

Desenvolvimento de sensor óptico de baixo custo para o monitoramento do pH baseado em filmes finos de polianilina

Introdução

A polianilina (PANI) é sem dúvida, o polímero condutor que tem sido mais extensivamente estudado devido às suas propriedades físico-químicas, características mecânicas e elétricas, as quais são promissoras para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos inovadores (LINDFORS e IVASKA, 2004; LINDFORS et al., 2006).

O método de síntese da PANI geralmente é escolhido em função da aplicação a que este polímero se destina (NISHIO et al., 1995), podendo ser sintetizada por meio de oxidação química (NALWA, 1997) ou eletroquímica (WANG et al., 1987) da anilina em meio ácido.

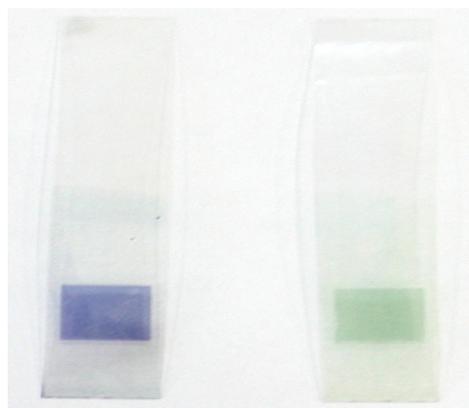
MacDiarmid e colaboradores (HUANG et al., 1986) propuseram a existência de cinco diferentes estados de oxidação da PANI, os quais são caracterizados por diferentes cores e condutividade. Estes diferentes estados de oxidação podem ser obtidos por meio de reações de oxidação/redução, convertidos reversivelmente. Também podem ocorrer reações de protonação/desprotonação nos átomos de nitrogênio imina da PANI, sendo que estas reações são acompanhadas por significantes mudanças no seu espectro de UV-VIS-NIR (PRINGSHEIN et al., 1997). Estas características conferem a este polímero um grande potencial de aplicações tecnológicas (SYED e DINESAN, 1991).

A polianilina tem sido reportada como um polímero condutor com propriedades ópticas adequadas para ser utilizada em sensores ópticos de pH, uma vez que a sua banda de absorção eletrônica sensível a mudanças no pH é muito larga (BLOOR e MONKMAN, 1987) e os sensores ópticos que utilizam camada ativa com esse polímero são adequados para medidas de pH na faixa de 2 a 12 (GRUMMT et al., 1997). Dessa maneira, os sensores ópticos de pH com polianilina representam uma alternativa para o desenvolvimento de sensores baseados em indicador, comumente utilizados para medidas de pH, trazendo vantagens em termos de tamanho, custo, e tempo de resposta, além de serem compatíveis com fontes light emissor diode (LED).

Objetivos

A presente contribuição reporta o desenvolvimento de um sistema para monitoramento de pH que utiliza sensor óptico de baixo custo. A construção dos sensores foi baseada na técnica de formação de trilhas (HOHNHOLZ e MACDIARMID, 2001) utilizando fitas de poli (tereftalato de etileno) (PET) como substrato e como camada ativa, um filme fino de polianilina dopada com ácido clorídrico no estado de oxidação esmeraldina, depositado pelo método de polimerização *in-situ*, com tempo de 120 minutos (GREGORY et al., 1989). Foram investigadas em três diferentes temperaturas (0, 10 e 20°C) de polimerização *in-situ* da PANI, sendo que a morfologia e a espessura do filme sendo dimensionados por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Foram avaliadas a reprodutibilidade, repetibilidade e estabilidade dos sensores.

Foto : Alex Paixão



A

B

Experimental Materiais

O monômero anilina foi purificado a temperatura ambiente por destilação e armazenado em freezer protegido da luz. Persulfato de amônio, ácido clorídrico², tolueno e metil-etil-cetona foram usados sem tratamento prévio. HCl 1 mol L⁻¹ e NaOH 1 mol L⁻¹ foram usados para ajustar o pH ao valor desejado. A água foi purificada pelo sistema Mili-Q (Millipore Inc. 18 M Ω cm⁻¹). O PET (poli (tereftalato de etileno) foi adquirido da Nashua (XF-20, Nashua). Foi utilizado um pHmetro comercial Analion.

