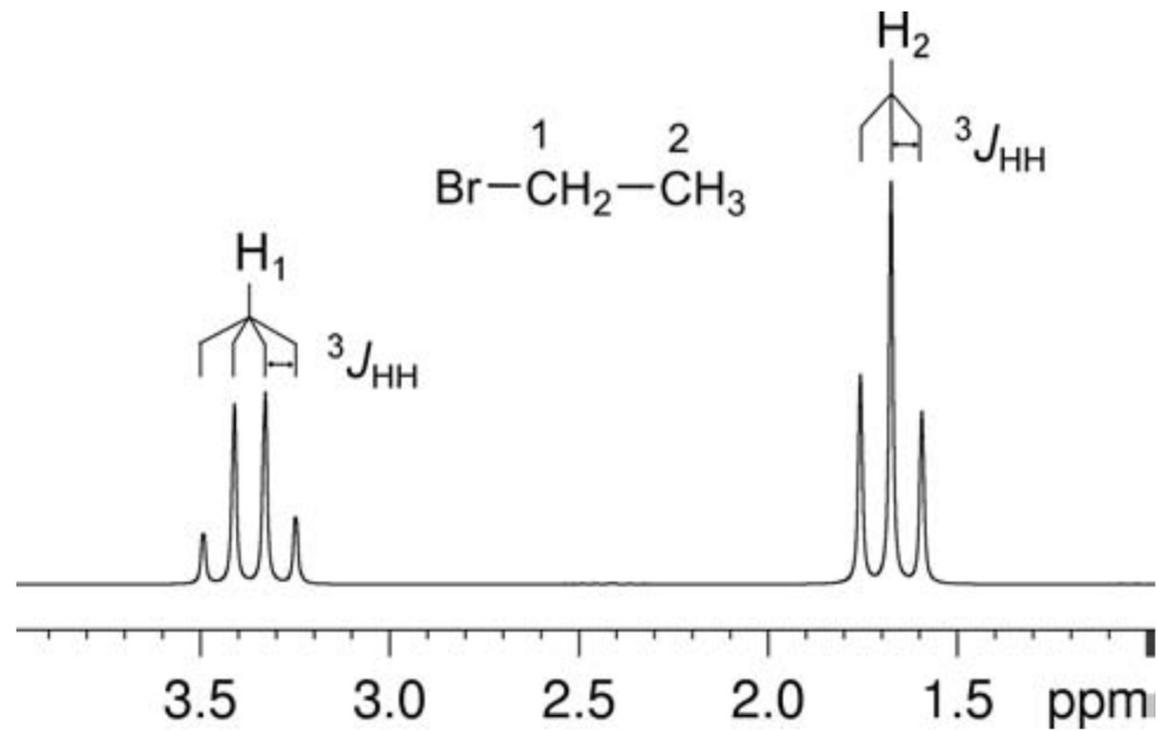
RMN - ESPECTROS

- ACOPLAMENTOS (TRIANGULO DE PASCAL)



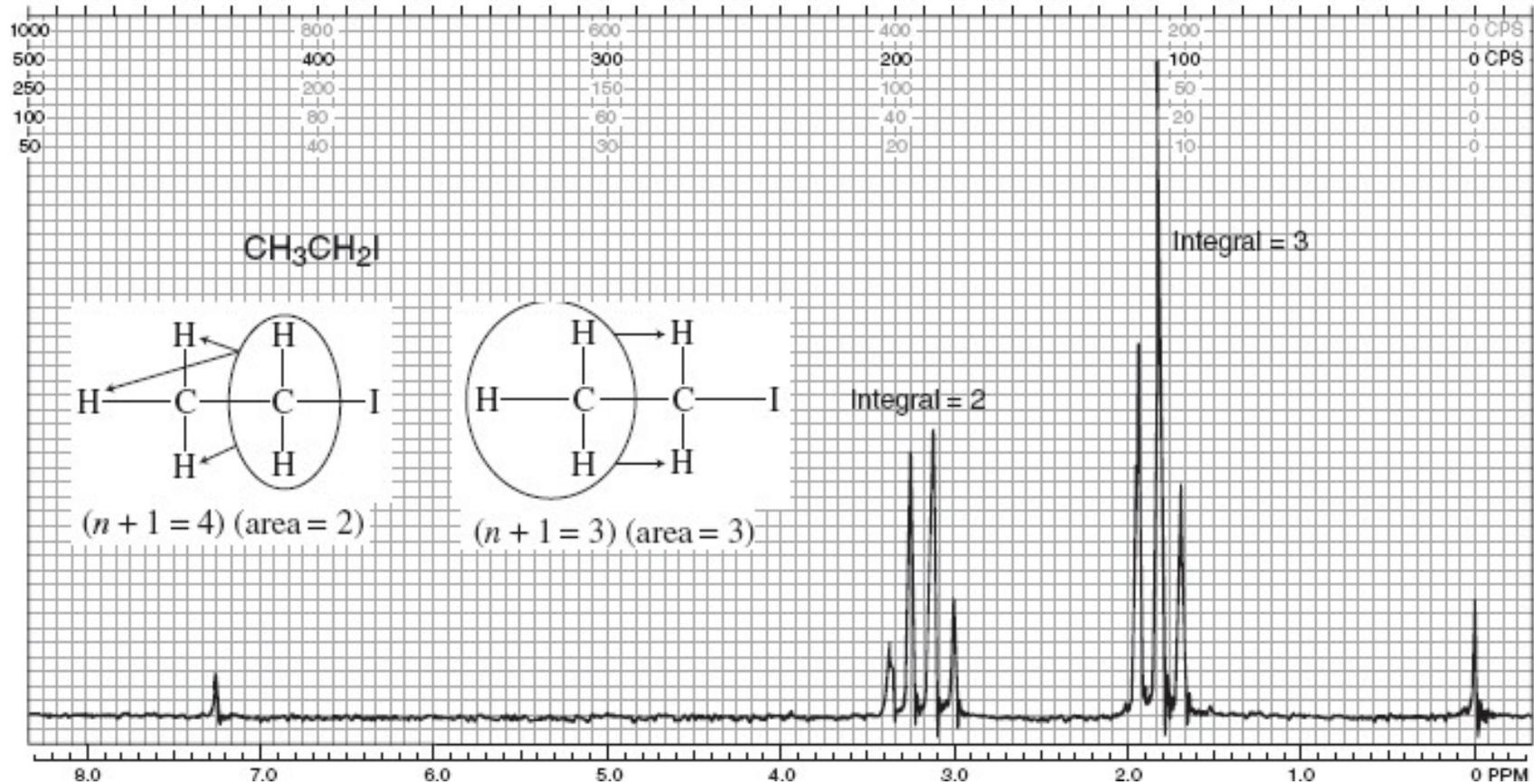
RMN - ESPECTROS

Figura.1: Bromo butano (Acoplamentos)



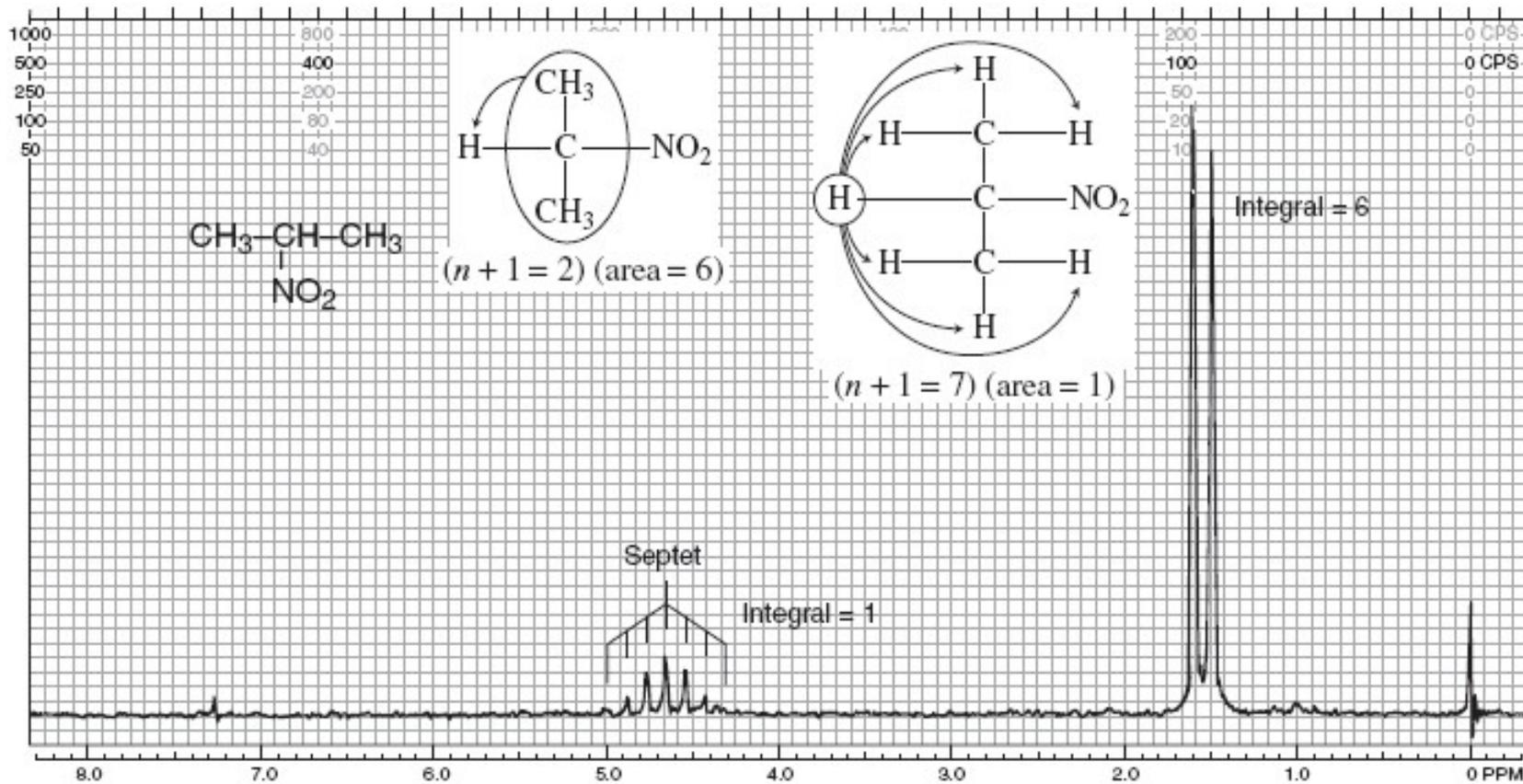
RMN - ESPECTROS

Ex.: Acoplamentos

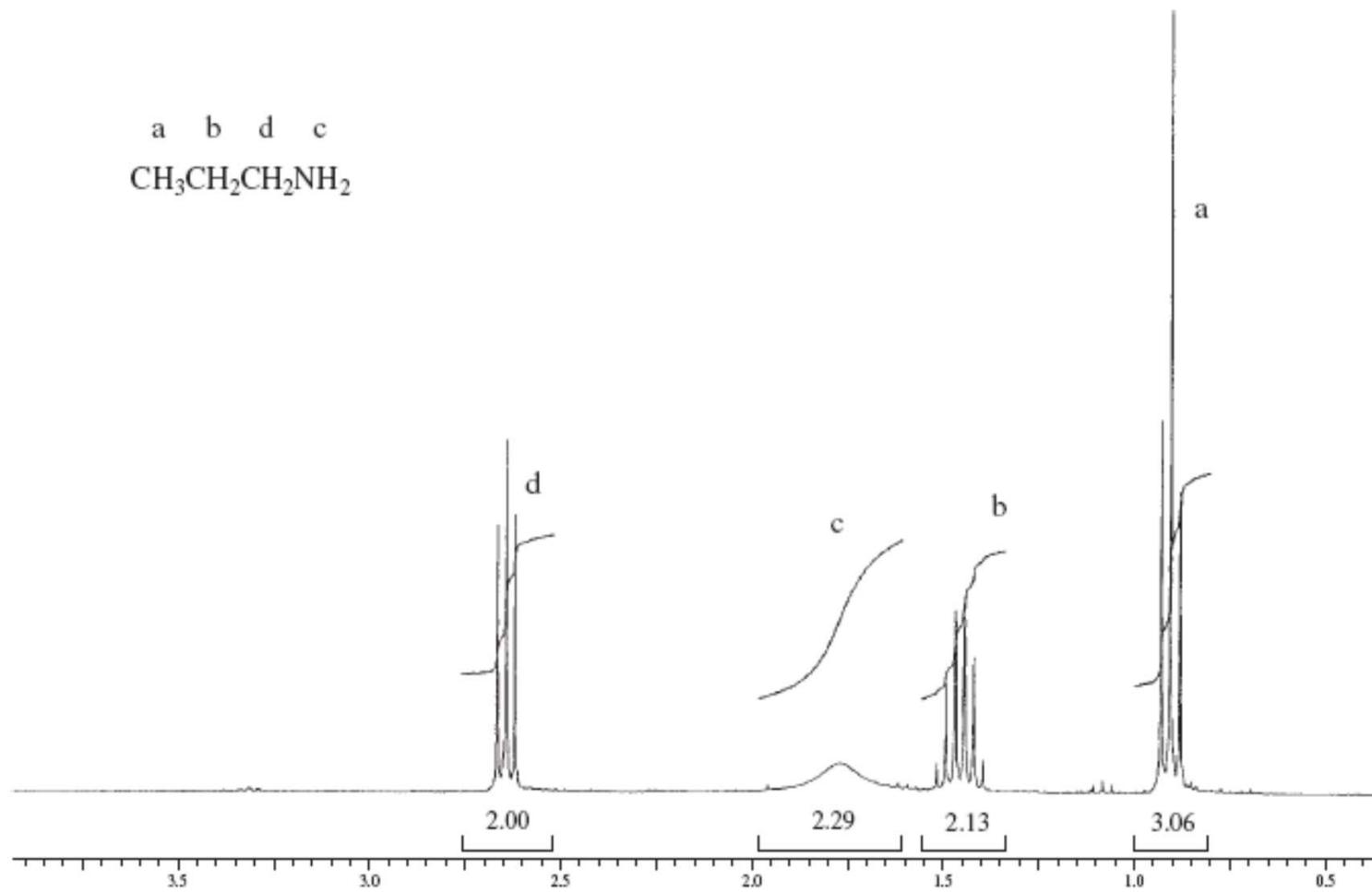


RMN - ESPECTROS

Ex.: Acoplamentos



RMN - ESPECTROS



RMN - ESPECTROS

- Desdobramento spin-spin
- Exemplo : dicloro propano ($C_3H_6Cl_2$)
- Três isômeros com pontos de ebulição próximos.
- Isômero a) $CH_3CH_2CHCl_2$
- 1,1-Dicloro propano
- $\rightarrow C_3H_6Cl_2$ Isômero b) $CH_3CHClCH_2Cl$
- 1,2-Dicloro propano
- Isômero c) $ClCH_2CH_2CH_2Cl$
- 1,3-Dicloro propano

