

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100016>

ESTUDO MICROESTRUTURAL E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UMA LIGA DE Au SOLDADA A LASER, EMPREGADA EM PRÓTESE SOBRE IMPLANTES

Márcio Luiz dos SANTOS *

Paulo Cezar Rioli Duarte de SOUZA*

Luci Cristina de Oliveira VERCIK*

Antônio Carlos GUASTALDI*

RESUMO: Investigou-se o comportamento de juntas soldadas de uma liga a base de ouro utilizada na confecção de próteses odontológicas sobre implantes antes e após ser submetida ao processo de soldagem a laser. Constatou-se que houve uma mudança estrutural na região da solda e esta apresentou uma microestrutura dendrítica refinada e o metal base uma microestrutura granular bifásica com maior dureza e presença de precipitados de Au. Os ensaios eletroquímicos, em meio aerado de NaCl 0,15 molL⁻¹ à temperatura ambiente, que simula as condições do ambiente oral, demonstraram que a junta soldada apresentou melhor desempenho frente à corrosão quando comparada ao metal base; provavelmente devida a estrutura metalúrgica desta região.

PALAVRAS-CHAVE: Soldagem a laser; ligas odontológicas; prótese sobre implantes; corrosão da liga de Au.

Introdução

A utilização de próteses suportadas por implantes cresceu acentuadamente com o desenvolvimento e o emprego dos implantes osseointegrados. Em implantes, os materiais utilizados devem ser biocompatíveis, apresentar propriedades mecânicas e de resistência à corrosão adequada a sua aplicação.

Uma prótese sobre implantes deve possuir a capacidade de desempenhar apropriadamente a função desejada. Para que isto seja possível, uma prótese fixa suportada por dentes naturais e/ou implantes deve apresentar uma distribuição uniforme de forças e uma adaptação a mais perfeita possível, de

tal modo que esta ocorra de forma exata e passiva, ou seja, sem introduzir tensões mecânicas ^{4, 15, 17} aos implantes. Deste modo minimiza-se efeitos danosos como reabsorção e fratura óssea, bem como o deslocamento e a fratura da prótese, do implante e dos dentes naturais.

Em tratamentos com implantes as causas mais comuns de insucesso envolvem forças excessivas, aplicação muito rápida de forças, esquemas oclusais falhos, estruturas não assentadas passivamente ou próteses com pouca retenção ¹⁷. Dessas causas, a dificuldade em se obter a adaptação em peças protéticas, principalmente as mais extensas, como as estruturas metálicas fundidas em uma única peça, denominadas monoblocos fundidos, faz se necessário o emprego da soldagem.

A metalurgia de soldagem estuda o comportamento do metal durante e após o processo de solda, e os efeitos nas suas propriedades, incluindo o estudo das microestruturas do cordão de solda e da zona afetada pelo calor ^{12, 20}.

A [Figura 1](#) apresenta, esquematicamente, as principais regiões que aparecem num processo de soldagem.

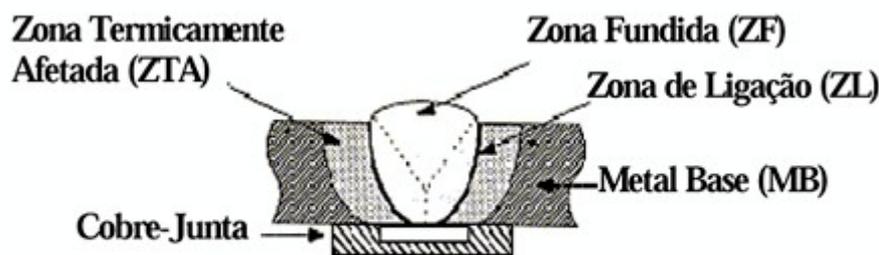


FIGURA 1 - Junta soldada mostrando o cordão de solda e a zona afetada pelo calor.

A soldagem pode ser definida como ¹²: "processo de união de materiais usado para obter a junção localizada de metais e não-metais, produzidos por aquecimento até uma temperatura adequada, com ou sem utilização de metal de adição".

O emprego da soldagem entre os elementos pilares, durante a fase de confecção da estrutura metálica ou até mesmo após a aplicação de cerâmica, tem sido um artifício utilizado por uma grande parte dos cirurgiões-dentistas especializados na área de implantes na solução de problemas de adaptação.