50
Circular
Técnica

São Carlos, SP
Novembro, 2009

Autores

Rafaella Takehara Paschoalin
Farmácia, graduação, Bolsista,
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970, São Carlos, SP
rafa_rrtp@hotmail.com

Clarice Steffens
Engenharia de Alimentos, MSc., Bolsista,
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970, São Carlos, SP,
clarice@cnpdia.embrapa.br

Alexandra Manzoli
Química, PhD., Bolsista,
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970, São Carlos, SP,
alexandra@cnpdia.embrapa.br

Silvio Crestana
Física, PhD., Pesquisador,
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970, São Carlos, SP,
crestana@cnpdia.embrapa.br

Washington Luiz de Barros Melo
Física, Dr., Pesquisador,
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970, São Carlos, SP,
wlbmelo@cnpdia.embrapa.br

Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior
Engenharia Elétrica, PhD., Pesquisador,
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970, São Carlos, SP,
herrmann@cnpdia.embrapa.br

 Embrapa

Obtenção dos sensores para medida de pH

Os eletrodos sobre o substrato de PET foram preparados utilizando a técnica de formação de trilhas, previamente descrita por Venâncio et al. (2008). A máscara usada foi desenhada usando software convencional (Microsoft Paint™) e impressa sobre o substrato PET utilizando uma impressora "Laser Jet". O filme fino de polianilina no estado de oxidação esmeraldina dopado com HCl foi depositado sobre o substrato de PET por meio da técnica de polimerização *in-situ* de acordo com Gregory et al. (1989). Foram preparadas duas soluções, as quais foram resfriadas a 0°C antes da reação ser iniciada:

Solução 1: 198 µL de anilina dissolvida em 66 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹.

Solução 2: 0,495 g de persulfato de amônio dissolvido em 33 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹.

O procedimento consiste da imersão dos eletrodos no centro de um béquer de 250 mL contendo a solução 1. A reação é iniciada pela adição lenta da solução 2 sobre a solução 1 e, mantida a 0°C por 120 minutos. Após este período, os eletrodos com os filmes finos de PANI-HCl no estado de oxidação esmeraldina são retirados do meio de reação e lavados com excesso de HCl 1,0 mol L⁻¹. Essa lavagem é realizada para retirar o excesso de solução e, dessa forma, homogeneizar os filmes depositados. Após serem preparados, os sensores foram colocados em um dessecador sem agente dessecante e mantidos sob vácuo dinâmico à temperatura ambiente por cerca de 3 horas. Após este período, o vácuo foi retirado e os sensores foram armazenados no dessecador sem agente dessecante à temperatura ambiente. Foram avaliadas três diferentes temperaturas de sínteses (0, 10 e 20°C). A sequência para a construção do sensores ópticos de pH está descrita na Figura 1.

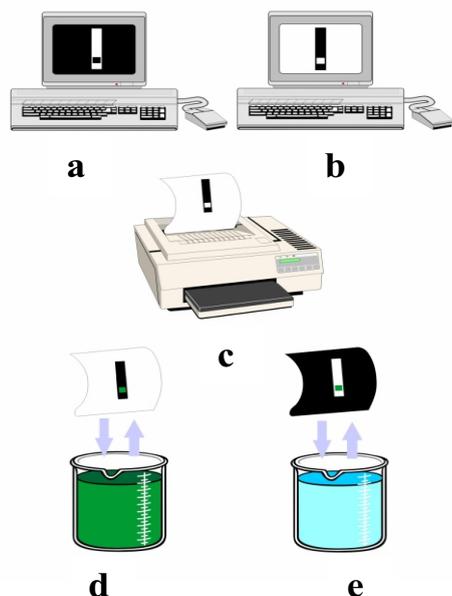


Fig. 1. Sequência para a confecção do sensor óptico de pH. a) Desenho da máscara, b) imagem negativa da máscara, c) impressão da máscara sobre PET, d) síntese *in-situ* de polianilina, e) retirada do tonner em tolueno e metil-etil-cetona (M.E.C.).

Caracterização dos filmes de polianilina sobre PET

A caracterização dos filmes poliméricos foram feitas pela Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e por meio da técnica de microscopia de força atômica.

Espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis): Os espectros de UV-Vis dos filmes finos de polianilina obtidos em três diferentes temperaturas de síntese foram realizados em um espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV 1601PC), nos comprimentos de onda de 400 a 900 nm.

Microscopia de Força Atômica (AFM): A caracterização morfológica dos filmes finos de PANI obtidos em três diferentes temperaturas de síntese foi realizada em microscópio de força atômica Dimension V (Veeco), usando pontas de silício anexadas a um cantilever de constante de mola (K) 42 N*m⁻¹ e frequência ressonante de 285 KHz. Todas as imagens foram obtidos em modo tapping™ com velocidade de varredura de 1 Hz. A rugosidade média (Ra), a raiz quadrada da média da rugosidade (Rms) e a espessura foram calculadas utilizando o software Gwyddion (Versão 2.18, Novembro 2008). A espessura foi calculada nas imagens topográficas na região de degrau formado, em uma área de 5 µm x 5 µm entre o polímero depositado e o substrato.

Medidas de condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica dos filmes de PANI foram realizadas pelo método de quatro pontas utilizando uma fonte-tensão-corrente programável da Keithley modelo 236, ligado a um equipamento de medida de condutividade da signatone contendo quatro pontas em linha equidistante. Neste método a amostra foi mantida sob pressão em sua superfície por quatro contatos elétricos (pontas). A medida foi realizada aplicando uma corrente elétrica nos contatos das extremidades e a diferença de potencial medida entre os contatos elétricos internos, sendo a condutividade elétrica calculada pela equação (SMITS, 1958):

$$\frac{J}{VLC}$$

Onde J é a condutividade elétrica (S. cm⁻¹), I a corrente aplicada, V a diferença de potencial, L a espessura da amostra e C uma constante calculada em função da largura, comprimento e espessura da amostra e da distância entre os contatos elétricos (SMITS, 1958).

Conceito de pH

A quantidade de íons H⁺ e OH⁻ presentes em uma solução aquosa determinam a acidez ou basicidade. A solução ácida é determinada quando a concentração de íons hidrônios [H⁺] é maior que a concentração de íons hidrônios [OH⁻] e para solução básica ocorre o inverso. Os ácidos podem ser definidos como doadores de prótons e as bases como receptores de prótons. Cada ácido tem uma tendência característica para perder seu próton em solução aquosa (ATKINS e LORETTA, 2001).

O termo pH é o símbolo para a grandeza físico-química potencial hidrogeniônico. Essa grandeza indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução líquida. O termo pH foi introduzido, em 1909, pelo bioquímico dinamarquês Søren Peter Lauritz Sørensen (1868-1939) com o objetivo de facilitar seus trabalhos no controle de qualidade de cervejas (à época trabalhava no Laboratório Carlsberg, da cervejaria homônima). O "p" vem do alemão *potenz*, que significa poder de concentração, e o "H" é para o íon de hidrogênio (H⁺) e o "a" é o coeficiente de atividade dm⁻³.

A equação para determinar o pH é representada por:

$$pH = -\log_{10} [a_{H^+}]$$

Sistema óptico

O princípio de operação do sistema eletrônico desenvolvido para a obtenção da leitura do pH baseia-se na mudança da coloração do filme fino de PANI com o pH. Dessa maneira, este sistema utiliza um LED, que emite luz em três cores (vermelho, verde e azul) e um fototransistor comercial como detector. O sensor óptico de pH (fita PET/PANI) é colocado em um compartimento adequado simetricamente situado entre o LED e o fototransistor. O sinal detectado devido à atenuação do mesmo em virtude da interação da luz emitida pelo LED com o sensor de pH é enviado para um microcontrolador 18PF168 desenvolvido para leitura, controle e geração de tensão de referência. Todo sistema é alimentado com tensão contínua, sendo utilizado uma bateria de 9,0 V. Os dados coletados são repassados a um microcomputador para amostragem das respostas obtidas.

Caracterização do sensor óptico

Reprodutibilidade

Foram preparadas onze soluções de pHs na sequência de 2 a 12. Para este estudo foi utilizada uma única fita de PET/PANI. Esta fita foi colocada por 5 minutos em uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ e após sua secagem, foi utilizada para calibrar o sistema óptico. Após a calibração, as medidas de pH das soluções foram obtidas, do ácido para o básico, com a utilização do sistema óptico. O procedimento consistiu em colocar a fita PET/PANI por 5 minutos nas soluções de diferentes pHs e, após a secagem, o pH das mesmas foi medido com o sistema de leitura óptico. O tempo de 5 minutos foi escolhido após uma série de experimentos. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes.

