

Determinação Potenciométrica de Sulfito e Derivados em Vinhos

R. S. G. Andrade

Gerência de Pesquisa e Extensão – CEFET-SE

Av. Engº. Gentil Tavares da Motta, 1166 Getúlio Vargas CEP 49.055-260 – Aracaju - SE

E-mail: gpe@cefetse.edu.br

M. R. Andrade

Gerência de Pesquisa e Extensão – CEFET-SE

Av. Engº. Gentil Tavares da Motta, 1166 Getúlio Vargas CEP 49.055-260 – Aracaju - SE

E-mail: rsgandrade@uol.com.br

E. A. Neves

Departamento de Química – UFSCar

Rodovia Washington Luiz, Km 235 Caixa Postal 676 CEP 13565-905 São Carlos - SP

RESUMO

O que se propõe é o uso da potenciometria na determinação de S(IV) livre, total e ácido ascórbico (AA) fazendo uso do método iodimétrico aplicados a amostras de vinhos branco, rosé e tinto sem um tratamento prévio das amostras. O excesso de iodo foi titulado potenciométricamente com tiosulfato, onde o sistema I_3^- / I^- que é reversível funcionou como mediador de potencial no estudo de um sistema de caráter irreversível como o par $S_4O_6^{4-} / S_2O_4^{2-}$.

A determinação da concentração do S(IV) livre foi feita adicionando uma solução de iodo ácido e acetato de sódio à amostra de vinho. O uso da solução padrão de iodo ácido (10% de ácido acético) tem a função de evitar a recombinação de S(IV) com os grupos carbonílicos na passagem do meio alcalino para o meio ácido. Para o S(IV) total, a amostra foi tratada com a amina tris(hidroximetil)aminometano e hidróxido de sódio fazendo passar um fluxo de nitrogênio garantindo uma atmosfera inerte. E na determinação do ácido ascórbico foi adicionado formaldeído e acetato de sódio à amostra de vinho.

Apesar da existência de vários métodos e técnicas modernas e sofisticadas estarem sendo aplicadas em análises em matrizes complexas, como é o caso do vinho. Cabe ressaltar tão importante aplicação da titulação potenciométrica, utilizando um sistema bastante conhecido I_3^- / I^- que funcionou como mediador de potencial, devido a sua reversibilidade, para um sistema de caráter irreversível como o par $S_4O_6^{2-} / S_2O_4^{2-}$.

Nas determinações potenciométricas os desvios padrão relativo foram inferiores a 1,5 % ($n = 3$) e a recuperação de 98,4%. Os resultados demonstraram boa confiabilidade e reprodutibilidade.

PALAVRAS-CHAVE: sulfito, vinho, ácido ascórbico, potenciometria.

1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que as formas de S(IV), apesar do caráter redutor, podem produzir oxidações em meio aquoso, ativando de alguma forma o oxigênio dissolvido. O fenômeno que também tem caráter catalítico tem sido aproveitado para fins analíticos (Silva, 1999; Guekezan, 1996; Gebert et al., 1988; Neves et al., 1989; Leite et al., 1996; Neves et al., 1995; Guekezan et al., 1997).

O termo agentes sulfitantes usualmente refere-se ao SO₂ gasoso, sais de sódio e potássio, e cálcio de hidrogenossulfito, metabisulfito ou íons sulfito. Esses compostos exercem diversas funções quando empregados na indústria de alimentos e entre elas podemos citar: controle de escurecimento enzimático e não enzimático; inibição de microorganismos (Pizzoferrato et al., 1990; Pizzoferrato et al., 1998); como agente redutor; como um agente branqueador, incluindo ainda controle de pH (Guekezan, 1996) e estabilizante (Taylor et al., 1986). Eles são equivalentes quimicamente depois de incorporados ao alimento e então convertidos para a mesmas espécies iônica e não iônica em um dado pH, força iônica e concentração não eletrolítica. O S(IV) tem sido universalmente utilizado para proteger o vinho.

Espécies, tais como Fe(III), Mn(II), Cu(II) e Co(III), atuam como catalisadores das reações de oxidação de S(IV) a S(VI) na presença de oxigênio. Certa inibição da maioria dos mecanismos de oxidação em valores de pH baixo resulta principalmente da formação de SO₂ com o aumento de acidez, com diminuição da atividade do íon sulfito. A presença de radicais livres formados na oxidação do S(IV) é responsável por induzir oxidações (Silva, 1999; Guekezan, 1996). A oxidação de S(IV) a S(VI) em meio de azoteto foi estudado por Neves e outros (Gebert et al., 1988; Neves et al., 1989; Leite et al., 1996; Neves et al., 1995; Guekezan et al., 1997).