A técnica de soldagem apresenta a vantagem de se trabalhar com segmentos da prótese, os quais permitem, além da melhor adaptação, a distribuição uniforme de forças minimizando traumas ou falhas no osso, no implante ou na prótese. Inicialmente a prótese é fundida numa estrutura única, como mostra a [Figura 2](#), e após esta etapa é posicionada em molde de gesso para ser seccionada e submetida ao processo de soldagem a laser; visando obter a adaptação passiva, [Figuras 3, 4 e 5](#).

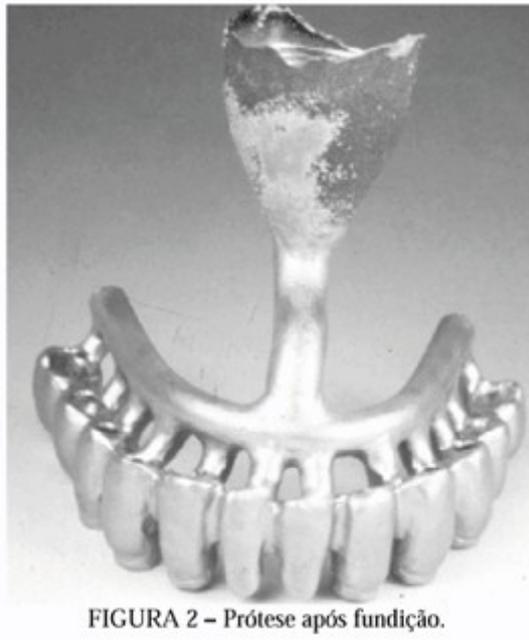


FIGURA 2 - Prótese após fundição.

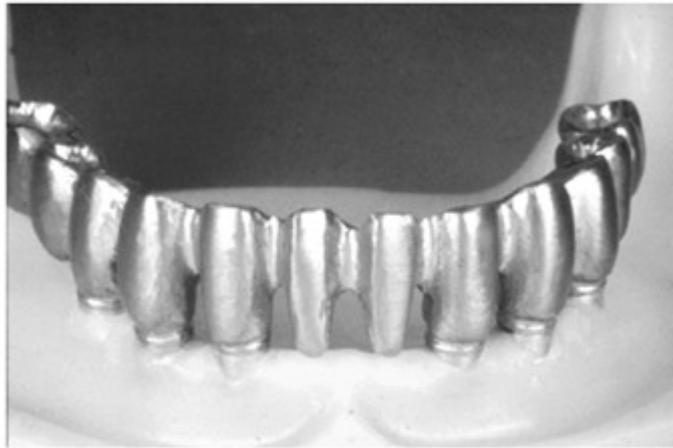


FIGURA 3 - Estrutura metálica da prótese posicionada em molde de gesso, para ser submetida à secção de cortes.

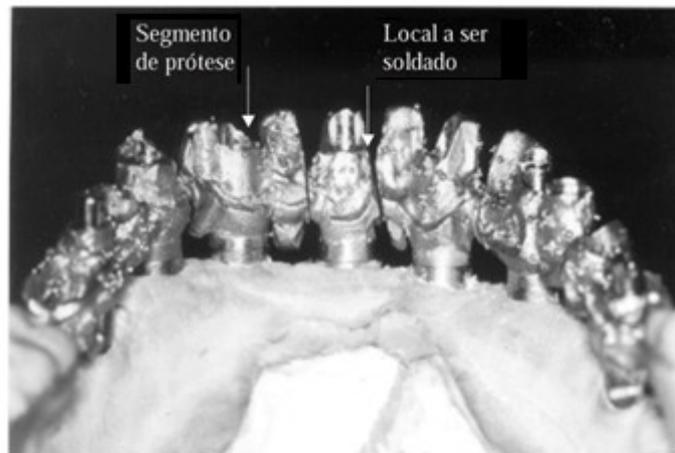


FIGURA 4–Segmentos da estrutura metálica da prótese posicionadas em molde de gesso, para ser submetida a soldagem.