Para o cálculo da reprodutibilidade foi utilizada a seguinte equação:

$$pH = A - B * \log_{10} \frac{I}{I_0}$$

Onde, A é o valor da ordenada, B representa a inclinação, I₀ é o valor da atenuação da intensidade de luz incidente e I é o valor de atenuação da intensidade da luz após a mesma atravessar o compartimento contendo a fita PET/PANI.

Repetibilidade

Para avaliar a repetibilidade foi utilizado o mesmo procedimento descrito no experimento da reprodutibilidade, sendo utilizadas três diferentes fitas de PET/PANI.

Resultados e Discussão

Caracterização dos filmes de polianilina sobre PET

Espectroscopia UV-VISÍVEL

Sendo a temperatura de síntese um fator crítico (MACDIARMID et al., 1987) é interessante investigar a sua influência na microestrutura dos filmes de polianilina formados. A Figura 2 mostra os espectros ópticos da polianilina dopada com HCl obtidos em três diferentes temperaturas de síntese, 0, 10 e 20°C. Nestes espectros são observadas duas bandas ao redor de 420 nm e 800 nm, relacionadas às absorções polarônicas, as quais são devidas a cátions radicais de poli(semiquinona) (RODRIGUES et al., 2005) característicos de polímeros condutores (MATTOSO et al., 1995). Observa-se que nas sínteses obtidas em diferentes temperaturas a polianilina foi efetivamente dopada e o grau de dopagem não foi alterado, uma vez que os espectros mostraram bandas polarônicas na mesma região de comprimento de onda. Podemos observar também que a absorbância aumentou com a diminuição da temperatura da síntese da PANI, o que está relacionado com um aumento da quantidade de material depositado em temperaturas mais baixas de síntese.

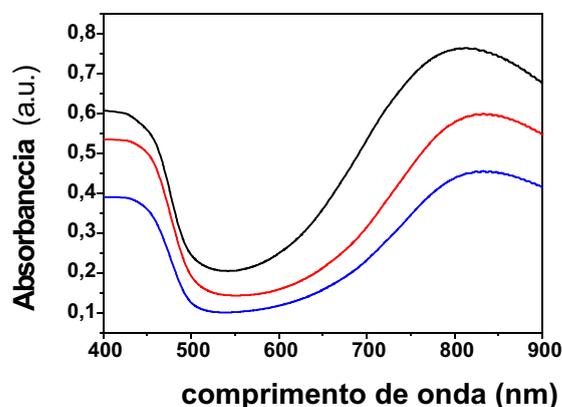


Fig. 2. Espectros UV-Vis dos filmes de polianilina esmeraldina em três diferentes temperaturas: (—) 0°C, (—) 10°C e (—) 20°C.

A morfologia da polianilina obtida utilizando diferentes temperaturas de síntese foi investigada com a utilização da técnica de microscopia de força atômica. A espessura desses materiais foi calculada na região da interface polianilina e PET com a ajuda do programa software Gwyddion (Versão 2.18, Novembro 2008) (Fig. 3).

Por meio das imagens topográficas, foi possível observar a formação de filmes de polianilina com estrutura granular, sendo que o tamanho dos grãos nos filmes formados diminuiu com o aumento da temperatura de síntese. Esta característica da diminuição do tamanho dos grãos com o aumento da temperatura de síntese também foi observada por Lin et al. (2006) quando investigaram, por meio da

microscopia eletrônica de varredura, a influência de temperaturas de sínteses mais altas, entre 37 e 95 °C. Dessa maneira, pode-se considerar a temperatura de síntese um fator determinante do tamanho das estruturas de polianilina formadas. Temperaturas mais baixas de síntese diminuem a taxa de polimerização favorecendo, desse modo, a formação de agregados poliméricos maiores.

