



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Ferreira, Edilene Cristina; Rodrigues Bonfim Gomes, Silvia Helena; Ferreira Castro, Márcia Miguel; Nóbrega Araújo, Joaquim; Nogueira Araujo, Ana Rita

Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva

Eclética Química, vol. 27, núm. 1es, 2002, p. 0

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42927107>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva

Exploratory analysis of inorganic constitution contents in grape juices and soft drinks

Edilene Cristina Ferreira^{I, II}; Silvia Helena Bonfim Gomes Rodrigues^{I, II}; Márcia Miguel Castro Ferreira^{III}; Joaquim Araújo Nóbrega^I; Ana Rita Araujo Nogueira^{II}

^IGrupo de Análise Instrumental Aplicada - GAIA - Dep. de Química - UFSCar - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

^{II}Embrapa Pecuária Sudeste - EMBRAPA - 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

^{III}Instituto de Química - UNICAMP - 13083-960 - Campinas - SP - Brasil

RESUMO

Os teores de Ca, Cu, K, Mg, Na, P e S foram determinados simultaneamente em sucos e refrigerantes de uva utilizando espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio induzido (ICP-OES) como técnica analítica. Os dados obtidos foram submetidos a dois métodos de análise exploratória: análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA). Os resultados mostraram que o Na foi o principal elemento para discriminação entre as amostras, diferenciando principalmente sucos e refrigerantes. A adição de conservantes e o teor de sais minerais também foram aspectos relevantes para a discriminação dos grupos. A análise exploratória mostrou-se útil para o tratamento dos dados em questão, produzindo informações que dificilmente seriam visualizadas diretamente na matriz de dados.

Palavras-chave: Sucos de uva; refrigerantes de uva; ICP-OES; quimiometria; PCA; HCA

ABSTRACT

The contents of Ca, Cu, K, Mg, Na, P and S were simultaneously determined in grape juices and soft drinks using ICP-OES. The experimental results were analyzed by methods of exploratory analysis: principal component analysis (PCA) and hierarchical

cluster analysis (HCA). The results showed that Na was the principal element for discrimination among samples. Preservatives addition and mineral salts contents also were important to discriminate the clusters. Exploratory analysis was of great help in the data treatment giving information that would be too difficult to extract from the original data matrix.

Keywords: Grape juices; grape soft drinks; ICP-OES; chemometry; PCA; HCA

Introdução

Sucos de frutas são bastante consumidos no Brasil, especialmente no verão, não somente pelo sabor, mas como fonte de hidratação e por serem ricos em nutrientes. Os sais minerais presentes nos sucos são indispensáveis à saúde dos seres humanos por desempenharem funções reguladoras, tais como o metabolismo de diversas enzimas, o equilíbrio ácido-base e a pressão osmótica.⁹ Dos minerais que apresentam importância nutricional destacam-se o Ca e o P, que associados formam as estruturas rígidas de dentes, ossos, músculos e sistema nervoso. O S na forma orgânica é encontrado nas proteínas de alguns tecidos, cabelos e unhas e na mucina (salivar, gástrica e intestinal). A forma inorgânica de S está presente no sangue na forma de sulfatos de Na, K e Mg. Os íons K, Na e Mg também são macroconstituintes de fluidos intra e extracelulares.¹⁷

Sucos de uva (*Vitis vinifera*) são produzidos em diversas regiões do país e disponibilizados no mercado em grande variedade de marcas, as quais podem apresentar composições minerais distintas. A composição mineral dos sucos pode variar de acordo com as condições proporcionadas ao crescimento da uva, como a composição do solo e o uso de fertilizantes e de herbicidas.¹⁵ Fatores referentes à industrialização, tais como a produção dos xaropes empregados tanto nos sucos como nos refrigerantes e a adição de conservantes, também podem afetar a composição. Nesse contexto, a análise química dos minerais em sucos e refrigerantes constitui um importante parâmetro para o controle de qualidade dos produtos, pois ajuda a garantir características relevantes à saúde do consumidor e a autenticidade do produto considerando-se a grande variedade disponível.¹⁴

Com a crescente sofisticação das técnicas instrumentais de análise química tem havido um aumento da necessidade de utilização de técnicas de tratamentos de dados mais complexas do ponto de vista matemático.⁵ A análise multivariada foi introduzida há algumas décadas no tratamento de dados químicos e vem rapidamente ganhando popularidade, dando origem a uma nova disciplina denominada quimiometria. Os métodos multivariados consideram a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade maior de informações, muitas vezes impossível quando se analisa variável a variável.²