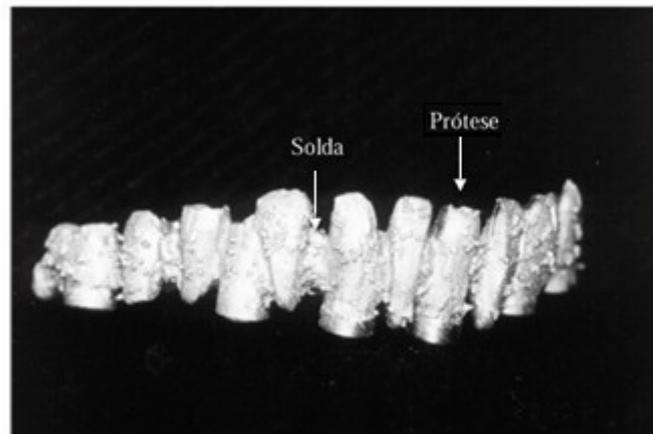


FIGURA 5 – Segmentos da estrutura metálica da prótese após a soldagem por laser.

A escolha do processo a ser utilizado na soldagem de próteses deve preencher os seguintes requisitos ²⁰: gerar uma quantidade de energia capaz de unir dois metais, similares ou não, sem causar distorção na peça; propiciar o controle da metalurgia de soldagem, para que a região da solda alcance as propriedades desejadas; propiciar a qualidade da junta e considerar a viabilidade econômica e técnica do equipamento.

O laser de rubi surgiu em 1960, mas somente no início dos anos 80 o processo de soldagem a laser foi desenvolvido ¹. Os tipos de laser mais empregados para soldagem são os gerados por uma mistura gasosa contendo CO₂ e os gerados por YAG (yttrium aluminum garnet) no estado sólido.

O processo de soldagem a laser, por produzir um feixe de luz coerente, monocromático e concentrado, de alta energia (de 1 kW a 25 kW), pode ser empregado na soldagem de uma larga variedade de metais, bem como de metais dissimilares. Pode-se citar aços, aços inoxidáveis, níquel, cobre, bronze, alumínio, metais nobres e titânio.

O [quadro I](#) apresenta as seguintes vantagens e desvantagens do processo de soldagem a laser:

Quadro I: Vantagens e desvantagens da soldagem por laser^{1, 20}.

| Vantagens | Desvantagens |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">• O calor fornecido é próximo do mínimo para fundir o metal, reduzindo a zona afetada-ZAC, pelo calor e minimizando distorções na peça;• Não necessita de vácuo;• Permite a transmissão do feixe a longas distâncias;• Não é influenciado por campos magnéticos;• Permite a soldagem em lugares de difícil acesso;• Possibilita a soldagem direta no modelo sem incluir em revestimento;• Pode ser aplicada em estruturas recobertas com porcelana ou resina;• Pode ser usado para cortar materiais não metálicos. | <ul style="list-style-type: none">• Baixa eficiência de conversão de energia, menor que 10%;• Necessita de atmosfera inerte de Argônio;• Limitação da espessura para soldagem em aproximadamente 24 mm;• Apresenta problemas para soldagem de materiais com alta reflexão ao feixe e alta condutividade térmica;• Fragilização e porosidades no cordão de solda devido à rápida solidificação;• As partes a serem soldadas devem ser fixadas para assegurar o alinhamento correto com o feixe;• Proteção do operador contra os efeitos do feixe de laser. |

Na Odontologia o grande interesse na utilização da soldagem a laser veio com o advento das próteses sobre implantes que necessitam de assentamento passivo. No Brasil a soldagem a laser foi introduzida em 1997, e tem sido empregada em substituição aos demais processos de soldagem, principalmente ao de brasagem, na confecção de próteses odontológicas⁶.

Metais Nobres

Os metais nobres têm tradicionalmente se constituído como base de ligas para restaurações, coroas, pontes e metalocerâmica, em virtude de sua resistência à corrosão na cavidade oral e possuir condutividades térmica e elétrica satisfatórias. Os metais nobres mais utilizados são o ouro, a platina, a prata e o paládio.

O ouro puro não apresenta as propriedades físicas necessárias para a utilização em Odontologia, assim, os metais nobres são utilizados na forma de ligas metálicas, combinando-se dois ou mais destes elementos, ou ainda, com adição de outros metais como o cobre, zinco, ferro, índio, etc.

O ouro é o principal componente das ligas de metais preciosos ^{8, 18}. Ele contribui para a resistência à corrosão da liga e, quanto maior o seu teor maior será o custo da liga.

A prata é dúctil, maleável e excelente condutor de calor e eletricidade. Ela é colocada na liga como substituto ao ouro e, em concentrações adequadas, aumenta a dureza e a resistência à tração. A prata é um agente importante para neutralizar a cor vermelha provocada pelo cobre, realçando a cor amarela do ouro.

