



II WORKSHOP DE APLICAÇÕES DE TÉCNICAS ELETROMAGNÉTICAS PARA O MONITORAMENTO AMBIENTAL



**A TÉCNICA DE REFLECTOMETRIA NO DOMÍNIO DO TEMPO (TDR) E
SENSORES POLIMÉRICOS À BASE DE LIGNINA E POLÍMERO
CONDUTOR: APLICAÇÃO PARA A DETECÇÃO DE PESTICIDAS**
Dr. Paulo Sérgio P. Hermann Jr., CNPDIA-EMBRAPA.

Carrizo, M.^(1,3); Vaz, C.M.P.^(1,2); **Herrmann, P.S.P.**^{(1,2)*}

1 - EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária – São Carlos – SP;

2 - Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – São Carlos – SP;

3 - Ciências e Engenharia de Materiais/Interunidades – USP – São Carlos;

e-mail: herrmann@cnpdia.embrapa.br

RESUMO: Na agricultura o uso desconhecido de pesticidas tem provocado um enorme impacto ambiental, principalmente no que se refere a contaminação de águas de rios e mananciais. Neste contexto, este trabalho visou realizar um estudo de herbicidas muito utilizados na agricultura local, como o imazaquim e a atrazina, em um polímero natural (lignina) e um polímero condutor (poliórto-etoxi-anilina(POEA)), através da formação de membranas compostas pelos polímeros (lignina + POEA) na fabricação de sensores para a análise dos pesticidas (imazaquim e atrazina) em sistemas líquidos. As membranas foram formadas pela técnica de auto montagem (do inglês “self-assembly”) resultando na adsorção dos filmes poliméricos sobre um sensor previamente fabricado. O dispositivo foi exposto às diferentes concentrações de imazaquim e atrazina. A aquisição e caracterização dos resultados foram feitas com ênfase na aplicação da técnica de reflectometria no domínio de tempo (do inglês “Time Domain Reflectometry” – TDR).

1.0 - INTRODUÇÃO

Durante as últimas três décadas, têm-se verificado um interessante crescimento no desenvolvimento de sensores de todos os tipos para aplicações em diversas áreas como no monitoramento da qualidade ambiental, medicina, saúde pública, controle de processos industriais e agro-industriais dentre outros.

Um dos principais temas que tem chamado a atenção da sociedade e de cientistas, com relação aos aspectos ambientais, é o crescente aumento do uso de pesticidas na agricultura e seus efeitos nocivos, como contaminações de solos, águas e alimentos. Neste caso, as análises são, quase sempre, de alto custo e exigem a utilização de equipamentos sofisticados em laboratórios.

A agricultura moderna e de alta escala, utiliza práticas que, em menor ou maior intensidade, alteram e degradam o ambiente. No caso das degradações, é importante que se tenham metodologias que permitam avaliar o impacto das atividades agrícolas no solo e na água. Mais especificamente, no caso da aplicação de insumos, como fertilizantes, pesticidas (herbicidas, inseticidas, fungicidas), e outros, é fundamental se monitorar constantemente o ambiente, de modo a conhecer bem os efeitos e destino desses produtos nos recursos naturais [1].

O uso de polímeros condutores como materiais ativos e transdutores em sensores químicos e biológicos [2-8] tem resultado em uma interação cada vez maior de diversas áreas de pesquisa como química analítica, ciência dos materiais, física e bioquímica. Sensores que utilizam polímeros condutores como transdutores são formados, geralmente, a partir de filmes desses materiais sobre uma configuração pré-determinada de eletrodos metálicos ou semicondutores. A membrana polimérica acaba atuando em alguns casos como uma matriz de suporte para a imobilização de moléculas indicadoras, podendo suprimir o efeito de reações interferentes [9]. Como vantagem tem-se o aumento da sensibilidade e seletividade. Acreditamos que os polímeros condutores sejam seletivos para algumas espécies químicas, mas não seja específico quanto às propriedades de reconhecimento, o que aumenta consideravelmente seu potencial de aplicação para o trabalho aqui apresentado.

