

Sistema para Sensoriamento de Potássio no Solo



República Federativa do Brasil

Luiz Inácio Lula da Silva

Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Roberto Rodrigues

Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa

Conselho de Administração

José Amauri Dimázio

Presidente

Clayton Campanhola

Vice-Presidente

Dietrich Garhard Quast

Alexandre Kalil Pires

Sérgio Fausto

Urbano Campos Ribeiral

Membros

Diretoria Executiva da Embrapa

Clayton Campanhola

Diretor-Presidente

Gustavo Kauark Chianca

Hebert Cavalcante de Lima

Mariza Barbosa

Diretores-Executivos

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Ladislau Martin Neto

Chefe-Geral

Álvaro Macedo da Silva

Chefe-Adjunto de Administração

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Chefe-Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

Ricardo Yassushi Inamasu

Gerente da Área de Comunicação e Negócios



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

ISSN 1678-0434

Dezembro, 2004

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 09

Sistema para Sensoriamento de Potássio no Solo

Sherlan G. Lemos
Ana Rita A. Nogueira
André Torre Neto
Aleix Parra
Judit Artigas
Julian Alonso Chamarro

São Carlos, SP
2004

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 3374 2477
Fax: (16) 3372 5958
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Secretária-Executiva: Valéria de Fátima Cardoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Rubens Bernardes Filho
Revisor de texto: Valéria de Fátima Cardoso
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane
Foto(s) capa: Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2004): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Lemos, Sherlan G.

Sistema para sensoriamento de potássio no solo / Sherlan G. Lemos, Ana Rita A. Nogueira, André Torre-Neto, Aleix Parra, Judit Artigas, Julian Alonso Chamarro. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2004.

33 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento; n. 09)

1. Potássio. 2. Análise de solo. 3. Fertilidade do solo. 4. Sensor potenciométrico. 5. Agricultura de precisão. 6. Sistema de monitoramento remoto. I. Nogueira, Ana Rita A. II. Torre-Neto, André. III. Parra, Aleix. IV. Artigas, Judit. V. Chamarro, Julio Alonso. VI. Título. VII. Série.

CDD (21. Ed.) 631.42

© Embrapa 2004

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Introdução	7
Materiais e Métodos	8
Formulações das Membranas Seletivas	8
Construção dos Sensores de Configuração Tubular	8
Sonda Analítica	9
Avaliação dos Eletrodos	12
Determinação da Umidade via TDR (Reflectometria no domínio do tempo)	13
Resultados e Discussões	16
Potássio	16
pH	24
Conclusões	32
Referências Bibliográficas	32

Sistema para Sensoriamento de Potássio no Solo

Sherlan G. Lemos¹

Ana Rita A. Nogueira²

André Torre Neto³

Aleix Parra⁴

Judit Artigas⁵

Julian Alonso Chamarro⁶

Resumo

Um sistema de sensoriamento potenciométrico baseado em eletrodos ion seletivos foi desenvolvido para propósitos agrícolas. Os sensores foram construídos usando membranas de PVC ion seletivas sobre um substrato sólido preparado com compostos de grafite e epóxi. Uma placa de cobre foi usada como eletrodo de referência. Um circuito eletrônico de dois estágios composto de um amplificador de corrente e um de tensão foi projetado para conectar o sensor a um sistema de aquisição distribuído. Três sensores ion seletivos e três sensores de temperatura comerciais e seus circuitos associados foram montados em um tubo de PVC para constituir uma sonda de solo. O controle eletrônico foi montado em uma caixa selada fixada na extremidade superior da sonda. O sistema foi avaliado no campo onde os sensores apresentaram sensibilidade dentro da faixa de 10^{-6} a 10^{-2} mV/dec. Extratos de amostra de solo foram analisados por fotometria de chama e os resultados comparados com as medidas da sonda mostrando uma relação linear direta e respectivamente para 0,5 e 10 cm de profundidade o que implica a viabilidade e confiabilidade dessa instrumentação para aplicações agrícolas.

Termos para indexação: potássio in situ, análise de solo, fertilidade do solo, sensor potenciométrico.

In-Soil Potassium Sensor System

Sherlan G. Lemos
Ana Rita A. Nogueira
André Torre Neto
Aleix Parra
Judit Artigas
Julian Alonso Chamarro

Abstract

A potentiometric sensor system based on potassium ion selective electrodes was developed for agricultural purposes. Sensors were built using PVC ion selective membranes over an inner solid contact prepared with graphite epoxy composites. A copper plate was used as a reference electrode. A two stage electronic circuit composed of current and voltage amplifiers was designed to interface the sensors to a distributed data acquisition system. Three ion selective sensors and three off the shelf temperature sensors and their associated circuits were mounted in a PVC tube to set up a soil probe. The electronic controls were placed in an airtight box fixed at the upper part of the probe. The system was evaluated in the field where the sensors presented sensibility within the range of mV dec . Extracts of soil samples were analyzed by a current flame photometry approach and the results compared with the probe measurements showed a linear relationship r and r respectively to and cm depths which implies viability and instrumentation reliability for agricultural applications.

Index Terms Potassium in situ soil analysis soil fertility potentiometric sensor

Introdução

O potássio é um dos nutrientes necessários pelas plantas para um crescimento saudável o segundo em quantidade requerida por elas depois do nitrogênio e é o nutriente chave envolvido em vários processos metabólicos tais como ativação enzimática controle osmótico da economia de água produção de carboidrato e balanço catiônico JOHNSTON Novas práticas agrícolas têm sido focadas do ponto de vista econômico e ambiental Entre elas está o uso de métodos de fertilização para otimizar custos e minimizar os impactos ambientais negativos Nesse sentido são cada vez mais relevantes os esforços que tratam de conceitos como agricultura sustentável e agricultura de precisão ROBLIN e BARROW STUTHMAN

A agricultura moderna demanda informações in situ de forma contínua de parâmetros da física e da química do solo tais como macro e micronutrientes a serem considerados na modulação da quantidade de fertilizante a ser aplicado Alguns sistemas comerciais permitem a obtenção de dados físicos mas não há muita instrumentação desenvolvida para se determinar concentrações de parâmetros chave como a quantidade de nitrogênio fósforo e potássio no solo Estes e outros parâmetros são normalmente obtidos por métodos laboratoriais métodos estes que fornecem dados de grande acurácia e precisão sobre a composição do solo ARTIGAS et al KAMOGAWA et al MASSON et al NORLIN et al RUZICKA et al Entretanto eles não permitem o monitoramento do comportamento da migração de nutrientes no perfil do solo quando submetido a diferentes processos de interação tais como sorção lixiviação bioacumulação e volatilização Raros exemplos de análises de solos in situ são encontrados na literatura ARTIGAS et al Os desenvolvimentos de instrumentação analítica mais promissora estão na área de sensores Nos últimos anos a instrumentação baseada em contato direto ou remoto próximo à cultura foi introduzida As vantagens dos sensores são a robustez a versatilidade e o baixo custo de produção em massa Eles são dispositivos simples comparados com outras técnicas analíticas tais como cromatografia ou espectroscopia e mais do que isso eles oferecem a possibilidade de projeto de sistemas para análise in situ MADOU e MORRISON

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma instrumentação analítica que permita o monitoramento de potássio diretamente no solo obtendo informações contínuas in situ para este nutriente Para isso foi desenvolvida uma sonda de solo para K contendo três elementos seletivos localizados em três diferentes profundidades A sonda foi associada a uma instrumentação capaz de transmitir dados digitais via rádio O sistema desenvolvido foi avaliado quanto ao fornecimento de dados e quanto a compreensão da relação entre o potássio livre nas reservas de nutrientes no solo textura do solo e crescimento de raízes o que pode otimizar o consumo de fertilizantes Os resultados obtidos foram comparados com métodos padrões especificamente extração seguida por fotometria de chama VAN RAIJ

Materiais e Métodos

Formulações das Membranas Seletivas

Todos os reagentes utilizados são provenientes da Fluka® Suíça. As composições das membranas seletivas estão descritas na Tabela I com proporções relativas em peso entre parênteses.

