

Eclética Química

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

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200030>

Efeito do tipo e tempo de agitação na atividade catalítica de rutenioporfirina

Effect of the type and time of stirring in the catalytic activity of rutheniumporphyrin

Christian Alexander Guimarães; Margarida de Moraes

Departamento de Química - UFScar - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

RESUMO

Neste trabalho, o complexo (carbonil)[tetrakis(5,10,15,20-*ortobromofenil*)porfirinato]rutênio(II) foi sintetizado e estudado como catalisador na oxidação de cicloexano por iodosilbenzeno. Em tal estudo variou-se as condições do sistema a fim de se verificar o melhor tempo e meio de agitação (mecânica e/ou sonicação). Os resultados demonstram boa eficiência, seletividade e regeneração do catalisador quando se utiliza um sistema misto de agitação.

Palavras-Chave: Rutenioporfirina; catálise; cicloexano; oxidação; iodosilbenzeno; agitação

ABSTRACT

In this work, the complex (carbonyl)[tetrakis(5,10,15,20-*ortho*-bromophenyl)porphyrin]ruthenium(II) was synthesized and its behavior as catalyst was investigated in the oxidation of cyclohexane by iodosylbenzene. The influence of the stirring (mechanical and ultrasound) of the system was investigated and the results demonstrated good efficiency, selectivity and regeneration of the catalyst, when a mixed system of stirring was used.

Keywords: Rutheniumporphyrin; catalysis; cyclohexane; oxidation; iodosylbenzene; stirring.

Introdução

O oxigênio molecular é um reagente abundante, sendo o mais atrativo agente oxidante, podendo ser utilizado em muitas reações de oxidação. Contudo, o oxigênio molecular reage com a maioria dos substratos orgânicos, segundo um mecanismo radicalar, geralmente com baixa seletividade. Este mecanismo radicalar pode ser eliminado pela ativação da molécula de dioxigênio, através da sua complexação a um centro metálico. Na natureza esta ativação ocorre pela complexação de um ou dois átomos de oxigênio à enzimas monooxigenases, como o citocromo P450, que contém a ferro(III)-protoporfirina [X]. Tentando mimetizar as funções demonstradas por estes tipos de enzimas, metaloporfirinas sintéticas envolvendo os metais da primeira e segunda série de transição foram sintetizadas e testadas como catalisadores, dentre elas as rutenioporfirinas¹³.

Nos organismos vivos a introdução de um átomo de oxigênio em um substrato (reação de oxigenação) é realizada por enzimas da família do citocromo P450. Cada enzima contém a ferro(III)-protoporfirina IX como sítio ativo onde, após a redução, o oxigênio molecular é coordenado ao ferro em um mecanismo complicado. A espécie de alta valência $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{porf}^{\text{+}\square})$ é favorecida pela doação de elétrons de um grupo tiolato de um resíduo de cisteína da cadeia protéica, que ocupa um sítio de coordenação axial do metal. A [Figura 1](#) mostra o ciclo catalítico do P450¹⁴.

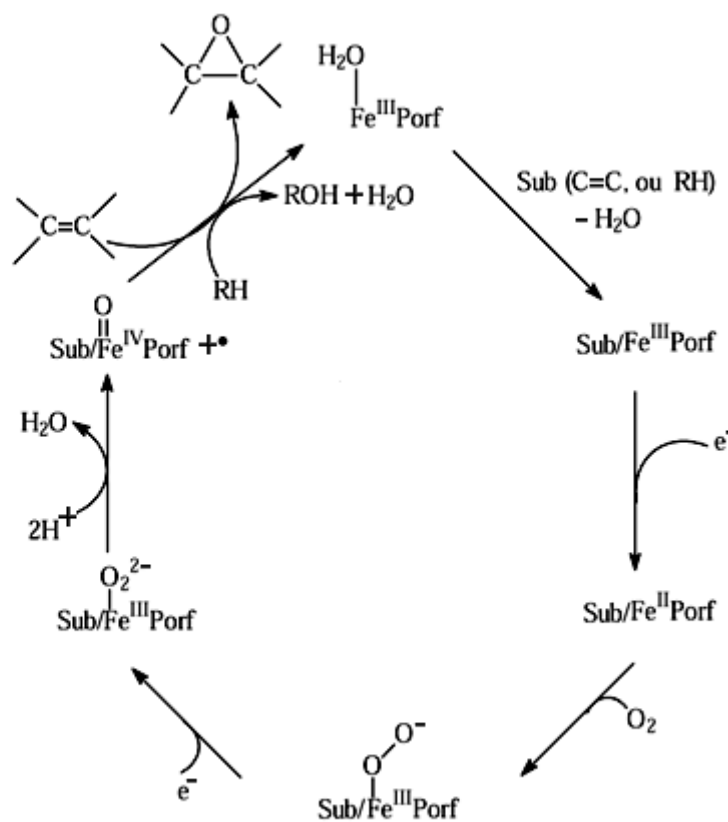


FIGURA 1-Ciclo catalítico do P450¹⁴

A partir destas descobertas o estudo de reações envolvendo sistemas modelo dos citocromos P450