A técnica de TDR enquadra-se como uma extensão das medidas AC, na qual a aquisição de dados é feita em altas frequências (na faixa de MHz a GHz). O princípio de operação é o mesmo que aquele utilizado em radar. Um pulso de voltagem é enviado por intermédio de um cabo coaxial, e qualquer defeito ou descontinuidade ao longo dessa linha de transmissão será refletido de volta, onde um equipamento adequado fará a detecção. A tensão elétrica refletida é geralmente superposta ao sinal inicial enviado, e a resposta aparece como um degrau, característico de uma transição, na tela do equipamento. Essa

transição permite identificar se os sinais enviado e refletido estão em fase, ou fora de fase, e a altura da reflexão define uma variação de impedância na descontinuidade. Com isto, tem-se uma “assinatura” da descontinuidade, o que permite inferir sobre variações de permissividade dielétrica naquela região [10] Essa técnica tem sido amplamente utilizado na análise de umidade de solos [11-15]. A potencialidade de utilização de circuitos interdigitados ou microfitas, aplicados a análise de sistemas líquidos e condutividade iônica, com a técnica TDR foi investigada por Ma e colaboradores [16].

2.0 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A execução deste trabalho consiste na formação de dispositivos poliméricos (lignina-POEA), através da deposição de filmes ultrafinos desses materiais sobre a superfície de um sensor previamente fabricado, para a análise de soluções de pesticidas em diferentes concentrações. Para a caracterização elétrica e avaliação das propriedades específicas desses dispositivos foram enfatizados os seguintes aspectos:

1 – Formação de filme auto-montado de lignina e poli-orto-etoxianilina (POEA) para fabricação de sensores. O polímero condutor atua como transdutor direto para o reconhecimento dos pesticidas em diferentes concentrações.

2 – Avaliação das unidades sensoriais e análise dos sistemas líquidos por medidas de TDR.

3.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.0.1 – Técnica de auto-montagem (Self-Assembly)

A técnica de auto-montagem (do inglês “self-assembly”) permite, através de um aparato experimental simples, a nanoestruturação de filmes finos com uma boa disponibilidade de camadas individuais cuja deposição independe da natureza, tamanho e topologia do substrato utilizado [17].

O processo de fabricação pode ser resumido da seguinte forma: i) é feita a imersão de um substrato previamente carregado, através de tratamento químico, na solução de policátion. Devido a diferença de cargas ocorre uma adsorção espontânea dessas moléculas

no substrato por atração eletrostática; ii) lavagem do substrato em abundância em água ultra pura; iii) secagem e deposição na solução de poliânion, iv) lavagem em abundância em água ultra pura; v) secagem e repetição do processo de acordo com a espessura e arquitetura desejadas.

3.0.2 – Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR)

A técnica de reflectometria no domínio do tempo (TDR) é uma poderosa ferramenta como método de medida de propriedades de materiais, tais como os valores da sua permissividade dielétrica e condutividade elétrica.

Para a medida da constante dielétrica utiliza-se um testador de cabo, que mede o tempo de propagação de um trem de pulso, devido a descontinuidades na linha de transmissão ou sonda. A descontinuidade é causada pela mudança no valor da constante dielétrica no sistema solo-água. O testador de cabos lê o tempo de propagação da onda, e a equação que relaciona o tempo com a constante dielétrica (ϵ) pode ser vista na equação (1) [18].

$$\epsilon = \left(\frac{ct}{2L} \right)^2 \quad (1)$$

na qual c é a velocidade da luz (m/s), t é o tempo de propagação do sinal enviado, lido com o TDR (s); L é o comprimento da haste do sensor (m).

A informação da amplitude do sinal, obtida com a técnica TDR, possibilita investigar a condutividade elétrica (σ) (Siemens/m) do meio, utilizando a seguinte equação (2):

$$\sigma = \frac{\sqrt{\epsilon}}{120 * \pi * L} * \ln \left(\frac{V_T}{V_R} \right) \quad (2)$$

onde V_T representa a magnitude do pulso de tensão que é aplicado no sensor (mV) e V_R designa a magnitude do pulso de tensão da onda que retorna do sensor (mV).

As descontinuidades do arranjo de eletrodos, juntamente com as diferenças intrínsecas entre os polímeros conjugados utilizados, aplicadas à técnica TDR, foram as principais ferramentas de análise nos sistemas líquidos estudados. A possibilidade de interação entre os polímeros e os pesticidas em diferentes concentrações implica em

alterações nas propriedades elétricas (incluindo a permissividade dielétrica) dos materiais transdutores, que foram acompanhadas pelas medidas de TDR.