Construção dos Sensores de Configuração Tubular

Na construção dos sensores foi utilizado um conector fêmea de cobre de 10 mm de comprimento soldado a uma peça circular de cobre cortada de um fio de cobre sendo esse conector inserido em um tubo de PVC com 10 mm de diâmetro interno e 100 mm de comprimento e sua extremidade preenchida com a pasta de grafite epóxi utilizada como transdutor a qual foi seca a 60°C por 24 h. Durante o preenchimento tomou-se o cuidado de não encher completamente o espaço restante a fim de manter um pequeno vazio entre a superfície do grafite epóxi e a saída do tubo de PVC utilizado para proporcionar uma melhor adesão da membrana seletiva ao transdutor dificultando a saída dessa membrana decorrente de sua utilização além de promover uma camada mais espessa de membrana aumentando a vida útil do sensor já que se sabe que há uma perda por lixiviação da membrana no decorrer do uso. A Figura 1 demonstra o esquema simplificado de construção do sensor e o aspecto final do mesmo para utilização.

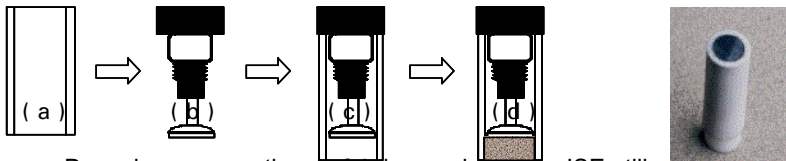


Figura 1 Desenho esquemático da fabricação do sensor ISE utilizado no estudo. A) Tubo de PVC 10 mm de diâmetro interno 100 mm de comprimento. B) Conector fêmea de 10 mm soldado a uma peça circular de cobre. C) Montagem final do sensor. D) Detalhe da região onde o transdutor grafite epóxi é depositado. E) Foto do sensor.

Tabela I Formulações das membranas seletivas com proporções relativas em peso

Parâmetro analisado	Ionóforo	Plastificante	PVC	Aditivo
Potássio	Valinomicina (2,5)	Bis (2-etilhexil) sebacato (67)	(30)	tetrakis (4-clorofenil) borato de potássio (0,5)
pH	Tridodecilamina (1,0)	Bis (2-etilhexil) sebacato (65,6)	(32,8)	tetrakis (4-clorofenil) borato de potássio (0,6)

Os sensores foram encaixados no corpo da sonda de acordo com a configuração demonstrada na Figura 2, onde se pode observar o sensor instalado no centro de uma placa de cobre, a qual tem o papel de eletrodo de referência. A utilização de uma placa de cobre como eletrodo de referência se justifica pelo fato de que a mesma, em contato com o solo, sofre corrosão e se passiva, formando uma camada de óxido a qual gera um potencial constante (eletrodo de metal/óxido metálico). Além disso, o mesmo possui uma grande área superficial se comparado ao eletrodo de trabalho, outra condição necessária para a caracterização do mesmo como eletrodo de referência. Acima do sensor fica localizado um orifício o qual é a saída de um tubo de polietileno de 5 mm de diâmetro, projetado para ser utilizado na calibração do sensor após a inserção no solo. A entrada deste tubo localiza-se na parte superior da sonda, abaixo da caixa de controle da instrumentação, por onde são inseridas soluções de concentração conhecida do analito.

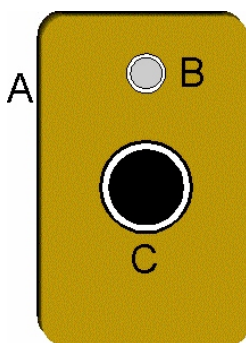


Figura 2. Vista frontal do sensor na forma como fica instalado no corpo da sonda utilizada no trabalho. (A) Placa de cobre (eletrodo de referência); (B) orifício pelo qual se injetam soluções padrão do analito para a calibração do sensor; (C) sensor tubular íon-seletivo.

Sonda Analítica

A sonda desenvolvida possui três sensores independentes e três conjuntos de amplificadores de instrumentação dispostos ao longo do seu corpo. Ela é formada por partes móveis encaixáveis de tubos e conexões PVC. As três partes juntas formam um tubo único de 1 metro de comprimento possuindo sensores fixos na sua lateral de forma a estarem nas profundidades de 5, 20 e 50 cm do solo, quando instalada. Ao lado de cada sensor químico foi instalado um sensor físico (circuito integrado LM 35 DZ) para o monitoramento da temperatura. A instrumentação contendo os sistemas de amplificação dos sinais gerados pelos sensores e de transmissão dos dados está situada em uma pequena caixa na parte superior da sonda. Nesta caixa estão os sistemas de controle, tanto dos sensores químicos a serem utilizados, quanto dos sensores físicos de temperatura, também acoplados para o acompanhamento deste parâmetro, já que o mesmo possui grande influência na resposta dos sensores químicos. Os

sensores são acoplados no corpo da sonda, presos em um rebaixamento feito no tubo de PVC para o perfeito encaixe, de modo que o sensor não fique acima do nível da superfície do tubo, minimizando a abrasão por arraste conseqüente da introdução e retirada da sonda do solo. Na Figura 3 tem-se um desenho esquemático da sonda. Toda instrumentação é alimentada por uma bateria de 12 V.

O circuito necessário para a obtenção dos resultados de modo completamente automático foi desenvolvido pela Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos, SP, pelo Dr. André Torre-Neto, colaborador deste projeto. A transmissão dos dados é digital, usando o protocolo de comunicação RS-485. O programa de aquisição foi desenvolvido utilizando LabVIEW™ (National Instruments), uma linguagem gráfica de programação. O recurso *Active X* foi utilizado para produzir e armazenar os dados em forma de planilha eletrônica Excel (Microsoft®). Dois conjuntos de dados foram gerados: um conjunto a cada cinco minutos e o outro gerado pela média dos dados de cada hora. Nas Figuras 4 e 5 temos a visualização da janela do programa desenvolvido para o gerenciamento da sonda analítica e da janela da planilha eletrônica responsável pelo armazenamento dos dados obtidos, respectivamente.

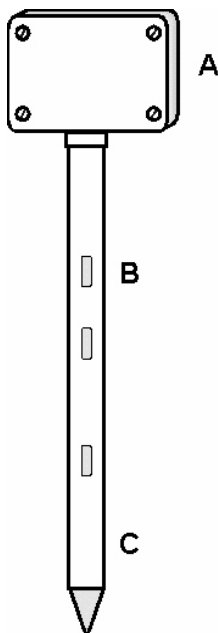


Figura 3. Desenho representativo da sonda construída para o desenvolvimento deste trabalho. (A) Caixa contendo a instrumentação eletrônica de controle dos sensores químicos e físicos (temperatura); (B) um dos sensores adaptados ao corpo da sonda e; (C) tubo de PVC.