A análise de componentes principais (PCA) é um método de análise multivariada utilizado para projetar dados n-dimensionais em um espaço de baixa dimensão, normalmente duas ou três. Isso é feito através do cálculo de componentes principais

obtidas fazendo-se combinações lineares das variáveis originais. PCA é um método exploratório porque auxilia na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados, contrastando com estudos direcionados nos quais hipóteses previas são testadas. É também capaz de separar a informação importante da redundante e aleatória. Em uma análise de componentes principais, o agrupamento das amostras define a estrutura dos dados através de gráficos de *scores* e *loadings*, cujos eixos são componentes principais (PCs) nos quais os dados são projetados. Os *scores* fornecem a composição das PCs em relação às amostras, enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as PCs são ortogonais, é possível examinar as relações entre amostras e variáveis através dos gráficos dos *scores* e dos *loadings*. O estudo conjunto de *scores* e *loadings* ainda permite estimar a influência de cada variável em cada amostra.^{7,16,12,3}

A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) é um processo hierárquico no qual, em que cada passo a matriz de dados é diminuída em uma dimensão, pela reunião de pares semelhantes, até a reunião de todos os pontos em um único grupo. O objetivo da HCA é exibir os dados em um espaço bidimensional de maneira a enfatizar os seus agrupamentos e padrões naturais. A distância entre os pontos (amostras ou variáveis) reflete a similaridade de suas propriedades, portanto quanto mais próximos estiverem os pontos no espaço amostral, mais similares eles são. Os resultados são apresentados na forma de dendogramas, os quais agrupam amostras ou variáveis em função da similaridade. A distância euclidiana e a técnica de conexão baseada na distância do vizinho mais próximo são as metodologias mais utilizadas para o cálculo da similaridade.⁶

Materiais e métodos

Análise Química

Amostras de sucos de uva, aqui identificadas pelos números 1 à 15 e refrigerantes de uva, números 16 à 18, adquiridas no comércio local, foram diluídas com água destilada e deionizada (Milli Q, Millipore, Bedford, EUA) na proporção 1+1 (v/v). A curva analítica de calibração foi preparada pela diluição de soluções (Spex CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) 1000,0 mg l⁻¹ em solução de ácido nítrico 1% (v/v) para concentração final de 5 e 10 mg l⁻¹ de Cu e 50 e 100 mg l⁻¹ dos elementos Ca, K, Mg, Na, P e S. Para a correção dos efeitos de matriz, solução de ítrio foi adicionada às amostras e à curva analítica como padrão interno, na concentração final de 0,1 mg l⁻¹. O padrão interno passa por todo processamento da amostra desde a atomização até a excitação e emissão, portanto as flutuações ocorridas no padrão interno durante a análise são consideradas para a correção dos teores dos analitos presentes na matriz.¹¹

Para verificação da viabilidade de se proceder as determinações sem tratamento prévio, uma amostra de suco de uva (número 1) foi decomposta a partir da digestão ácida empregando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.

Os teores de Ca, Cu, K, Mg, Na, P e S foram determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio induzido (ICP-OES). Comparada a outras fontes de excitação atômica, ICP-OES exibe como vantagens a possibilidade de determinação multielementar e simultânea, com alta freqüência analítica. A seletividade de ICP-OES

em espectrometria analítica a torna uma técnica aplicável à análise elementar em diferentes matrizes.⁴ O equipamento utilizado foi um ICP-OES simultâneo, com visão radial VISTA RL, VARIAN (Mulgrave, Austrália). Para nebulização das soluções foi empregado um nebulizador concêntrico acoplado a uma câmara ciclônica. As condições ótimas para determinação multielementar foram estabelecidas para o elemento Mn, conforme recomendação do fabricante. Os parâmetros instrumentais utilizados estão descritos na [Tabela 1](#).

Tabela 1 - Parâmetros instrumentais	
Fluxo de nebulização (N)	0,0 L min^{-1}
Fluxo de plasma (A)	16,0 Ampere^2
Fluxo turbeta (P)	1,0 L min^{-1}
Pressão de plasma	1,0 mbar
Altura de chama	7 mm

Os comprimentos de onda para medida dos sete analitos foram escolhidos analisando-se as linhas livres de interferentes espectrais para cada elemento em estudo. Os comprimentos de onda fixados, o limite de detecção e os coeficientes de correlação linear das curvas analíticas estão representados na [Tabela 2](#).