RMN - ESPECTROS

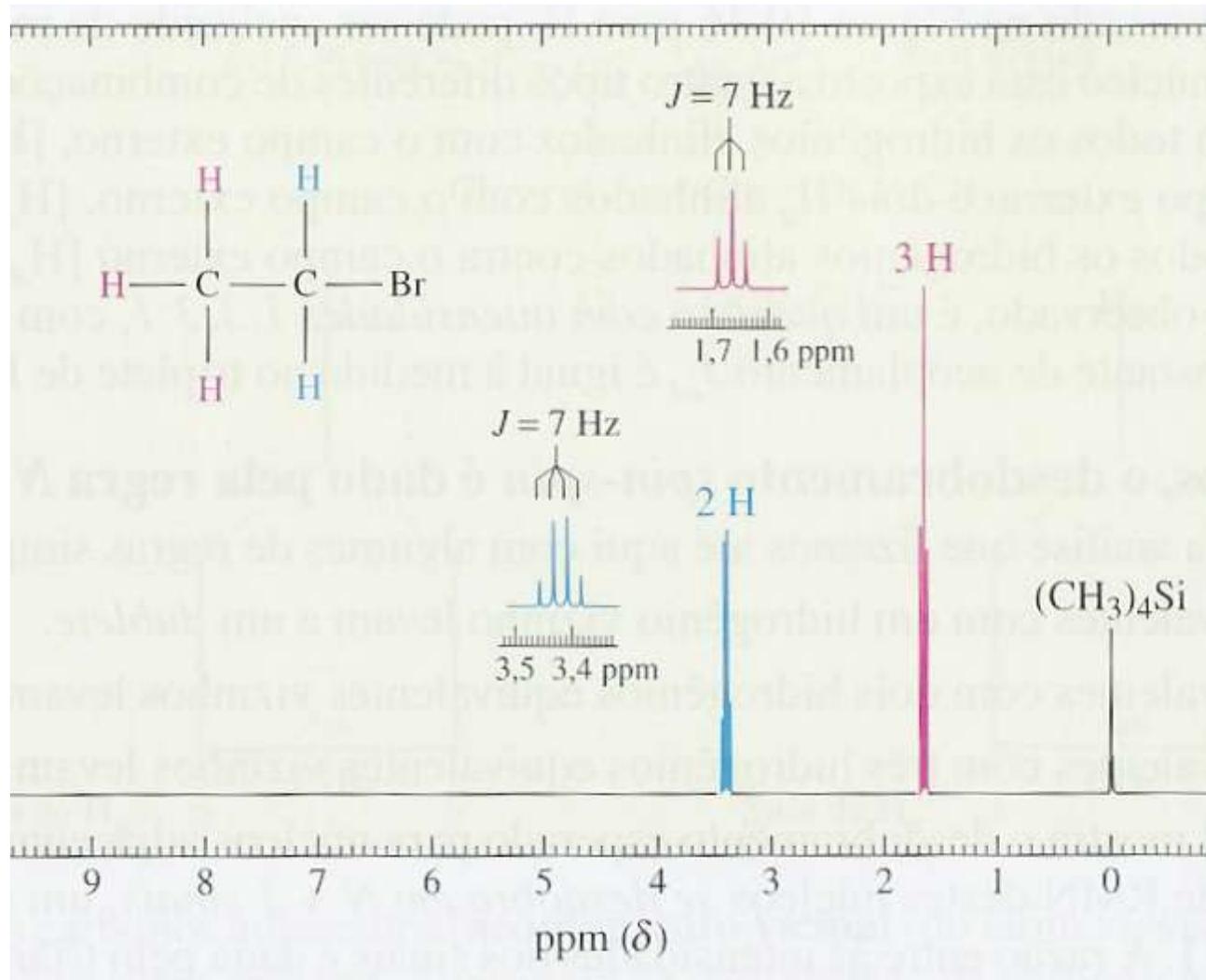
- Isômero a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$
- Mostra 3 tipos de prótons na razão 3:2:1
- $-\text{CHCl}_2$ $\delta = 5,93\text{ppm}$ (desblindagem pelos halogênios)
- CH_3- e $-\text{CH}_2$ respectivamente $\delta = 1,01\text{ppm}$ E $2,34\text{ppm}$
- Isômero b) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$
- Mostra 3 tipos de sinais na razão 3:1:2
- CH_3 - sinal em $1,70\text{ppm}$
- $\text{Cl}-\text{CH}_2-$ e $\text{Cl}-\text{CH}-$ sinais respectivamente em $3,68\text{ppm}$ E $4,17\text{ppm}$.

RMN - ESPECTROS

- **Isômero c) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$**
- **Mostra 2 tipos de sinais na razão 2:1**
- **Cl-CH_2- = 3,71ppm**
- **$-\text{CH}_2-$ = 2,25ppm**