Na Figura 4 pode-se observar duas janelas pertencentes ao programa. A janela do lado esquerdo é a responsável pelo funcionamento da sonda, com os botões de acionamento/encerramento do programa, acionamento/encerramento da planilha de aquisição de dados e um mostrador com informações sobre os potenciais e temperaturas em tempo real e sobre o tempo transcorrido da coleta. A janela do lado direito mostra uma evolução dos potenciais nos três sensores no decorrer da coleta e os potenciais atuais. Na Figura 5 pode-se observar alguns dados coletados em um intervalo de 5 minutos para cada tomada, com as médias e valores de máximos e mínimos tanto para os potenciais quanto para as temperaturas.

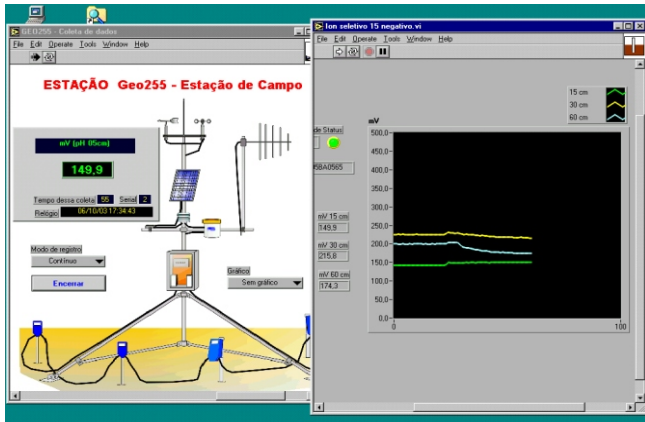


Figura 4. Janelas do programa desenvolvido para o gerenciamento da sonda analítica.

Microsoft Excel - Julho2009

GEO 255								
	mV pH 05cm	mV pH 20cm	mV pH 60cm	T. Solo 1(05cm.) °C	T. Solo 1(20cm.) °C	T. Solo 1(60cm.) °C		
334	15:00	304,69	241,70	302,73	18,62	17,65	17,84	
335	15:05	306,16	243,65	302,73	18,63	17,65	17,85	
336	15:10	304,69	246,61	300,29	18,63	17,65	17,85	
337	15:15	290,53	232,42	289,55	18,62	17,84	17,84	
338	15:20	291,02	232,91	289,55	18,63	17,65	17,85	
339	15:25	290,04	234,86	292,48	18,63	17,65	17,85	
340	15:30	288,57	236,35	243,65	18,63	17,65	17,85	
341	15:35	239,36	236,33	261,95	18,63	17,84	17,84	
342	15:40	234,86	236,84	261,95	18,63	17,65	17,85	
343	15:45	234,86	236,77	260,00	18,63	17,65	17,85	
344	15:50	220,70	236,82	226,56	18,63	17,65	17,85	
345	15:55	202,16	239,26	222,66	18,62	17,84	17,84	
346								
347		Mínimas			18,63	17,65	17,65	
348		Máximas			18,62	17,84	17,84	
349		Médias	267,29	237,79	268,68	18,68	17,70	17,71
350								
351		Total/hora						
352								
		GEO 255						

Figura 5. Planilha eletrônica responsável pelo armazenamento dos dados obtidos.

Avaliação dos Eletrodos

Antes da avaliação da sonda diretamente no solo, foi realizada uma avaliação da membrana para o estabelecimento de parâmetros em função das características eletroanalíticas pertencentes a esse tipo de eletrodo. A utilização de algodão umedecido com soluções analíticas de potássio nas concentrações 1×10^{-5} a $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de K foi efetuada com o propósito de reproduzir as condições de operação do eletrodo no solo de maneira aproximada. Neste experimento foram avaliados a sensibilidade, a faixa linear de trabalho e o limite de detecção de cada membrana depositada.

A avaliação da sonda no solo incluiu a observação do comportamento da instrumentação eletrônica e do perfil dos analitos após a variação dos mesmos. O esquema para a realização desta etapa é o demonstrado na Figura 6, onde se pode observar a sonda instalada dentro de um tubo de PVC preenchido com solo. O tubo externo foi construído com três saídas laterais (conexões em T), situadas nas mesmas alturas em que os sensores estão fixos na sonda, possibilitando a coleta de amostras de solo para efeito de comparação com metodologias usuais empregadas para avaliação da fertilidade (extração com resina e determinação por fotometria de chama).

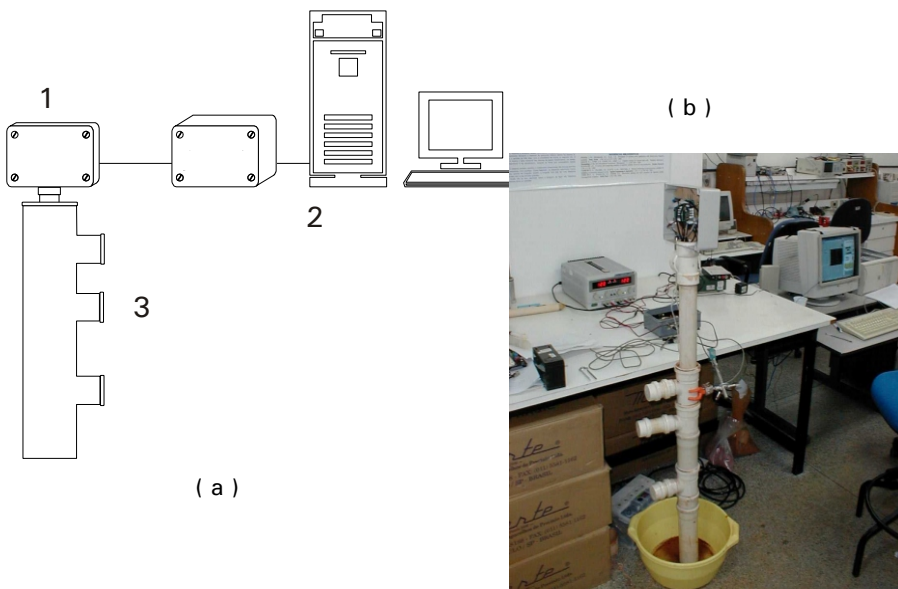


Figura 6. (a) Esquema de montagem para a avaliação da sonda em laboratório. (1) Sonda de análise; (2) Sistema de aquisição e tratamento dos dados; (3) Tubo de PVC com aberturas a 5, 20 e 50 cm de altura. (b) Foto do sistema.

Após a introdução da sonda no solo, uma grande quantidade de água era jogada ao redor da mesma para permitir um melhor contato da interface membrana/solo. A avaliação dos sensores foi feita da seguinte forma: após o restabelecimento do equilíbrio hidrodinâmico do solo (teor de água próximo da sonda igual ao do solo das vizinhanças), foram injetadas, com auxílio de uma seringa, alíquotas de 3 ml de água e de soluções com concentrações diferentes dos analitos nos tubos de polietileno, cujas saídas se encontram acima dos sensores (Figura 6), sendo registradas as leituras após a estabilização do sinal.