3.0.3 – Caracterização elétrica

Foi enfatizada a utilização da técnica TDR para caracterização elétrica desses dispositivos. Devido à sensibilidade de medida dessa técnica experimental esperamos detectar diferenças intrínsecas entre os materiais utilizados, como por exemplo, variações nas permissividades elétricas desses polímeros, bem como as variações sofridas pelos mesmos devido à possíveis interações com as soluções analisadas. As medidas de impedância acopladas a essa técnica foram utilizadas para verificar o comportamento desses dispositivos.

3.0.4 – Pesticidas utilizados

3.0.4.1 – Atrazina

Atrazina é o nome comum para 2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina, que é um sólido cristalino branco, com solubilidade em água de 33 ppm a 27°C [19]. Sua fórmula é apresentada a seguir:

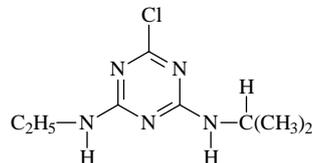


Figura 1 – Fórmula da atrazina

Devido à sua baixa reatividade e solubilidade em água, tem-se que a atrazina é razoavelmente estável e persistente em águas no solo [20], de tal modo que resíduos e metabólitos já foram encontrados em águas subterrâneas após um longo período da sua aplicação [21].

3.0.4.1 – Imazaquim

O Imazaquim é um herbicida da classe das imidazolinonas conhecido comercialmente como Scepter. Seu nome químico é ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-

metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-ilo]-3-quinolinocarboxílico. Sua estrutura é apresentada a seguir:

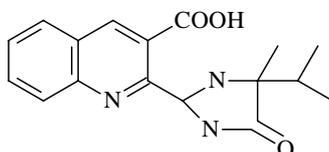


Figura 2 – Fórmula do imazaquim

O imazaquim é pouco solúvel na água, cerca de 600mg/L e mais solúvel em solventes orgânicos como etanol e acetona (0,3g/100mL, em ambos os solventes). Sua estabilidade hidrolítica mais estável é na forma neutra, mas sua molécula pode estar ionizada dependendo do pH conforme as estruturas moleculares mostradas na figura 3 [22].

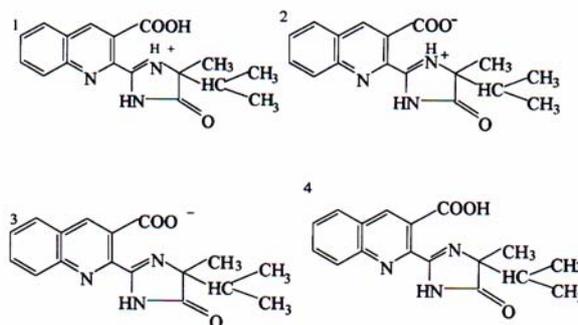


Figura 3 – Variações de estabilidade hidrolítica do Imazaquin em pH abaixo de 3 (espécie 1), entre 3 e 5 (espécies 2 e 3) e entre pHs 5 e 9 (espécie 4) .

3.0.5 – Polímeros utilizados

3.0.5.1 – Lignina

A lignina é o segundo componente mais abundante nos vegetais vasculares, é uma macromolécula ramificada que possui função estrutural, oferecendo rigidez à estrutura celulósica da parede celular dos vegetais e também agindo como proteção à degradação das fibras vegetais. Sua composição química apresenta-se como sistema aromático composto de unidades fenil propânicas, mostradas na figura 4. A composição e estrutura da lignina diferem de uma espécie para outra, dependendo dos grupos aromáticos presentes [23]. Estruturalmente é formada por cadeias inter cruzadas, resultando em uma conformação rígida, com ausência de cristalinidade [23].

A estrutura da macromolécula apresenta-se como sistema aromático composto de unidades fenil propânicas, mostradas na figura 5, como o álcool p-cumarílico, álcool coniferílico, álcool sinapílico. A composição e estrutura da lignina diferem de uma espécie para outra, dependendo dos grupos aromáticos presentes [31].

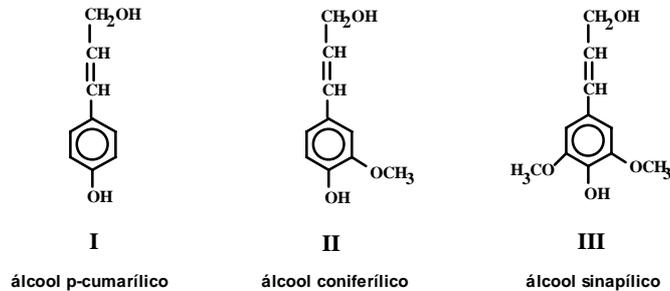


Figura 4 - Principais precursores da lignina[31].