muito se desenvolveu sendo que várias foram as tentativas de se mimetizar suas funções. Vários esforços foram realizados na segunda metade do século passado no sentido de se desenvolver sistemas modelos eficientes, baseados na utilização de metaloporfirinas (com propriedades similares ou melhores que as da ferro(II)-protoporfirina [X]), com o intuito de se mimetizar as funções de transporte de oxigênio ou elétrons observadas na natureza. A importância e o desenvolvimento da oxidação catalítica, representada e inspirada nos citocromos, em especial o P450, foi tão expressiva que a partir da década de 80 periódicos de destaque internacional se voltaram à publicação de tal assunto^{11, 12, 15, 19}.

Entre estes catalisadores biomiméticos que visam "imitar" as funções do citocromo P450 se encontram as metaloporfirinas, tanto em sistema homogêneo como heterogêneo. A similaridade das metaloporfirinas com as heme enzimas foi, e continua sendo, a força motriz para o estudo de reações catalisadas por metaloporfirinas.

O primeiro sistema descrito por Groves⁷ em 1979, mimetizando o ciclo catalítico do citocromo P450, conseguiu a epoxidação de olefinas e hidroxilação de alcanos, através de um ciclo catalítico curto envolvendo um doador de oxigênio ([Figura 2](#)). Neste sistema foi utilizado iodossilbenzeno como doador de oxigênio na presença de um catalisador relativamente simples, o cloreto de [(5, 10, 15, 20- tetrafenil)porfirinato] ferro(III), que é facilmente preparado pela reação de metalação da 5, 10, 15, 20-tetrafenil-21H,23H-porfirina, que por sua vez é preparada pela reação de condensação entre pirrol e benzaldeído. Com a introdução deste doador de oxigênio pode-se estudar um ciclo catalítico onde várias etapas do ciclo original puderam ser suprimidas.

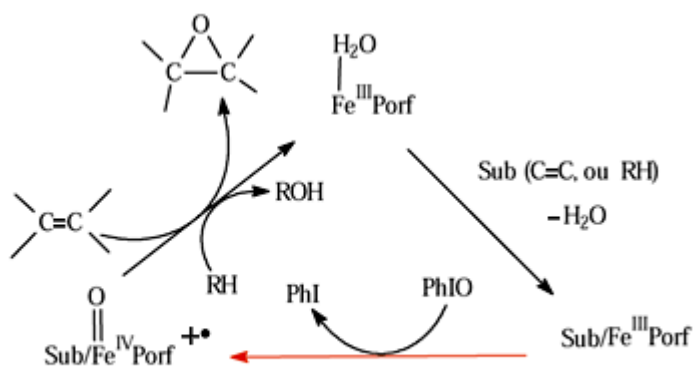
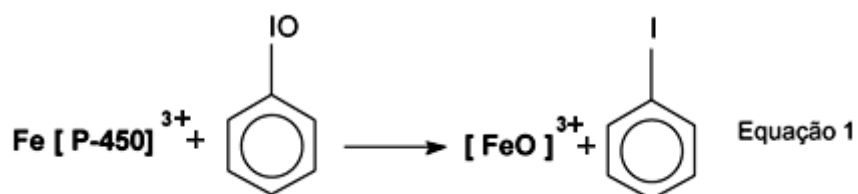


Figura 2-Ciclo catalítico curto do citocromo P450⁷

A descoberta de que o ciclo longo do P450 poderia ser evitado com o uso de doadores de oxigênio deu um grande impulso no desenvolvimento de sistemas modelos funcionais para o P450. Isto ocorre porque o oxidante ativo deve ser formado diretamente com a utilização do doador de oxigênio ([Equação 1](#)).