Além desse procedimento, também foi feita outra forma de avaliação dos sensores e da sonda. Nesta etapa, foi feita adição das soluções dos analitos diretamente ao solo, por fora da sonda, sem o auxílio dos tubos de polietileno, sendo registradas as variações de potencial. Após a adição do analito e variação do potencial, uma grande quantidade de água era adicionada para proporcionar o retorno do potencial à linha base inicial. Esse tipo de avaliação foi realizado por ser o que mais se aproximaria da realidade no dia-a-dia do cultivo no campo, onde os fertilizantes são aplicados sobre o solo. Para o monitoramento do potássio foram adicionados $1,27 \text{ g/m}^3$ de KCl, correspondentes a aproximadamente $150 \text{ kg K}_2\text{O/ha}$.

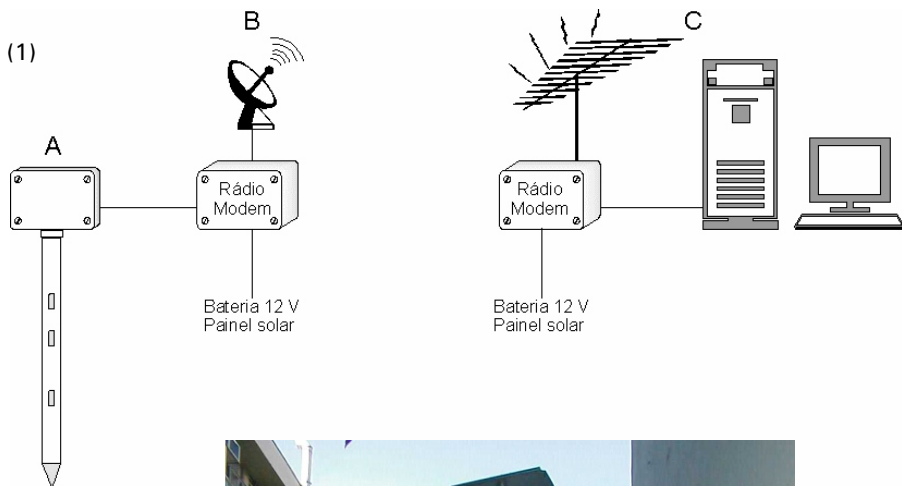
Quando foram empregados sensores para a avaliação da determinação in-situ de pH no solo, utilizou-se o ácido sulfúrico como corretivo para um solo básico e carbonato de cálcio como corretivo para um solo ácido. Novamente, alíquotas do solo nas diferentes profundidades foram tomadas para efeito de comparação com metodologias padrão.

Para se avaliar a instrumentação de transmissão dos dados à longa distância, testes com a sonda analítica foram realizados em um solo próximo ao laboratório, de acordo com o esquema da Figura 7. Primeiramente uma curva de calibração foi obtida. Amostras foram coletadas em cada altura a 0,5 m de distância da sonda e analisadas pelo método padrão, sendo comparadas com o potencial interpolado provido pelo sistema de sensores. Esses testes foram realizados somente para o íon potássio.

Determinação da Umidade via TDR (Reflectometria no domínio do tempo)

Construção da antena de transmissão

Primeiramente foi realizado o cálculo do comprimento efetivo da antena e da distância entre as trilhas de cobre (pólos), parâmetros de grande importância para a técnica. Foi estipulado o comprimento total de 10 cm para cada trilha e distância de 2 mm entre as mesmas. A Figura 8 demonstra um esquema da antena desenvolvida e descreve todas as especificações para a construção da mesma.



(2)



Figura 7. (a) Esquema de montagem para a avaliação da sonda no campo. (A) Sonda de análise; (B) Sistema de conversão e transmissão dos dados; (C) Sistema de recepção, aquisição e tratamento dos dados. (b) Foto do sistema montado no solo próximo ao laboratório.

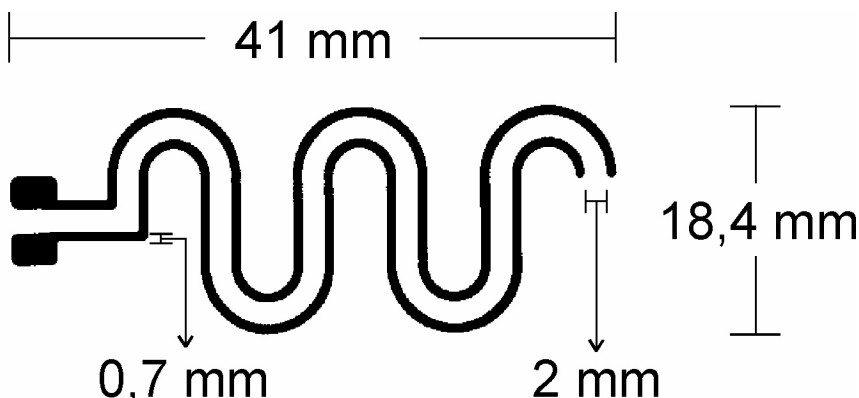


Figura 8. Desenho e especificações da antena desenvolvida para análise TDR.

Materiais e equipamentos

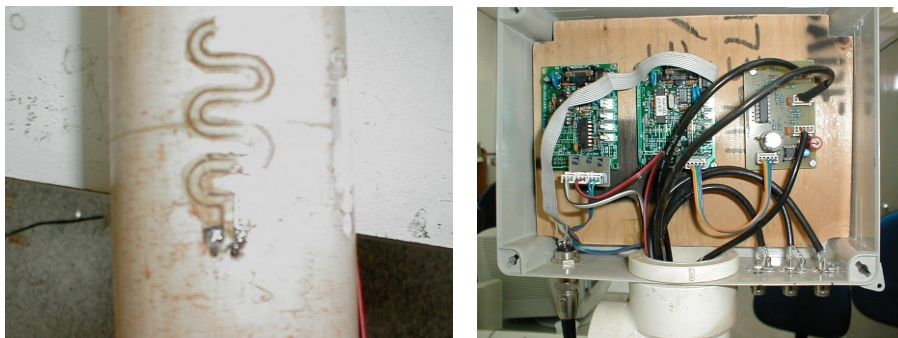
1. Papel “transfer” para confecção de circuito impresso;
2. Placa de cobre com 0,2 0,3 mm de espessura;
3. Prensa manual (com aquecimento);
4. Espátula;
5. Fita adesiva transparente;
6. Cola adesiva Araldite®;
7. Solução de percloroeto de ferro 100 g L⁻¹.

Procedimento

Após a especificação de todas as dimensões, um desenho em tamanho real da antena foi confeccionado utilizando-se o programa Tango de diagramação de circuitos eletrônicos e, impresso na folha de papel “transfer” através de impressão a laser. O desenho impresso foi então transferido para a placa de cobre com a ajuda de uma prensa manual à quente. A placa foi isolada na face contrária ao desenho com a utilização de fita adesiva transparente e mergulhada na solução de percloroeto de ferro por 20 a 30 minutos. Nessa etapa ocorre a corrosão do cobre que não está protegido, nem pelo “toner” da impressora a laser, nem pela fita adesiva, deixando somente as trilhas de cobre correspondentes ao desenho da antena TDR.