Tabela 2 - Comprimentos de onda, limite de detecção e coeficiente de correlação

Analito	λ (nm)	L.D. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	r
Ca (II)	192,615	0,032	0,9997
Cr (II)	232,380	0,145	0,9997
K (I)	763,437	0,071	0,9996
Mg (II)	285,365	0,028	0,9993
Mn (II)	285,284	0,028	1,0
P (II)	197,435	0,032	0,9991
Si (II)	193,373	0,028	0,9997

(I) íon sólido, (II) íon líquido, (III) íon de dissolução, r - coeficiente de correlação de Pearson.

Análise Multivariada

Análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA) foram aplicadas à matriz de dados. Dois algorítimos do programa Pirouette (InfoMetrix, Woodinville, Washington, USA) versão 2.02 foram utilizados para efetivar as análises.

Auto-escalamento foi o pré-processamento utilizado no tratamento dos dados em função das diferentes ordens de grandeza das variáveis estudadas. Para a obtenção do dendograma foram utilizados distância Euclidiana e método de conexão incremental.

Resultados e Discussão

O emprego de ICP-OES para a obtenção dos teores dos minerais mostrou-se viável, pois a técnica apresenta baixos limites de detecção, extensa faixa dinâmica linear e alta precisão.¹³

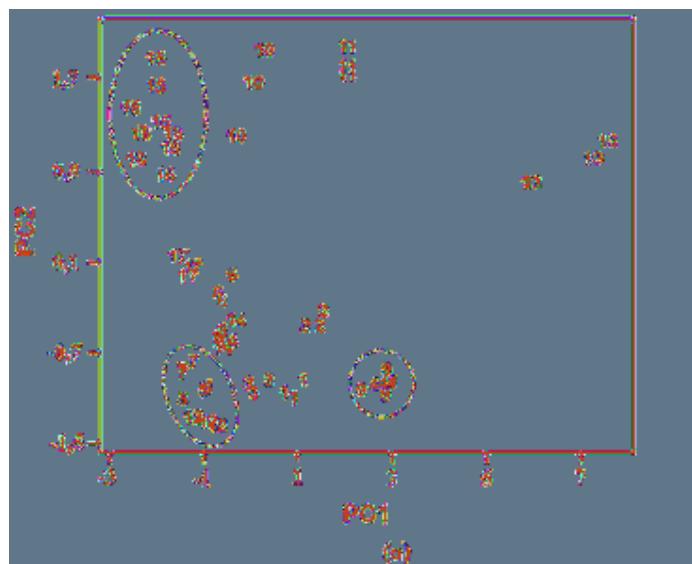
As amostras foram analisadas sem nenhum tratamento prévio, sendo obtidos dados concordantes com os especificados por alguns fabricantes, agilizando o método analítico e evitando eventuais contaminações, geralmente ocorridas durante o pré-tratamento. A possibilidade da análise direta também foi confirmada pela obtenção de teores equivalentes dos minerais na amostra de suco de uva após digestão ácida.

A necessidade da utilização de uma ferramenta estatística para analisar e interpretar uma grande quantidade de informações é evidenciada através da observação do conjunto de dados obtidos nesta proposta de trabalho. Os sete analitos determinados em triplicatas de dezoito amostras geraram uma matriz de dados 54x7 ([Tabela 3](#)), da qual poucas informações podem ser extraídas através da simples observação. A técnica da análise multivariada foi utilizada visando resumir em poucas e importantes dimensões a maior parte da variabilidade da matriz para obtenção de relações entre os dados obtidos.¹⁸

