

Análise mineralógica das frações finas do solo por difratometria de raios-X

Revisão e atualização da metodologia e critérios usados na Embrapa Solos

Sebastião Barreiros Calderano¹

Mariza Nascimento Duarte (in memoriam)

Gilson Gregoris²

1. Introdução

O presente trabalho é uma revisão e atualização dos procedimentos adotados pela Embrapa Solos, descritos em Embrapa (1997), para execução de análise mineralógica das frações finas do solo por meio da difratometria de raios-X.

Utilizada desde a década de 30 para determinação da estrutura cristalina, a difratometria de raios-X é essencial para a caracterização mineralógica dos argilominerais e de outros constituintes cristalinos presentes nas frações granulométricas mais finas dos solos, como silte e argila. É considerada como a principal técnica para a identificação de minerais nestas dimensões e se tornou indispensável para estudos em mineralogia de solos.

O termo argilomineral é atribuído especificamente aos aluminossilicatos hidratados planares do grupo dos filossilicatos. Engloba os seguintes grupos de minerais: grupo da caulinita, grupo das micas, grupo das vermiculitas, grupo das esmectitas e grupo das cloritas, além de possíveis minerais interestratificados constituídos por espécimes pertencentes a dois grupos diferentes. De ocorrência menos comum em solos, podem ser citados também os grupos do talco-pirofilita e da sepiolita-palygorskita.

Na Embrapa Solos as análises são executadas nas frações argila ($\emptyset < 0,002$ mm) e silte (0,002 - 0,05 mm), mas podem também ser realizadas em materiais mais grosseiros, após serem moídos, peneirados e separados conforme as dimensões específicas de cada fração.

2. Princípios do método

A amostra de argila, em estado pastoso ou em suspensão, é colocada em uma lâmina de vidro de superfície plana, sob a forma de uma fina película e submetida a irradiação por raios-X em uma faixa ampla de ângulos de incidência (intervalo de 2° a 45° , por exemplo). A intensidade de difração dos raios emitidos, determinada pelos diversos planos cristalinos dos minerais, é representada em um difratograma.

¹ Pesquisador da Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico, 1024. Rio de Janeiro, RJ. CEP: 22460-000. E-mail: sebast@cnpes.embrapa.br.

² Assistente da Embrapa Solos. E-mail: gilson@cnpes.embrapa.br.

Para os minerais planares, a expressão dos reflexos no difratograma de raios-X é favorecida pela orientação da amostra sobre a lâmina de vidro, de modo que as partículas desses minerais fiquem paralelas umas às outras, intensificando assim os picos ou as reflexões características de cada um deles. Essa orientação pode ser obtida por sedimentação do material em suspensão (método do gotejamento) ou pela fricção do material em estado pastoso entre duas lâminas de vidro (método do esfregaço).

Com relação às amostras em suspensão, nem sempre o simples gotejamento da suspensão sobre a lâmina favorece uma boa orientação dos minerais planares. Uma melhor orientação é em geral obtida com o método do esfregaço.

A identificação de determinados argilominerais pode ainda requerer tratamentos químicos e térmicos especí-

ficos, avaliando-se a mudança dos padrões dos difratogramas a cada etapa da análise.

Para minerais não planares, como quartzo, feldspatos, óxidos e hidróxidos cristalinos de ferro, alumínio, titânio e outros, é mais adequada a montagem da lâmina com amostra seca, em pó, apesar desses minerais também serem detectados em amostras orientadas. A montagem em pó é feita sobre lâmina de vidro com cavidade rasa (Figura 1.a), ou em recipientes de alumínio (Figura 1.b), para análise automatizada, disponíveis em equipamentos mais modernos. O porta-amostras de alumínio permite que a análise seja executada com rotação, o que diminui o efeito de uma possível orientação, sendo recomendado para análises nas quais se pretende fazer estimativas de quantificação.

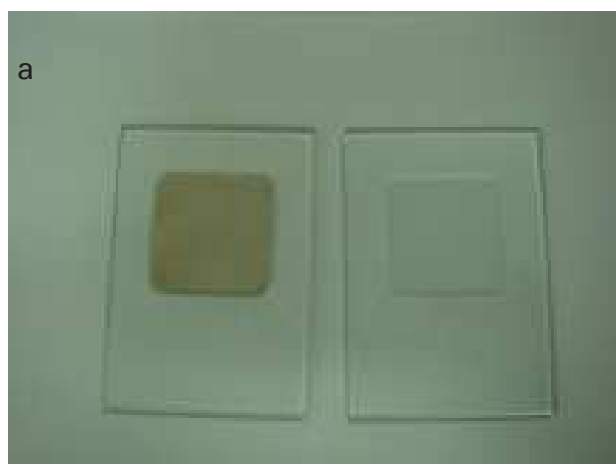


Figura 1.(a) Lâmina de vidro com cavidade rasa para amostra em pó não orientada e (b) recipiente de alumínio, com e sem amostra, em porta-amostra.