Com as trilhas de cobre sobre a superfície da fita, procedeu-se a etapa de transferência para o tubo de PVC (sonda). Primeiro realizou-se a retirada do toner pela raspagem com a ajuda de uma espátula, deixando a superfície de cobre a amostra. Logo em seguida passou-se uma camada de cola Araldite sobre todo o conjunto antena/fita adesiva e colou-se na parede externa da sonda, próximo ao sensor íon-seletivo. Após a secagem da cola, retirou-se a fita

adesiva (que não ficou colada pela incompatibilidade dos materiais adesivos da fita e do Araldite) tendo o cuidado de que a antena não seja removida juntamente com ela. Removida a fita, procedeu-se a solda dos terminais da antena à instrumentação de conexão ao aparelho de TDR que estão instalados no interior do tubo e possuem saída na parte inferior da caixa de controle. A Figura 10 demonstra a antena instalada no corpo da sonda e as conexões de contato com o equipamento responsável pela análise TDR.



(a)

(b)

Figura 9. (a) Antena TDR instalada no corpo da sonda. (b) Conexões de contato com o equipamento para a análise TDR.

Resultados e Discussão

Potássio

Com o objetivo de verificar a eficácia no funcionamento das membranas depositadas, uma avaliação dos parâmetros eletroanalíticos era realizada a cada deposição pela calibração com a utilização de algodões umedecidos com soluções padrão de KCl. Os sensores apresentaram sensibilidade média de 70 mV/dec, o que representa um comportamento superernstiano que pode ser atribuído às características da forma de calibração empregada. Na Figura 10 temos o gráfico de uma dessas calibrações. Os sensores apresentaram ainda faixa linear de trabalho definida entre 1×10^{-4} e 1×10^{-1} mol L⁻¹, podendo chegar até 1,0 mol L⁻¹, e limite de detecção da ordem de 8×10^{-5} mol L⁻¹.

Após a avaliação da membrana foi realizada a avaliação da sonda no solo. Foram efetuadas várias calibrações com a adição das soluções padrão de KCl através dos tubos de silicone e os perfis dos potenciais adquiridos eram

semelhantes aos potenciais observados quando da calibração realizada externamente com o auxílio dos algodões umedecidos. Também foram semelhantes a faixa linear de trabalho e o limite de detecção no solo. As equações das curvas analíticas obtidas para cada sensor estão demonstradas na Tabela II.

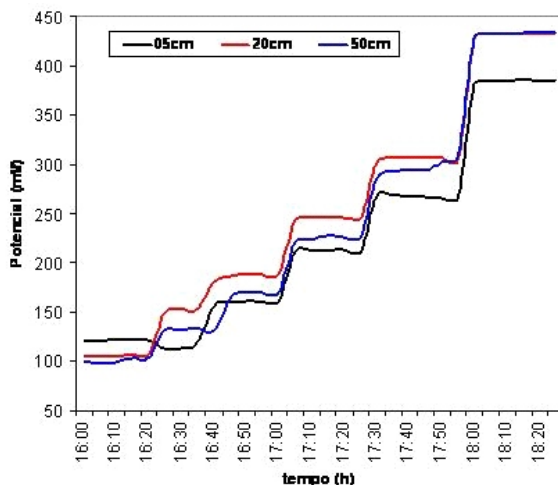


Figura 10. Evolução dos potenciais pela calibração com algodões umedecidos com solução dos analitos de concentração conhecida.

Tabela II. Curvas analíticas obtidas pela calibração dos sensores através dos tubos de silicone (n = 4).

Sensor

Sensor	Equação
5 cm	$y = 69,4(10,87) * x + 369,1(51,22)$
20 cm	$y = 70,9(8,24) * x + 374,4(78,53)$
50 cm	$y = 71,2(10,62) * x + 408,7(74,47)$

Entretanto, esse tipo de calibração não é completamente informativo, uma vez que os padrões adicionados estão expressos como concentração em uma solução líquida (mol L^{-1}). Ou seja, com o conhecimento do potencial, que é a informação gerada pela sonda, pode-se chegar a um valor de concentração de potássio em termos de mol L^{-1} através das equações. Porém, o valor real da concentração de K no solo nunca poderá ser obtido, pois não se tem

conhecimento quantitativo da diluição provocada pelo solo. Assim, a concentração real de potássio proporcional ao potencial gerado pelo sensor será sempre menor que a concentração adicionada pelo tubo de silicone. Além disso, no programa de monitoramento da fertilidade de solos empregado no estado de São Paulo, os resultados para potássio são expressos na concentração do mesmo presente em uma matriz sólida ($\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ou $\text{mmol}_c \text{ g}^{-1}$ de solo).

Sendo assim, esse tipo de calibração foi avaliado frente aos resultados obtidos pela metodologia comparativa, para que se pudesse obter uma relação entre os potenciais gerados e a concentração de K no solo. Foram realizadas cinco amostragens nas três alturas, com a concentração de potássio determinada através do método comparativo. Também, em cada amostragem realizada foi registrado o potencial respectivo, o qual foi utilizado nas equações da Tabela III para a obtenção do logaritmo da concentração de K ($\log K$). As concentrações de potássio, tanto a obtida pela interpolação das curvas analíticas ($\log K$), quanto a determinada pelo método comparativo, foram relacionadas entre si, sendo obtida uma nova equação, permitindo que o potencial obtido seja relacionado indiretamente com a concentração de potássio no solo. Na Figura 11 é apresentado, como exemplo, a equação obtida para o sensor a 20 cm.

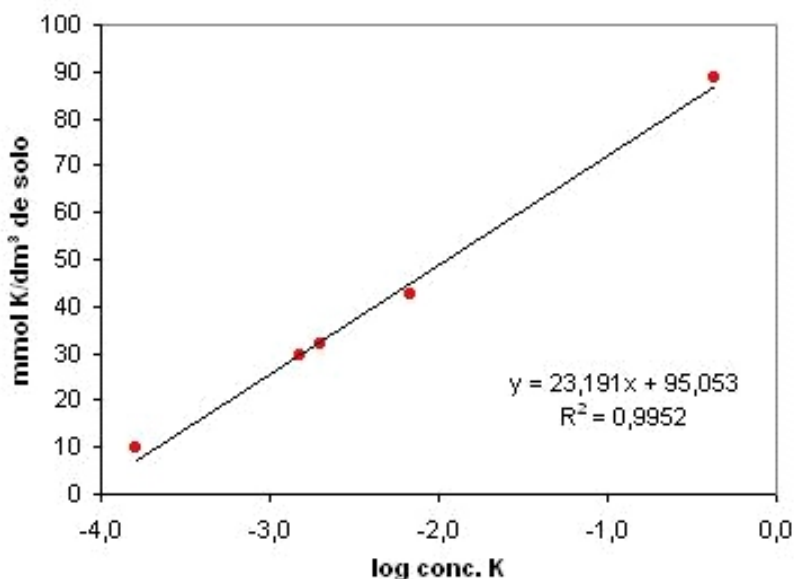


Figura 11. Equação obtida a partir da relação entre o logaritmo da concentração de potássio e a concentração obtida pelo método comparativo. Dados para o sensor a 20 cm.