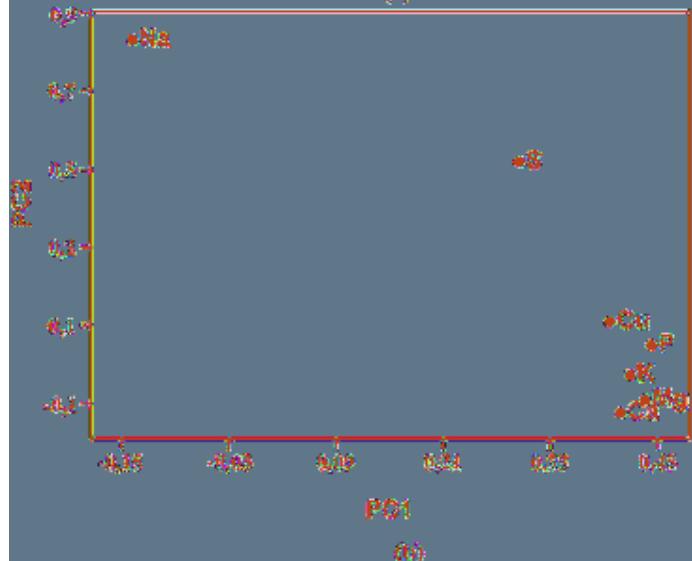
Tabela 3 - Mármo de dardos 54x7

Amostras	Elevado (kg/cm ²)							
	C ₀	C _{0.1}	X	M ₀	M ₁	P	S	
1	34,3	1,34	303	26,9	10,8	28,4	6,17	
2	31,6	1,20	237	23,6	11,2	26,6	4,20	
3	32,9	1,45	259	25,5	11,9	29,0	6,70	
4	44,3	0,85	205	26,9	11,0	54,3	28,3	
5	44,3	0,63	232	26,4	27,4	60,7	29,5	
6	45,7	0,50	201	27,5	24,5	64,0	29,3	
7	29,9	0,46	66,3	22,2	9,86	24,8	6,81	
8	28,9	1,14	73,9	23,3	10,5	30,4	10,3	
9	36,9	1,12	77,0	24,2	11,9	36,9	9,45	
10	50,7	1,19	537	37,0	16,4	50,3	15,6	
11	51,3	1,30	507	37,7	17,3	51,0	17,0	
12	55,9	1,27	627	38,0	18,8	54,2	15,8	
13	19,0	0,45	64,3	9,86	6,86	15,7	7,82	
14	18,5	0,47	113	12,4	3,26	18,3	10,8	
15	17,8	0,52	118	12,3	5,44	20,0	11,2	
16	20,2	0,51	81,8	16,6	50,2	23,4	16,0	
17	19,9	0,65	82,8	16,1	31,2	22,4	15,5	
18	23,0	0,56	93,0	16,6	34,8	35,2	12,6	
19	43,2	0,67	42,2	12,2	13,3	15,3	8,12	
20	48,2	0,61	44,2	12,0	14,0	14,8	7,80	
21	46,1	0,72	42,8	12,1	15,7	15,6	6,58	
22	48,7	0,81	52,3	15,3	21,1	23,5	11,6	
23	49,8	0,69	58,3	14,9	22,9	21,9	11,6	
24	49,4	0,72	68,4	15,3	23,9	27,0	11,0	
25	49,7	1,22	750	22,3	14,0	56,3	17,2	
26	53,7	1,03	812	22,6	12,3	43,3	13,1	
27	49,3	1,33	753	20,9	16,1	54,7	16,4	
28	50,4	0,35	106	10,6	48,0	25,3	60,0	
29	48,5	0,29	135	2,78	37,3	22,6	76,3	
30	21,4	0,54	100	12,1	15,8	16,3	9,62	
31	52,3	1,46	210	20,7	30,0	49,3	33,3	
32	40,3	1,31	121	16,3	76,3	64,0	55,2	
33	41,7	1,70	126	16,3	75,7	60,7	57,0	
34	12,8	0,99	212	11,6	1,06	17,0	5,62	
35	16,3	0,40	206	10,4	1,24	22,2	9,56	
36	14,7	0,44	244	13,1	0,78	20,6	8,52	
37	46,7	1,50	1160	40,3	20,8	107	63,3	
38	54,2	2,77	1243	42,3	32,3	127	65,0	
39	58,7	3,62	1280	48,2	22,0	131	92,3	
40	26,4	0,72	69,3	15,3	17,5	35,2	22,7	
41	28,9	0,74	69,3	13,6	14,0	19,8	22,2	
42	26,6	0,66	61,6	14,7	16,3	21,4	24,9	
43	18,4	0,51	52,7	7,77	21,0	15,0	9,27	
44	10,4	0,59	113	8,57	21,3	13,1	10,6	
45	10,2	0,87	95,9	11,3	24,7	13,0	4,89	
46	12,1	0,79	29,3	8,86	20,7	13,3	10,2	
47	12,5	0,80	27,4	7,58	21,3	13,2	9,57	
48	12,7	0,65	22,9	8,86	19,0	13,1	12,4	
49	20,6	0,20	34,0	11,4	43,7	6,89	6,00	
50	18,9	0,71	32,3	10,6	43,3	8,20	5,79	
51	20,2	0,86	32,3	11,7	43,0	10,4	10,6	
52	16,0	0,58	64,3	4,87	45,0	6,89	2,97	
53	12,1	0,56	26,3	4,87	75,0	6,89	6,13	
54	12,6	0,58	44,7	6,49	26,7	5,59	7,90	