O hidrogenossulfito reage reversivelmente com substâncias orgânicas, sendo as reações mais importante aquelas com aldeídos e cetonas (Amerine et al., 1980) de cadeia aberta para formar compostos hidroxissulfonatos ou ácidos hidroxissulfônicos, a estabilidade destes adutos se deve a constante de equilíbrio para a dissociação do hidroxissulfonato com acetaldeído ser da ordem 10⁻⁵-10⁻⁶ M (Wedzicha, 1992).

Assim, quando o bissulfito é adicionado no alimento (por exemplo: sucos, vinhos e etc.), ele pode ser consumido através da combinação com carbonilas para formar um composto estável. Esse hidrogenossulfito é denominado hidrogenossulfito combinado, sobrando teor de hidrogenossulfito livre, não estabilizado na forma de aduto e mais disponível a oxidação.

Para o S(IV) livre os efeitos do meio na dissociação de ácido sulfuroso e a conversão de HSO₃⁻ a S₂O₆²⁻ foram descritas e revisadas por (Wedzicha and Goddard, 1988).

A principal consequência do S(IV) em bebidas é a redução da atividade antimicrobial. Do ponto de vista toxicológico, o S(IV) combinado é equivalente ao S(IV) livre exceto os adutos provavelmente decompostos no duodeno (Gibson and Strong, 1976) pela presença de enzimas produzidas pelo pâncreas.

Em concentrações elevadas os agentes sulfitantes conferem aos alimentos um odor desagradável e provoca o desencadeamento de reações alérgicas. Mesmo em concentrações relativamente baixas de SO₂ podem causar reações asmáticas (Fazio & Warner, 1990), principalmente em indivíduos sensíveis. Isso ocorre devido a alta absorção pelo sistema respiratório (Davis et al., 1991). Neste sentido, a Legislação Brasileira estabelece um teor máximo de SO₂, de acordo com o tipo de alimento. Para o vinho as concentrações permitidas encontram-se em níveis de 50 mg L⁻¹ de sulfito livre (Basil and Andrew, 2000) e 400 mg L⁻¹ de sulfito total, (Instituto Adolfo Lutz, 1976, Lowinsohn & Bertotti, 2001), considerados elevados, mas com tendências a serem reduzidos para níveis mais baixos.

Com relação ao ácido ascórbico a literatura mostra inúmeros trabalhos sobre a vitamina C. Reações de interesse benéfico da vitamina têm sido estudadas ao longo dos anos visando-se o efeito desta substância, particularmente como aditivo, o qual, já é adicionado em sucos como suplemento e utilizado na forma de pílulas como componente de tabletes multivitamínicos (Chambers et al., 1996, Davis et al., 1991).

Devido às implicações citadas acima provocadas pelo sulfito, o ácido ascórbico já vem sendo utilizado como um antioxidante (Amerine et al., 1980). Porém, é importante lembrar que ele não pode substituir completamente o SO₂ por não se ligar ao acetaldeído como o sulfito, que também inibe rapidamente o crescimento de leveduras em vinhos (Amerine et al., 1980).

O ácido sórbico pode ser usado como um inibidor de levedura. E por isso muitos países permitem a adição de 200-300 mg L⁻¹ ao vinho, reduzindo-se o teor adicionado de S(IV).

2. EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados são de especificação analítico (Merck, Carlo Erba, Synty, Riedel-de-Häen, Vetec). As soluções foram preparadas com água deionizada e completado o volume desejado em frascos volumétricos.

Padronizações de soluções seguem os procedimentos clássicos, convencionais, salvo algumas modificações necessárias (Bassett et al., 1989).

2.1. Equipamento

As medidas potenciométricas foram feitas utilizando um eletrodo indicador de platina (Pt) e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) saturada com KCl em uma temperatura de 25°C. Utilizou-se um multímetro Goldstar DM-341 com impedância de $1,0 \times 10^{10}$ ohms.

As medidas potenciométricas de pH foram feitas com um instrumento ORION, modelo Expandable Ion Analyzer EA940, usando-se um eletrodo de vidro combinado ANALION modelo V620. Uma solução de biftalato de potássio $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de pH 4,01 a 25°C foi utilizada como padrão para calibrar o eletrodo de vidro.