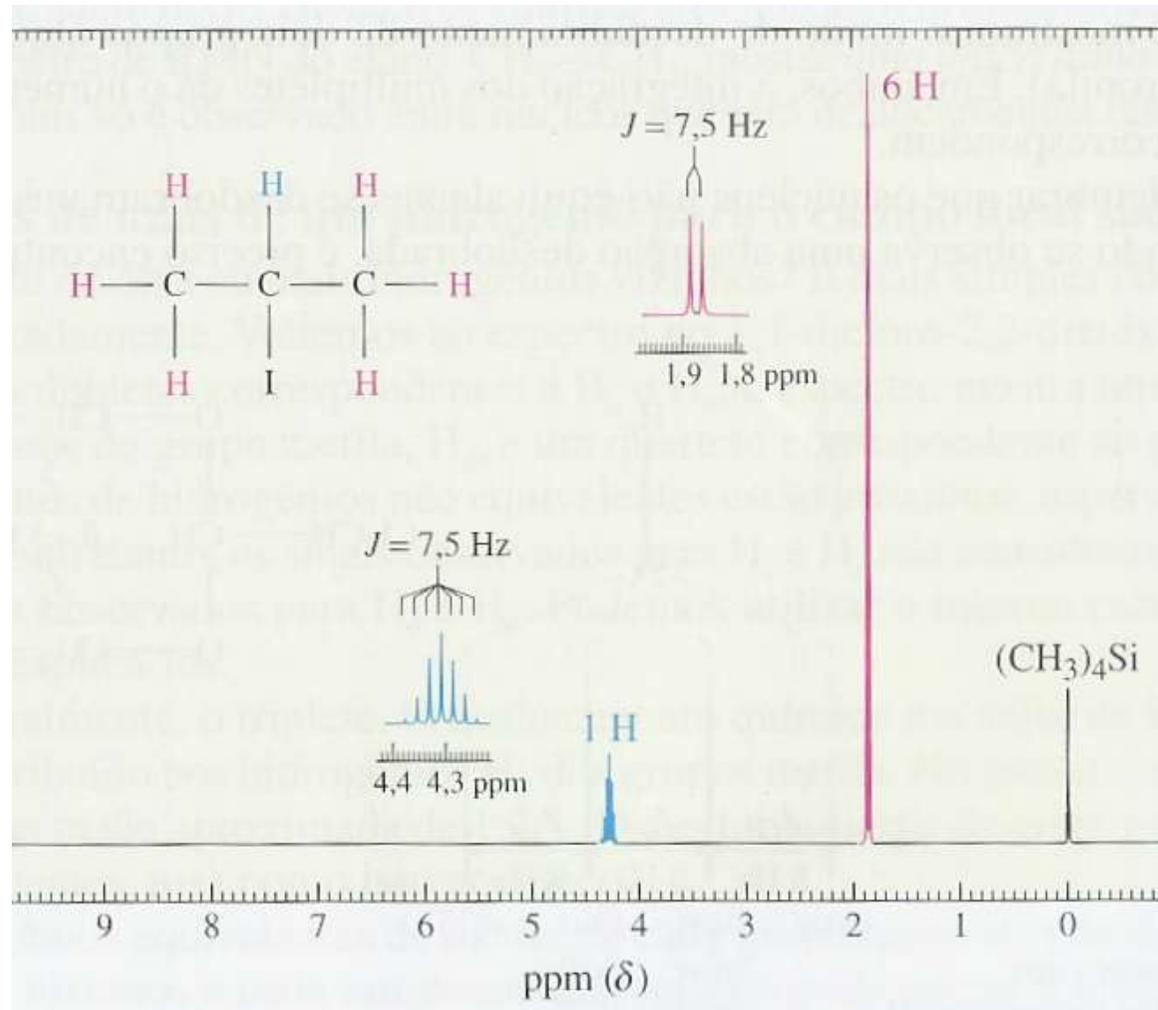
RMN - ESPECTROS

BROMO ETANO 300MHz



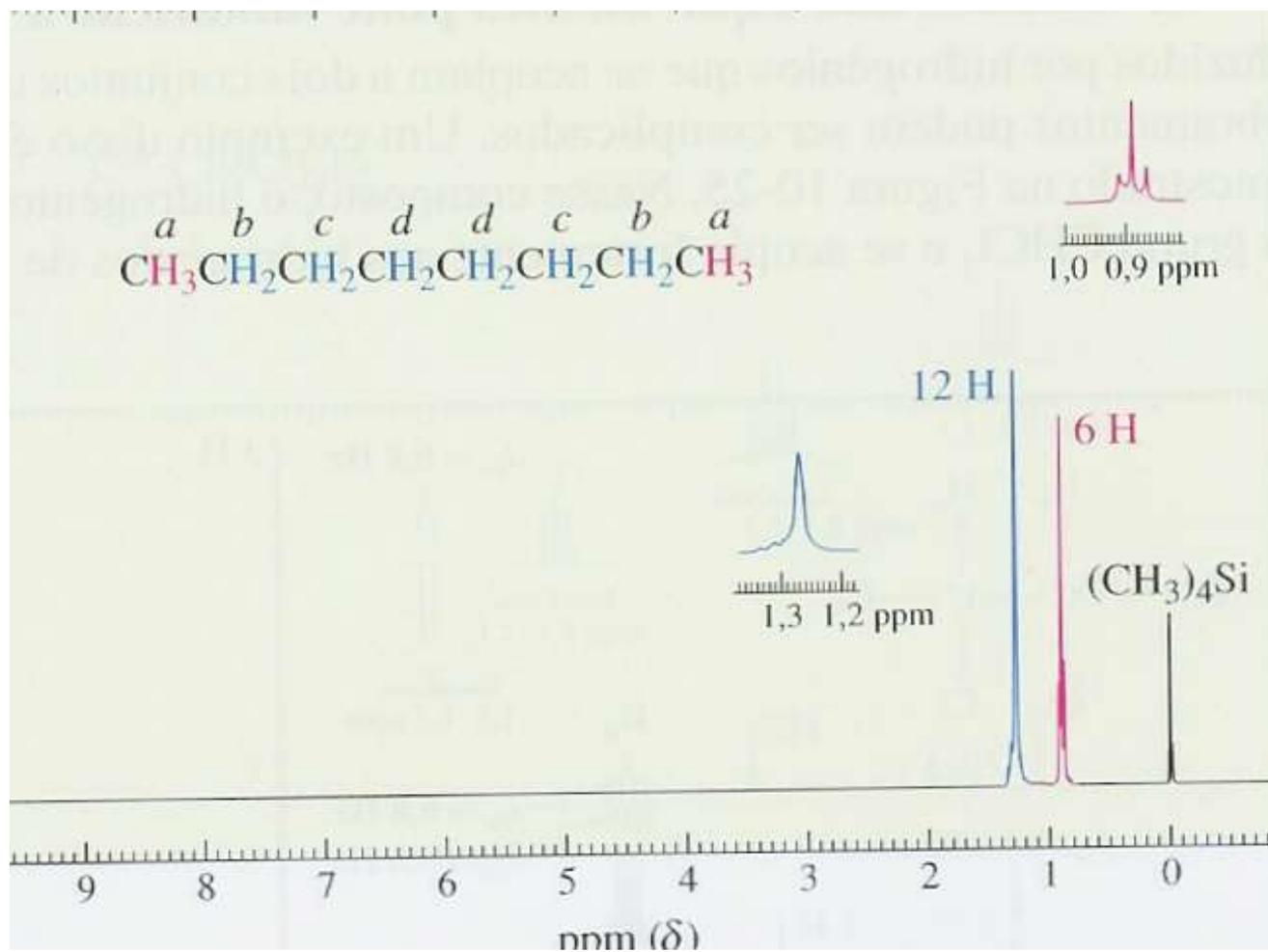
RMN - ESPECTROS

2-iodoPROPANO 300MHz



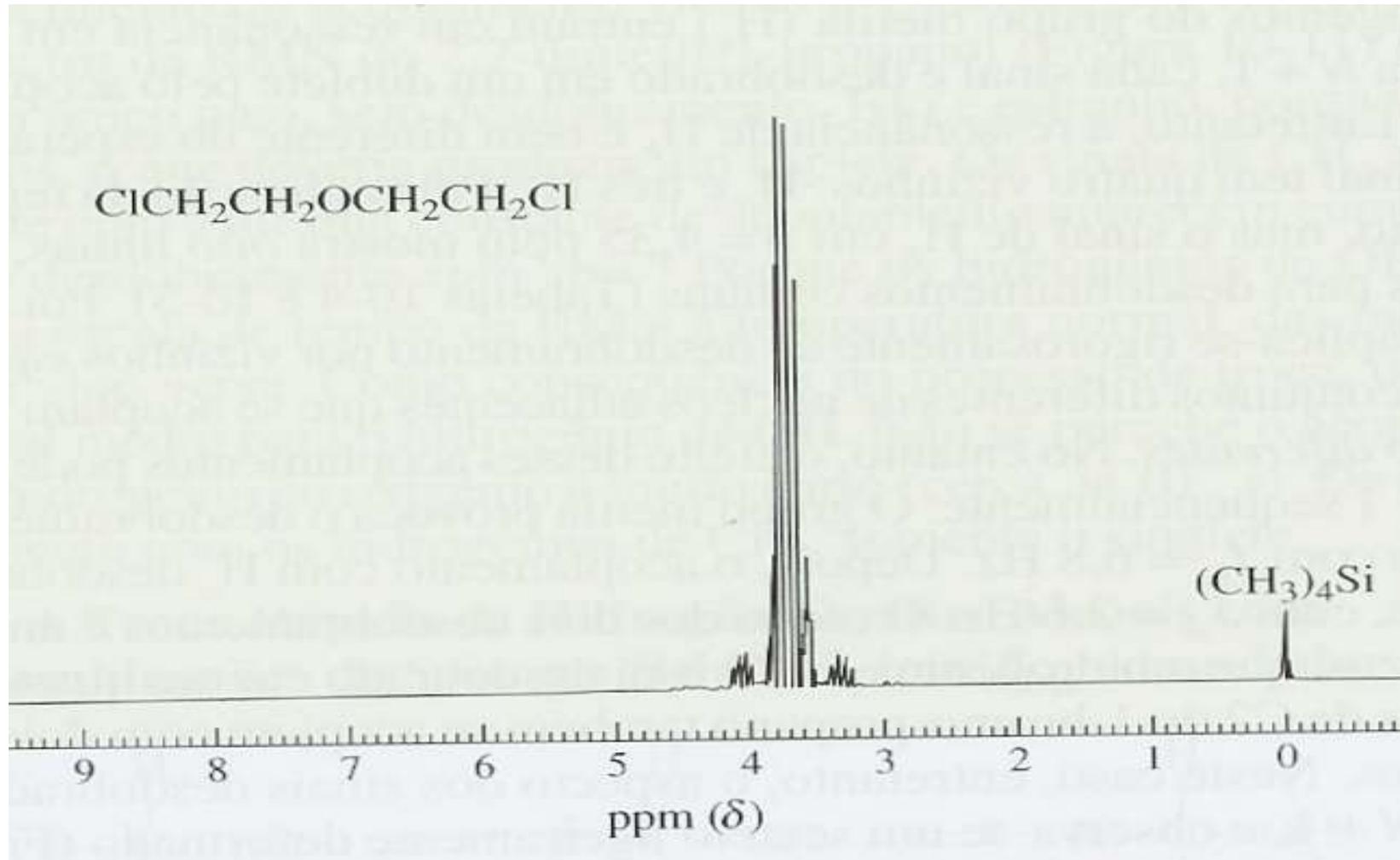
RMN - ESPECTROS

OCTANO - 300MHz



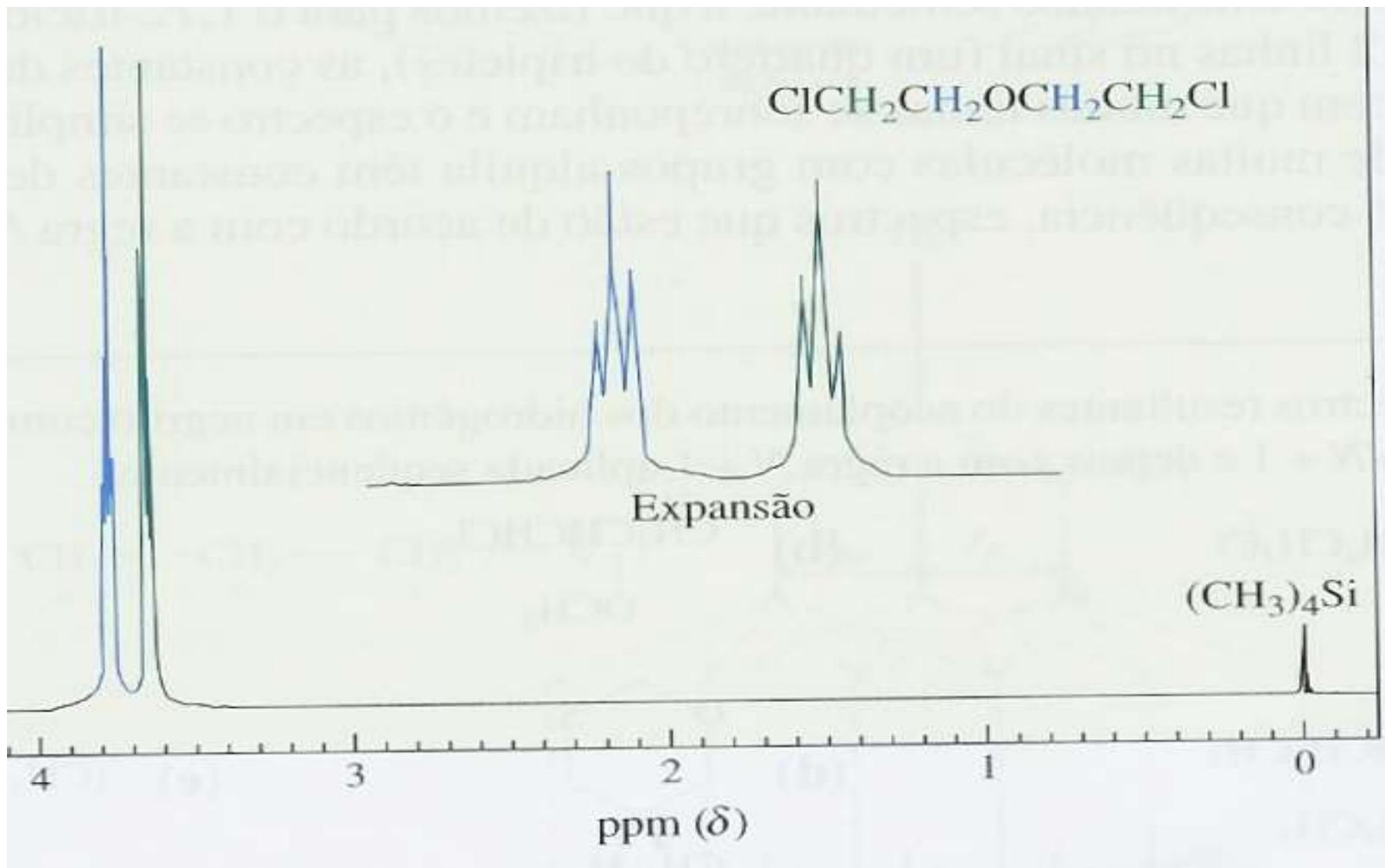
RMN - ESPECTROS

2-CLORO-1(2-CLOROETÓXI)-ETANO - 90MHz



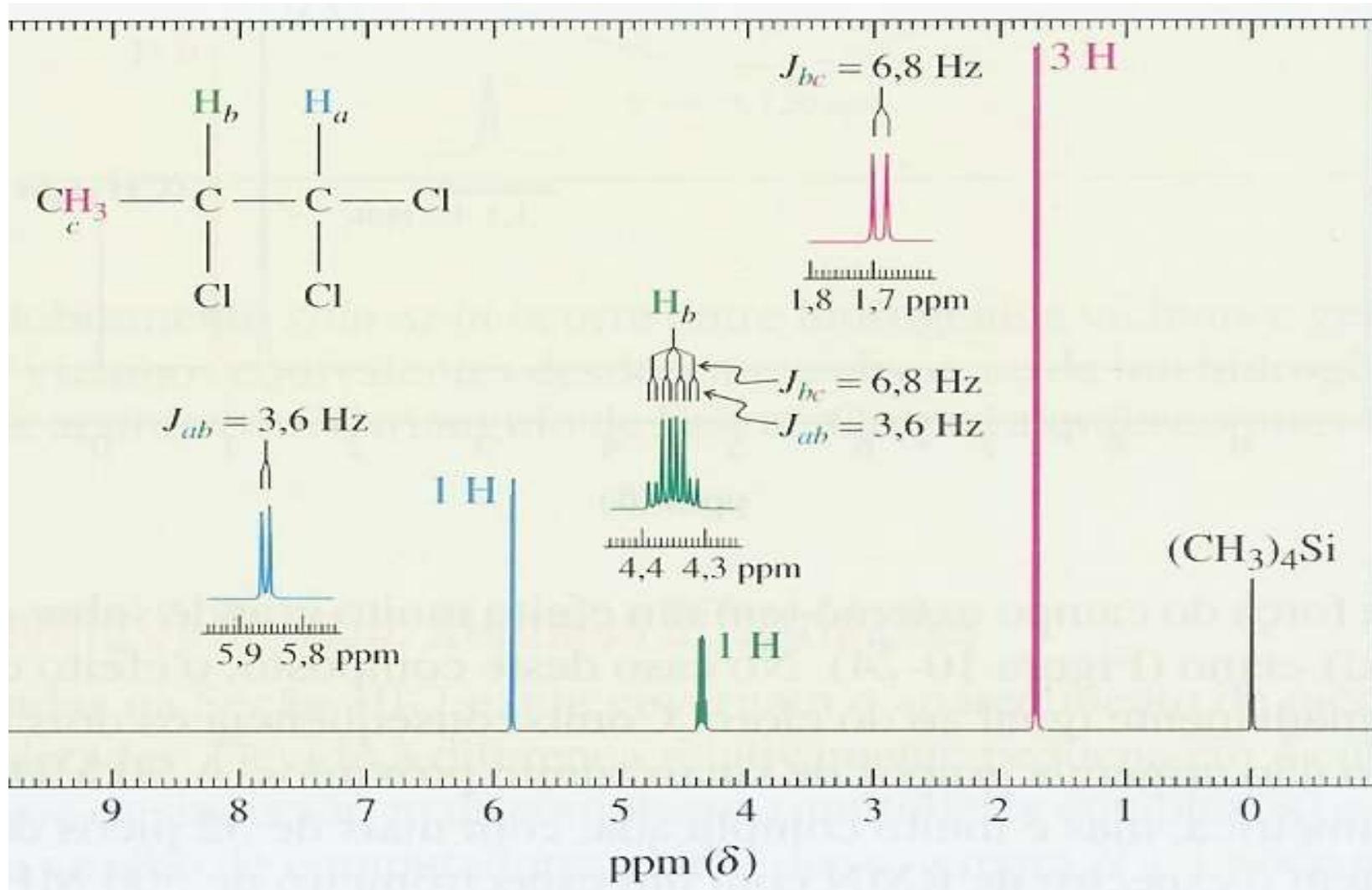
RMN - ESPECTROS

2-CLORO-1(2-CLOROETÓXI)-ETANO - 500MHz



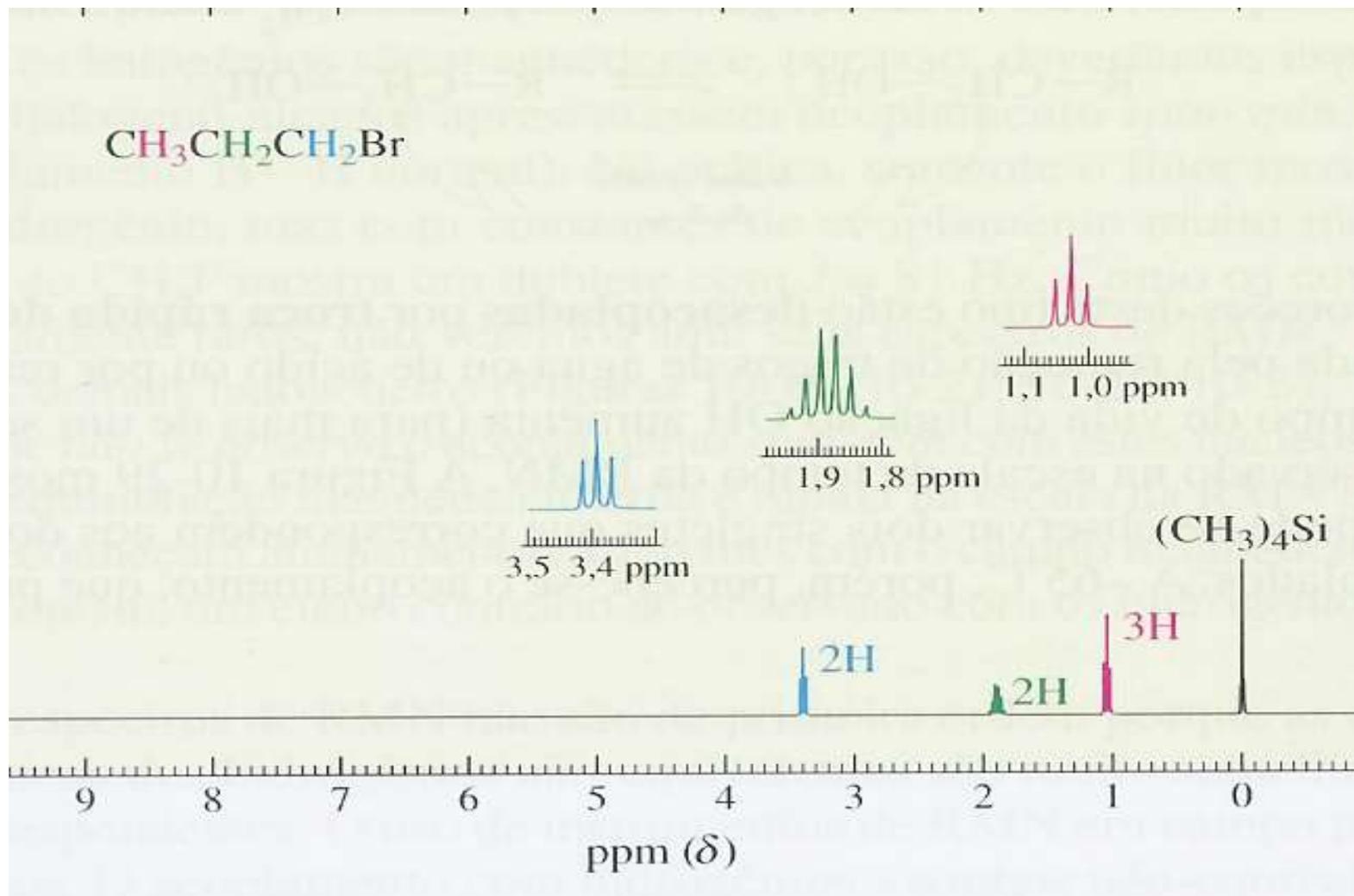