Esse sistema, em que se usou o cloreto de [(5, 10, 15, 20-tetrafenil)porfirinato]ferro(III), foi capaz de reproduzir a maioria das reações conduzidas pelo citocromo P450, pelo menos a partir de um ponto de vista qualitativo. O principal problema encontrado com sistemas similares usando iodossilbenzeno ou outros doadores de oxigênio, como o hipoclorito de sódio, por exemplo, e tais catalisadores simples, como cloreto de [(5, 10, 15, 20-tetrafenil)porfirinato]ferro(III) ou cloreto de [(5, 10, 15, 20-tetrafenil)porfirinato] manganês(III), que mais tarde foram chamados de catalisadores de primeira geração, é a rápida degradação oxidativa dos anéis porfirínicos sob as fortes condições oxidativas usadas nas reações. Embora o cloreto de [(5, 10, 15, 20-tetrafenil)porfirinato]ferro(III) seja a ferroporfirina sintética mais simples, sistemas catalíticos envolvendo tal complexo continuaram a ser estudados e trouxeram contribuições para o entendimento do mecanismo de ação das metaloporfirinas¹⁹.

Desta forma, muito se investiu, em termos de pesquisa, no ciclo catalítico curto do P450. Vários outros doadores de oxigênio foram estudados como o peróxido de hidrogênio¹³, por exemplo, onde se pode observar como diferença principal entre um ciclo catalítico e outro uma maior ou menor destruição do catalisador em função do poder oxidante da espécie doadora de oxigênio. A [Figura 3](#) apresenta o ciclo catalítico curto do P450 onde o peróxido de hidrogênio é utilizado como doador de oxigênio.

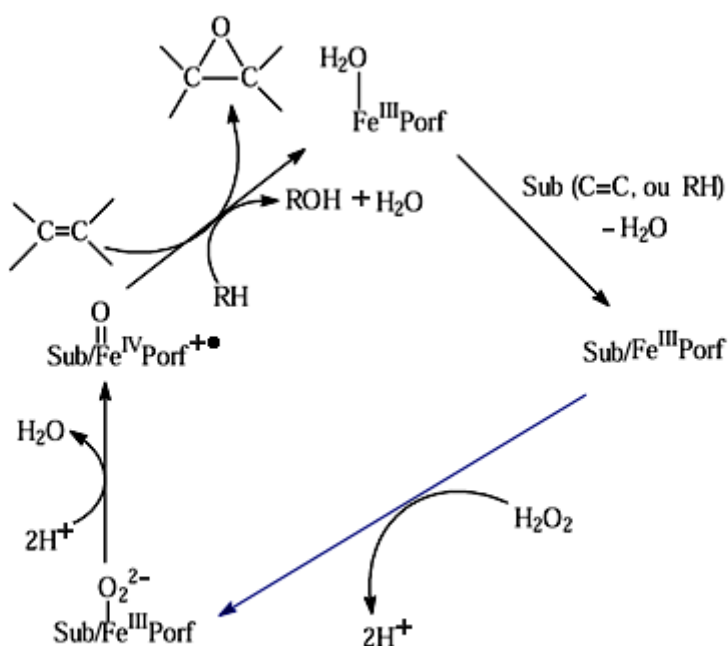


Figura 3-Ciclo catalítico curto do P450 onde o peróxido de hidrogênio é utilizado como doador de oxigênio¹³

Complexos rutenioporfíricos, assim como seus análogos de ferro e manganês, se mostram catalisadores cada vez mais hábeis em reações de oxidação de substratos orgânicos como fosfinas, fenóis, álcoois, aminas, tioéteres e fosfitos, epoxidação de olefinas além de oxidação de hidrocarbonetos saturados. Desde 1970 os trabalhos envolvendo rutenioporfirinas se multiplicam intensamente, demonstrando suas habilidades como "complexos modelos" em potencialmente substituir enzimas que, na indústria, são utilizadas em processos de oxidação^{3, 14, 21, 22}.

Materiais e Métodos

Depois de sintetizados, purificados e caracterizados, baseando-se nos métodos de Ando¹, Lindsey¹⁰ e Shanmugathan¹⁷, o ligante tetrakis(5, 10, 15, 20-*orto*-bromofenil)-21H, 23H-porfirina foi metalado com rutênio baseando-se nos métodos descritos por Bonnet³, Collman⁶, e Vitols²⁰.

Após a purificação e caracterização, o complexo (carbonil)[tetrakis(5, 10, 15, 20-*orto*-bromofenil)porfirinato]rutênio(II) foi utilizado como catalisador na reação de oxidação de ciclohexano como mostra a [Figura 4](#), onde os produtos desta reação foram analisados por cromatografia gasosa.