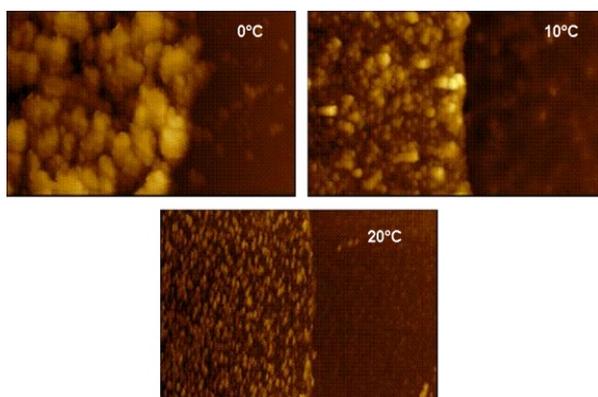


Fig. 3. Imagem topográfica 2D da interface polímero-PET ($2,0\mu\text{m} \times 1,5\mu\text{m}$) obtidos em diferentes temperaturas de síntese.

As espessuras dos filmes poliméricos foram determinadas por meio do software citado acima. A média de 10 medidas está representada na Figura 4.

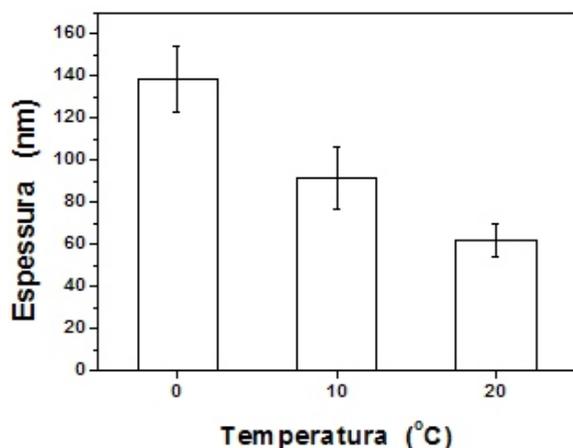


Fig. 4. Espessura dos filmes poliméricos (média de 10 pontos) em função da temperatura de síntese.

Condutividade elétrica

Observa-se uma diminuição da espessura e da condutividade elétrica com o aumento da temperatura de síntese. Temperaturas mais baixas de síntese diminuem a taxa de polimerização favorecendo, desse modo, a formação de agregados poliméricos maiores, aumentando a espessura e conseqüentemente a condutividade elétrica da camada polimérica formada. Dessa forma, pode-se considerar a temperatura de síntese um fator determinante do tamanho das estruturas poliméricas formadas.

A tabela 1 representa a relação do aumento da temperatura de síntese comparado com a diminuição da espessura e da condutividade.

Tabela 1. Espessura e condutividade elétrica dos filmes finos de polianilina obtidos em diferentes temperaturas (figura $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$).

Temperatura (°C)	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm^{-1})
0	138,6 15,4	1,07 $2,8 \cdot 10^{-2}$
10	91,7 14,5	$2,10 \cdot 10^{-3}$ $2,7 \cdot 10^{-7}$
20	62,0 7,7	$6,70 \cdot 10^{-4}$ $1,2 \cdot 10^{-7}$

Caracterização do sensor óptico

O sistema eletrônico baseia-se no princípio de absorção óptica da fita de PET/PANI, tendo como fonte a luz emitida pelo LED e detectada por um fototransistor. A espessura da camada de PANI depositada sobre o PET foi da ordem de 140nm (filme ultra-fino) portanto, pode-se assumir que intensidade de luz dentro da câmara é constante. Assim, obtém-se I_0 que é o valor da atenuação da intensidade de luz após a luz emitida atravessar o compartimento contendo a fita PET/PANI, que foi colocada em uma solução HCl 1M (calibração do sistema óptico) e I que é o valor de atenuação da intensidade de luz após a luz emitida atravessar o compartimento contendo a fita PET/PANI, que foi colocada nas soluções em que se deseja medir o pH. Como resultado da interação da intensidade de luz com a fita PET/PANI colocada em diferentes soluções de pH, haverá diferentes valores de atenuação. Dessa forma, é possível correlacionar a atenuação com o valor pH. A Figura 5 mostra os valores de atenuação ($\log_{10} I/I_0$) obtidos para as soluções padrão de diferentes pHs, entre 2 e 12. Os pHs das soluções padrão utilizadas na construção da Figura 6 foram ajustados com um pHmetro comercial. Foram feitas 3 séries de medidas utilizando uma mesma fita.