A lignina é uma substância amorfa, formada pela polimerização desidrogenativa das moléculas de álcoois precursores, localiza-se na parede celular e na região da lamela média das plantas [23]. A presença de várias unidades precursoras e o grande número de combinações entre essas unidades faz da molécula de lignina mais complexa do que a apresentada pela celulose e as polioses.

Na síntese das ligninas, as unidades precursoras possuem diversos pontos reativos ao longo de sua molécula, diversidade esta que resulta na possibilidade de formação de diferentes tipos de ligações possíveis, formando diversos arranjos entre os monômeros. Isto explica a característica da lignina ser tão diferente entre as espécies, bem como dependente da região onde ela se encontra na planta [24].

A estrutura química de uma espécie de lignina de folhosa é apresentada na figura 5.

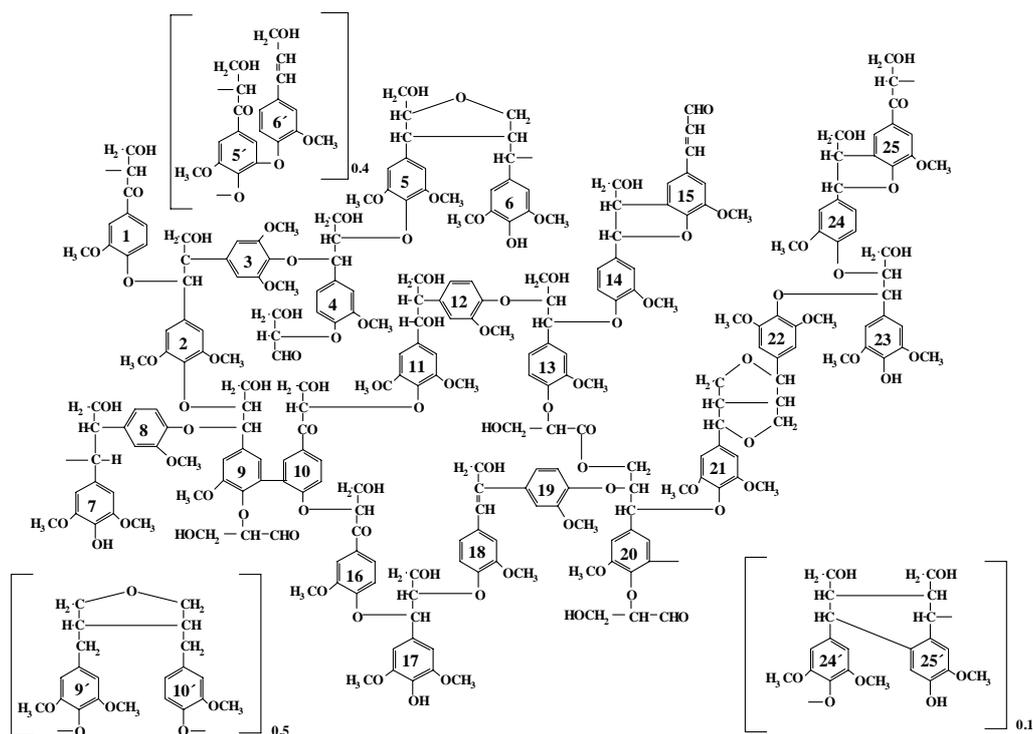


Figura 5 - Modelo estrutural de lignina de folhosa (*Fagus sylvatica*) apresentada por Nimz.

3.0.5.2 – Poli(o-etoxianilina)

A poli(o-etoxianilina), POEA, é um polímero condutor intrínseco de eletricidade, derivado da polianilina (PANI). Apesar de exibir menor condutividade que a PANI, este polímero é solúvel em diversos tipos de solvente, inclusive água, devido à presença do grupo substituinte $-OC_2H_5$ (etoxil), o que facilita o processo de formação de filmes finos por automontagem [25]. Na Figura 6 é mostrada a estrutura química do polímero POEA, no estado dopado na forma de sal de esmeraldina.

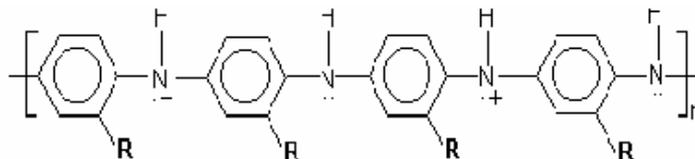


Figura 6 – Estrutura química da poli(o-etoxianilina), POEA no estado dopado em meio HCl 1M, $R = -OC_2H_5$.