Um pré-processamento dos dados foi necessário para atribuir pesos equivalentes aos teores dos analitos nas amostras.¹⁰ Assim, os dados foram auto-escalados antes de serem submetidos à análise de componentes principais (PCA). A PCA mostrou que com apenas cinco componentes principais é possível descrever 98,7% dos dados, sendo 68,4% da variância total descrita pela primeira componente principal (PC1), 16,0% por PC2 e 7,2% por PC3. A análise conjunta dos gráficos de *scores* e *loadings* ([Figuras 1](#) e [2](#)) mostra que PC1 separa as amostras em dois grandes grupos, ou seja, amostras com maiores e menores teores de Na.¹⁶ Em PC2 as amostras são discriminadas em relação aos teores de Na e S e uma análise de PC3 revela agrupamento de amostras relacionadas a maiores teores de Mg, Ca, K, P e também amostras com maiores teores de S.



65



60

FIGURA 1 - Análise de componentes principais: PC1 x PC2 (às fases de hatching).

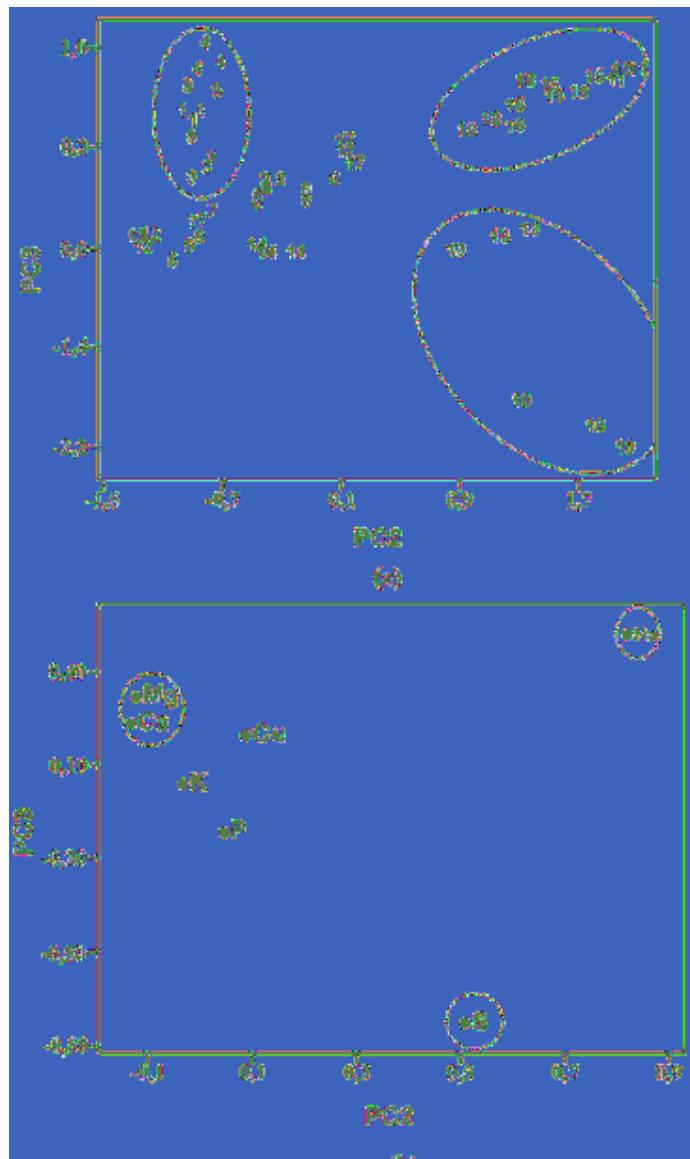


FIGURA 2 - Análise de componentes principais: PC2 x PC3 (a) Sucos (b) Bebidas

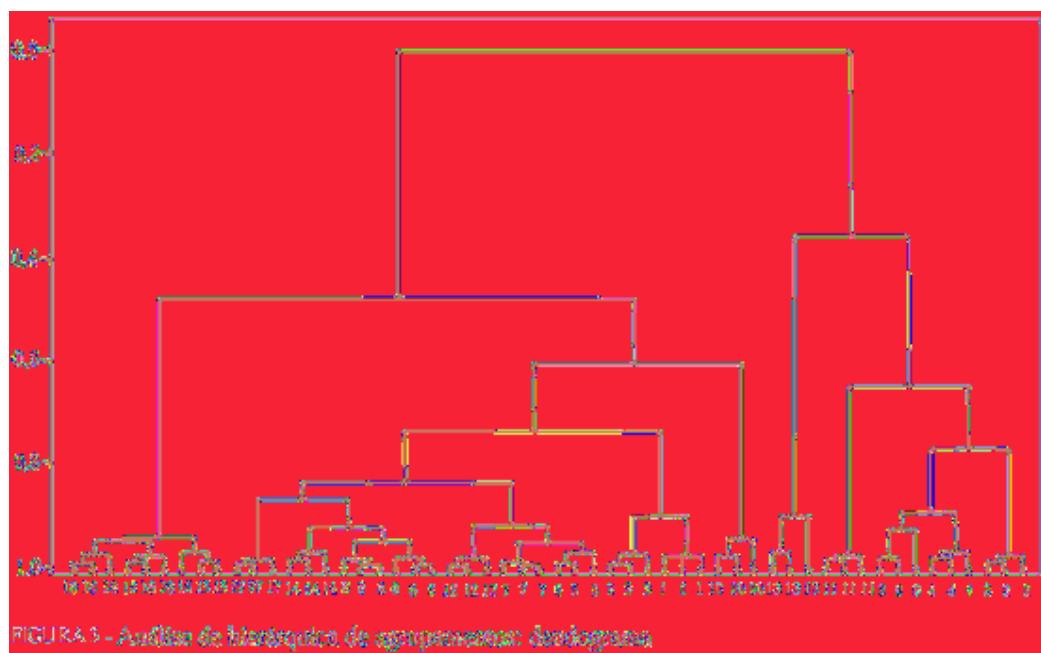
O Na discriminou essencialmente sucos e refrigerantes, sendo que os refrigerantes apresentaram maiores teores do mineral. Isso pode ser atribuído principalmente ao acréscimo de benzoato de sódio como conservante nos refrigerantes, permitido por lei (INS 211)¹ e verificado nos rótulos de alguns fabricantes. Duas amostras, 15 e 17, foram as exceções observadas na