3. Procedimentos

3.1 Obtenção das Frações Finas

> Separar as frações argila ($\varnothing < 0,002$ mm) ou silte (0,002 - 0,05 mm). Método 25 - Análises Físicas (Embrapa, 1997).

Observação: para análises mais pormenorizadas pode ser conveniente o fracionamento da fração argila em argila grossa e fina, usando-se o método da centrífuga, conforme descrito em Jackson (1985).

> Deixar secar ao ar ou em estufa a 40° C.

3.2 Preparação de amostra ao natural (sem pré-tratamento)

a) Montagem orientada

> Pulverizar a amostra de argila (1 a 2 g) em gral de ágata e passá-la, integralmente, por peneira com 0,053 mm de abertura de malha.

> Colocar a amostra em tubo de centrífuga de 50 ml, adicionar 40 ml de água destilada e submetê-la a um ciclo de 3 minutos no ultrassom de ponta (Figuras 2.a e 2.b).

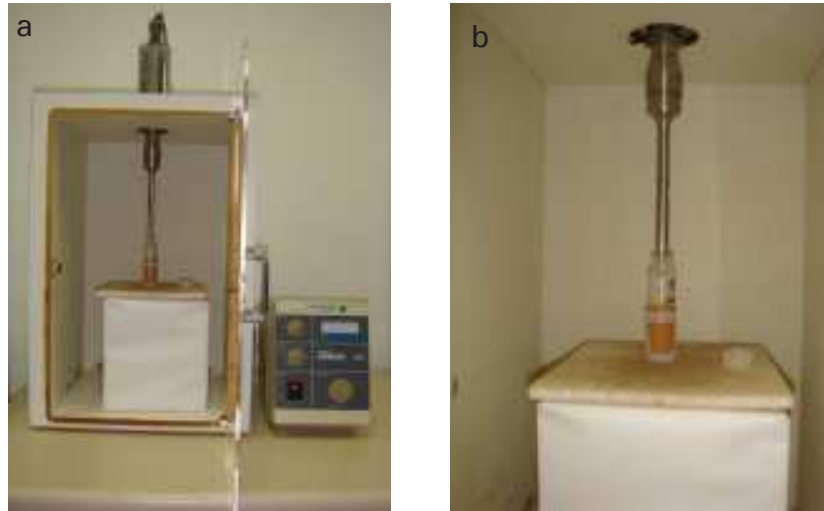


Figura 2. (a) Homogeneização da amostra em ultrassom de ponta; (b) detalhe da amostra.

> Proceder a centrifugação e posterior descarte do sobrenadante límpido.

Observação: para confecção da lâmina, é necessário que a amostra de argila seja hidratada de modo a se obter uma pasta homogênea, o que nem sempre é conseguido somente com a pulverização e umedecimento no almofariz de ágata. Foi introduzido nesta etapa o uso do ultrassom de ponta, que resultou em grande melhoria em todo processo de análise, seja na confecção da lâmina, seja nas etapas posteriores, a exemplo dos tratamentos para saturação com cátions. A fração silte dispensa tal procedimento, sendo suficiente seu umedecimento.

> Preparar lâmina de vidro, de superfície lisa, aplicando-se fita mágica (fita durex transparente) junto a uma de suas extremidades e na altura do meio da lâmina, conforme área útil irradiada definida em padrão do equipamento (Figura 3.a).

Observação: além de limitar a área da lâmina que receberá a amostra, evitando-se excesso de ma-

terial (Figura 3.b), a montagem com a fita adesiva tem o objetivo de padronizar a espessura da película argilosa sobre a lâmina de vidro (deve ser evitado o uso de fita durex comum, por esta deixar resíduos).

> Com o auxílio de uma espátula, colocar um pouco de argila em estado pastoso sobre a lâmina, e promover a orientação do material, deslizando outra lâmina de vidro sobre a pasta, sempre num mesmo sentido (método do esfregão).