4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A sonda utilizada neste trabalho, pode ser vista na figura 7. Os valores obtidos, os quais foram usados para a construção da sonda são:

$$S = 2 \text{ mm};$$

$$d = 0,2 \text{ mm};$$

$$L = 240 \text{ mm (comprimento da haste)}.$$

O espaçamento e o diâmetro das hastes afetam sensivelmente a impedância de uma sonda. A impedância característica Z (Ω) de uma sonda do tipo 2 fios pode ser projetada utilizando a seguinte equação (Kraus, 1984):

$$Z = \frac{120}{\sqrt{\epsilon}} \ln\left(\frac{2s}{d}\right) \quad (3)$$

onde ϵ é a constante dielétrica de um material que esta ao redor da sonda, s é o espaçamento das hastes e d é o diâmetro das hastes.

O material utilizado para confecção da sonda foi a placa de circuito impresso, de acrílico, normalmente usada para a circuitos eletrônicos. Na figura 7 (a) tem-se o conector entre o TDR e o sensor, enquanto na figura 7(b) tem-se a sonda, mostrando os detalhes da mesma.

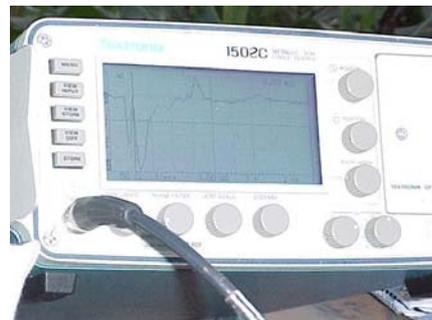


Figura 7 – Foto do sensor e do conector que foram utilizados nos experimentos. O sensor, construído sobre uma placa de circuito impresso, tendo as suas pistas de cobre e estanho, possui 35 mm de altura por 30 mm de comprimento.

Figura 8 – Detalhe da tela do testador de cabo, Tektronics, modelo 1502C, que utilizou-se nos experimentos.

As formas de onda foram obtidas utilizando o testador de cabo da Tektronics, modelo 1502C (Fig 8) e a aquisição de dados, do sistema de leitura para o computador, foi realizada por intermédio de uma interface RS-232.

4.0.1 - Resultados TDR, com haste construída com placa de circuito impresso

Foram feitas medidas com o TDR utilizando-se sensor com polímero (lignina/POEA) adsorvido na superfície e sem polímero em soluções dos pesticidas atrazina e imazaquim em diferentes concentrações.

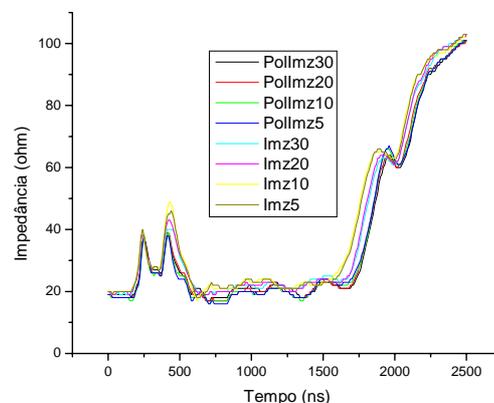
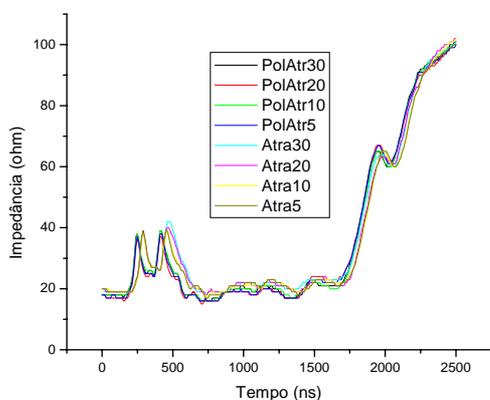


Figura 9 – Medida com TDR em soluções de atrazina em diferentes concentrações

Figura 10 – Medida com TDR em soluções de imazaquim em diferentes concentrações

Legenda	Medida com TDR
PolAtra30	Sensor com filme polimérico em solução de atrazina 30 mg/L
PolAtra20	Sensor com filme polimérico em solução de atrazina 20mg/L
PolAtra10	Sensor com filme polimérico em solução de atrazina 10mg/L
PolAtra5	Sensor com filme polimérico em solução de atrazina 5mg/L