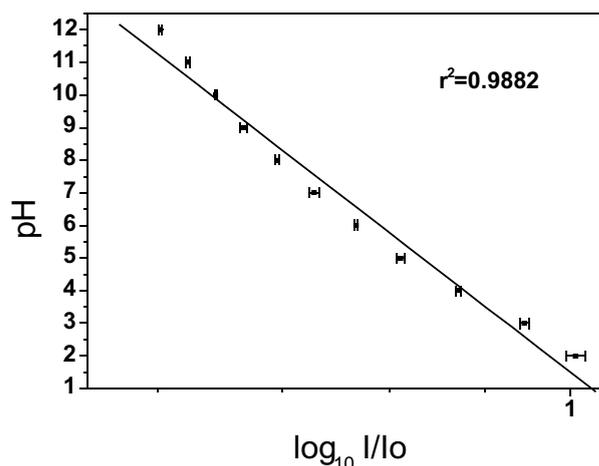


Fig. 5. $\log_{10} I/I_0$ vs. pH para o sistema óptico.

A relação entre o pH e o $\log_{10} I/I_0$ mostrou boa linearidade ($r^2 = 0.9882$) na faixa de pH investigada, sendo que a equação da reta que descreve o sistema é $\text{pH} = 1,256 45,412 \cdot \log_{10}(I/I_0)$. O resultado de reprodutibilidade indicou que o sistema óptico que utiliza sensores óticos de PET/PANI apresentou boa resposta na faixa de pH investigada, com desvio médio de $\pm 1,3\%$.

A Figura 6 mostra os valores de atenuação ($\log_{10} I/I_0$) obtidos para as soluções padrão de diferentes pHs, entre 2 e 12. Os pHs das soluções padrão utilizadas foram

ajustados com um pHmetro comercial. Foram feitas 3 séries de medidas utilizando 3 fitas de PET/PANI obtendo-se, dessa forma, os dados de repetibilidade.

A relação entre o pH e o $\log_{10} I/I_0$ obtida mostrou uma boa linearidade ($r^2 = 0.9894$) na faixa de pH investigada, sendo que a equação da reta que descreve o sistema é $\text{pH} = 1,503 - 43,982 * \log_{10}(I/I_0)$. O resultado de repetibilidade indicou que o sistema óptico que utiliza sensores flexíveis de PET/PANI apresentou boa resposta na faixa de pH investigada, com desvio médio de $\pm 1,2\%$.

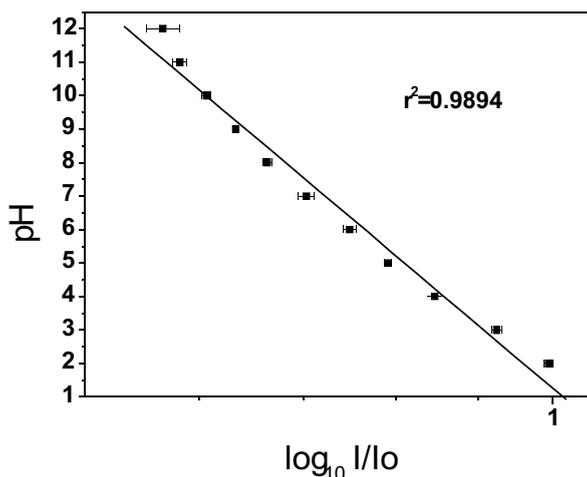


Fig. 6. $\log_{10} I/I_0$ vs. pH para o sistema óptico.

Conclusões

O sistema óptico de baixo custo desenvolvido para o monitoramento de pH apresentou ótima reprodutibilidade e repetibilidade. Os sensores de fita de PET/PANI foram adequadamente preparados com a técnica de formação de trilha e deposição de filme fino de PANI com o método de polimerização *in-situ*. A morfologia, espessura e rugosidade dos filmes obtidos em três diferentes temperaturas de síntese foram adequadamente obtidas com a técnica de microscopia de força atômica concluindo que a temperatura de síntese é um fator determinante do tamanho das estruturas poliméricas formadas. Pode-se concluir por meio dos resultados dos espectros de UV-VISÍVEL, que as diferentes temperaturas de síntese não alteraram o grau de dopagem da polianilina.