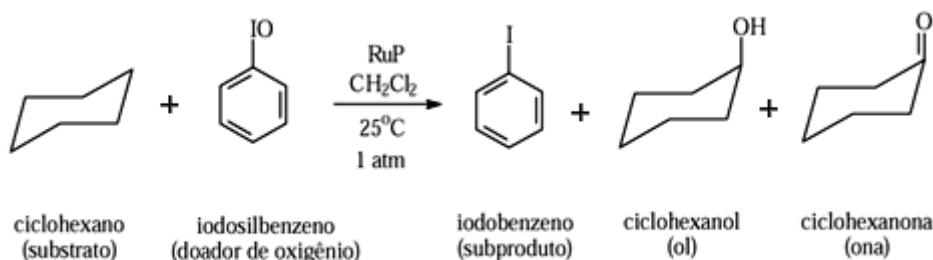


Figura 4–Esquema da reação catalítica estudada.

Todas as análises cromatográficas foram realizadas usando-se o método do padrão interno (utilizou-se n-octanol como padrão) onde uma alíquota de solução com concentração conhecida (10^{-2} mol L⁻¹) do padrão, era adicionada ao frasco reacional segundos antes da primeira injeção de cada amostra. Foi utilizado Cromatógrafo Shimadzu modelo GC-17A, interfaceado a um microcomputador, por meio de CBM102 Shimadzu, equipado com detector de ionização de chama, e coluna capilar de 25 metros de comprimento e 0,22mm de diâmetro, preenchida com fase polar CBP20.

Todos os reagentes (HPLC) utilizados na reação catalítica foram utilizados sem prévia purificação. O doador de oxigênio (iodossilbenzeno) apenas foi titulado por processo iodométrico para determinação de sua pureza, uma vez que todos os cálculos de rendimento catalítico foram baseados nele e não no substrato.

Todos os testes catalíticos para a determinação das melhores condições de catálise, incluindo os

próprios ensaios catalíticos, foram realizados em frascos especiais para a reação, de vidro, que foram vedados com tampa com septo de teflon interfaceado com silicone. O complexo porfirínico e o doador de oxigênio, após serem pesados, foram colocados no frasco reacional sendo desaerados por 30 minutos. Os solventes e o substrato, previamente desaerados, foram adicionados ao frasco especial, nesta ordem, por meio de microseringa. A [Figura 5](#) mostra esquematicamente o frasco especial para reação e o sistema utilizado para desaerar o diclorometano (solvente da reação) e o ciclohexano (substrato).

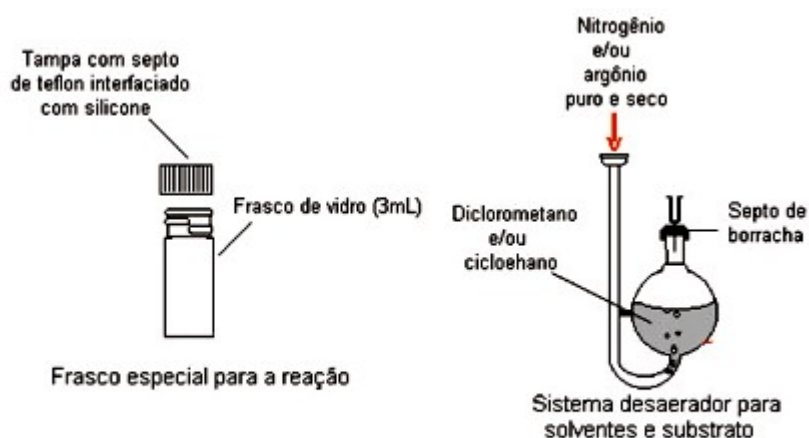


Figura 5–Desenhos do frasco especial para reação e sistema utilizado para desaerar diclorometano e ciclohexano.

Para que as melhores condições de catálise fossem estabelecidas, realizou-se uma bateria de testes envolvendo variações na proporção molar entre o complexo porfirínico e o doador de oxigênio (iodosilbenzeno) além de variação na forma de agitação do sistema (mecânica, sonicação ou sonicação seguida de mecânica, em diversos tempos).

Resultados e discussão

A [Tabela 1](#) apresenta os resultados de catálise variando-se as relações molares entre o catalisador e o iodossilbenzeno, utilizando-se somente 30 minutos de agitação mecânica.

Tabela 1–Resultados catalíticos obtidos para o (carbonil)[tetrakis(5, 10, 15, 20-*orto*-bromofenil)porfirinato]rutênio(II) usando-se 30 minutos de agitação mecânica.