Atra30	Sensor sem filme polimérico em solução de atrazina 30mg/L
Atra20	Sensor sem filme polimérico em solução de atrazina 20mg/L
Atra10	Sensor sem filme polimérico em solução de atrazina 10mg/L
Atra5	Sensor sem filme polimérico em solução de atrazina 5mg/L

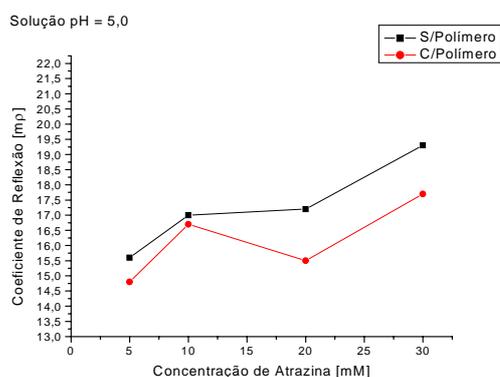
Tabela 1 - Legendas das medidas com TDR em diferentes concentrações de solução de atrazina.

Legenda	Medida com TDR
PolImz30	Sensor com filme polimérico em solução de imazaquim 30 mg/L
PolImz20	Sensor com filme polimérico em solução de imazaquim 20mg/L
PolImz10	Sensor com filme polimérico em solução de imazaquim 10mg/L
PolImz5	Sensor com filme polimérico em solução de imazaquim 5mg/L
Imz30	Sensor sem filme polimérico em solução de imazaquim 30mg/L
Imz20	Sensor sem filme polimérico em solução de imazaquim 20mg/L
Imz10	Sensor sem filme polimérico em solução de imazaquim 10mg/L
Imz5	Sensor sem filme polimérico em solução de imazaquim 5mg/L

Tabela 2 - Legendas das medidas com TDR em diferentes concentrações de solução de imazaquim,.

As figuras 11 e 12 mostram as medidas de condutividade elétrica com TDR para as soluções de atrazina e imazaquim.

ATRAZINA



IMAZAQUIM

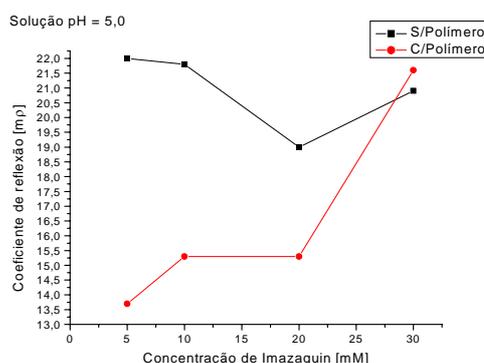
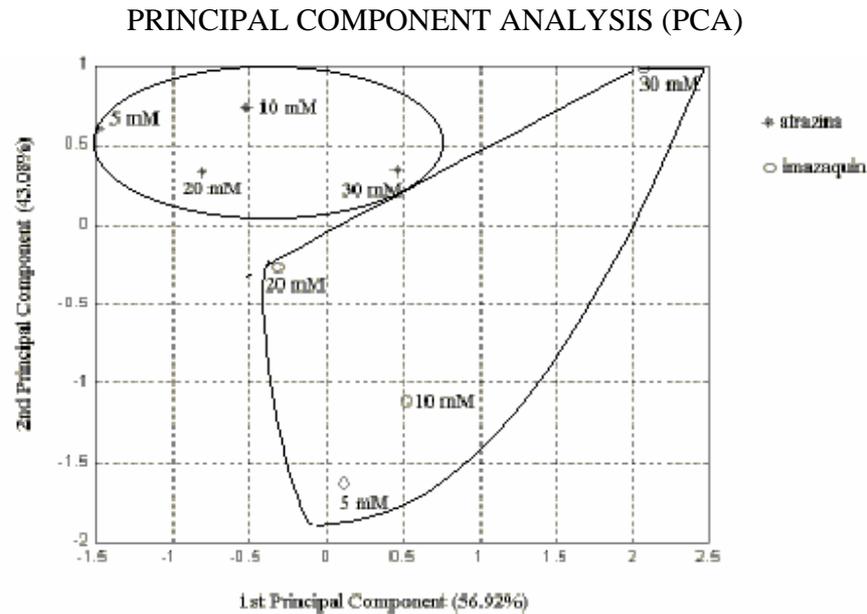


Figura 11 – Variação da condutividade elétrica para diferentes concentrações de atrazina

Figura 12 – Variação da condutividade elétrica para diferentes concentrações de imazaquim.