Realizaram-se mais cinco amostragens em cada altura para a validação dos modelos obtidos, ou seja, de cada amostragem foi registrado o potencial respectivo, determinado o log K pela interpolação em cada curva analítica e realizada a determinação da concentração final de potássio pela utilização dos modelos. Na Tabela III é apresentada uma comparação dos resultados obtidos pela metodologia padrão com os obtidos pela utilização da calibração através dos tubos de silicone para o sensor de 20 cm. Os cinco primeiros resultados referem-se a etapa de construção do modelo e os cinco restantes referem-se à validação do mesmo. Com a utilização de um teste-t pareado, pôde-se verificar que os dois conjuntos de dados não são significativamente diferentes a um nível de confiança de 95%.

Tabela III. Comparação dos resultados obtidos pela metodologia padrão com os pela utilização da calibração através dos tubos de silicone para o sensor de 20 cm.

Potencial (mV)	mmol K / dm ³ solo	
	Metodologia Padrao	Calibracao através dos tubos
106,5	9,82	7,64
183,6	31,7	32,8
221,2	42,4	45,1
349,1	88,5	86,8
104,0	8,16	6,84
96,68	6,85	4,45
217,8	39,1	44,0
175,3	21,3	30,1
133,3	19,6	16,4
129,9	18,9	15,3

Na Figura 12 tem-se uma demonstração da evolução dos potenciais frente a variação da concentração de potássio com a adição de uma solução de KCl 1 mol L⁻¹. Inicialmente, os sensores apresentam um valor constante de potencial. Depois da adição da solução, podem ser observadas três curvas de potencial diferentes. No sensor a 5 cm de profundidade, um salto abrupto de potencial é observado (aproximadamente 350 mV) sem retorno para a linha de base inicial. Um salto semelhante, porém mais suave (aproximadamente 250 mV) foi sofrido pelo sensor a 20 cm de profundidade. Era esperado um perfil mais largo para este sensor, entretanto a concentração da solução adicionada foi muito alta, saturando a área do sensor a 5 cm; conseqüentemente quase a mesma quantidade de potássio foi lixiviada ao sensor de 20 cm. A 50 cm, a curva obtida tem um salto de potencial mais baixo (aproximadamente 80 mV) e um perfil mais largo devido à diluição da solução.

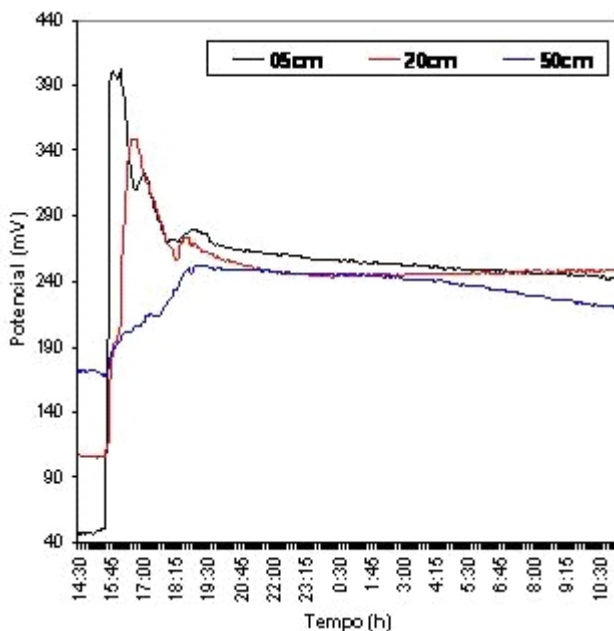


Figura 12. Evolução dos potenciais frente a variação com adição de uma solução 1 mol L^{-1} de KCl sobre o solo.

Foram realizadas algumas amostragens em diferentes momentos do experimento e os resultados obtidos pelo método padrão foram usados em comparação aos respectivos potenciais tomados. As Figuras 13 e 14 demonstram os registros dos potenciais e os resultados das análises pontuais via fotometria de chama para os sensores a 5 e 20 cm, respectivamente. Uma concordância satisfatória foi observada entre as duas metodologias, a qual está demonstrada na Tabela IV e, que pode ser utilizada como uma forma de calibração dos sensores no solo.

Tabela IV. Equações lineares obtidas entre a metodologia comparativa e a sonda analítica.

Sensor	Equacoes	r^2
5 cm	$\text{mV} = 2,7965 \cdot \text{FC} + 40,804$	0,9925
20 cm	$\text{mV} = 3,0492 \cdot \text{FC} + 83,692$	0,9951

FC: fotometria de chama ($\text{mmol K} / \text{dm}^3$ solo)

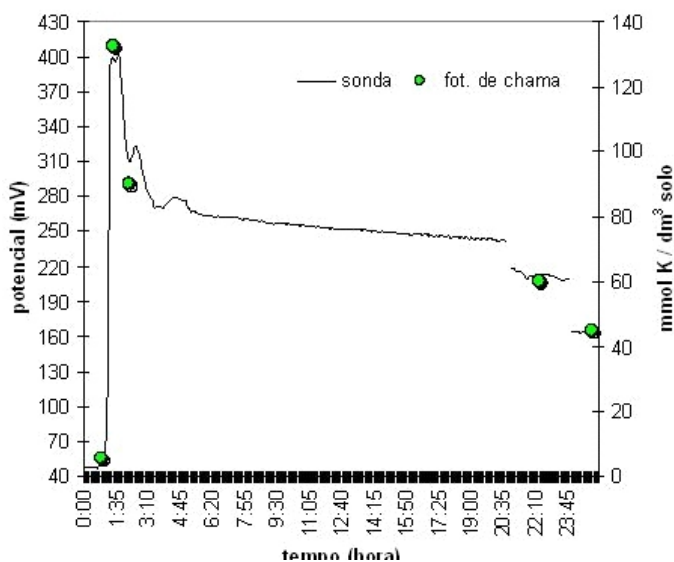


Figura 13. Evolução dos potenciais frente à mudança da concentração de K no solo e comparação com metodologia comparativa de determinação para o sensor a 5 cm de profundidade.

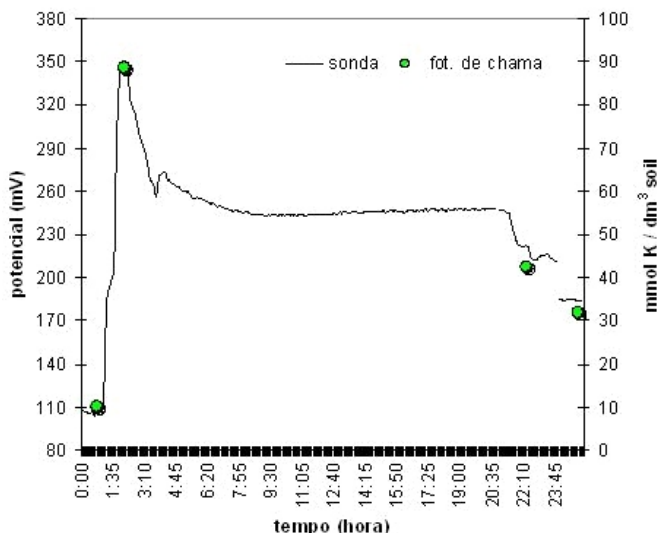


Figura 14. Evolução dos potenciais frente à mudança da concentração de K no solo e comparação com metodologia comparativa de determinação para o sensor a 20 cm de profundidade.