Relação molar entre o complexo* e o iodosilbenzeno	Porcentagem de cicloexanol obtido	Porcentagem de cicloexanona obtida	Porcentagem total
1 para 5	45	29	74
1 para 10	35	28	63
1 para 15	33	23	56
1 para 20	29	16	45

* concentração do complexo na ordem de $10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

A [Tabela 2](#) apresenta os resultados de catálise variando-se as relações testadas utilizando-se 30 minutos de sonicação como forma de agitação do sistema.

Tabela 2–Resultados catalíticos obtidos com o (carbonil)[tetrakis(5, 10, 15, 20-*orto*-bromofenil)porfirinato]rutênio(II) usando-se 30 minutos de agitação por sonicação

Relação molar entre o complexo* e o iodosilbenzeno	Porcentagem de cicloexanol obtido	Porcentagem de cicloexanona obtida	Porcentagem total
1 para 5	50	5	55
1 para 10	47	5	52
1 para 15	41	4	45
1 para 20	18	3	21

*concentração do complexo na ordem de $10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

Observa-se pelos dados relatados nas [Tabelas 1](#) e [2](#) que tanto agitando-se a reação por sonicação ou mecanicamente a melhor relação molar entre o complexo e o doador de oxigênio foi a de 1 para 5. Apesar da alta seletividade para formação dos produtos, a agitação por sonicação se mostrou menos eficiente neste tempo, pois apresentou menor rendimento porcentual total (cicloexanol + cicloexanona). Com base nestas observações foram realizados experimentos com diferentes tempos de agitação ([Tabela 3](#)) para a relação 1 para 5, a fim de verificar os melhores tempos para serem utilizados nas agitações.

Tabela 3–Resultados catalíticos obtidos com o (carbonil)[tetrakis(5, 10, 15, 20-*orto*-bromofenil)porfirinato]rutênio(II) usando-se diferentes tempos e tipos de agitação utilizando-se a relação de 1 para 5 entre o complexo e o iodossilbenzeno.

Relação molar complexo*\ Doador de oxigênio	Tipo e tempo de agitação/minutos		Porcentagem de cicloexanol obtido	Porcentagem de cicloexanona obtida	Porcentagem total
	Ultra-som	Mecânica			
1 para 5	1	–	57	4	61
1 para 5	10	–	56	4	60
1 para 5	15	–	50	6	56
1 para 5	30	–	50	5	55
1 para 5	60	–	24	1	25
1 para 5	–	1	25	16	41
1 para 5	–	10	31	18	49
1 para 5	–	15	36	25	61
1 para 5	–	30	45	29	74
1 para 5	–	60	48	31	79

*concentração do complexo na ordem de 10^{-4} molL⁻¹

Analisando-se os dados representados na [Tabela 3](#) se pode observar que melhores rendimentos são obtidos com um menor tempo de sonicação e maior tempo de agitação mecânica. Com base nesta observação realizou-se experimentos onde se fixou a relação molar entre o catalisador e o doador de oxigênio em 1 para 5 sob 1 minuto de sonicação variando-se o tempo de agitação mecânica. Os dados são apresentados na [Tabela 4](#). Salienta-se que os dados representados nessa tabela foram obtidos de experimentos independentes, uma vez que o tempo decorrido entre uma análise cromatográfica e outra foi de aproximadamente 15 minutos.

Tabela 4–Resultados catalíticos obtidos com o (carbonil)[tetrakis(5, 10, 15, 20-orto-bromofenil)porfirinato]rutênio(II) usando-se 1 minuto de agitação por ultrassom e diferentes tempos de agitação mecânica para a relação molar 1 para 5 (catalisador*/doador de oxigênio).

Tempo de agitação mecânica/ Minutos	Cicloexanol/%	Cicloexanona/%
10	67	19
15	70	20
20	71	20
25	75	21
30	79	21
35	79	24
40	79	27
45	80	29
50	80	30
55	80	31
60	81	32
65	81	32
70	81	32
75	81	32
84	81	32

*concentração do complexo na ordem de 10^{-4} molL⁻¹

O [Gráfico 1](#) mostra os resultados pertinentes à [Tabela 4](#), para a relação molar 1 para 5 (catalisador/doador de oxigênio), onde se pode observar que o máximo de formação de produtos começa a ocorrer com 60 minutos de agitação mecânica se mantendo constante a partir daí.