Nota-se que para as diferentes concentrações de atrazina em função da condutividade do sensor, devido à deposição do filme polimérico e sem deposição do filme polimérico, mostram um comportamento muito semelhante diferenciando apenas no coeficiente de reflexão, que no caso do sensor com filme depositado, esses valores são menores.

No caso do imazaquim, a diferença das medidas com o sensor com o filme depositado e sem o filme depositado é bem marcante. Para o imazaquim as medidas com o sensor com filme foram mais sensíveis que as medidas em soluções de atrazina. Há uma diferença grande nos valores do coeficiente de reflexão entre o sensor com filme e sem o filme polimérico.



Comparando-se pelas concentrações pode-se observar que separação entre uma e outra amostra é boa. Dois pontos chamam a atenção: i) em baixas concentrações (5 mM e 10 mM) a separação entre os pesticidas parece melhor do que em altas; ii) PC2 (eixo y) parece estar correlacionado com a concentração de imazaquin utilizando-se o eletrodo sem filme como uma unidade sensorial e o eletrodo com filme como outra. É possível explorar o efeito com/sem filme em uma mesma substância, utilizando para isso os resultados com água pura.

5.0 – CONCLUSÃO

Os resultados apresentados demonstraram que o sensor desenvolvido com polímeros (lignina-POEA) e a técnica TDR, podem ser utilizados como sensores de pesticidas com diferentes concentrações. Concluiu-se que o sensor era mais sensível às soluções de imazaquin em relação às soluções de atrazina. Nas soluções de imazaquin, as medidas com o sensor com e sem o filme fino depositado, observou-se uma diferença significativa nos valores da condutividade elétrica. Com o depósito do filme fino polimérico (lignina + POEA), um aumento da condutividade elétrica foi observado. Já nas soluções com atrazina

não ocorreu o mesmo, devido a possível degradação da solução deste inseticida. A reação química que ocorreu entre o filme fino polimérico (lignina + POEA) e as soluções do pesticida em concentrações diferentes pode estar relacionado a atração eletrostática e ao deslocamento do elétron.

Neste presente trabalho apresenta-se uma nova aplicação da técnica TDR para detecção de pesticidas. Futuros trabalhos devem ser realizados, objetivando observar o efeito da frequência.

6.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VAZ, C. M. P., Método eletroanalítico para determinação de atrazina em águas e solução do solo. Piracicaba: 21-22, 1994. (Tese de Doutorado – USP/CENA).
2. A. LEGIN, A. RUDNITSKAYA, Y. VLASOV, C. DI NATELE, E. MAZZONE, A. D'AMICO, *Electroanalysis*, 11(10), 814 (1999)
3. D. T. HOA, T. N. SURESH KUMAR, N. S. PUNEKAR, R. S. SRINIVASA, R. LAL, A. Q. CONTRACTOR, *Anal. Chem.* 64, 2645 (1992)
4. P. S. BARKER, A. P. MONKMAN, A. C. PETTY, R. Pride, *Synthetic Metals*, 85, 1365 (1997)
5. J. E. G. DE SOUZA, B. B. NETO, F. L. DOS SANTOS, C. P. DE MELLO, M. S. SANTOS, T. B. LUDERMIR, *Synthetic Metals*, 102, 1296 (1999)
6. R. H. M. VAN DE LEUR, VAN DER WAAL, *Synthetic Metals*, 102, 1330 (1999)
7. N. T. KEMP, G. U. FLAGANAN, A. B. KAISER, H. J. TRODAHL, B. CHAPMAN, A. C. PARTRIDGE, R. G. BUCKLEY, *Synthetic Metals*, 101, 434 (1999)
8. F. MUSIO, M. C. FERRARA, *Sensors and Actuators B*, 41, 97 (1997)
9. T. SKOTHEIM, R. ELSEMBAUNER, J.R REYNOLDS, “*Handbook of Conducting Polymers*”, ed Marcel Dekker, NY (1998).
10. H. FELLNER-FELDEGG, *Journal of Physical Chemistry*, 3 (3), 616 (1969).
11. G.C TOPP, J.L DAVIS, A.P ANNAN, *Water Resources Research*, 16 (.3), 574 (1980).