2.2. Procedimento

Titulações iodimétricas potenciométricas foram aplicadas a amostras reais de vinhos, conforme procedimentos apresentados nos métodos descrito a seguir. A detectar potenciométrica do ponto final foi utilizada, já que em vinhos tintos ou sucos coloridos, a percepção do ponto final não pode ser feita visualmente.

- 2.2.1. Método 1: Determinação de ácido ascórbico e hidrogenossulfito livre: Transferir uma alíquota de 10 mL da solução de iodo (10% de ácido acético) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, 2 mL da solução de acetato de sódio e 100 mL da amostra de vinho. Titular potenciometricamente com uma solução de tiossulfato de sódio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. determina-se a soma das concentrações do ácido ascórbico e do hidrogenossulfito livre existentes na amostra.
- 2.2.2. Método 2: Determinação de ácido ascórbico: Transferir para um béquer 100 mL da amostra de vinho, 2 mL de solução de formaldeído 2 mol L^{-1} , 10 mL da solução de iodo ácido $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, titular com uma solução de tiossulfato de sódio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. O formaldeído reagindo com o hidrogenossulfito livre, permite a titulação somente do ácido ascórbico. O balanço de massa entre as duas titulações permite saber o conteúdo do hidrogenossulfito livre.
- 2.2.3. Método 3: Determinação de S(IV) total: Transferir uma alíquota de 100 mL da amostra de vinho para um béquer, adicionou-se 1 mL da solução de tris(hidroximetil)aminometano 2 mol L^{-1} , para estabilizar o íon sulfito, seguido de um fluxo de nitrogênio e 2 mL de hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} para decompor os adutos, liberando sulfito. Aguardou-se um minuto, depois foi adicionado 10 mL da solução de iodo ácido $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, para ajustar o pH do meio ao pH 5 – 5,5 e oxidar o ácido ascórbico e o sulfito total. Ao final, titular com solução de tiossulfato de sódio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com indicação do ponto final com 2 mL da solução de amido. Com o conhecimento prévio do teor de ácido ascórbico e hidrogenossulfito livre, pode-se calcular o S(IV) total e aquele ligado a acetaldeídos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A importância da especiação de S(IV) é necessária para que se possa fazer a distinção entre o hidrogenossulfito livre e aquele combinado com os aldeídos e cetonas.

Uma determinação direta permite titular o ácido ascórbico mais hidrogenossulfito livre. Mas para que o S(IV) seja titulado junto, há que se promover uma alcalinização do meio, liberando o íon sulfito com NaOH. Protege-se este sulfito de oxidação ou desproporcionamento adicionando-se também uma amina como etanolamina ou TRIS (Neves et al., 1995).

O problema agora está na reacidulação para pH abaixo de 7, para o procedimento iodométrico normal. Entretanto, nesta reacidulação pode ocorrer recombinação parcial do hidrogenossulfito com aldeídos, levando a grave erro analítico. Isto foi por nós comprovado em experiências preliminares de titulação de misturas de hidrogenossulfito e formaldeído. O recurso utilizado para controlar este problema foi usar uma solução de iodo acidulada com 10% de

ácido acético. Ao adicionar este titulante na solução alcalina ocorre acidulação rápida do meio a um tampão de acetato de pH na faixa 4 – 5 e simultaneamente ocorre a imediata oxidação do S(IV).

Essa distinção torna-se importante porque os adutos α -hidroxissulfonatos são decompostos no trato digestivo humano. Portanto, sendo necessário que se inclua a determinação do S(IV) combinado, para que se possa conhecer a quantidade real do aditivo presente na bebida e se a mesma atende a proposta da legislação.

Na determinação do hidrogenossulfito total, o método volumétrico proposto foi com indicação visual para amostras incolores ou fracamente coloridas que não prejudicassem a percepção do ponto final pelo indicador amido, na titulação do excesso de iodo. Posteriormente, comprovou-se que a titulação potenciométrica do excesso de iodo com tiosulfato poderia ser feita com sucesso, permitindo que soluções fortemente coloridas pudessem ser tituladas. É o caso de vinhos tintos, dispensando-se complicações resultante de tratamento para eliminar os corantes naturais.

Sabe-se que o sistema $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ é irreversível e por isso não deveria dar resposta potenciométrica estável com o eletrodo indicador de platina, após o ponto de equivalência, justificando-se usar a detecção biamperométrica deste ponto. Entretanto, o sistema I_2/I^- sendo altamente reversível, pode atuar como mediador de potencial, permitindo resposta potenciométrica estável além do ponto de equivalência. Somente com excesso relativamente grande de tiosulfato é que a resposta potenciométrica se torna instável e os dados potenciométricos E vs V_{tio} nas imediações do ponto de equivalência fornecem os dados para o cálculo do ponto de equivalência por 2ª derivada.