Agradecimentos

À pesquisadora Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Embrapa Instrumentação Agropecuária e ao CNPq.

Referências

- ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 2nd ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. p. 455-460.
- BLOOR, D.; MONKMAN, A. Spectroscopic studies of polyaniline. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 21, n. 1-3, p. 175-179, 1987.
- GREGORY, R. V.; KIMBRELL, W. C.; KUHN, H. H. Conductive textiles. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 28, n. 1-2, p. C823-C825, 1989.

GRUMMT, U. W.; PRON, A.; ZAGORSKA, N.; LEFRANT, S. Polyaniline based optical pH sensor. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 357, n. 3, p. 253-259, 1997.

HOHNHOLZ, D.; MACDIARMID, A.G. Line patterning of conducting polymers: New horizons for inexpensive, disposable electronic devices. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 121, n. 1-3, p. 1327-1328, 2001.

HUANG, W. S.; HUMPHREY, D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer - morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous-electrolytes. **Journal of the chemical society-faraday transactions I**, London, v. 82, n. 8, p. 2385-2400, 1986.

LIN, D. D.; ZHANG, Z. J.; ZHAO, B. Y.; CHEN, L. S.; HU, K. Rapid synthesis of porous polyaniline and its application in electrorheological fluid. **Smart materials e structures**, New York, v. 15, n. 6, p. 1641-1645, 2006.

LINDFORS, T.; HARJU, L.; IVASKA, A. Optical pH measurements with water dispersion of polyaniline nanoparticles and Their redox sensitivity. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 78, n. 9, p. 3019-3026, 2006.

LINDFORS, T.; IVASKA, A. Stability of the inner Polyaniline Solid Contact layer in all-solid-state K⁺-Selective electrodes based on plasticized poly(vinyl chloride). **Analytical Chemistry**, Washington, v. 76, n. 15, p. 4387-4394, 2004.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; SOMARISI, N. L. D. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 18, n. 1-3, p. 285-290, 1987.

MATTOSO, L. C. H.; MANOHAR, S. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives. **Journal of Polymer Science part A - Polymer**, New York, v. 33, n. 8, p. 127-1234, 1995.

NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers**. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.

NISHIO, K.; FUJIMOTO, M.; YOSHINAGA, N.; ANDO, O.; ONO, H. T.; MURAYAMA, J. Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized by various methods. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 56, n. 2, p. 189-192, 1995.

PRINGSHEIM, E.; TERPETSCHING, E.; WOLFBEIS, O. S. Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 357, n. 3, p. 247-252, 1997.

RODRIGUES, P. C.; LISBOA, P. N. F.; MANGRICH, A. S.; AKCELROD, L. Polyaniline/polyurethane networks. II. A spectroscopic study. **Polymer**, London, v. 46, n. 7, p. 2285-2296, 2005.

SMITS, F. M. Measurement of sheet resistivities with the 4-point probe. **Bell system technical journal**, New York, v. 37, n. 3, p. 711-718, 1958.

SYED, A. A.; DINESAN, M. Polyaniline: a novel polymeric material: review. *Talanta*, London, v. 38, n. 8, p. 815-837, 1991.

VENÂNCIO, E. V.; MATTOSO, L. H. C.; HERRMANN, P. S. P.; MACDIARMID, A. G. Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, "throw-away" sensors. *Sensors and Actuators B*, Lausanne, v. 130, p. 723, 2008.

WANG, B.; TANG, J.; WANG, F. Electrochemical polymerization of aniline. *Synthetic Metals*, Lausanne, v. 18, n. 1-3, p. 323-328, 1987.

Circular Técnica, 50

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741

CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: 16 2107 2800 - **Fax:** 16 2107 2902

e-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

<http://www.cnpdia.embrapa.br>

1a. edição

1a. impressão 2009: tiragem 300

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento



Comitê de Publicações

Presidente: *Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso*

Membros: *Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,*

Dr. João de Mendonça Naime,

Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: *Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior*

Expediente

Supervisor editorial: *Dr. Victor Bertucci Neto*

Normalização bibliográfica: *Valéria de Fátima Cardoso*

Tratamento das ilustrações: *Valentim Monzane*

Editoração eletrônica: *Manoela Campos*