A ação do paládio é semelhante à da platina nas propriedades físicas e mecânicas das ligas. Entretanto, tende a elevar o ponto de fusão mais rapidamente do que a mesma adição de platina. Se adicionado em torno de 10%, o paládio elimina completamente a cor amarela do ouro, branqueando a liga.

A adição de elementos como índio, estanho e ferro em pequenas concentrações contribuem para o endurecimento da liga ¹⁸.

Corrosão das Ligas de Ouro

Após uma extensa revisão da literatura odontológica especializada constatou-se uma escassez de trabalhos científicos envolvendo corrosão de ligas a base de ouro, empregando-se técnicas eletroquímicas, isto representa uma dificuldade para a discussão dos dados experimentais obtidos. Esta literatura apresenta apenas discussões qualitativas ^{3, 5, 11, 13, 14, 19}.

As ligas à base de ouro são utilizadas em Odontologia devido à sua elevada resistência à corrosão no meio bucal, sendo o ouro o elemento que mais contribui para melhorar esta propriedade ¹¹.

Alguns pesquisadores realizando estudo em ligas comerciais de ouro e prata observaram que em soluções à base de cloreto o Au e o Pd em teores maiores de 5 % melhoravam a resistência à corrosão, enquanto que a Ag, o In e o Cu, quando presentes, sofreram ataque preferencial nesta solução ^{10, 19}.

BRUGIRARD et al trabalhando com ligas de ouro contendo prata e paládio, em meio de saliva artificial, observou que a Ag apresentava uma dissolução preferencial em relação ao paládio ⁵.

MEYER E RECLAU investigando a resistência à corrosão de ligas de metais nobres para aplicações odontológicas observaram que as ligas usadas na confecção de coroas e pontes eram menos resistentes à corrosão do que as ligas utilizadas em restaurações metalo-cerâmicas. Eles consideraram estes comportamentos aos maiores teores de Au e Pd nas ligas metalocerâmica, enquanto que nas outras ligas a presença de altos teores de Ag, Cu, Zn e Cd tinha se uma menor resistência à corrosão. Observaram, ainda que adições de In e Ga não afetaram significativamente à corrosão das ligas metalo-cerâmicas ¹³.

Estudos realizados empregando-se a técnica de polarização potenciodinâmica em ligas de AgPdCuAu em soluções contendo cloreto observou-se que paládio em teores próximo a 40% melhora a resistência à corrosão ¹⁶.

O objetivo desta pesquisa foi investigar o comportamento da microestrutura e da resistência à corrosão, em meio e condições que simulam a agressividade da cavidade oral, de uma liga a base de ouro utilizada na confecção de prótese odontológica sobre implantes, antes e após serem submetidas

ao processo de soldagem a laser.

Materiais e Métodos

Neste trabalho foram estudadas as regiões do cordão de solda, zona fundida e metal base, fora da solda, [Figura 1](#).

O material utilizado nesse estudo, a liga de ouro é específico para aplicação odontológica, sendo utilizado na confecção de prótese sobre implantes e classificada como extra-dura pela American Dental Association ¹⁸.

A análise química foi realizada empregando-se a técnica de comprimento de ondas-WDS (Wave Dispersive Spectroscopy) e o resultado é apresentado na [Tabela 1](#).

Tabela 1 - Composição química da liga a base de Au utilizada (%m/m).

| Elementos | Liga de Au |
|------------------|-------------------|
| Au | 54,00±1,50 |
| Ag | 2,10±0,06 |
| Pd | 36,00±1,10 |
| In | 8,20±0,70 |

Condições de soldagem

Os corpos-de-prova em formato cilíndrico, com dimensões 0,27 cm de diâmetro e 1 cm de comprimento, foram submetidos ao processo de soldagem em juntas do tipo topo.

A soldagem a laser foi realizada em uma máquina de soldagem Dentaurem DL 20002S, que utiliza um cristal Nd: YAG como fonte de laser, e a potência máxima do feixe foi de 5,84 kW durante 12 milissegundos, gerando uma energia de soldagem de aproximadamente de 70,08 J.

Os corpos-de-prova foram posicionados manualmente dentro da câmara, com atmosfera protetora de argônio, sendo realizados pontos de solda acompanhando todo o contorno da secção de junção das partes a serem soldadas, de modo que estes pontos de solda fossem sobrepostos em aproximadamente 2/3 de suas superfícies, e o feixe penetrasse em torno de 60% nesta secção, como mostrado na [Figura 6](#).