Observação: caso se disponha apenas de pequena quantidade de amostra, preparar uma suspensão do material de solo em água destilada e gotejar essa suspensão sobre a lâmina com o auxílio de uma pipeta (método do gotejamento ou da pipeta). Este é o procedimento utilizado para montagem de lâminas da fração silte.

> Retirar a fita mágica (Figura 3.c) e deixar secar à temperatura ambiente sob a proteção de um vidro de relógio, para evitar a secagem rápida e a formação de trincas e também o ressecamento excessivo da amostra.



Figura 3. (a) Preparação de lâmina com fita adesiva; (b) Montagem de amostra orientada em lâmina com fita adesiva; (c) Amostra orientada preparada.

> Levar a lâmina ao difratômetro, para execução de varredura.

Observação: a qualidade da lâmina produzida nesta etapa influencia tanto a qualidade do difratograma a ser obtido, como os próprios resultados da análise. Preparações em lâminas grossas ou com excesso de material nem sempre possibilitam a expressão dos reflexos dos constituintes minoritários nos difratogramas, e mesmo as reflexões dos componentes predominantes podem apresentar considerável variação de intensidade, em comparação com uma lâmina montada com película mais fina. Assim, a utilização de fita adesiva constituiu um procedimento criativo para melhoria do processo, possibilitando a obtenção de lâminas com espessura semelhante para os mais diversos tipos de material de solo, e com excelente padrão de qualidade.

b) Montagem não orientada

> Preencher a cavidade da lâmina de vidro ou o recipiente de alumínio com a amostra em pó, sem exercer pressão (Figuras 1.a e 1.b).

> Levar ao difratômetro para execução de varredura.

Observação: se no porta-amostra do difratômetro a lâmina ficar posicionada na vertical, deve-se colocar um pouco de cola plástica na cavidade da lâmina antes de preenchê-la com a amostra em pó, e esperar a cola secar para levar ao difratômetro (os difratômetros mais modernos possuem porta-amostras em posição horizontal, mais adequados à montagem em pó, evitando-se a orientação dos minerais devido à pressão necessária para aderência do material, durante a montagem da lâmina).

3.3 Tratamentos Adicionais

A ocorrência de reflexos na faixa de $< 9^{\circ} 2\theta$ ($> 0,98$ nm) no difratograma da amostra ao natural indica a presença de argilominerais 2:1, cuja identificação requer tratamentos específicos, que incluem a eliminação da matéria orgânica (dispensável no caso de amostras com menos de 1% de carbono), desferrificação com citrato-bicarbonato-ditionito de sódio (CBD), saturação com Mg e solvatação com etileno-glicol, e saturação com K, seguida de aquecimento a diferentes temperaturas, conforme descrito a seguir.

a) Oxidação da matéria orgânica

> Pesar aproximadamente 2 g de argila em um becker de 250 ml.

> Umedecer a amostra com água destilada e adicionar 1 ml de H_2O_2 30%, deixando em repouso por 2 horas.

> Colocar o becker em placa aquecedora ou em banho-maria, sob fervura branda, com temperatura controlada a no máximo $80^{\circ}C$. No caso de excessiva efervescência resfriar a solução com água.

> Adicionar H_2O_2 30% em quantidade suficiente para que a decomposição da matéria orgânica seja completa, o que é evidenciado pelo fim da efervescência.

> Deixar o becker na placa aquecedora ou em banho-maria em fervura branda por aproximadamente 1 hora para remover o H_2O_2 .

> Acrescentar água destilada e centrifugar, descartando o sobrenadante límpido.

Observação: recomenda-se trabalhar com no máximo 6 amostras por etapa, de forma a possibilitar um adequado controle sobre todas elas, evitando possíveis perdas de amostra por efervescência excessiva.

b) Desferrificação da amostra

A desferrificação da amostra é realizada após a remoção da matéria orgânica, ou em amostra ao natural, pelo método do Citrato-Bicarbonato-Ditionito de Sódio (CBD), conforme Merha e Jackson, 1960, descrito em Embrapa (1997), Método 22.1 - Análises Químicas.

> Colocar a amostra (2 g) em tubo de centrifuga de 100 ml e adicionar 40 ml de solução de citrato de sódio dihidratado 0,3 mol/L e 5 ml de solução de bicarbonato de sódio 1 mol/L.

> Aquecer em banho-maria (em capela) a temperatura entre 75° e $80^{\circ} C$ (evitar que a temperatura ultrapasse $80^{\circ}C$).