RMN - ESPECTROS

1, 1, 2-TRICLOROPROPANO



RMN - ESPECTROS

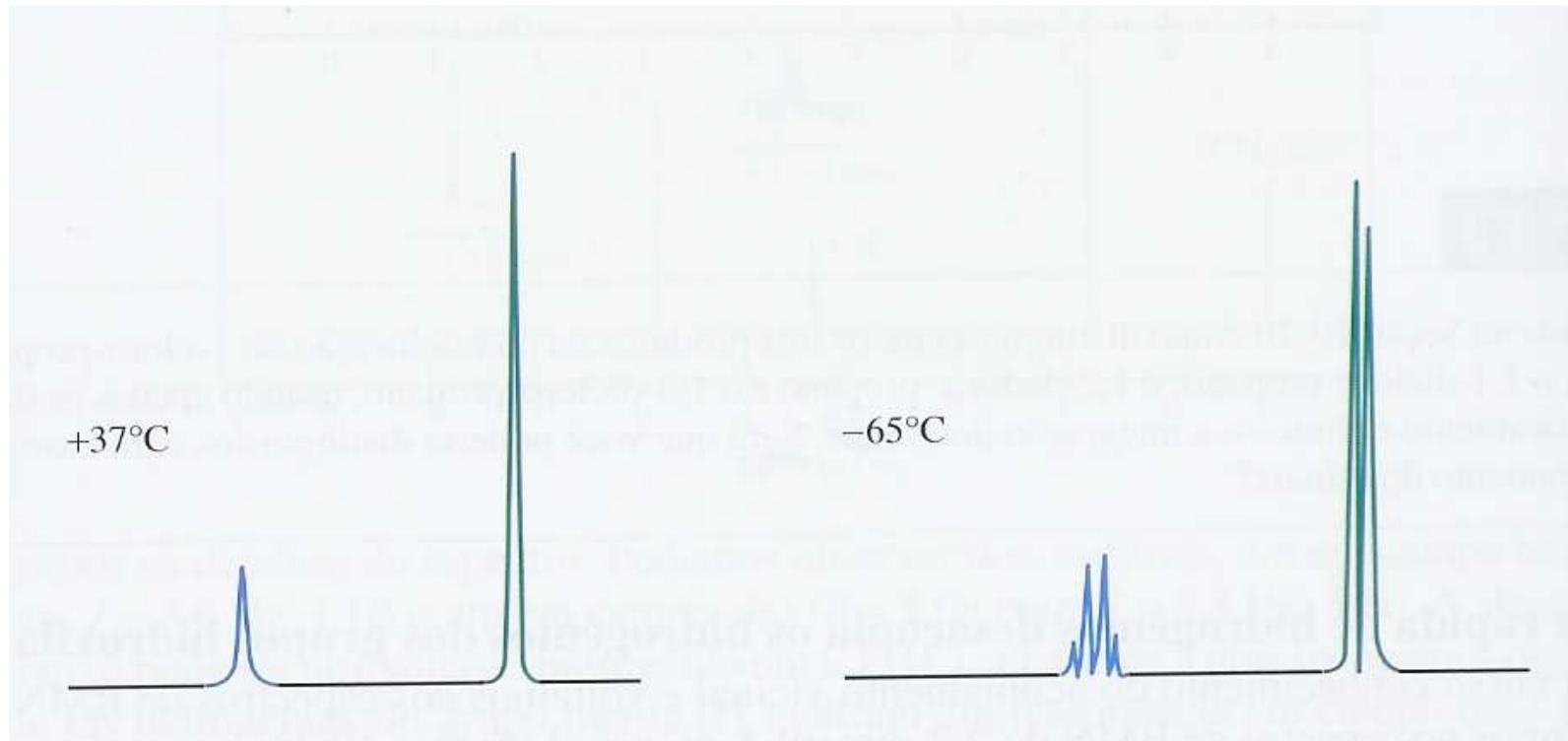
1-BROMO-PROPANO



RMN - ESPECTROS

ACOPLAMENTO SPIN-SPIN DO METANOL COM A TEMPERATURA

Ex.: Metanol

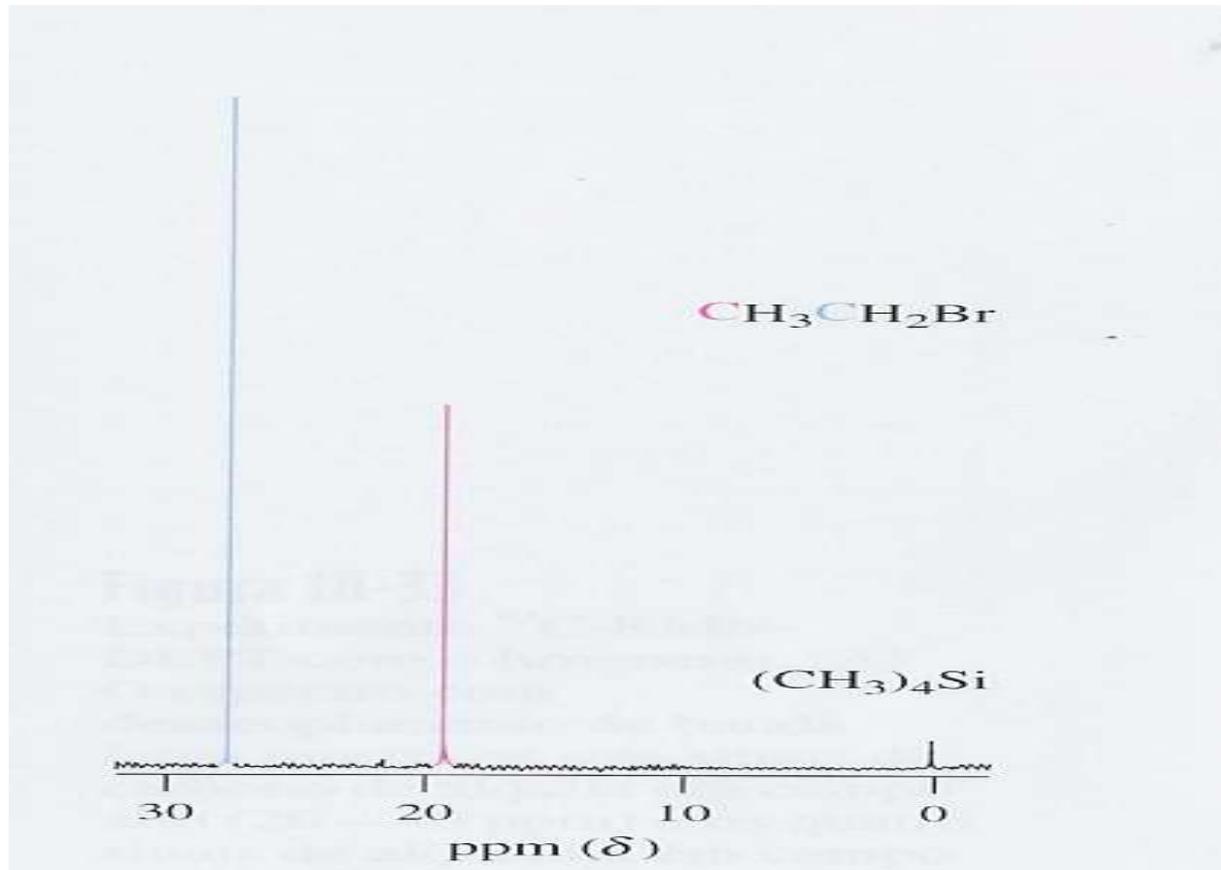


RMN - ¹³C

ESPECTROS DE CARBONO-13

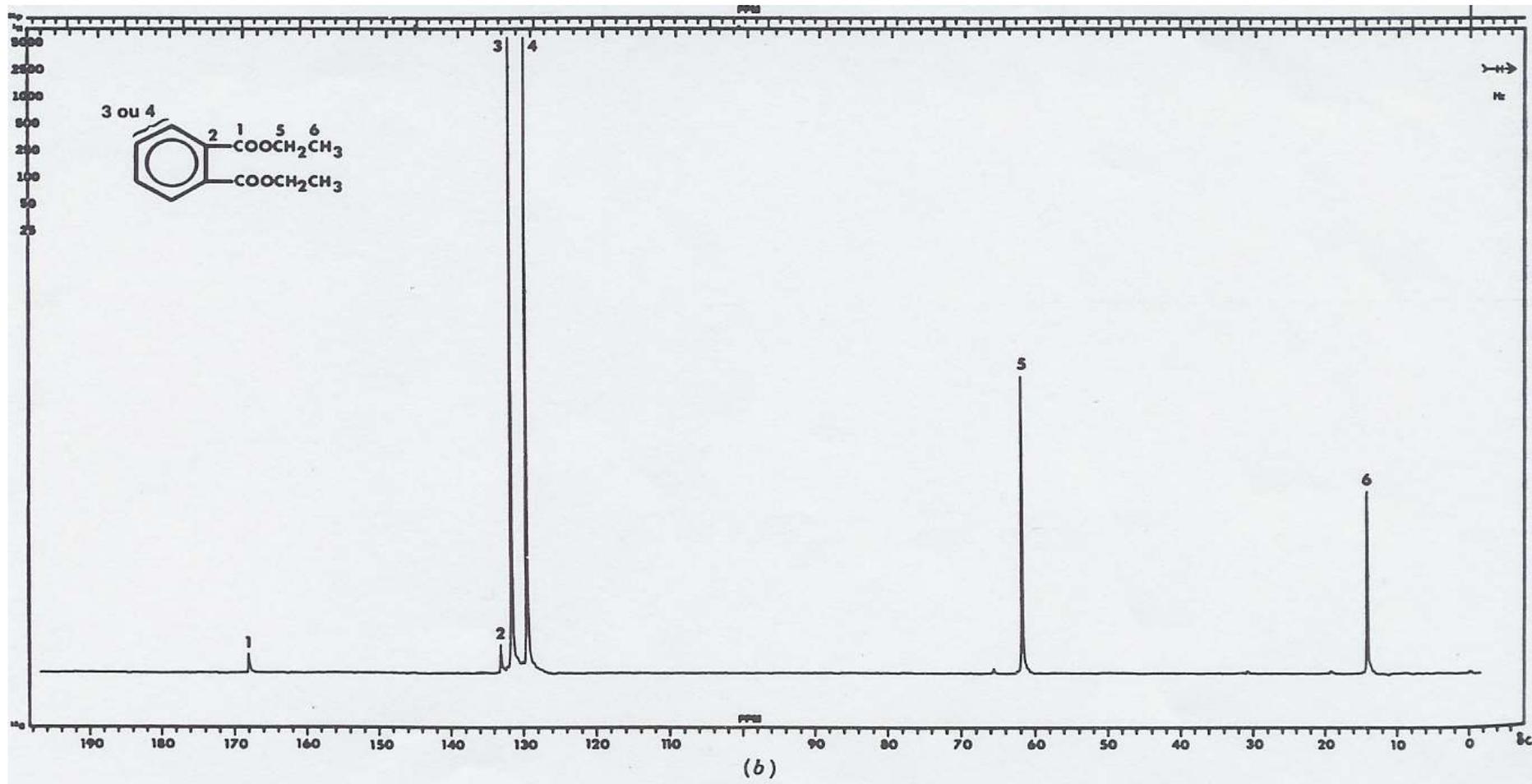
RMN - ^{13}C

ESPECTRO DO BROMO ETANO DESACOPLADO



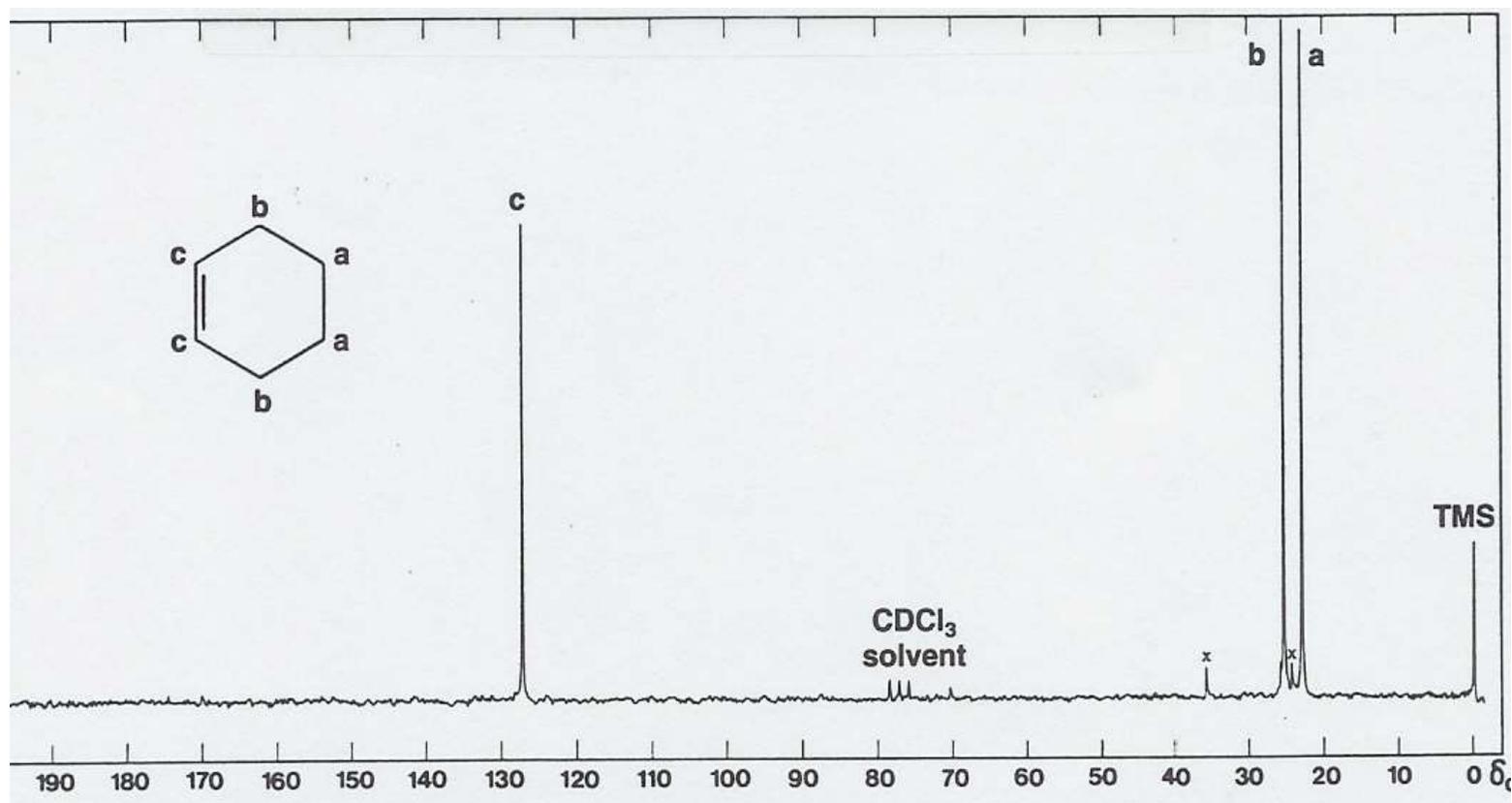
RMN - ^{13}C

FITALATO DE DIETILA COMPLETAMENTE DESACOPLADO (CDCl_3)