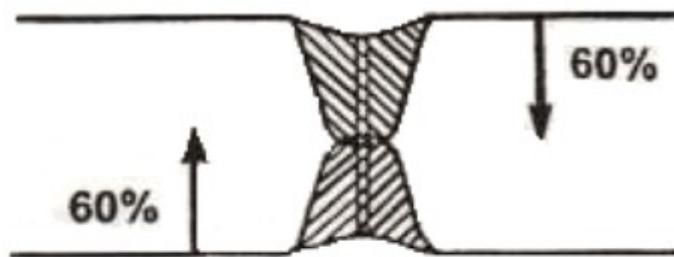


FIGURA 6: Secção do corpo-de-prova da junta soldada.

Elaboração dos corpos de prova

Para a obtenção dos corpos-de-prova da liga de Au, cuja região abrangesse apenas a área da solda, utilizou-se um disco de corte de precisão modelo 15 HC DIAMOND em uma máquina ISOMET 1000 – BUEHLER para separar o metal base da região da solda, depois de submetido ao processo a laser. As áreas geométricas expostas do cordão de solda e do metal base foram de $0,057 \text{ cm}^2$.

Metalografia

Os corpos de prova foram embutidos em resina polimérica, lixados com lixas de 180 a 1000 mesh, polidos com alumina de granulação 1mm e 0,3 m m e atacados com água régia ². A análise metalográfica da face exposta do metal base e da região da solda foi realizada empregando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ensaio de dureza

Os ensaios de dureza no metal base e na região da solda foram efetuados em um microdurômetro Leica - ANTON PAAR GmbH, modelo MHT-4. Os corpos-de-prova foram preparados de forma semelhante aos ensaios metalográficos. As impressões foram realizadas em diversas regiões da superfície das amostras, de modo a analisar estatisticamente o comportamento da dureza no metal base e da região da solda.

Ensaio Eletroquímico

A célula eletroquímica utilizada foi composta de três eletrodos: o de trabalho; o de referência utilizou o calomelano saturado (ECS) ($\text{Pt, Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat.}}$); e o auxiliar, um eletrodo de grafite.

Como eletrólito, utilizou-se uma solução aerada de $\text{NaCl } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (0,9%), que simula a agressividade do meio bucal.

Com o objetivo de se estudar o comportamento da resistência à corrosão do metal base e da região da solda, obteve-se curvas de potencial a circuito aberto com o tempo e polarização potenciodinâmica, sendo realizadas três repetições para cada região.

Os ensaios de potencial a circuito aberto foram realizados à temperatura ambiente e iniciados após a imersão dos eletrodos na solução em um período de 24 horas. Para os ensaios de polarização potenciodinâmica utilizou-se velocidade de varredura de $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ e intervalo de potenciais de -0,5 a 0,8 V (ECS). O procedimento experimental dos ensaios eletroquímicos constou, basicamente, da montagem da célula eletrolítica conectado a uma interface eletroquímica Solartron 1287.

Resultados e Discussão

Metalografia

A [Figura 7](#) apresenta uma microestrutura granular bifásica com a presença de precipitados formados por Au, Ag, Pd em sua composição, sendo o Au o elemento majoritário comprovado através das técnicas de mapeamento elementar e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A [figura 8](#) apresenta uma microestrutura dendrítica refinada proveniente da alta velocidade de resfriamento imposta pela solda a laser, pois durante a operação de soldagem há um processo de fusão localizada, seguido de resfriamento com velocidade $(3,02 \cdot 10^3 \text{ } ^\circ\text{C/s})$, não permitindo que a microestrutura retorne a estrutura inicial granular³.