> Adicionar 1 g de ditionito de sódio em pó, agitando levemente por cerca de 1 minuto, seguido de 5 minutos de repouso (repetir essa operação por mais duas vezes).

Observação: quando a amostra adquire cores de tons neutros (cinza, cinza-claro a branco) a desferrificação está concluída (Figura 4). Para algumas amostras apenas uma aplicação de ditionito de sódio é suficiente, outras podem requerer mais de três.

- > Deixar esfriar na capela.
- > Centrifugar e descartar o sobrenadante em recipiente próprio para descarte de material tóxico.
- > Adicionar água destilada, centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- > Repetir a operação de lavagem por mais duas vezes (caso necessário, adicionar 1 ml de solução saturada de cloreto de sódio, para promover a sedimentação do material).
- > Separar uma parte da amostra e preparar lâmina (conforme item 3.2.a).
- > Deixar secar à temperatura ambiente, sob a proteção de um vidro de relógio.
- > Levar ao difratômetro para execução de varredura.
- > Dividir o restante da amostra desferrificada em duas partes iguais, para saturação com Mg^{2+} e com K^+ , separadamente.

c) Saturação com Magnésio

- > Colocar a amostra em tubo de centrífuga de 50 ou



Figura 4 – Alteração da cor das amostras após a desferrificação. Amostras não tratadas (superiores) e desferrificadas (inferiores).

100 ml.

- > Adicionar 10 ml de solução de $MgCl_2$ 1 mol/L e agitar.
- > Deixar em repouso por 12 horas.
- > Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- > Adicionar 10 ml de solução de $MgCl_2$ 1 mol/L, deixando em repouso por pelo menos 10 minutos.
- > Descartar o sobrenadante límpido e adicionar água destilada, para lavagem.
- > Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- > Repetir a operação de lavagem por mais 2 vezes.
- > Confeccionar lâmina para análise (conforme item 3.2.a).
- > Deixar secar à temperatura ambiente, sob a proteção de um vidro de relógio.
- > Levar a lâmina com amostra Mg-saturada ao difratômetro para execução de varredura.

c.1) Solvatação com etileno glicol

- > Colocar o etileno glicol em recipiente adequado (placa de petri ou cápsula de porcelana), no fundo de um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo (Figura 5).
- > Colocar a lâmina com amostra Mg-saturada sobre a porcelana perfurada do dessecador.
- > Tampar o dessecador e ligar a bomba de vácuo por duas horas para retirada do ar e saturação de seu interior com etileno glicol.
- > Fechar a válvula do dessecador, desligar a bomba de vácuo e deixar a lâmina nessa atmosfera saturada por cerca de 15 horas.
- > Abrir a válvula do dessecador, retirar a lâmina e levá-la ao difratômetro para execução de varredura .

Observação: é recomendável que o procedimento de solvatação com etileno glicol seja feito ao final

do dia, de modo a utilizar o período noturno para permanência das lâminas sob a atmosfera saturada, além de se evitar trabalhar em um ambiente onde o ar também fica impregnado com o odor de etileno glicol.



Figura 5 - Sistema para solvatação com etileno glicol, composto por um dessecador e uma bomba de vácuo.

d) Saturação com Potássio

- > Colocar a amostra em tubo de centrífuga de 50 ou 100 ml.
- > Adicionar 10 ml de solução de KCl 1 mol/L e agitar.
- > Deixar em repouso por 12 horas.
- > Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- > Adicionar 10 ml de solução de KCl 1 mol/L, deixando em repouso por 10 minutos.
- > Descartar o sobrenadante límpido e adicionar água destilada, para lavagem.
- > Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- > Repetir a operação de lavagem por mais 2 vezes.
- > Confeccionar a lâmina (conforme item 3.2.a).
- > Deixar secar à temperatura ambiente, sob a proteção de um vidro de relógio.
- > Levar a lâmina com amostra K-saturada ao difratômetro, para execução de varredura.

d.1) Tratamento térmico ou Aquecimento

> Em forno mufla, submeter a lâmina com amostra K-saturada a aquecimento, em etapas sucessivas, nas temperaturas de 110°C, 350°C e 550°C, por um período de duas horas.

> Deixar resfriar no interior da própria mufla.

Observação: no aquecimento a 110°C o resfriamento é rápido, sendo possível a retirada das lâminas pouco tempo depois de se desligar a mufla (+/- 30 min), para execução da análise. Para as demais temperaturas (350°C e 550°C) é recomendável que o aquecimento seja realizado ao final da tarde, com a retirada das lâminas no dia seguinte. Em qualquer etapa do processo, as lâminas devem ser mantidas sob a proteção de um vidro de relógio, após serem retiradas da mufla.