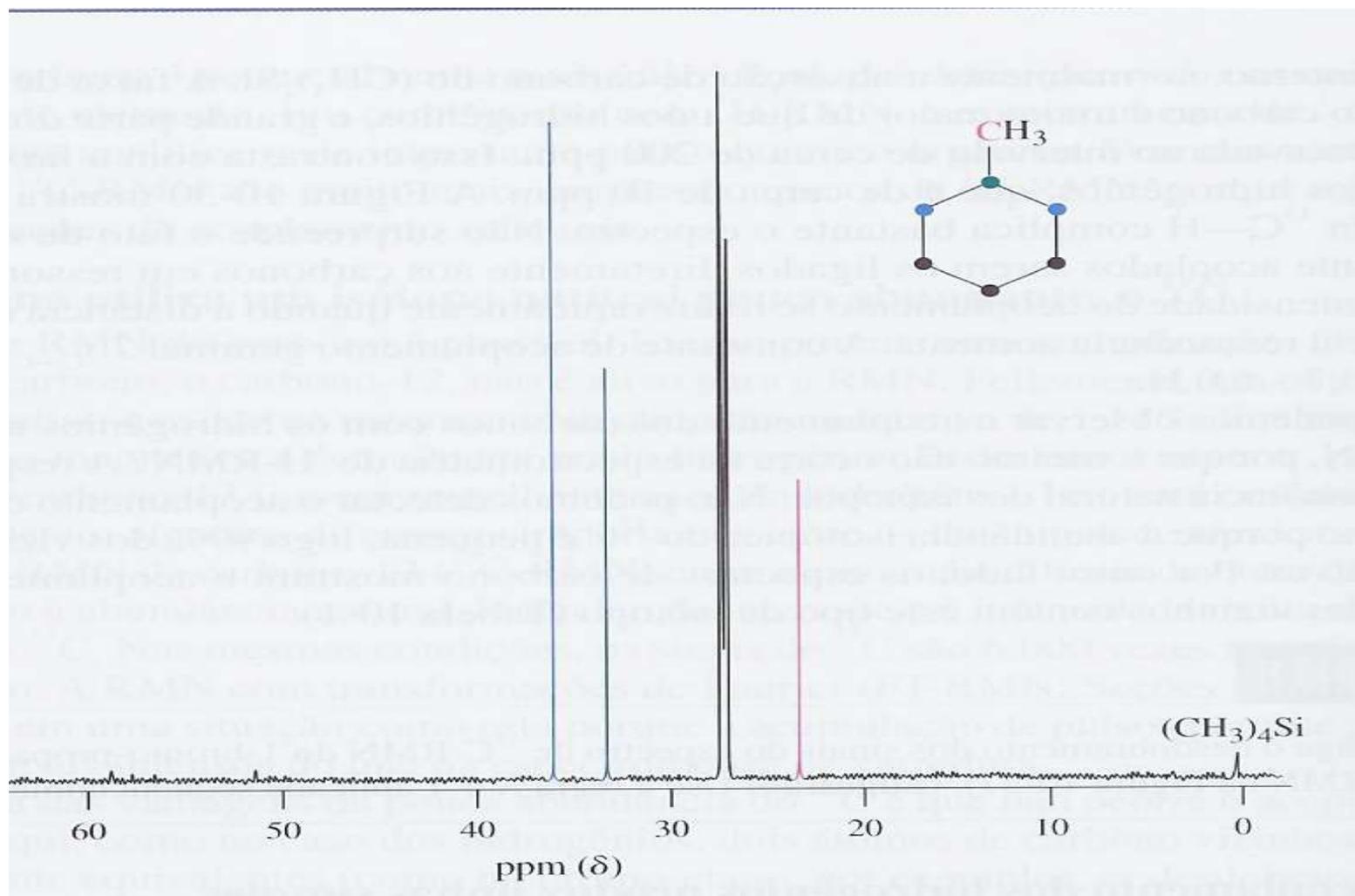
RMN ^{13}C

RMN DESACOPLADO DO CICLOHEXENO



RMN ^{13}C

^{13}C -RMN DESACOPLADO DO METIL-CICLOHEXANO

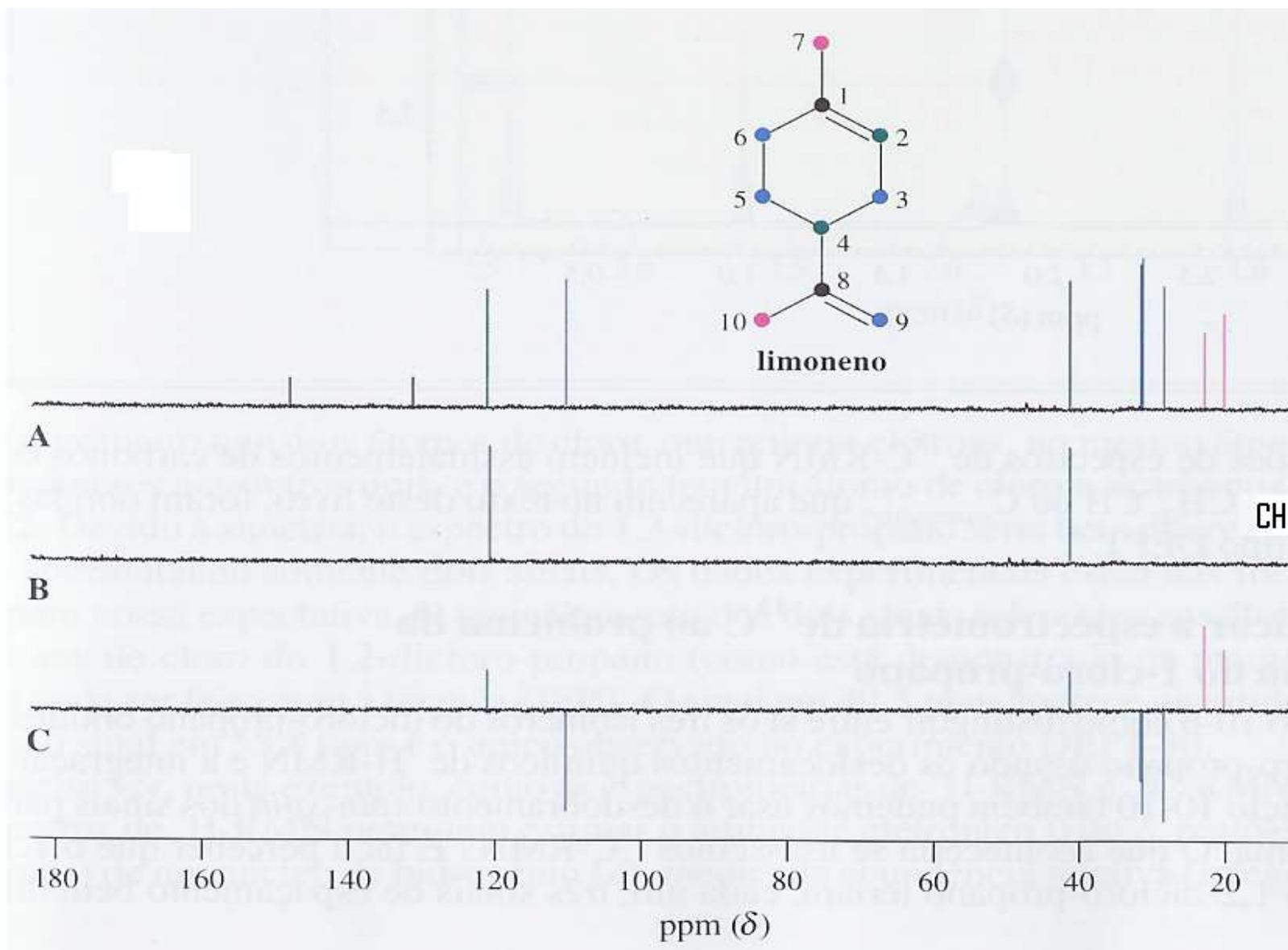


RMN - ^{13}C - DEPT

EXEMPLO DE DIFERENTE TÉCNICAS

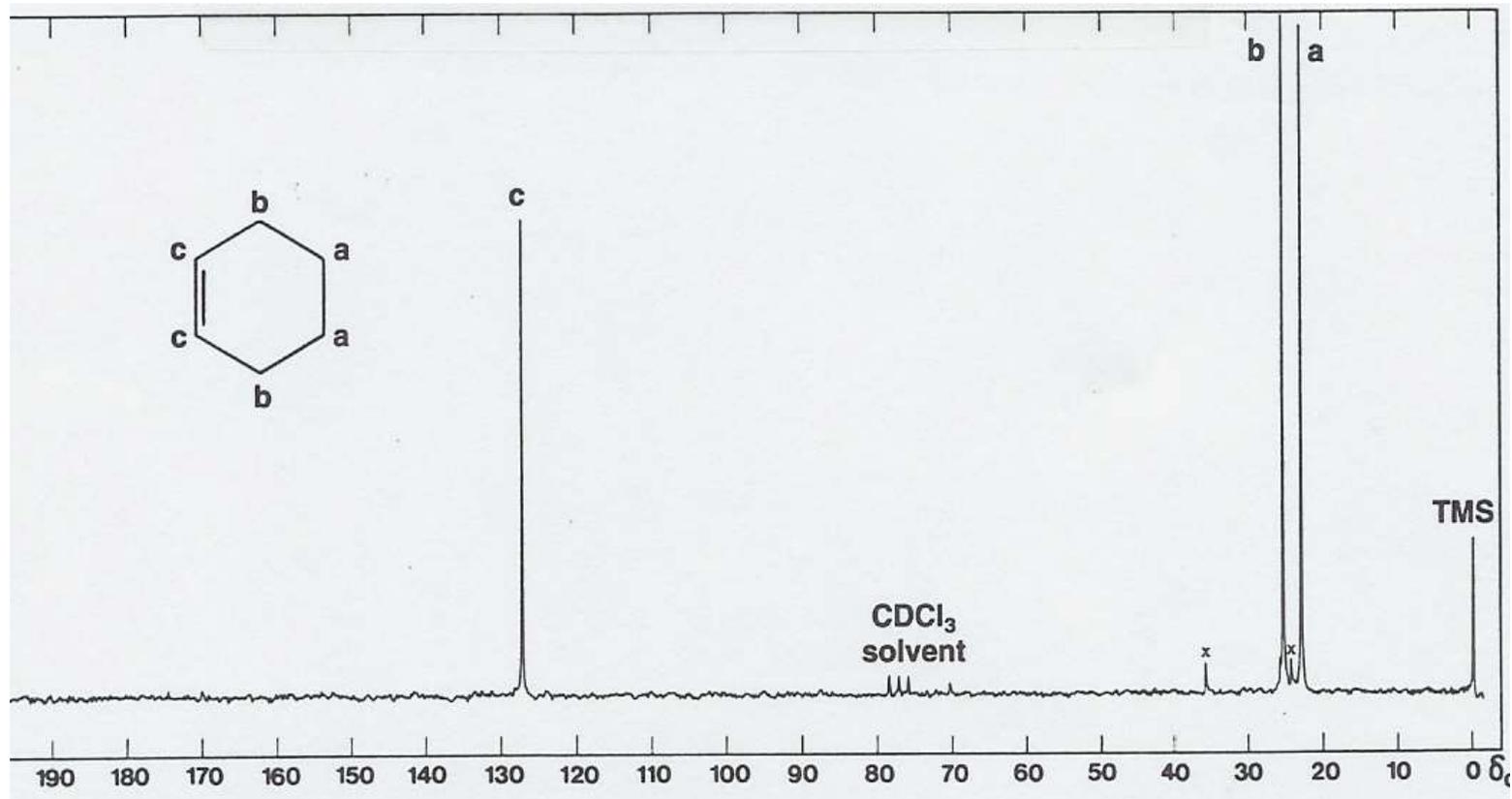
- **(A) Primeiro espectro de ^{13}C RMN:** o espectro ^{13}C totalmente desacoplado de **banda larga** apresenta os deslocamentos químicos de **9 sinais** referentes a todos os carbonos da molécula.
- **(B) Segundo espectro de ^{13}C RMN DEPT-90:** o espectro **DEPT-90** apresenta somente **sinais** referentes aos carbonos tipo **CH**.
- **(C) Terceiro espectro de ^{13}C RMN DEPT-135:** O espectro **DEPT-135** aparecem como **sinais positivos** sinais referentes aos carbonos **CH** e **sinais** referentes aos carbonos tipo **CH₃** e como **sinal negativo** aparecem **os sinais** referentes aos carbonos tipo **CH₂** e sinal do **carbono quaternário**.