12. P.S.P. HERRMANN, W. CONCIANI, M.M. SOARES, S. CRESTANA, “*Determinação da constante dielétrica relativa de um meio poroso através de microondas (RDT)*”. In: PACHECO, M.T.T., coord. *Instrumentação: catálogo de trabalhos completos submetidos ao Grupo de Instrumentação do XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*. São José dos Campos: UNIVAP-ID&D, 1996. p.107-111.
13. W.CONCIANI, P.S.P. HERRMANN, M.M. SOARES, “*The time domain reflectometry to study matrix suction*”. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON UNSATURATED SOILS, 1, Paris-France, 1995. Proceedings. Paris: p.1481-1485, v.3, (1996).
14. A.TORRE-NETO, P.S.P. HERRMANN, A.L.M. MARTINS, S. CRESTANA, “*Medidas de parâmetros hídricos do solo através das técnicas de TDR e tensiometria automatizada*”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO: O SOLO NOS GRANDES DOMÍNIOS MORFOCLIMÁTICOS DO BRASIL E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTADO, 25., Viçosa-MG, jul. 1995. *Resumos expandidos*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa,. v.1, p.20-23. ref.I.07 (1995).
15. C.I. BISCEGLI, C.M.P. VAZ, P.E. CRUVINEL, L.M. RABELLO, P.S.P. HERRMANN, L.A. COLNAGO, S. CRESTANA, S. MASCARENHAS, J.M. NAIME, A. MACEDO, A.P. de NOVAES, J.A. EIRAS, J.A. FÁVERO, V. BERTUCCI-NETO, S.A.S. MACHADO, L.H. MAZO, L.A. AVACA, P.M. da SILVEIRA, R.Y. INAMASU, “*Outros equipamentos e métodos*”. In: CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C.I.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L.A., ed. *Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século*. Brasília: EMBRAPA-SPI, Cap.6, p.228-262 (1996).
16. Z. MA, S. OKAMURA, T. KAWASAKI. A Fundamental Study on Microstrip Sensor for Measuring Sand Water and Ion Conductivity In.: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTROMAGNETIC WAVE INTERACTION WITH WATER AND MOIST SUBSTANCES, 4., Weimar / Germany May 13 – 16, 2001. *Abstracts*. Weimar: Material Research and Testing Institute at the Bauhaus University Weimar, p.462. (2001).
17. L. CLARK, P.T. HAMMOND, *Adv. Mater.* 10 (18) 1515 (1998).

18. P.S.P HERRMANN, W. CONCIANI, M.M. SOARES, S. CRESTANA, “Determinação da constante dielétrica relativa de um meio poroso através de microondas (RDT)”. In: PACHECO, M.T.T., coord. *Instrumentação: catálogo de trabalhos completos submetidos ao Grupo de Instrumentação do XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*. São José dos Campos: UNIVAP-ID&D, 1996. p.107-111.
19. KLINGMAN, G.C.; ASHTON, F.M.; NOORDHOFF, L.J. *Weed Science: principles and practices*. New York, J. Wiley, 1982.
20. MELI, G.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; BENFENATI, E.; AIROLDI, L.; Metabolic profile of atrazine and N-nitrosoatrazine in rat urine. *Bulletin of Environmental Contaminants and Toxicology*, 48(5): 701-8, 1992.
21. WILSON, M.P.; SAVAGE, E.P.; ADRIAN, D.D.; AARONSON, M.J.; KEEFE, T.J.; HAMAR, D.H.; TESSARI, J.T. Groundwater transport of the herbicide atrazine, Weld County, Colorado. *Bulletin of the Environmental Contamination and Toxicology*, 39:807-14, 1987.
22. MORAES, M., Estudos Eletroanalíticos (Polarografia) do Herbicida Imazaquin em Águas. Relatório de estágio realizado na EMBRAPA-CNPDIA. 1-2, 1998
23. ESAU, K., Anatomia das plantas com sementes. São Paulo; Edgard Blücher/ Edusp, 293 (1974).
24. DOS SANTOS, F., Utilização de lignossulfonatos na preparação de resinas fenólicas tipo novolaca e pos de moldagem fenólicos. São Carlos, 1996. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciências-Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos.
25. MATTOSO, L.H.C.; MANOHAR, S.K.; MACDIARMID, A.G.; EPTEIN, A.J., *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 33, 1227-1234 (1995).