separação pelo Na (Figura 1). A primeira 15, é uma amostra de suco de uva e foi agrupada com os refrigerantes, enquanto a amostra 17, uma amostra de refrigerante, ficou parcialmente deslocada do grupo do Na em direção aos minerais Cu, Mg, Ca, K e P. Contudo uma cuidadosa verificação das embalagens

desses produtos pode explicar os resultados. A amostra 15 é um suco cuja procedência industrial é a mesma do refrigerante 16, portanto esperava-se uma composição mineral semelhante, conforme foi observado. Por outro lado 17, apesar de ser um refrigerante, é produzido com água mineral, por isso minerais como Mg, Ca, K e P apresentam-se em mais altas concentrações, sendo tão importantes quanto o Na na composição dessa amostra.

Comparando o gráfico de *scores* com o de *loadings* da [Figura 2](#) observa-se que duas amostras de suco (13 e 10) deslocam-se em direção ao S. Esse comportamento deve-se à adição de conservantes à base de enxofre, como bissulfitos (INS 222 e INS 223)¹. Essas amostras são sucos brancos, e sendo o S o agente preventivo da oxidação de compostos fenólicos, uma maior concentração desse mineral nessas amostras pode ser explicada como uma forma de prevenção ao escurecimento que causaria aspecto deteriorado ao produto dentro do prazo de validade.⁸ A amostra de suco número 11 apresentou altos teores de Na e S o que resultou em um comportamento intermediário entre os refrigerantes e os sucos brancos ([Figura 1](#) e [2](#)).