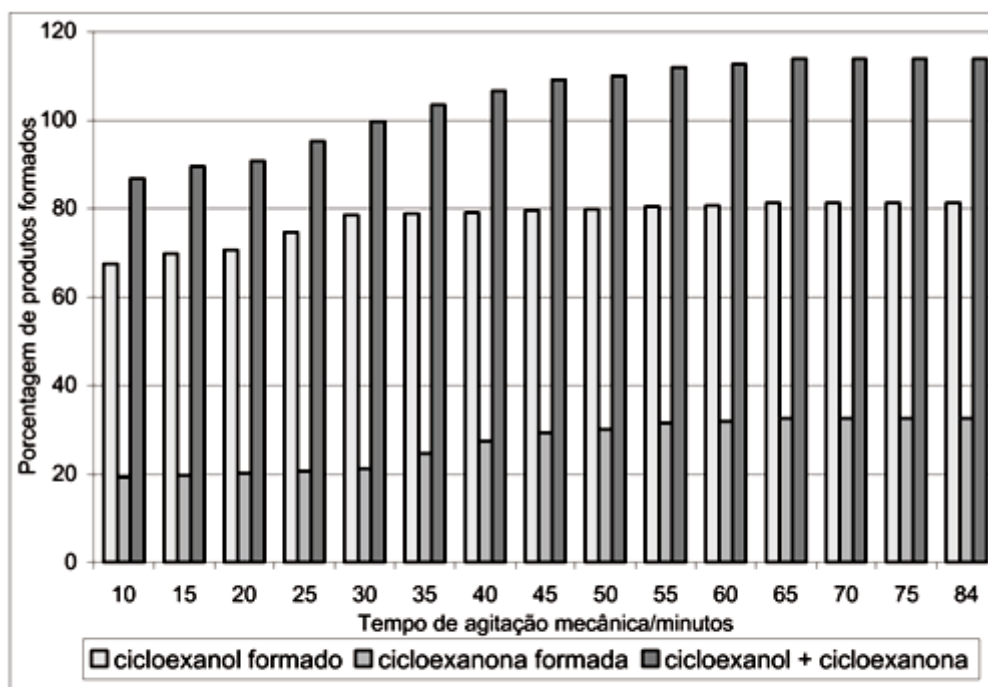


Gráfico 1 Resultados pertinentes à Tabela 4 para a relação molar 1 para 5 (catalisador/doador de oxigênio), onde se pode observar que o máximo de formação de produtos começa a ocorrer com 60 minutos de agitação mecânica se mantendo constante a partir daí.

Com base nos resultados da [Tabela 4](#), representados no [Gráfico 1](#), pode-se observar que com 1 minuto de sonicação e 30 minutos de agitação mecânica se tem uma melhor seletividade para a formação de cicloexanol (relação de cicloexanona/cicloexanol de 1 para 3,7) porém, no tempo de 1 minuto por sonicação e 60 minutos de agitação mecânica se tem maior rendimento total (cicloexanol + cicloexanona = 114%). Tais dados são importantes industrialmente visto que para a formação do náilon-66 podem ser utilizadas misturas de cicloexanol e cicloexanona, porém prefere-se cicloexanol por ser facilmente levado a ácido adípico (precursor do náilon 66)^{9,16}

Percebe-se em todos os resultados que cicloexanona é formada em menor proporção durante as reações catalíticas. A formação preferencial do álcool pode ser explicada pela possibilidade desta reação envolver, pelo menos em parte, um mecanismo radicalar. Ciuffi⁵ propõe em sua tese de doutoramento que radicais R^\cdot , provavelmente originados do solvente da reação, podem reagir com oxigênio molecular (podendo existir na forma de traços no meio reacional) ou até mesmo com o doador de oxigênio, com subsequente intermédio do catalisador porfirínico, formando a espécie RO^\cdot que interage com o substrato formando o álcool correspondente ao substrato. Tal proposta é mostrada na [Figura 6](#).

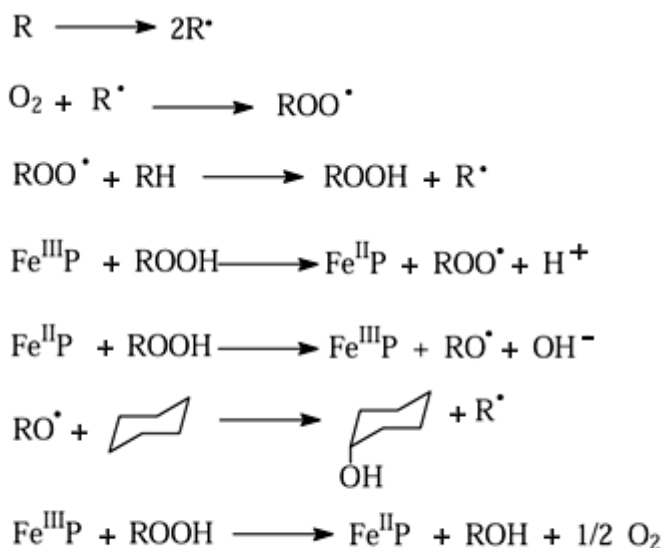


Figura 6–Esquema do mecanismo radicalar de formação de cicloexanol proposto por Ciuffi⁵ onde FeP = ferroporfirina.