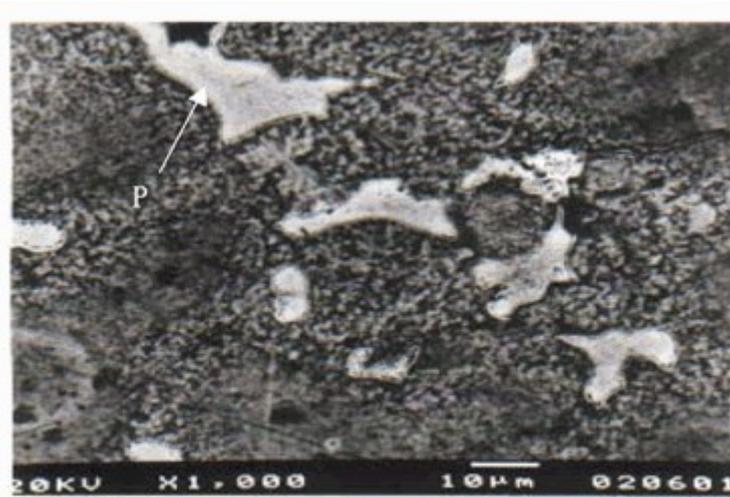


FIGURA 7 – Micrografia do metal base da liga de Au; P= precipitado; Aumento:1000X.

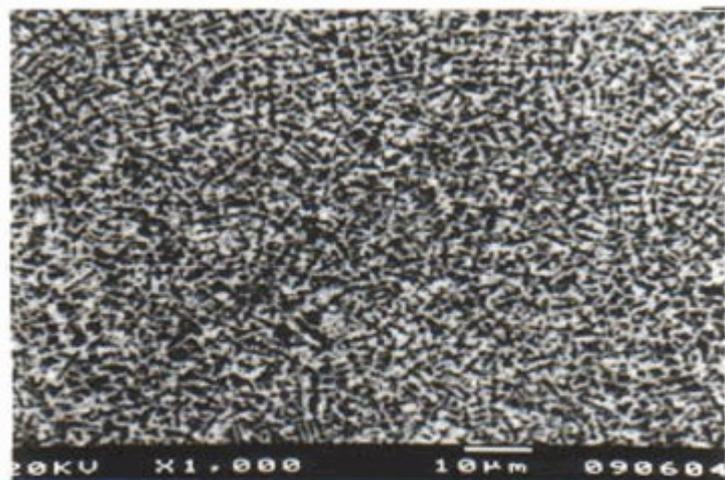


FIGURA 8 – Micrografia da estrutura dendrítica da região da solda; Aumento: 1000X.

Na [Tabela 2](#) são apresentados os resultados de dureza da secção transversal dos corpos-de-prova da liga a base de Au; constatou-se que o metal base apresentou dureza maior do que a do cordão de solda; pois os precipitados podem ter contribuído para o aumento de dureza devido ao fenômeno de endurecimento por precipitação ^{3, 7, 18}. Encontrou-se baixos valores de desvios-padrão provavelmente devido a homogeneidade das estruturas metalúrgicas.

Tabela 2 – Valores médios de dureza.

| Região | Dureza (HV) |
|---------------|-------------|
| Metal base | 197 ± 3 |
| Junta soldada | 107 ± 1 |

Na [Figura 9](#) observa-se as curvas de potencial a circuito aberto com o tempo para as regiões do metal base e da solda a laser. Este comportamento, em que ocorre um aumento do potencial logo que o material metálico é exposto ao eletrólito, é típico de sistemas que apresentam a formação de um filme na sua superfície ⁹.

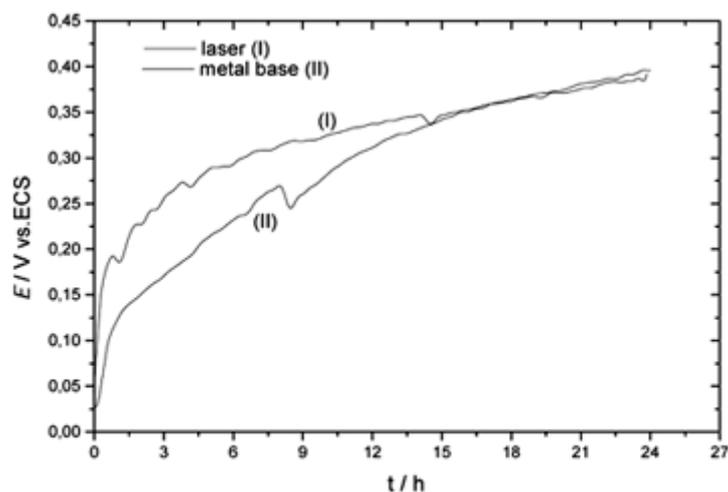


FIGURA 9 - Curvas de potencial a circuito aberto com o tempo para a liga de Au em solução aerada de NaCl 0,9%. (I) laser; (II) metal base.