Uma réplica independente deste experimento foi realizada para a verificação da reprodutibilidade dos resultados e robustez do sistema. Assim, uma nova camada de membrana foi depositada, novos procedimentos de calibração e uma nova adição de uma solução 1 mol L^{-1} de KCl sobre o perfil do solo foram realizados. Os resultados para adições sucessivas dessa solução alternadas com adições de água sobre o solo estão demonstrados nas Figuras 15 e 16 para os sensores a 5 e 20 cm, respectivamente.

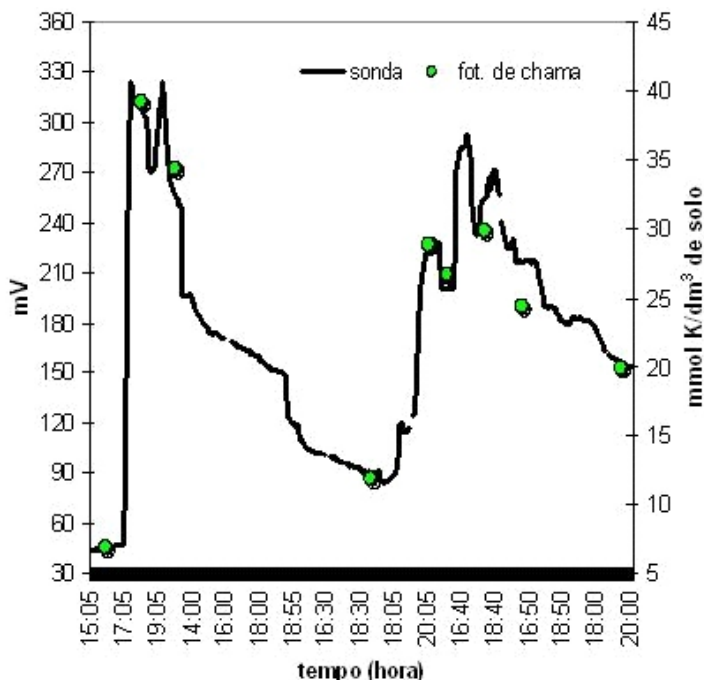


Figura 15. Evolução dos potenciais frente à mudança da concentração de K no solo e comparação com metodologia comparativa de determinação para o sensor a 5 cm de profundidade (replicata).

Novas amostras foram tomadas e os resultados obtidos pela metodologia padrão foram comparados aos potenciais gerados. Uma concordância satisfatória também foi observada entre as duas metodologias, a qual está demonstrada na Tabela V. Entretanto, obtivemos reprodutibilidade somente para o sensor a 20 cm, como pode ser visto pela equação apresentada na Tabela V, o que leva a crer que esse tipo de calibração para o potássio - relação direta do potencial com a concentração de potássio no solo - pode ser eficiente.

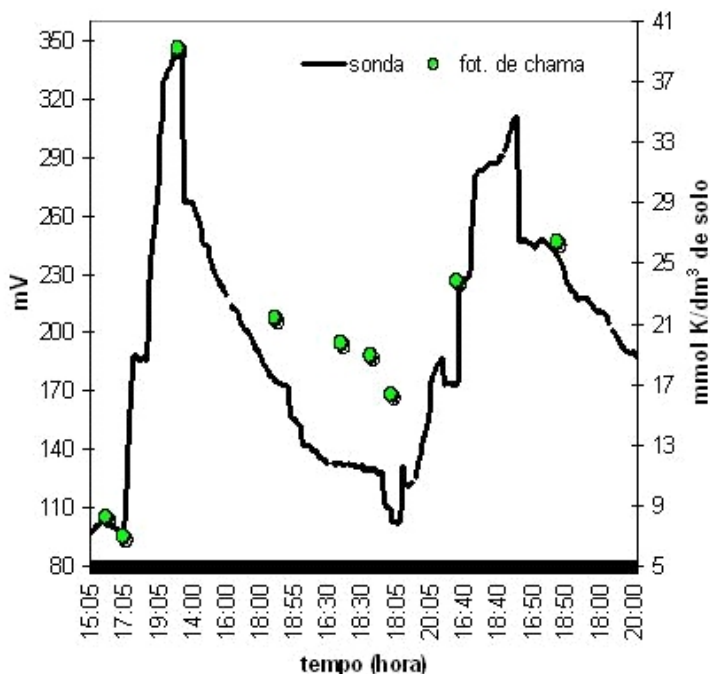


Figura 16. Evolução dos potenciais frente à mudança da concentração de K no solo e comparação com metodologia comparativa de determinação para o sensor a 20 cm de profundidade (replicata).

Tabela V. Equações lineares obtidas entre a metodologia comparativa e a sonda analítica.

Sensor	Equacoes	r^2
5 cm	$mV = 8,0489*FC - 2,8485$	0,9761
20 cm	$mV = 3,8766*FC + 71,237$	0,9095

FC: fotometria de chama (mmol K / dm³ solo)

Após a verificação do comportamento da calibração externa por meio dos tubos de silicone, um novo experimento foi realizado para simular uma condição de campo pela adição de uma quantidade conhecida de fertilizante potássico (KCl) sobre o solo (1,27 g/m³ de KCl correspondendo a aproximadamente 150 kg K₂O/ha). Na Figura 17 têm-se os perfis do solo antes e após a adição do fertilizante. Podemos observar o claro comportamento da lixiviação do potássio nesse estudo. Em primeiro lugar há um grande salto de potencial no sensor a 5 cm, indicando a presença do potássio nessa região. Minutos depois, com

adições sucessivas de água, podemos observar a chegada do potássio no sensor a 20 cm, porém com um salto de potencial menor, enquanto a concentração de potássio no sensor a 5 cm já chegou a um máximo e já está retornando à quantidade inicial pelo retorno à linha base expresso no gráfico. Aproximadamente duas horas depois, o potássio lixiviado chega à região do sensor a 50 cm, porém em menor quantidade, e com uma banda de potencial mais larga, causada pela dispersão na coluna de solo.

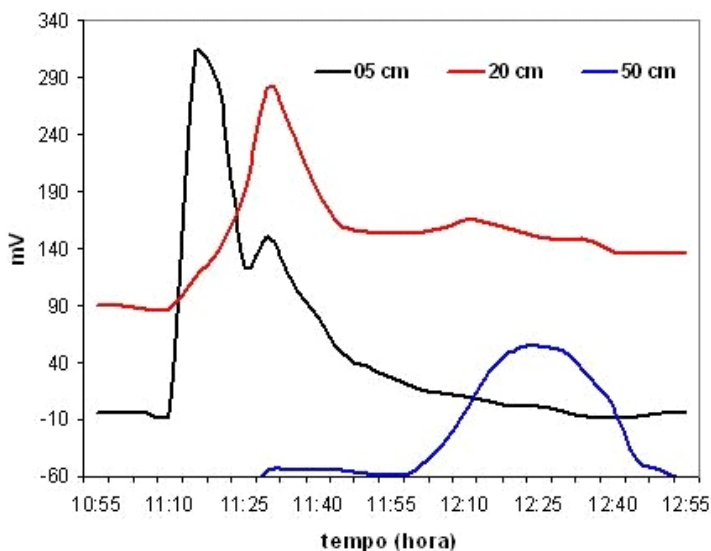


Figura 17. Evolução dos potenciais frente à adição de fertilizante potássico e adições sucessivas de água.