O mecanismo, proposto por Ciuffi⁵, pode servir como parâmetro para se propor um semelhante envolvendo os resultados obtidos com rutenioporfirinas. Tal mecanismo envolveria, provavelmente, a formação de intermediários Ru^{IV}, por exemplo, como sugeridos por Meunier¹² ou Bressan⁴ ou ainda Sheldon¹⁸. A [Figura 7](#) mostra uma proposta de mecanismo para explicar a formação preferencial de cicloexanol. Salienta-se que se trata de uma proposição embasada na literatura ^{4, 6, 12-14}, sendo que sua confirmação necessitaria de estudos específicos de intermediários de reação que não foram realizados neste trabalho.

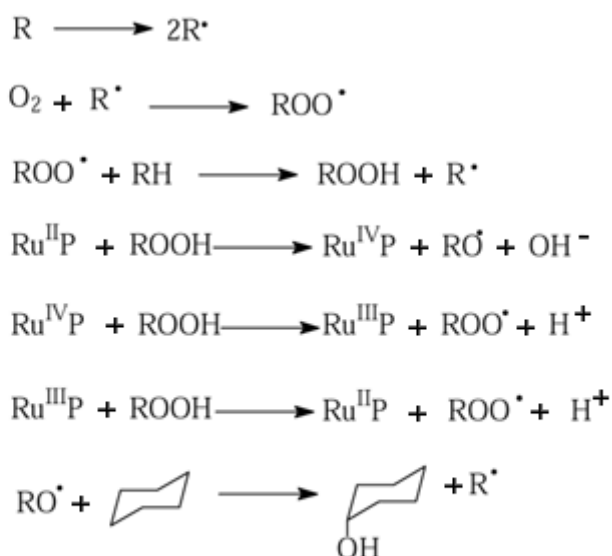


Figura 7–Proposta de mecanismo radicalar de formação de cicloexanol onde RuP = rutenioporfirina.

Com relação a recuperação do catalisador, experimentos envolvendo a medida de absorvância do

complexo, na região do ultravioleta-visível, constataram um percentual de 95% de recuperação do catalisador. Tal resultado se mostrou muito bom demonstrando que, nas condições utilizadas, o catalisador sofre pouca degradação.

Conclusões

As conclusões que se podem apresentar de acordo com a análise dos resultados são:

- A melhor relação molar entre o catalisador e o iodossilbenzeno foi a de 1 para 5;
- Este catalisador se mostrou mais seletivo para a formação de cicloexanol quando se utiliza 1 minuto de sonicação;
- Combinando-se a sonicação e a agitação mecânica (1 e 30 respectivamente), obtêm-se uma melhora no rendimento total porém tem-se menor seletividade;
- Quando se utiliza 1 minuto de sonicação e 60 minutos de agitação mecânica, observa-se maior porcentagem de formação de produtos;
- O catalisador possui uma taxa de recuperação de 95% quando se utiliza 1 minuto de sonicação e 30 minutos de agitação mecânica.

Agradecimentos: CNPq e FAPESP

Referências Bibliográficas

1. ANDO, A.; KUMADAKI, I. Progress on the syntheses of fluorine analogs of natural porphyrins potentially useful for diagnosis and therapy of certain cancers. *J. Fluor. Chem.*, v.100, p.135-146, 1999. [[Links](#)]
2. ANTIPAS, A.; BUCHLER, J.W.; GOUTERMAN, M.; SMITH, P.D. Porphyrins. 36. Synthesis and optical and electronic properties of some ruthenium and osmium octaethylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, v.10, p.3015-3024, 1978 [[Links](#)]
3. BONNET, J.J.; EATON S.S.; EATON, G.R.; HOLM, R.H.; IBERS J.A. Spectroscopic and structural characterization of ruthenium(II) carbonyl-porphine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v.4, p.2141-2149, 1973. [[Links](#)]
4. BRESSAN, M.; MORVILLO, A. Alkene epoxidation by ruthenium(II) phosphine complexes. A kinetic investigation. *Inorg. Chem.*, v.28, p.950-953, 1989 [[Links](#)]
5. CIUFFI, K. J. Estudo de ferroporfirinas fluorosubstituídas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos: espécies intermediárias e atividade catalítica. Araraquara, 1997. p.61-66. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. [[Links](#)]
6. COLLMAN, J.P.; BARNES, C.E.; COLLINS, T.J.; BROTHERS, P.J. Binuclear ruthenium(II) porphyrins: Reinvestigation of their preparation, characterization, and interactions with molecular oxygen *J. Am. Chem. Soc.* v.103, p.7030-7032, 1981. [[Links](#)]
7. GROVES, J. T.; NEMO, T. E.; MYERS, R. S. Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-