RMN - ^{13}C - DEPT



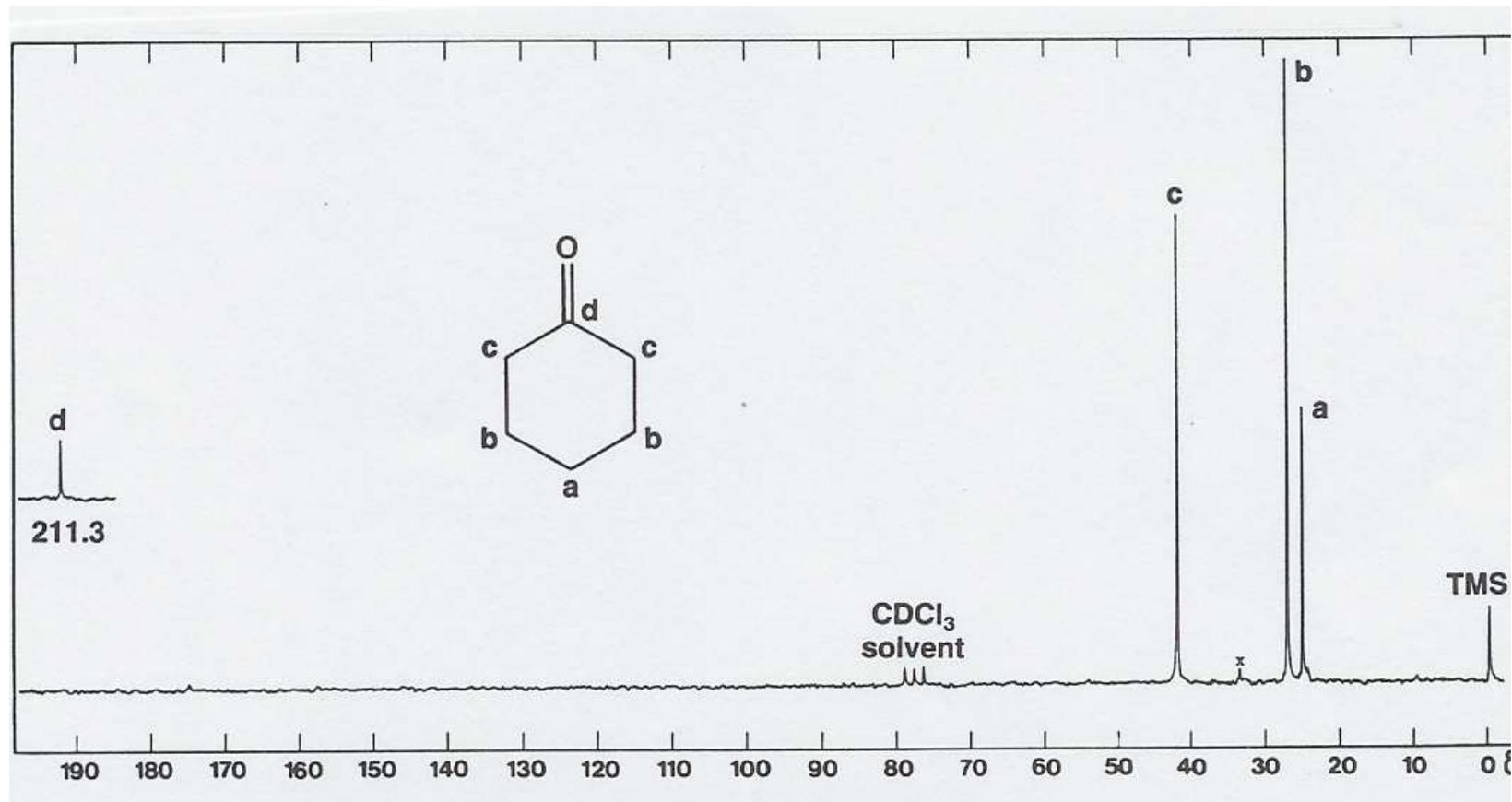
RMN ^{13}C

RMN DESACOPLADO DO CICLOHEXENO



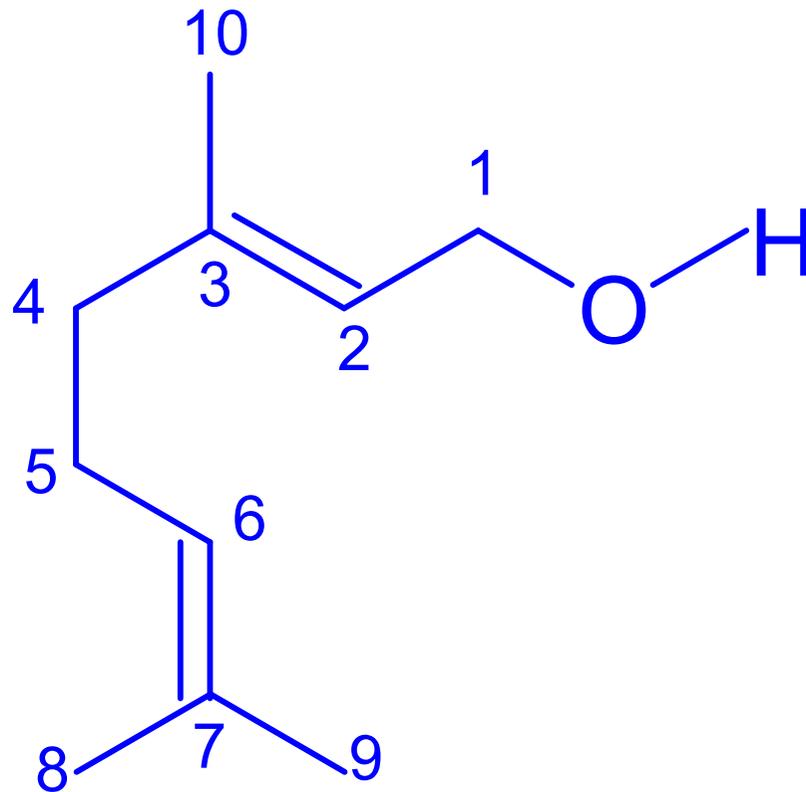
RMN ^{13}C

RMN DESACOPLADO DA CICLOHEXANONA

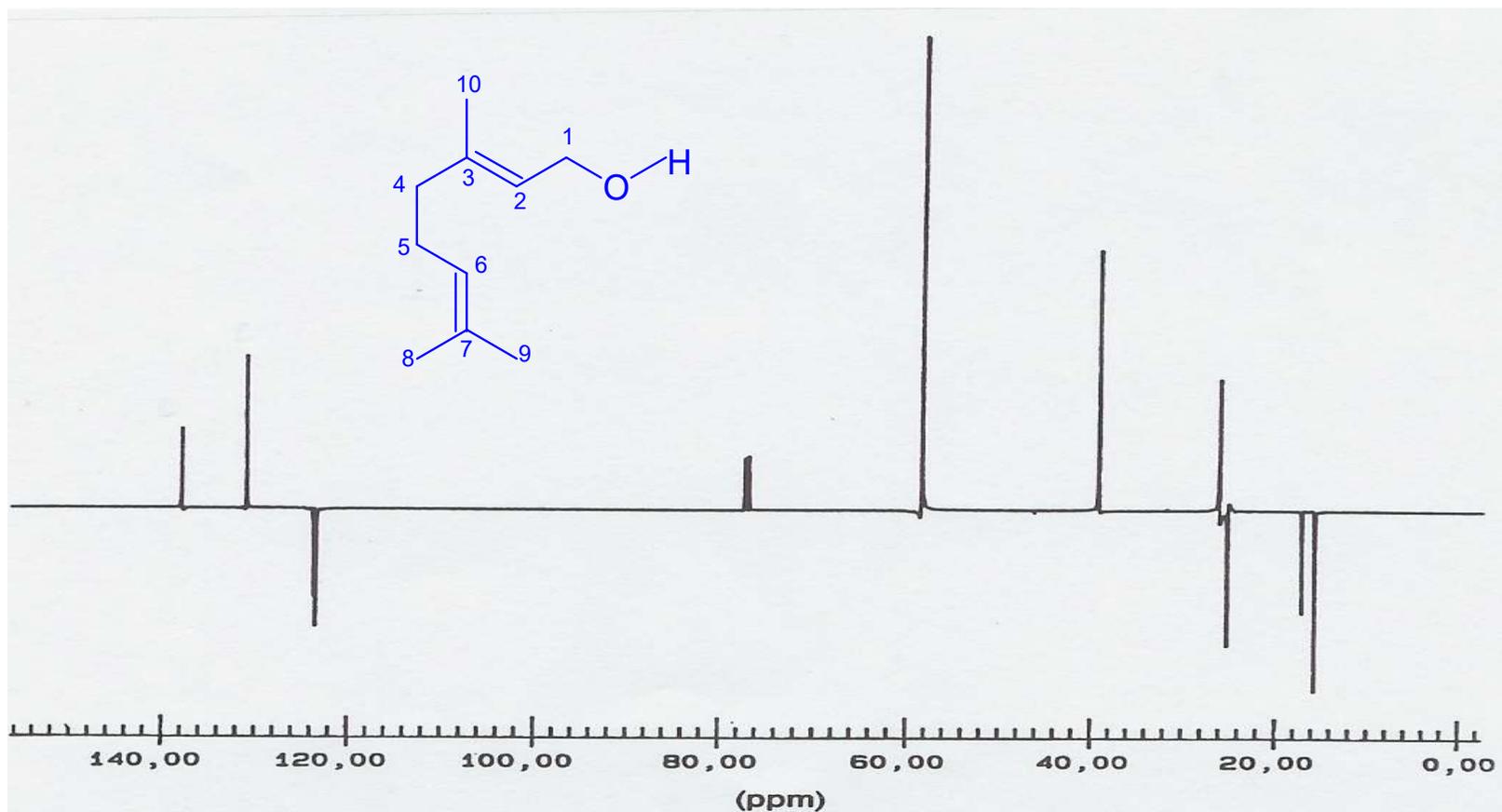


RMN ^{13}C

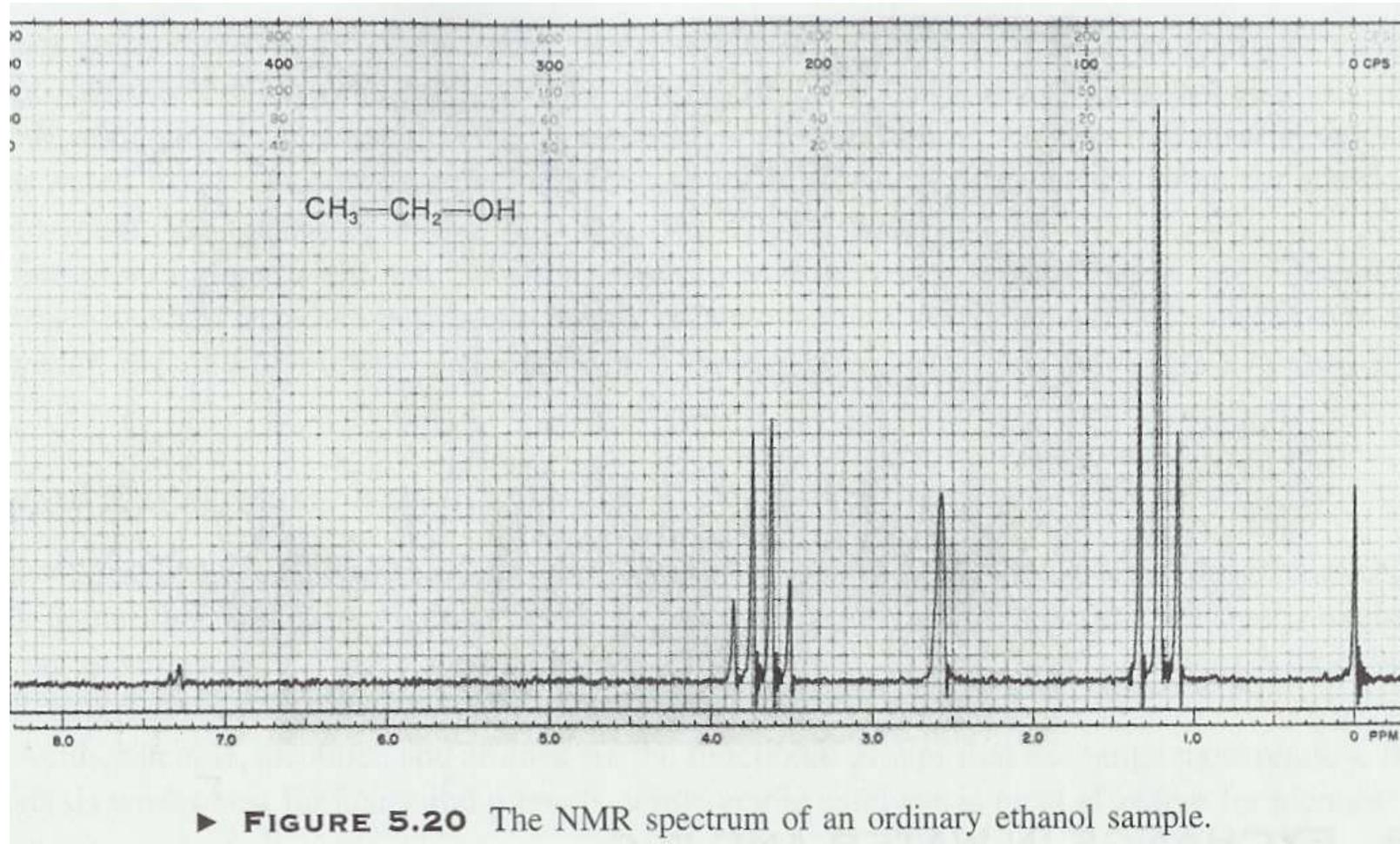
RMN DESACOPLADO DO GERANIOL



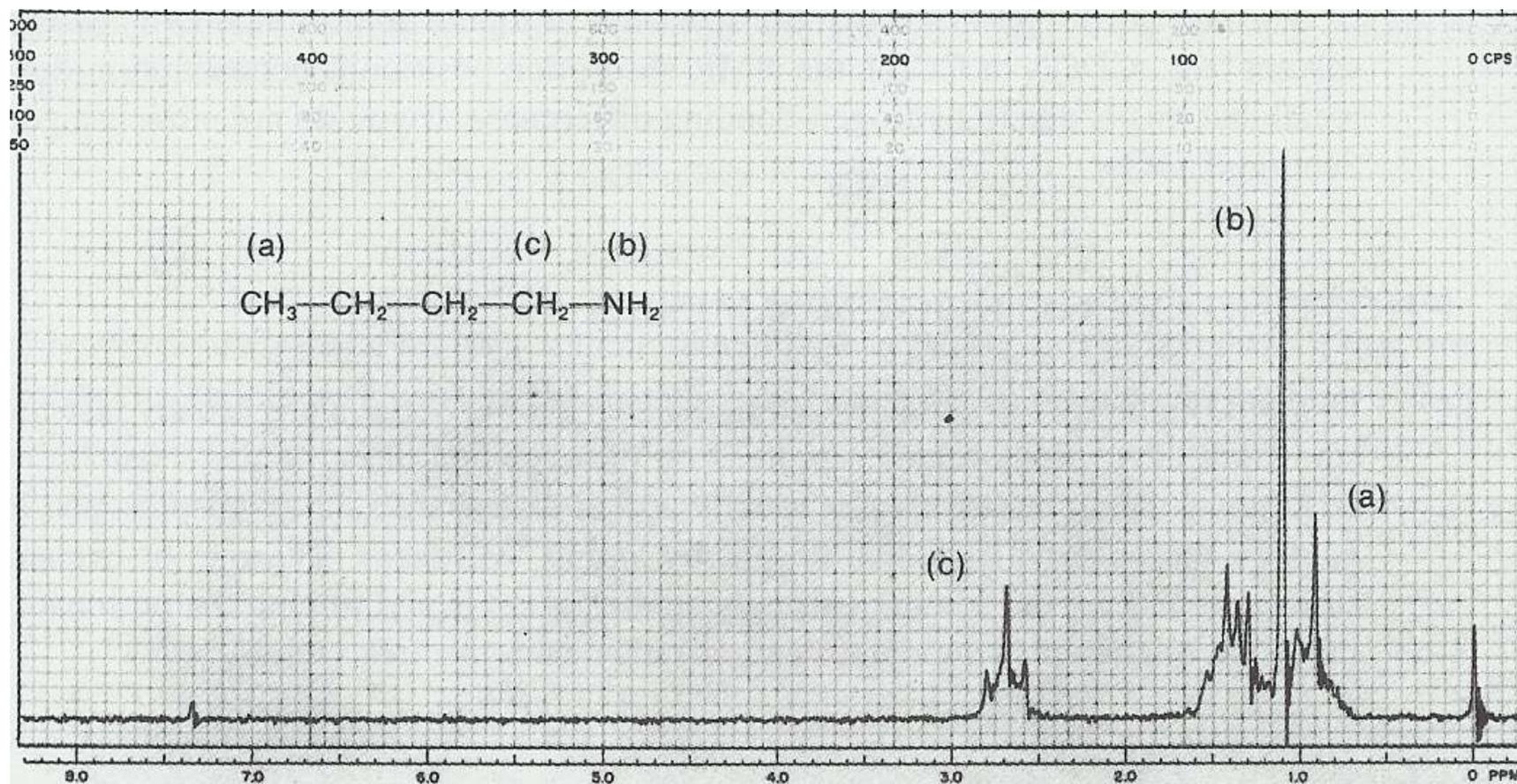
RMN ^{13}C
RMN APT DO GERANIOL CH E CH_3 PARA BAIXO
E
 CH_2 E C (QUATERNÁRIO) PARA CIMA