Em qualquer caso, o preparo da amostra pipetada requer a adição da amina TRIS (1 mL 2,0 mol L⁻¹) como estabilizante de sulfito. Comprovou-se que a alcalinidade da amina não era suficiente para a reversão do aduto, ficando ainda 5 – 10% do sulfito não liberado. A liberação quantitativa requer alcalinidade maior, conseguida pela adição suplementar de solução de hidróxido de sódio (2 mL; 2,0 mol L⁻¹), após se esperar um minuto. A adição de 10,0 mL da solução ácida de iodo contendo 10% de ácido acético neutraliza o meio alcalino. O excesso de ácido, cerca de 7 vezes o teor de bases, cria condições de um tampão ácido onde ocorre a oxidação total do ácido ascórbico e do S(IV) total. Embora não seja crítico, este ciclo alcalino foi feito por borbulhamento da solução com nitrogênio para prevenir oxidação do íon ascorbato.

Para se determinar apenas a concentração do ácido ascórbico fez-se uso da solução de formaldeído sobre a amostra, com o propósito do mesmo remover o hidrogenossulfito livre, deixando apenas o AA para reagir com o iodo. Desta maneira, apenas a concentração do ácido ascórbico em mol L⁻¹ será determinada pela expressão (1).

$$C_{AA} = (2 \cdot M_{\text{iodo}} \cdot V_{\text{iodo}} - M_{\text{tio}} \cdot V_{\text{tio}}) / 2 \cdot V_{\text{amostra}} \quad (1)$$

É evidente que as diferenças de volume de iodo padrão consumido pelas alíquotas nas oxidações diferenciadas de S(IV) total ou somente ácido ascórbico, permite calcular as concentrações destas espécies, a de S(IV) por diferença. Descontando do teor de S(IV) total o S(IV) livre, tem-se por diferença o S(IV) ligado aos grupos carbonílicos. Este teor de S(IV) é equivalente em mol L⁻¹ à soma das concentrações destas substâncias carbonílicas (aldeídos e cetonas).

As determinações das concentrações do ácido ascórbico mais S(IV) total, ácido ascórbico mais S(IV) livre, S(IV) combinado e apenas do ácido ascórbico geraram os resultados apresentados na tabela I.

Tabela I: Concentrações de sulfito livre, combinado (obtido pela diferença entre a concentração de ácido ascórbico mais hidrogenossulfito total da concentração de ácido ascórbico mais hidrogenossulfito livre) e ácido ascórbico em mg L⁻¹ em amostras de vinhos branco (B), rosé (R) e tinto (T).

Amostras de vinhos	Concentração ácido ascórbico (mg L ⁻¹)	Concentração S (IV) livre (mg L ⁻¹)	Concentração S (IV) combinado (mg L ⁻¹)	Concentração S (IV) total (mg L ⁻¹)
1 (B)	382 ± 0,20	35,3 ± 0,15	27,7 ± 0,025	63,0 ± 0,12
2 (B)	337 ± 0,37	22,4 ± 0,13	39,0 ± 0,028	61,4 ± 0,099
3 (B)	426 ± 0,21	29,9 ± 0,0071	31,8 ± 0,014	61,7 ± 0,0071
4 (R)	350 ± 0,33	30,5 ± 0,026	62,4 ± 0,0022	92,9 ± 0,021
5 (R)	337 ± 0,42	31,8 ± 0,014	20,2 ± 0,021	51,9 ± 0,036
6 (R)	349 ± 0,64	24,1 ± 0,0035	35,5 ± 0,0071	59,5 ± 0,011
7 (T)	441 ± 0,018	76,8 ± 0,021	63,3 ± 0,021	140 ± 0,042
8 (T)	606 ± 0,50	36,5 ± 0,014	29,9 ± 0,021	66,3 ± 0,036
9 (T)	676 ± 0,11	12,7 ± 0,13	7,48 ± 0,11	20,2 ± 0,014