A [Figura 10](#) apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para a região do metal base e solda a laser. Observa-se que estas curvas apresentam uma estreita faixa eletroativa. Para o metal base observa-se uma extensa região de passivação de +0,1 a +0,8V (ECS) com variação de corrente passiva 0,1 a 1mAcm⁻². Para a curva correspondente á região da solda, foi obtido um potencial de corrosão de aproximadamente +0,1V, da ordem de 50 mV mais alto do que o potencial de corrosão

observado para o metal base (+0,053V). A faixa de passividade que é igual a do metal base é ampla, porém com uma corrente passiva menor (0,01 a 0,1 mAcm⁻²), esse fenômeno confere ao material uma melhor resistência à corrosão, provavelmente devido ao tipo de microestrutura obtida na região da solda. Uma pequena oscilação de corrente pode ser observada na região da solda entre os potenciais de 0,3 a 0,4 V, este comportamento pode estar associado a um aumento na espessura da camada passiva com posterior rompimento e repassivação. Para ambas situações estudadas, em torno de +0,8V, há rompimento da camada passiva, não sendo verificado a ocorrência de corrosão por pite.

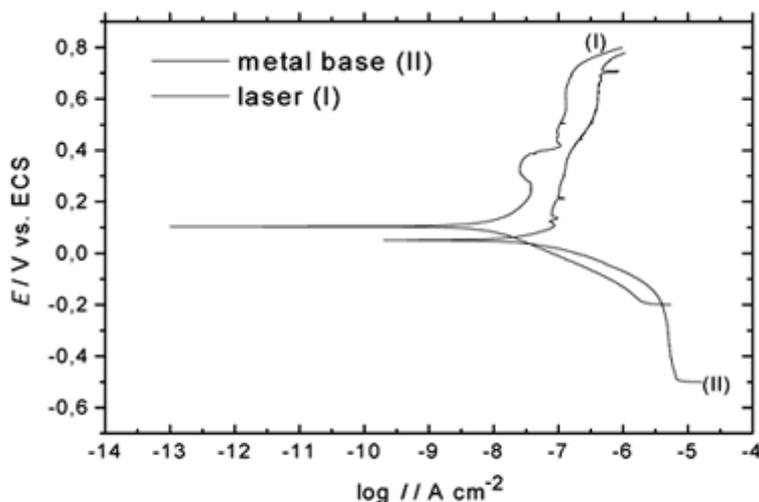


FIGURA 10: Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga de Au em solução aerada de NaCl 0,9%. (I) laser; (II) metal base.

Conclusões

As conclusões deste trabalho são:

- Na soldagem a laser da liga AuPd tem-se uma microestrutura dendrítica refinada do cordão de solda, sendo mais heterogênea e de dureza menor do que no metal base que apresentou uma estrutura granular bifásica.;
- A microestrutura do cordão de solda é condizente com a alta taxa de resfriamento proveniente do processo de soldagem a laser;
- O maior potencial de corrosão e uma menor corrente de passivação, proveniente da microestrutura dendrítica indica que possivelmente o processo de solda a laser, por causa da transformação na estrutura metalúrgica, confere a esta região uma maior resistência à corrosão, quando comparada à estrutura do metal base.

Agradecimentos: Laboratório VAIAZZI e a FAPESP, Processos n°00/04491-9.

SANTOS, M. L. dos, SOUZA, P. C. R. D., VERCIK, L. C. O., GUASTALDI, A. C., Microstructural study of the resistance to corrosion of laser welded AuPd alloy joints for prosthesis supported by implants. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

ABSTRACT: *In this work, welded Au alloy joints, used for prosthesis supported by implants, have been studied before and after to laser welding processes. A refined dendritic microstructure was observed in the welding area. The base metal exhibited a two-phase granular microstructure with larger hardness and the appearance of Au precipitate. The electrochemical experiments, in NaCl 0,15 mol.L⁻¹ solution at room temperature, which are appropriate to simulate corrosion at oral environment conditions, showed that the joint has a better performance when compared to base metal; probably due to the metallurgical structure in the region.*

KEYWORDS: *Laser welding; dental alloys; prosthesis supported by implants; Au alloy corrosion.*