¹H RMN DO ETANOL

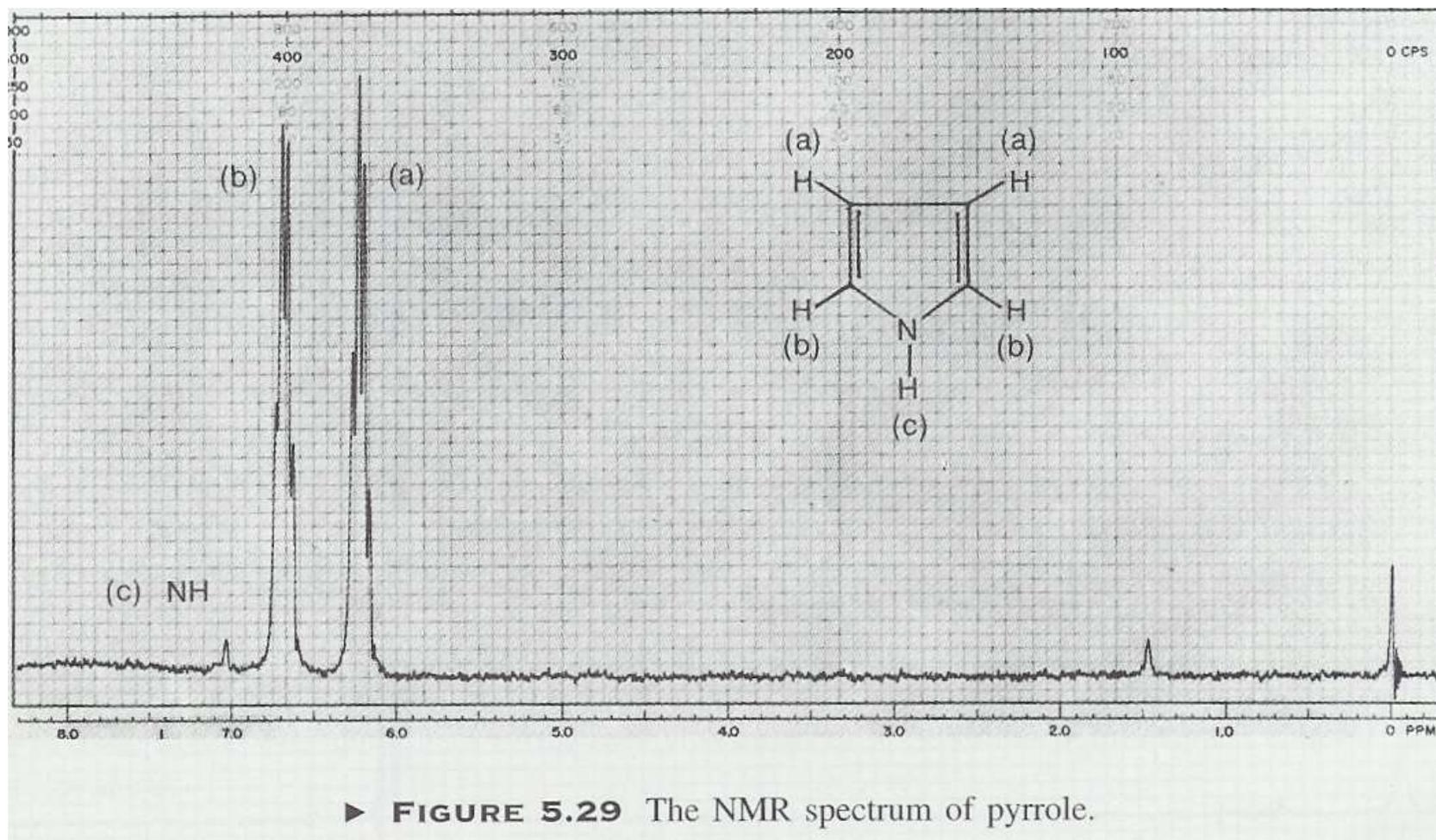


^1H RMN DA *n*-BUTILAMINA

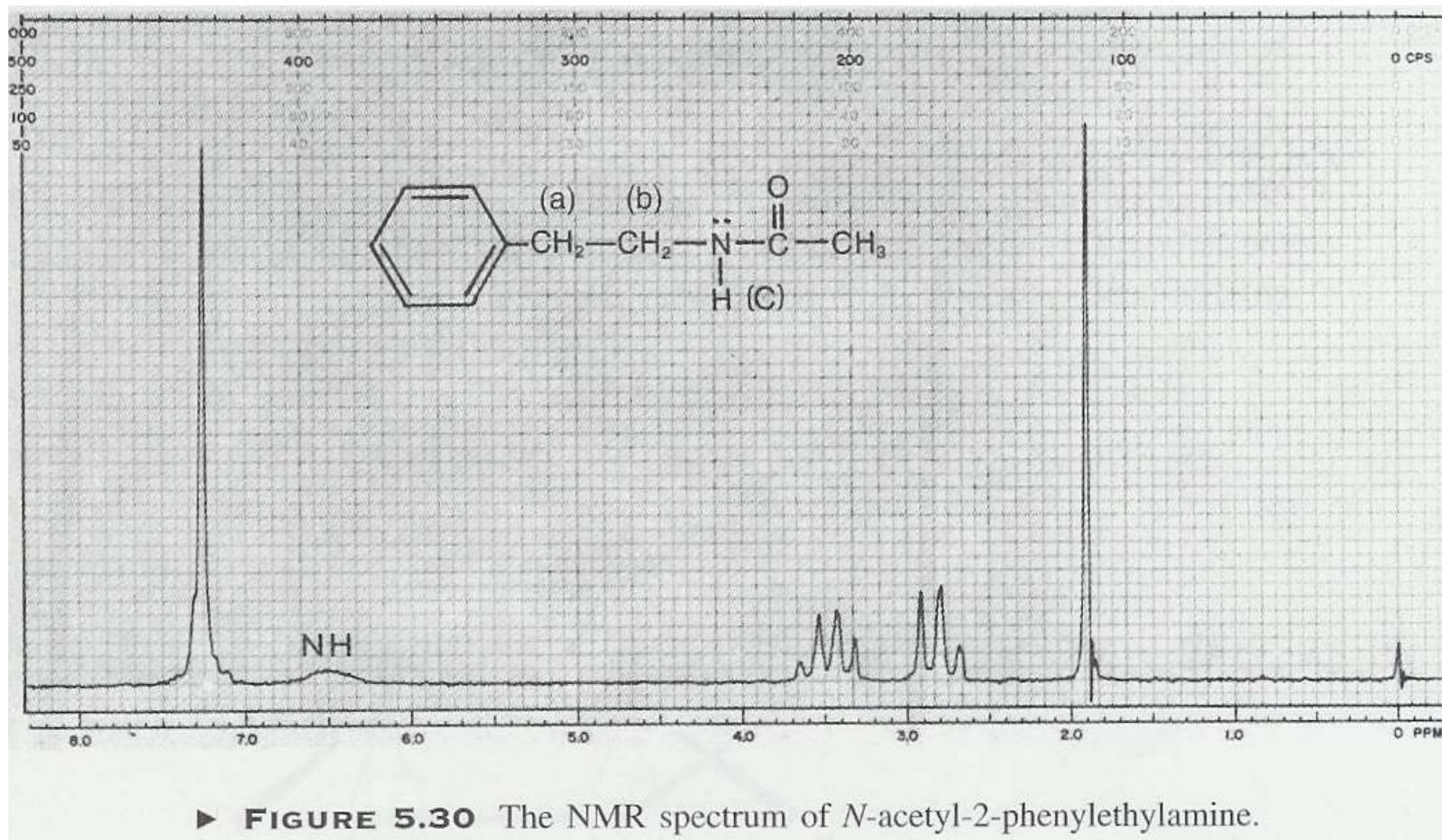


► **FIGURE 5.24** The NMR spectrum of *n*-butylamine.

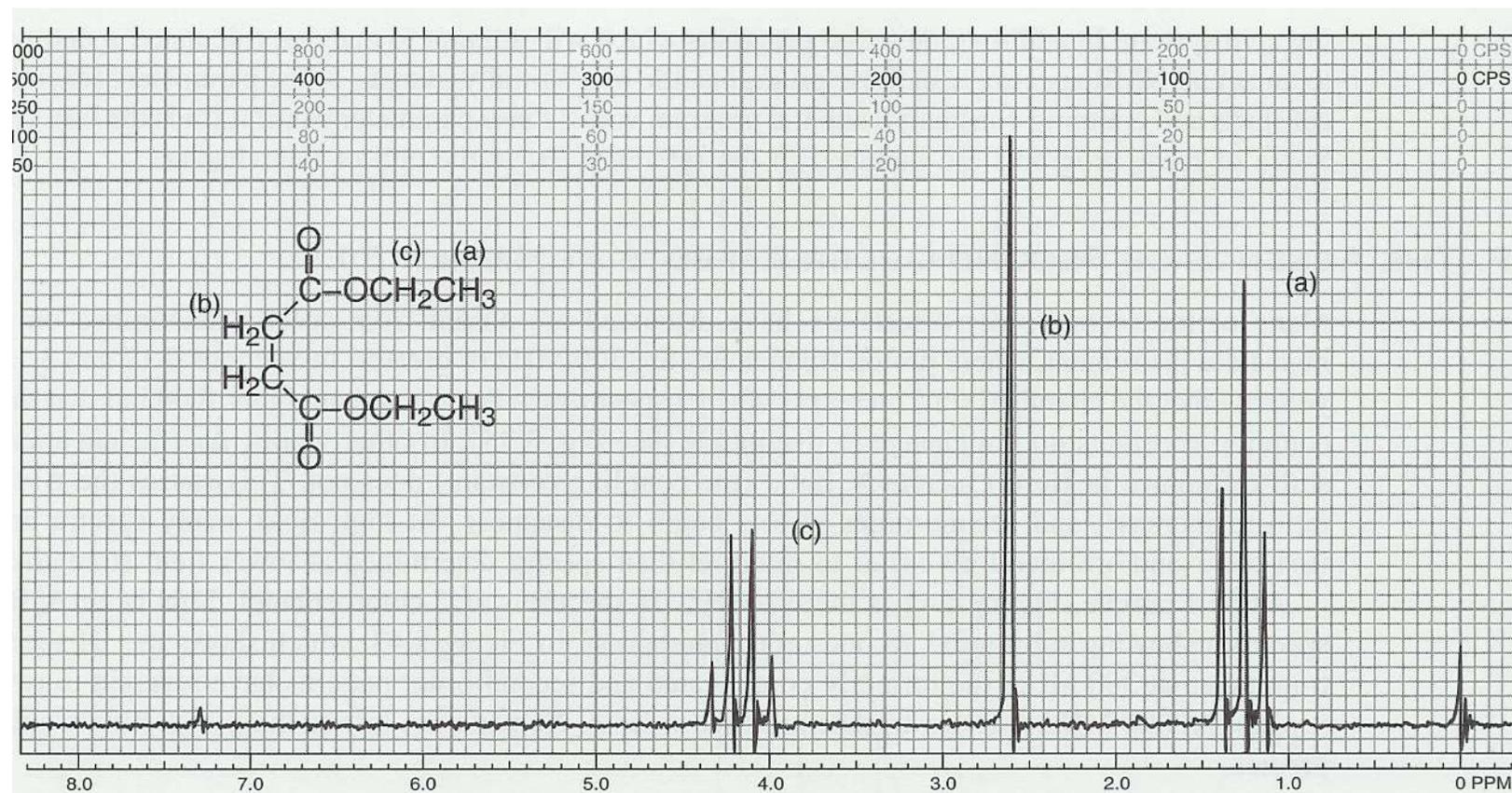
^1H RMN DO PIRROL



¹H RMN DO N-ACETI-2-FENILETILAMINA

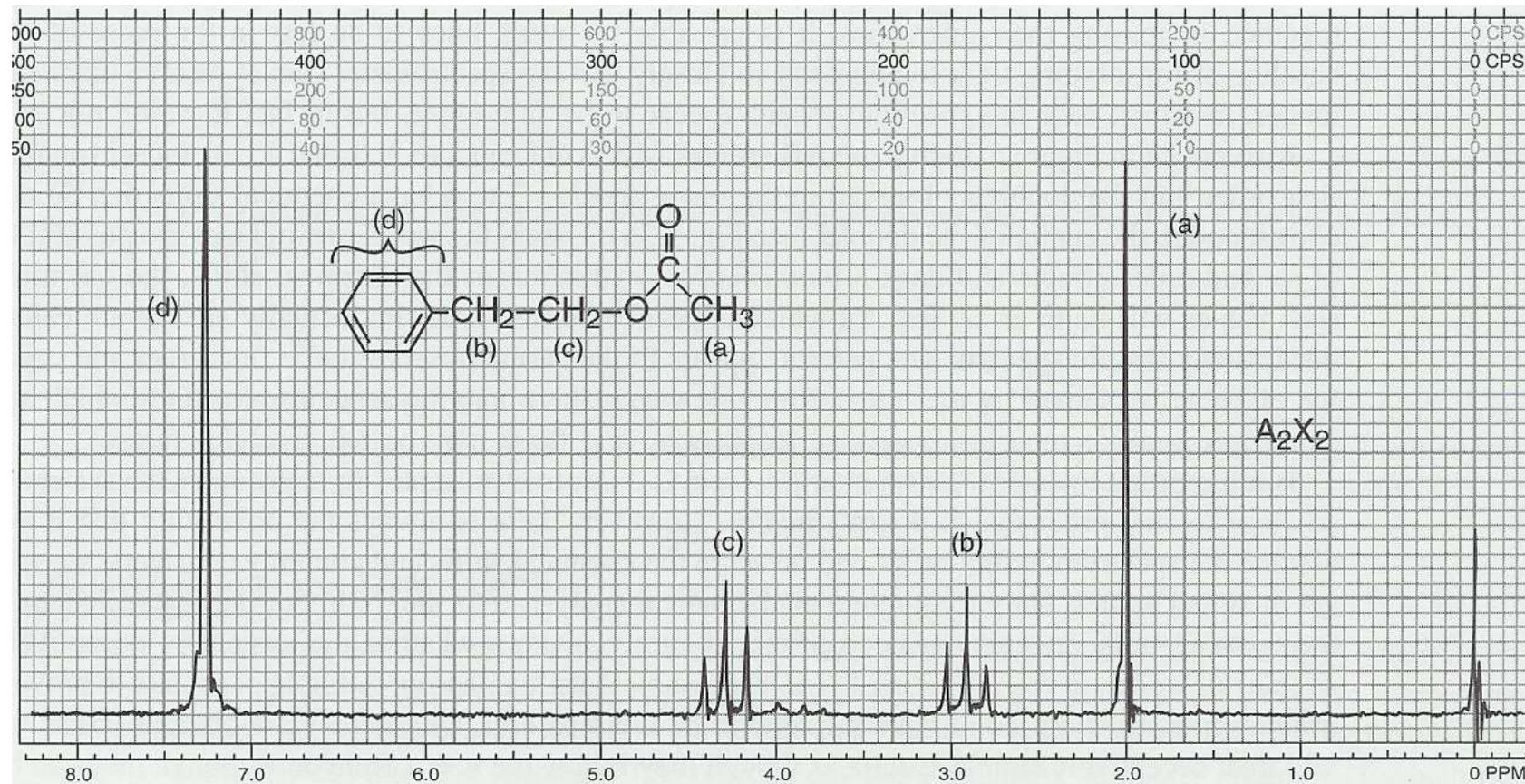


¹H RMN DA DIETILSUCCINAMIDA



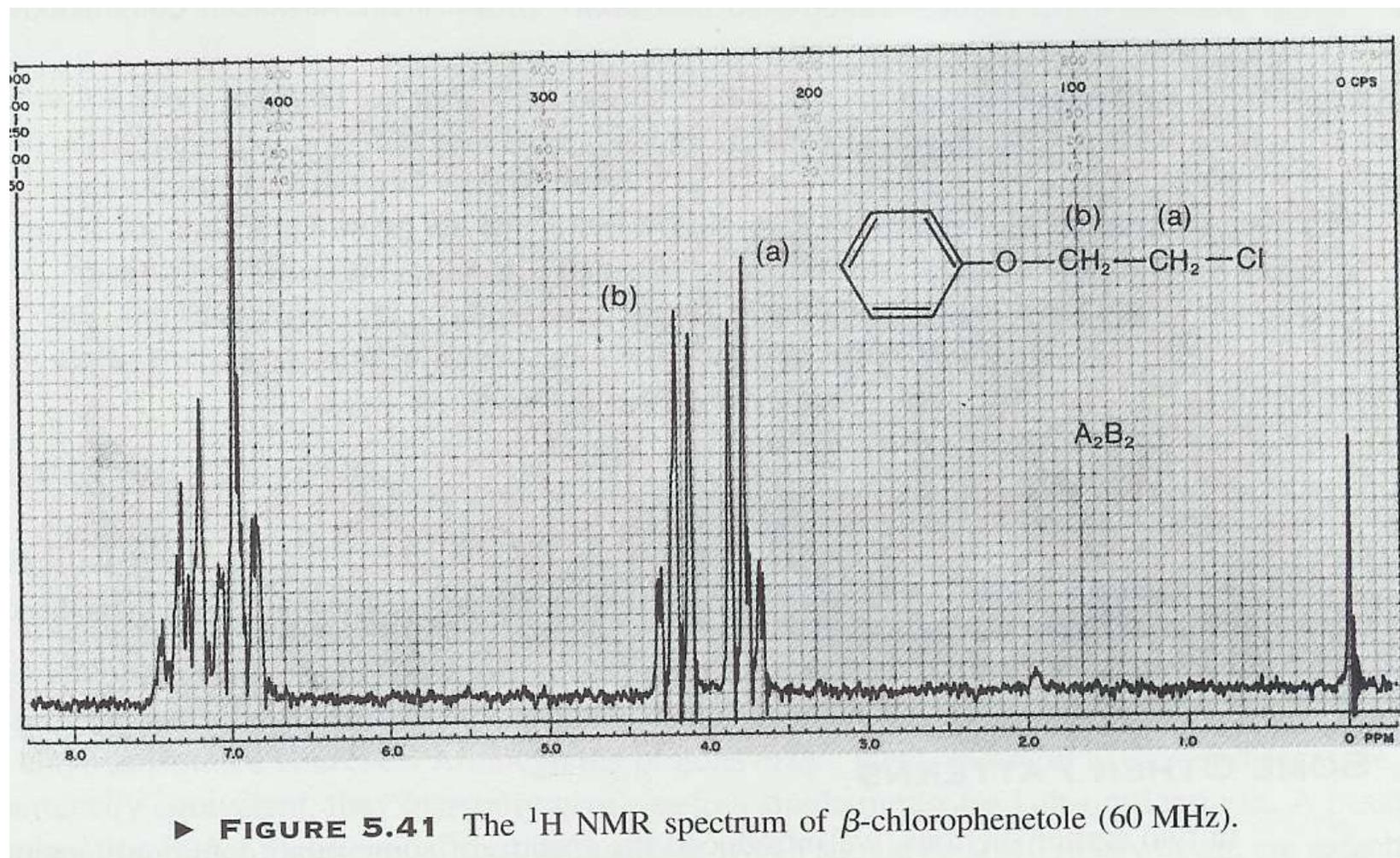
► **FIGURE 5.39** The ¹H NMR spectrum of diethyl succinate (60 MHz).