Os resultados da tabela I permitem fazer algumas afirmações como: O ácido ascórbico, como agente antioxidante, vem sendo encontrado em maior concentração, que o S(IV) total; As concentrações ácido ascórbico apresentadas pelas diferentes amostras de vinhos não apresentaram valores muito próximos para o ácido ascórbico, variando de 337 – 676 mg L⁻¹ entre si, mas encontram-se dentro dos limites citados na literatura (até 1000 mg L⁻¹), onde se utiliza técnicas sofisticadas para essa determinação, há indicações de que teores acima de 400 mg L⁻¹ (Amerine et al., 1980) comprometem a análise sensorial e a qualidade do vinho; Os valores das concentrações apresentadas para o S(IV) total também se encontra dentro do limite permitido (300 mg L⁻¹); As concentrações dos S(IV) livre, total e combinado são imprevisíveis, devido aos fatores que influenciam nas características das frutas utilizadas na fabricação dos vinhos, apresentando uma concentração diferenciada de acetaldeído. Assim, a concentração de hidrogenossulfito (SO₂) a ser adicionado durante a fabricação, vai depender da concentração de acetaldeído naturalmente presente, sobre a qual, não se tem total controle; Seria também de se esperar que as concentrações de S(IV) para as amostras de vinho branco fossem superiores as concentrações de S(IV) nas amostras de vinhos rosé e tinto, justificada pela baixa concentração de flavanóides nestas amostras. No entanto, isso não ocorreu devido à complexidade e diversidade das amostras de vinho, que dependem de uma série de fatores (local do plantio, condições climáticas e etc.); Há necessidade de se conhecer a concentração do S(IV) combinado, porque o S(IV) combinado também é biologicamente ativo.

As figuras 1 e 2 mostram curvas típicas de titulação potenciométrica para as amostras de vinhos do excesso de iodo com tiossulfato.

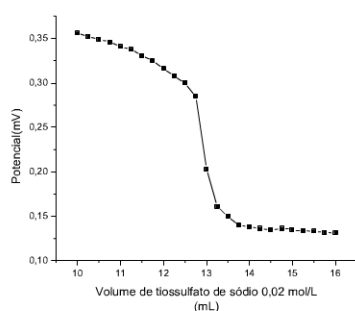


Figura 1: gráfico da titulação de AA de uma amostra de vinho tinto

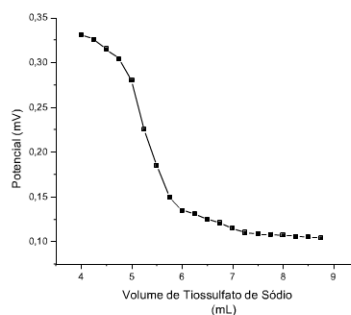


Figura 2: gráfico da titulação de AA + S(IV) total de uma amostra de vinho tinto

Olhando as curvas potenciométricas para a amostra de vinho tinto, verificamos que as curvas não apresentaram nenhuma anormalidade proveniente dos pigmentos existentes. A grande vantagem destas titulações é dispensar para os vinhos tintos o tratamento prévio para sua descoloração.

4. CONCLUSÃO

Com o uso da potenciomетria e do método iodimétrico foi possível se determinar as concentrações de S(IV) livre, S(IV) total, S(IV) combinado e ácido ascórbico (AA) aplicados a amostras de vinhos branco, rosé e tinto podendo também ser aplicada a sucos sem um tratamento prévio das amostras.

As distinções do S(IV) livre e S(IV) combinado torna-se importante porque os adutos hidroxissulfonatos são decompostos no trato digestivo humano. Portanto, a necessidade de se incluir a determinação do S(IV) combinado, para que se possa conhecer a quantidade real do aditivo presente na bebida e se a mesma encontra-se dentro do limite permitido.

Apesar da existência de vários métodos e técnicas modernas e sofisticadas estarem sendo aplicadas em análises em matrizes complexas, como é o caso do vinho. Cabe ressaltar tão importante aplicação da titulação potenciométrica, utilizando um sistema bastante conhecido I₃⁻ / I⁻ que funcionou como mediador de potencial, devido a sua reversibilidade, para um sistema de caráter irreversível como o par S₄O₆²⁻ / S₂O₄²⁻.