Referências Bibliográficas

- 1 AMERICAN WELDING SOCIETY. *Welding Handbook*. 8th.ed. Miami: American Welding Society, 1987. v.2, cap. 22. [[Links](#)]
- 2 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Materials characterization*. 9th.ed. Metals Park: ASM Handbook, 1992. v.10, p.297-320. [[Links](#)]
- 3 BEZERRA, R.M. *Estudo de solda a laser em ligas odontológicas utilizadas em prótese sobre implante: titânio comercialmente puro e liga de ouro*. 1999 (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. [[Links](#)]
- 4 BRÅNEMARK, P.I.; ZARB, G.; ALBREKTSSON, T. *Tissue-integrated protheses: osseointegration in clinical dentistry*. Chicago: Quintessence, 1989. [[Links](#)]
- 5 BRUGIRARD, J.; BARGAIN, R.; DUPUY, J.C.; MAZILLE, H.; MONNIER, G. Study of the electrochemical behavior of gold dental alloys. *J. Dental Res.*, v.52, p.828-836, 1973. [[Links](#)]
- 6 DINATO, J. C.; NEISSER, M. P.; PADELHA, R. Q.; BOTTINO, M. A. Flexural resistance of dental alloys submitted to laser and conventional welding compared. In: ANNUAL MEETING OF THE ACADEMY OF OSSEOINTEGRATION, 13., 1998, Atlanta. [[Links](#)]
- 7 DINATO, J.C.; BOTTINO, M.A.; NEISSER, M.P.; BEZERRA, R.M.; SOUZA, P.C.; GUASTALDI, A.C. Chemical, microstructural and hardness analysis of laser welded for implant protheses alloys. In: ANNUAL MEETING OF THE ACADEMY OF OSSEOINTEGRATION, 14., 1999, Palm Springs. [[Links](#)]
- 8 GREENER, E.H.; HARCOURT, J.K.; LAUTENSCHLAGER, E.P. *Materials science in dentistry*. Williams: Wilkins Company, 1972. cap. 8. [[Links](#)]
- 9 HOAR, T.P.; MEARS, D.C. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants. *Proc. Royal Soc. London Series A*, v.294, p.486-511, 1966. [[Links](#)]

- 10 JOHNSON, D.L.; RINNE, V.W.; BLEICH, L.L. Polarization-corrosion behavior of commercial gold and silver-base casting alloys in Fusayama solution. *J. Dental Res.*, v.62, p.1221-1225, 1983. [[Links](#)]
- 11 LEINFELDER, K.F.; LEMONS, J.E. *Clínica restauradora*. Santos: Livraria S.P., 1989. cap.4, p.123-148. [[Links](#)]
- 12 MARQUES, P.V. *Tecnologia da soldagem*. Belo Horizonte: ESAB, 1991. cap. 1, 9, 14,15. [[Links](#)]
- 13 MEYER, J.M.; RECLARU, L. Electrochemical determination of the corrosion resistance of noble dental casting alloys. *J. Mat. Sci.: Mat. Med.*, v.6, p.534-540, 1995. [[Links](#)]
- 14 MEZGER, P.R.; VRIJHOEF, M.M.A.; GREENER, E.H. The corrosion behavior palladium-silver-ceramic alloys. *Dental Mat.*, v.5, p.97-100, 1989. [[Links](#)]
- 15 MISH, C. E. *Implante odontológico contemporâneo*. São Paulo: Pancast, 1996. cap. 5. [[Links](#)]
- 16 NIEMI, L.; HOLLAND, R.I. Tarnish and corrosion of a commercial dental Ag-Pd-Cu-Au casting alloy. *J. Dental Res.*, v.63, p.1014-1018, 1984. [[Links](#)]
- 17 OLIVEIRA, E.J. *Bioengenharia em implantes osseointegrados*. Rio de Janeiro: Pedro Primeiro, 1997. [[Links](#)]
- 18 PHILLIPS, R. W. *Skinner materiais dentários*. 9.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1993. cap. 4, 13, 20, 27. [[Links](#)]
- 19 SARKAR, N.K.; FUYS, R.A.; STANFORD, J.W. The chloride corrosion behavior of silver-base casting alloys. *J. Dental Res.*, v.58, p.1572-1577, 1979. [[Links](#)]
- 20 WAINER, E.; BRANDI, S.D.; MELLO, F.D.H. *Soldagem: processos e metalurgia*. São Paulo: Edgar Blucher, 1992. cap. 8b. [[Links](#)]

Recebido em 15.02.2002.

Aceito em 18.03.2002.

* Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UNESP – 14801-970 – Araraquara – SP - Brasil