¹H RMN DO ACETATO DE FENILETIL

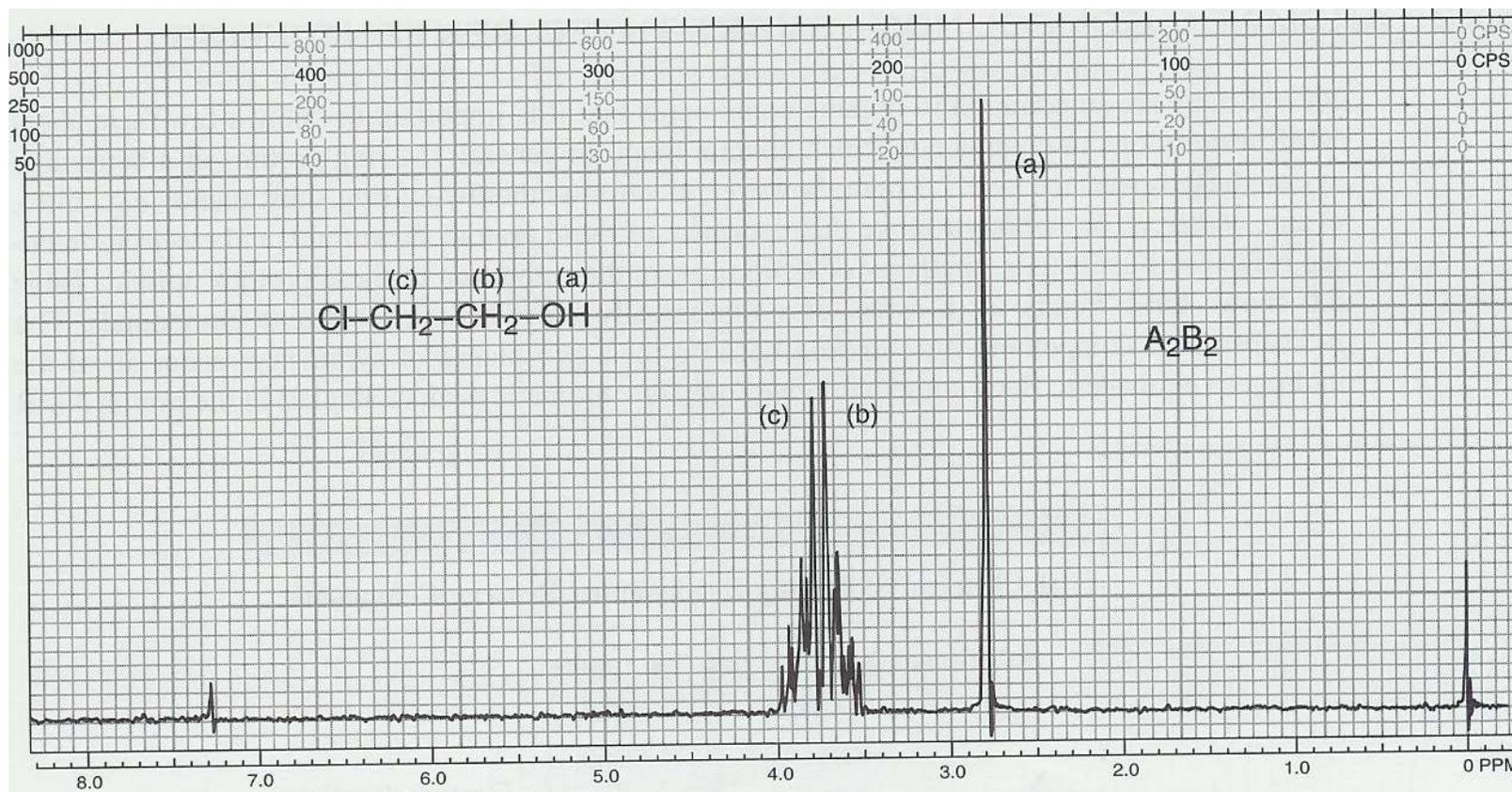


► **FIGURE 5.40** The ¹H NMR spectrum of phenylethyl acetate (60 MHz).

^1H RMN DO β -CLOROFENATOLE

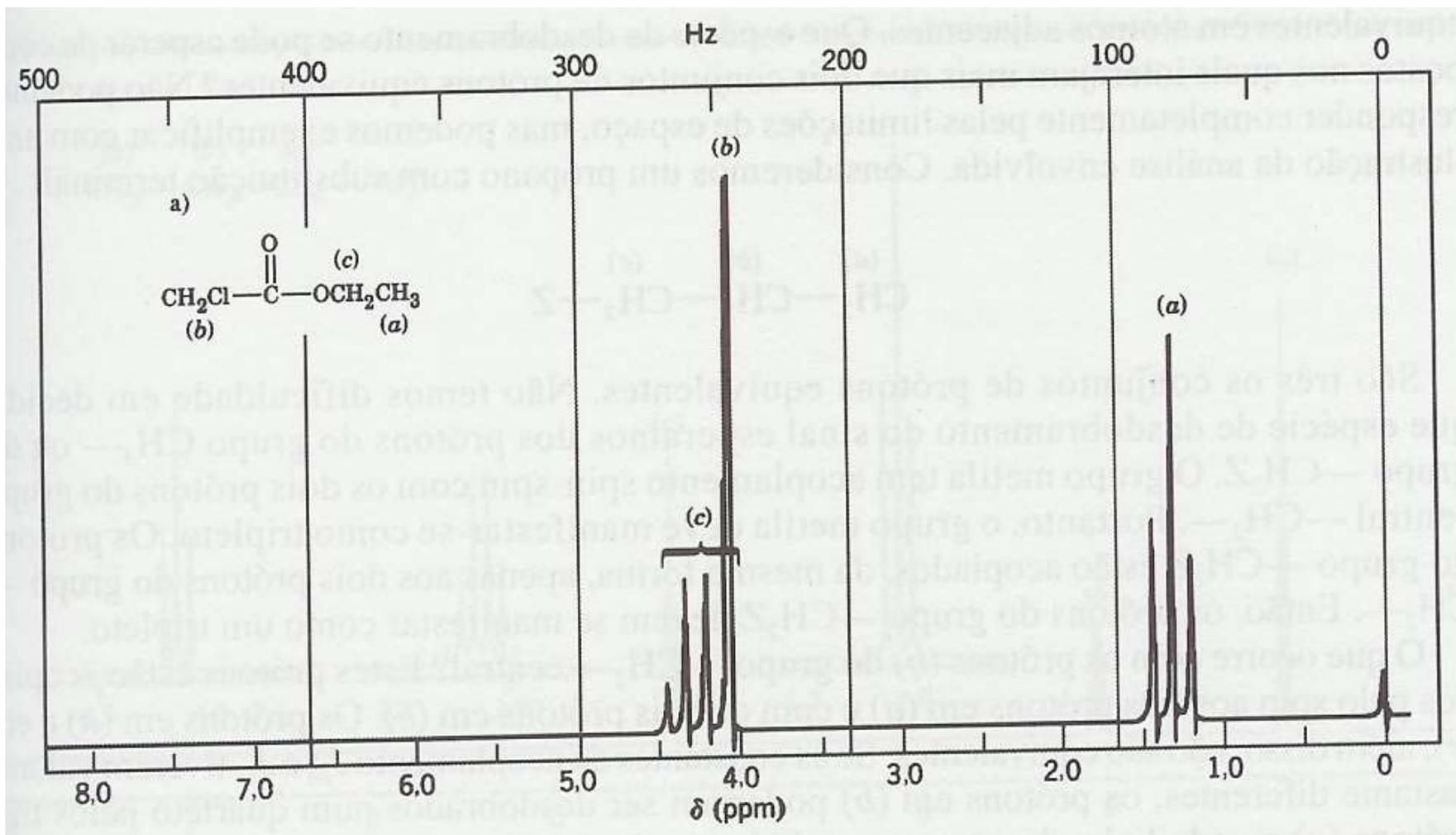


¹H RMN DO 2-CLOROETANOL

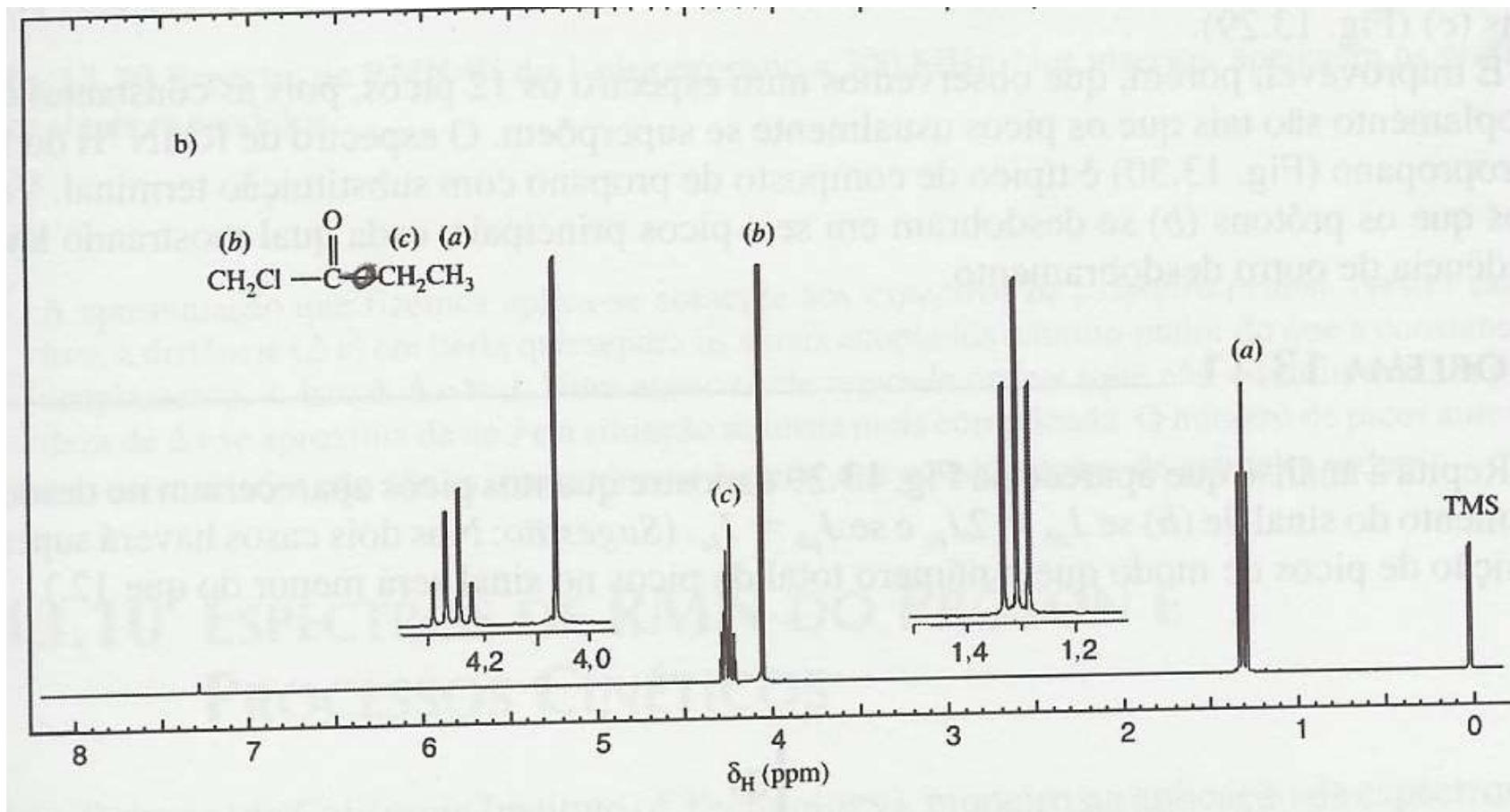


► **FIGURE 5.42** The ¹H NMR spectrum of 2-chloroethanol (60 MHz).

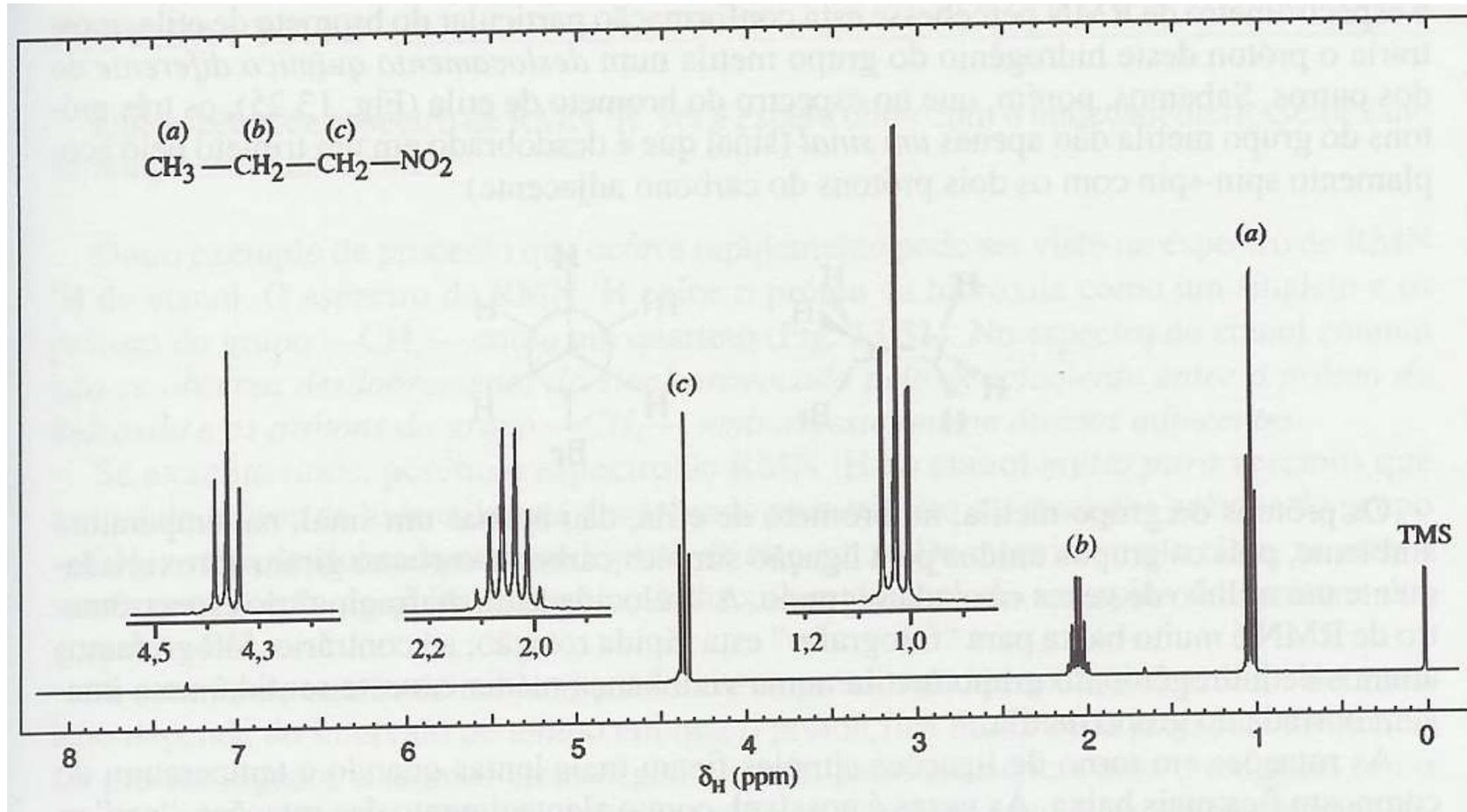
^1H RMN DO CLORO ACETATO DE ETILA - 60MHz



¹H RMN DO CLOROACETATO DE ETILA - 300MHz



^1H RMN DO 1-NITROPROPANO



RMN - REFERÊNCIAS

- FIELD, L. D.; LI, H. L.; MAGILL, A. M. . **Organic Structures from 2D RMN Spectra**. John Wiley & Sons Ltd, Australia, 2015.
- PAIVA, D. L.; LAPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. . **Introduction to Spectroscopy**. Fifth Edition, Lengage Learning, New York, United States, 2015.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. . **Spectrometric Identification of Organic Compound**. Seventh Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, United States, 2005.

RMN - REFERÊNCIAS

FIM

ATÉ A PRÓXIMA AULA