> Levar ao difratômetro para execução de varredura, após cada etapa de aquecimento.

4. Interpretação

Os difratogramas de raios-X (Figuras 6.a e 6.b) apresentam picos ou reflexões que correspondem às dimensões características dos espaçamentos basais de cada mineral. Estes espaçamentos (valor de **d**) são obtidos através da conversão, com base na lei de Bragg, do valor em **graus 2θ** (escala do difratograma) pela equação: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$, onde **n** é igual a um número inteiro referente a ordem de difração ou reflexão; **λ** é o comprimento de onda da radiação incidente, que depende do anodo utilizado no equipamento; **d** corresponde à distância interplanar para o conjunto de planos *hkl* da estrutura cristalina do mineral e **θ** é o ângulo de incidência dos raios-X. Os valores de **d** são preferencialmente expressos em nanômetros (nm), porém é comum ainda se encontrar alguns resultados em Angstroms (1 nm = 10 Å). Nas tabelas de conversão de **graus 2θ** para distância basal (**d**) encontradas nos livros, os valores são obtidos em Angstroms. Em difratômetros automatizados (Figura 6.a) a conversão é feita automaticamente para nanômetros.

A identificação dos minerais é feita pela comparação dos valores de d , referentes às reflexões no difratograma, com as fichas de dados de difração constando em Berry (1974). No entanto, devido às imperfeições e variações dos minerais no ambiente dos solos, no que se refere a pureza e cristalinidade, para alguns espécimes minerais nem sempre é possível a comparação direta dos resultados com os padrões do JCPDS, sendo necessários critérios adicionais para subsidiar a interpretação dos difratogramas. Usam-se também, para interpretação dos resultados, os critérios e tabelas de Thorez (1976), Brindley e Brown (1984), Barnishel e Bertsch (1989), Dixon e Weed (1989), Fontes (1990), Kampf et al. (1995) e Moore e Reynolds (1997).

Para a apresentação dos resultados o nome dos minerais são grafados conforme Branco (1987). Exemplos de interpretação e informações específicas sobre a mineralogia de solos brasileiros podem ser encontradas em Resende et al. (2005) e em Kampf e Curi (2003). Aspectos sobre interpretação com enfoque amplo em argilominerais interestratificados, provenientes de ambientes sedimentares bem como sobre a preparação de amostras, tratamentos químicos e sua possível interferência em alguns dos argilominerais podem ser obtidos em Alves (1990).

5. Material

5.1. Reagentes

- > Solução de $MgCl_2$ 1 mol/L – dissolver 102 g do sal em água e completar até 1 L.
- > Solução de KCl 1 mol/L – dissolver 74,5 g do sal em água e elevar a 1 L.



- > Peróxido de hidrogênio (30 %).
- > Solução de citrato de sódio 0,3 mol/L – dissolver 88,23 g de citrato de sódio dihidratado em 1 litro de água.
- > Ditionito de sódio - pó.
- > Solução de bicarbonato de sódio 1 mol/L - dissolver 84,01 g de bicarbonato de sódio em 1 litro de água.
- > Etileno glicol.

5.2 Materiais

- > Porta-amostra de alumínio para amostra não orientada.
- > Porta-amostra tipo janela (lâmina de vidro com cavidade rasa).
- > Lâminas de vidro de superfície plana.

Observação: As dimensões das lâminas dependem do equipamento para o qual se destinam. No difratômetro Rigaku o tamanho padrão é de 50 x 30 mm e no Seifert de 45 x 35 mm. Com relação à espessura, são utilizadas lâminas de até 2,0 mm para o Rigaku, e de 2,0 ou 3,0 mm para o Seifert. As lâminas de vidro aquecidas a 550°C se deformam muito, mesmo as mais espessas, e por isso não devem ser reaproveitadas para outra amostra. Para tratamentos específicos, em que a temperatura de aquecimento excede 550°C, é necessário utilizar outro tipo de material, como lâminas de porcelana.