- porphine complexes oxygen-transfer from iodosylbenzene. *J. Am. Chem. Soc.* v.101, p.1032-1033, 1979. [[Links](#)]
8. JAMES, B.R.; In: *International symposium activation of dioxygen and homogeneous catalytic oxidation*, 6, 1996, Noordwijkerhout, p.1-45. [[Links](#)]
9. LEE J.D. *Química inorgânica não tão concisa*. Tradução de Henrique E. Toma et al. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher. 1996, p.254-255. [[Links](#)]
10. LINDSEY, J. S.; SHEIRMAN, I. C.; KEARNEY, P.C.; MARGUERETTAZ, A. M. Rothemund and Adler-Longo reactions revised: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *J. Org.Chem.* v.52, p.827-836, 1987. [[Links](#)]
11. MANSUY, D. Cytochrome.P-450 and synthetic models. *Pure Appl. Chem.*, v.59. p.759-770.1987. [[Links](#)]
12. MEUNIER, B. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem. Rev.*, v.92, p.1411-1438, 1992. [[Links](#)]
13. MLODNICKA, T.; JAMES, B.R. Oxidations catalyzed by ruthenium porphyrins. In: MONTANARI F. CASELLA L. (Ed.) *Metalloporphyrins catalyzed oxidations*. New York: Kluwer Academic Publishers.1994, p.121-148. [[Links](#)]
14. MONTANARI, F.; BANFI, S.; POZZI, G.; QUICI, S. Oxygenation reactions under two-phase conditions. In: MONTANARI F.; CASELLA L. (Ed.) *Metalloporphyrins catalyzed oxidations*. New York: Kluwer Academic Publishers. 1994, p.149-173. [[Links](#)]
15. OKA, Y.M.; AKITA, M. Bio-inorganic approach to hydrocarbon oxidation. *Cat. Today*. v.41, p.327-338, 1998. [[Links](#)]
16. OYAMA, S.T. *Catalytic selective oxidation intensive course*, In: ESCOLA DE VERÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA, 6., 2001. Departamento de Química Universidade Federal de São Carlos. [[Links](#)]
17. SHANMUGATHASAN, S.; EDWARDS, C.; BOYLE, R. W. Advances in modern synthetic porphyrin chemistry. *Tetrahedron*, v.56, p.1025-1046, 2000. [[Links](#)]
18. SHELDON, R. A.; BARF, G. A. Ruthenium catalyzed epoxidations: mechanistic and synthetic aspects. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, v.102, p.23-39, 1995. [[Links](#)]
19. SHELNUTT, J.A.; SONG, X.Z.; MA, J.G.; JIA, S.L.; JENTZEN, W. MEDFORTH, C.J. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins. *Chem. Soc. Rev*, v.27, p. 31-41, 1998. [[Links](#)]
20. VITOLS, S. E.; ROMAN, J. S.; RYAN, D. E.; BLACKWOOD JR., M. E.; SPIRO, T. G., Synthesis and excited state raman spectroscopy of sterically crowded ruthenium (II) octaethyltetraphenylporphyrin. *Inorg. Chem.*, v.36, p.764-769, 1997. [[Links](#)]
21. WIJESEKERA, T. P.; DOLPHIN, D. In Sheldon, R.A. (Ed.): *Metalloporphyrins in catalytic oxidations*. New York: Marcel Dekker. 1994, p.193-231. [[Links](#)]
22. XIE, L.Y. ; DOLPHIN, D. Biological oxidations with heme proteins. In: MONTANARI F.

CASELLA L. (Ed.) *Metalloporphyrins catalyzed oxidations*. New York: Kluwer Academic Publishers. 1994, p.269-306. [[Links](#)]

Recebido em 08.03.2002

Aceito em 01.04.2002