As demais amostras investigadas não mostraram comportamentos tão evidenciados quanto às acima discutidas, porém é possível ressaltar que amostras como a 9 e a 4 apresentaram maiores teores de Ca e Mg, e que os minerais Mg, K, Ca, P e Cu também apresentam grande importância para as amostras 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 12 e 14.

Uma possível forma de discriminação entre essas amostras, considerando semelhanças entre composições minerais, é sugerida pela análise hierárquica de agrupamentos (HCA) representada na [Figura 3](#). Com HCA é possível confirmar os resultados obtidos com PCA e visualizar claramente alguns agrupamentos formados pelo conjunto das amostras que não apresentaram grupos evidentes em PCA.



Conclusões

A determinação dos teores minerais em produtos industrializados é importante para garantir a qualidade e autenticidade dos mesmos. Para a determinação proposta, a técnica analítica utilizada mostrou-se viável, por ser multielementar e possibilitar a introdução direta, sem tratamento prévio das amostras, o que reduz consideravelmente o tempo dispensado às análises químicas.

Por outro lado, a interpretação sem tratamento estatístico do número de dados gerados é consideravelmente complicada. Este trabalho ressalta a importância da utilização da quimiometria para o tratamento dos dados químicos. O emprego da análise por componentes principais (PCA) evidenciou as características comuns e discrepantes entre as diferentes amostras, importantes para o controle de qualidade dos produtos, porém dificilmente visualizadas diretamente na matriz de dados. A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) complementou a análise de componentes principais, sendo uma outra forma de visualizar as semelhanças e diferenças na composição mineral dos diferentes refrescos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPESP pelos auxílios concedidos.

Referências bibliográficas

1. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n.389, de 5 de agosto de 1999. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 09 ago.1999.
2. BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An introduction to multivariate calibration and analysis. *Anal. Chem.*, v.59, p.1007A, 1987.
3. BLANCO-GOMIS, D.; FERNANDEZ-RUBIO, P.; GUTIÉRREZ-ALVAREZ, M. D.; MANGAS-ALONSO, J. J. Use of high-performance liquid chromatographic-chemometric techniques to differentiate apple juices clarified by microfiltration and ultrafiltration. *Analyst*, v.123, p.125-129, 1998.
4. BOUMANS, P. W. J. M. *Inductively coupled plasma emission spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons. 1987. 548 p.
5. BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. *Quim. Nova*, v.8, p.84-99, 1985.
6. BUSSAD, W. O.; MIAZAKI, E. S.; ANDRADE, D. F. Introdução à análise de agrupamentos. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE PROBABILIDADE E ESTATÍSTICA, 9., São Paulo, 1990. 105 p.

7. FERREIRA, M.M.C; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Quim. Nova*, v.22, p.724-731, 1999.
8. FIFTY-first report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives. *World Health Organization Technical Report Series*, v. 891, p. i-viii, 1-168, 2000.
9. FRANCO, G. *Tabela de composição química dos alimentos*. 9. ed. São Paulo: Editora Atheneu. 1999. 307 p.
10. GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. *Anal. Chim. Acta*, v.185, p.1-17, 1986.
11. GINÉ-ROSIAS, M. F. *Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente*. Piracicaba: CENA. 1998. v.3 143 p.
12. HASWELL, S., J.; WALMSLEY, A. D. Multivariate data visualization methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p.131-134, 1998.
13. HWANG, J. D.; WANG, W. J. Application of ICP-AES to analysis of solutions. *Appl. Spectrosc.*, v.30, p.231-350, 1995.
14. LATORRE, M. J.; PEÑA, R.; GARCÍA, S.; HERRERO, C. Authentication of Galician (N. W. Spain) honeys by multivariate techniques based on metal content data. *Analyst*, v.125, p.307-312, 2000.
15. MARCOS, A.; FISHER, A.; REA, G.; HILL, S. J. Preliminary study using trace element concentrations and a chemometrics approach to determine the geographical origin of tea. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p. 521-525, 1998.
16. SENA M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Quim. Nova*, v.23, p.547-556, 2000.
17. SNYDER, C. H. *The extraordinary chemistry of ordinary things*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. 1995.
18. YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. *Quim. Nova*, v.21, p.551-556, 1998.

Recebido em 30.11.2001
Aceito em 20.12.2001