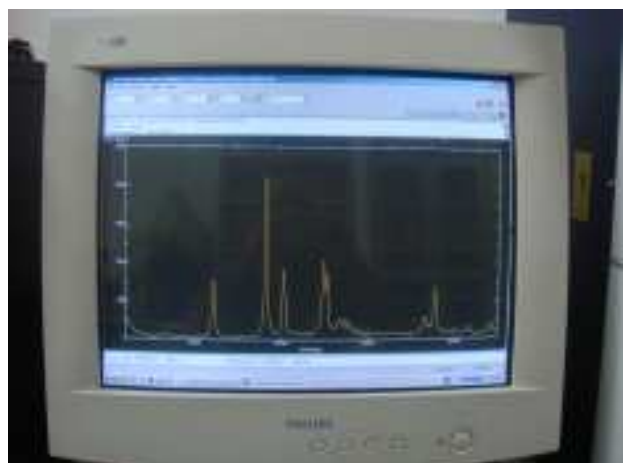


Figura 6.a - Difratômetro de raios-X, modelo miniflex da Rigaku e em b- Detalhe do difratograma na tela.

- > Espátula pequena.
- > Almofariz de ágata.
- > Fita mágica (durex branco transparente).
- > Lápis tinta para identificação das amostras.

Observação: ao ser submetida a aquecimento a 550°C, a tinta das canetas para retroprojektor usadas para identificar as amostras desaparece.

> Vidros de relógio nas dimensões de 50 mm, 120 mm e 180 mm (este último acondiciona até 8 lâminas de 50 x 30 mm).

> Termômetros com faixa de medição para até 150°C.

5.3 Equipamentos

- > Forno mufla.
- > Dessecador com bomba de vácuo acoplada.
- > Ultrassom de ponta.
- > Centrífuga de alta rotação.
- > Difratômetro de raios-X.
- > Desumidificadores.
- > Banho-maria.
- > Placa aquecedora.
- > Balança de precisão (3 casas decimais).

6. Referências bibliográficas

ALVES, D. B. **Influência dos tratamentos de dispersão de amostra na análise dos argilominerais por difração de raios-X**: Aplicação nos folhelhos cretáceos do flanco noroeste da bacia da foz do Amazonas. 1990. 437 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BARNISHEL, R. I.; BERTSH, P. M. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: SSSA, 1989. p.729-788.

BERRY, L. G. (Ed). **Joint Committee on Powder Diffraction Standards-JCPDS**: selected powder diffraction data for minerals. Philadelphia, PA: [s.n], 1974. 833 p.

BRANCO, P. M. **Dicionário de Mineralogia**. 3. ed. Porto Alegre: Sagra, 1987. 362 p.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1984. -495 -p.

DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: SSSA, 1989. 1244 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. rev. atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPq, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPq. Documentos, 1).

FONTES, M. P. F. Vermiculita ou esmectita com hidróxi nas entrecamadas, proposição de nomenclatura. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 15, n. 1, p. -24-28, 1990.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: advanced course. 2. ed. Madison: University of Wisconsin, 1985. 894 p.

KÄMPF, N.; AZEVEDO, A. C.; COSTA JUNIOR, M. I. Estrutura básica de argilomineral 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 185-190, 1995.

KÄMPF, N.; CURTI, N. Argilominerais em Solos Brasileiros. In: CURTI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; VENEGAS, V. H. A. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. 3 v. p. 1-54.

MERHA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7. **Proceedings**. New York: Pergamon Press, 1960. p. 317-327.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 1 -v. 378 -p.

RESENDE, M; CURI, N.; KER, J. C; RESENDE, S. B. **Mineralogia de solos brasileiros**: interpretações e aplicações. Lavras: UFLA, 2005. 192 p.

THOREZ, J. **Practical identification of clay minerals**. Liege: Liége State University, 1976. 1 -v. 90 -p.

Comunicado Técnico, 53

Embrapa Solos
Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024 - Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ.
Fone: (21) 2179-4500
Fax: (21) 2274-5291
E-mail: sac@cnps.embrapa.br
<http://www.cnps.embrapa.br>

1ª edição
1ª impressão (2009): online

Comitê de publicações

Presidente: Daniel Vidal Perez
Secretário-Executivo: Jacqueline S. Rezende Mattos
Membros: Ademar Barros da Silva, Cláudia Regina Delaia, Humberto Gonçalves dos Santos, Elaine Cristina Cardoso Fidalgo, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Ana Paula Dias Tureta, Fabiano de Carvalho Balieiro e Pedro de Sá Rodrigues da Silva.

Expediente

Supervisor editorial: Jacqueline S. Rezende Mattos
Revisão de texto: André Luiz Silva Lopes
Revisão bibliográfica: Ricardo Archanjo de Lima
Editoração eletrônica: Jacqueline S. Rezende Mattos