Nas determinações potenciométricas os desvios padrão relativo foram inferiores a 1,5 % (n = 3) e a recuperação de 98,4%.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amerine, M. A., Berg, H. W., Kunkee, R. E., Ough, C. S., Singleton, V. L., Webb, A. D., **Chemistry of fermentation and composition of wines. In: The Technology of Wine Making**, AVI publishing company, inc. Westport, Connecticut, p. 200-218, 1980.
- Bassett, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H. & Mendham, J. **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis**, Longman Scientific & Technical, Londres, New York, 1989.
- Basil, J. and Andrew, G. H. L. **"Sulphite binding in ciders"**. International Journal of Food Science and Technology, v. 35, p. 113-127, 2000.
- Chambers, S. J., Lambert, N., Plumb, G. W. and Williamson, G., **"Evaluation of the antioxidant properties of a methanolic extract from Juice Plus fruit and Juice Plus vegetable (dietary supplements)"**. Food Chemistry, v. 57(2), p. 271-274, 1996.
- Davis, M.B., Austin, J., Partridge, D.A. **"VITAMIN C: Its Chemistry and Biochemistry"**. Royal Society of Chemistry, 1991.
- Fazio, T., and Warner, C. R., **"A review of sulphites in food: analytical methodology and reported findings"**. Food Additives and Contaminants, v. 7(4), p. 433-454, 1990.
- Gebert, J., Neves, E. and Klockow, D., **"Evaluation of the sulphur (IV) catalysed autooxidation of cobalt (II) in na azide containing medium as a means for the determination of sulfite in precipitation"**. Fresenius Z. Anal. Chem., v. 331, p. 260, 1988.
- Gibson, W. B., and Strong, F. M., **"Metabolism and elimination of α -hydroxyethanesulphonate by rats"**. Food and Cosmetics Toxicology, v. 14, p. 41-43, 1976.
- Guekezian, M., **Efeito do pH e da presença de aminas na estabilidade de S(IV) em solução**. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Química – USP. Tese de doutorado, 1996.
- Guekezian, M., Coichev, N., Suárez-íha, M.E.V. and Neves, E.A., **"Stability of sulfur (IV) in the presence of amines and the tendency of sulfite ions to dis proportionate in stock solutions"**. Analytical Letters, v. 30, p.1423, 1997.
- Instituto Adolfo Lutz, **Normas de qualidade para alimentos**, Vol. 6 (São Paulo), 1976.
- Leite, H.M.S., Coichev, N. & Neves, E. A., **"The sulfite accelerated autooxidation of cobalt (II) in the presence of tris(hidroxymethy) - aminomethane"**. Analytical Letters, v. 29, p. 2587, 1996.
- Lowinsohn, D. and Bertotti, **"Determination of sulphite in wine by coulometric titration"**. Food Additives and Contaminants, v. 18(9), p. 773-777, 2001.
- Neves, E. A., Coichev, N., Gebert, J. and Klockow, D., **"Autoxidation of cobalt (II) in azide containing medium in the presence of sulfur (IV); na interpretative study"**. Fresenius Z. Anal. Chem., v. 335, p. 386, 1989.
- Neves, E. A., Valdes, J. and Klockow, D., **"Determination of sulfur dioxide in air on the basis of the catalized autoxidation of Co (II) in na azide medium"**. Fresenius J. Anal. Chem., v. 351, p. 544, 1995.
- Pizzoferrato, L., Quattrucci, E. and Di Lullo, G. **"Evaluation of an HPLC method for the determination of sulphiting agents in foods"**. Food Additives and Contaminants, v. 7 (2), p. 189-195, 1990.
- Pizzoferrato, L., Quattrucci, E. and Di Lullo, G. **"Determination of free, bound and total sulphites in foods by indirect photometry- HPLC"**. Food Chemistry, v. 63 (2), p. 275-279, 1998.
- Silva, R. L. G. N. P. **"Estudos Analíticos com Base em Oxidações Induzidas por S (IV)"** Tese de Doutorado, Orientador E. A. NEVES, Co-orientador J. A. Nóbrega, DQ-UFSCar, 1999.
- Taylor, S.L., Higley, N. A. and Bush, R. K., **"Sulfites in Food "**. In: **Advances in Food Research**. Chichester, C.O. (Ed.). New york, Academic Press, V. 30, 1986.

Wedzicha, B. L., **“Chemistry of sulphiting agents in food”**. Food Additives and Contaminants, v. 9(5), p. 449-459, 1992.

Wedzicha, B. L., and Bellion, I. R., and Goddard, S. J. **“Infrared and ultraviolet spectra of sulphur (IV) oxospecies in water- non-electrolyte mixtures”**. Food Chemistry, v. 44, p. 165-171, 1992.

Wedzicha, B. L., and Goddard, S. J. **“The dissociation constant of hydrogen sulphite ion at high ionic strength”**. Food Chemistry, v. 30, p. 67-71, 1988.