Deve-se salientar que todos os experimentos descritos anteriormente foram realizados em condições de saturação da umidade, ou seja, em capacidade de campo. Sabemos de experimentos anteriores que os mesmos não podem ser extrapolados para solo com teores de umidade menores, visto que a umidade é um parâmetro de grande influência no comportamento dos íons do solo e, por consequência, na resposta dos sensores.

pH

Com o objetivo de se verificar a eficácia das membranas depositadas antes da utilização da sonda no solo, uma avaliação dos parâmetros eletroanalíticos era realizada pela utilização de algodões embebidos em soluções analíticas. Foram utilizados tampões com valores de pH variando entre 3 e 10, pois se sabe da literatura (SCHULTESS et al., 1981) que essa formulação de membrana possui faixa linear de trabalho de pH 2 a 12. Além disso, em solos não há uma variação dessa propriedade que necessite de uma faixa maior de trabalho. Na

Figura 18 estão demonstradas algumas curvas analíticas para os sensores. As equações gerais das curvas analíticas obtidas foram: (a) 5 cm: $E = -45,43\text{pH} (\pm 0,13) + 570,08 (\pm 1,080)$; (b) 20 cm: $E = -42,54\text{pH} (\pm 0,09) + 507,75 (\pm 0,720)$ e (c) 50 cm: $E = -40,36\text{pH} (\pm 0,13) + 560,50 (\pm 1,080)$. Observa-se um comportamento similar entre os três sensores. Apesar disso, a sensibilidade nernstiana não foi alcançada devido às condições de experimentação serem diferentes das condições de análise geralmente empregadas. Entretanto, isso não afeta em nada a aplicabilidade analítica das membranas.

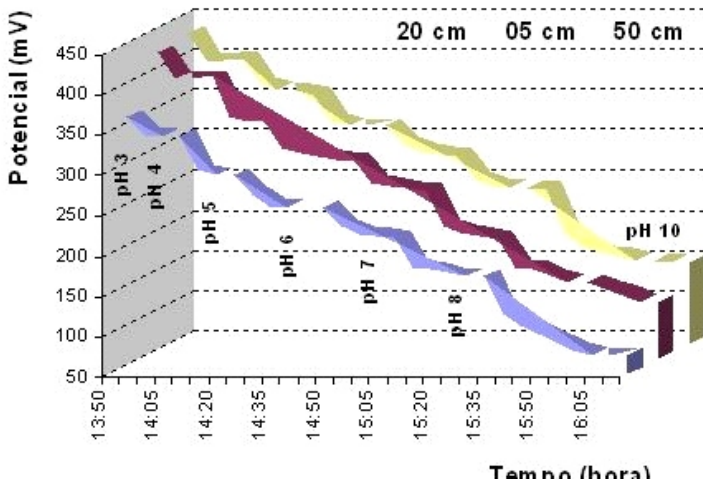


Figura 18. Calibração com algodões umedecidos para a análise de pH.

Com a sonda instalada no tubo PVC preenchido com solo, foram realizadas várias calibrações com a adição das soluções-tampão através dos tubos de silicone e os perfis dos potenciais adquiridos eram semelhantes aos potenciais observados quando da calibração realizada externamente com o auxílio dos algodões umedecidos. Porém, as sensibilidades obtidas foram muito menores que as para a calibração com os algodões. As equações gerais obtidas para as curvas analíticas foram: (a) 5 cm: $E = -26,75\text{pH} (\pm 0,59) + 468,83 (\pm 51,48)$, (b) 20 cm: $E = -26,53\text{pH} (\pm 6,38) + 406,77 (\pm 41,18)$ e (c) 50 cm: $E = -24,18\text{pH} (\pm 7,71) + 479,94 (\pm 68,54)$. O decréscimo da sensibilidade pode ser explicado devido a uma característica inerente ao solo de se comportar como um forte tampão. Mais uma vez, entretanto, isso não afeta em nada a aplicabilidade analítica das membranas.

Na Figura 19 observa-se uma calibração realizada com a sonda no solo. Observa-se um comportamento irregular das variações em comparação com a calibração feita com os algodões, mesmo com as soluções-tampão possuindo concentrações elevadas, o que comprova o grande efeito tampão do solo.

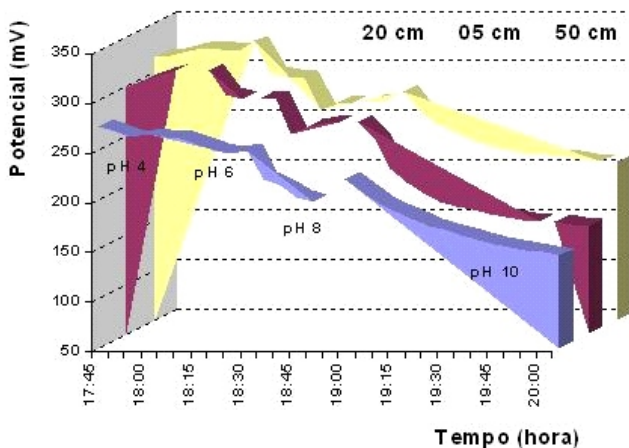


Figura 19. Calibração da sonda no solo através dos tubos de silicone para a análise de pH.

Após a obtenção das curvas analíticas para os sensores, a sonda foi retirada do tubo de PVC preenchido com solo, foram depositadas novas membranas e a sonda foi reinsertada no tubo preenchido com solo (Latossolo Vermelho Escuro - LVE) para a avaliação do comportamento da sonda frente à adição de corretivos de pH. Primeiramente, foram adicionados 25 mL de uma solução concentrada de ácido sulfúrico (50% v/v) para simular uma correção básica. Na Figura 20, tem-se a evolução dos potenciais dos sensores frente à adição de ácido.

Observa-se um salto abrupto em torno de 130 mV no sensor a 5 cm, indicando um aumento na concentração hidrogeniônica naquela região, ou seja, uma diminuição do pH. Após a estabilização do sinal, água em excesso foi despejada sobre o perfil do solo para fazer com que o ácido percolasse para as camadas inferiores. Assim, iniciou-se um decréscimo da concentração de H^+ e um ligeiro aumento de pH. Enquanto isso, o ácido em excesso chega à região do sensor de 20 cm fazendo com o potencial atinja um valor aproximado de 130 mV.

Entretanto, após a chegada desse excesso o pH começa a cair pela adição de água sobre o perfil do solo, fazendo com que a troca iônica (íons H^+ por íons básicos) realizada na região a 5 cm de profundidade chegue ao sensor a 20 cm. Nesse ponto o potencial chega a 90 mV e se mantém até que lentamente todo o excesso de ácido sulfúrico despejado e que não foi trocado na camada de 5 cm vai chegando à camada de 20 cm, aumentando o potencial e diminuindo o pH, como observado no gráfico. Na camada a 50 cm ocorre o mesmo, porém com maior intensidade, ou seja, a diminuição de pH é mais intensa (aproximadamente 70 mV), antes de o potencial subir novamente indicando a chegada do ácido em excesso depositado no topo da coluna e lixiviado pelas adições sucessivas de água.

Nas Figuras 21 a 23 estão demonstradas comparações entre os potenciais individuais dos sensores e os resultados obtidos pela metodologia comparativa (extração com CaCl_2 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) de amostragens realizadas durante o experimento.

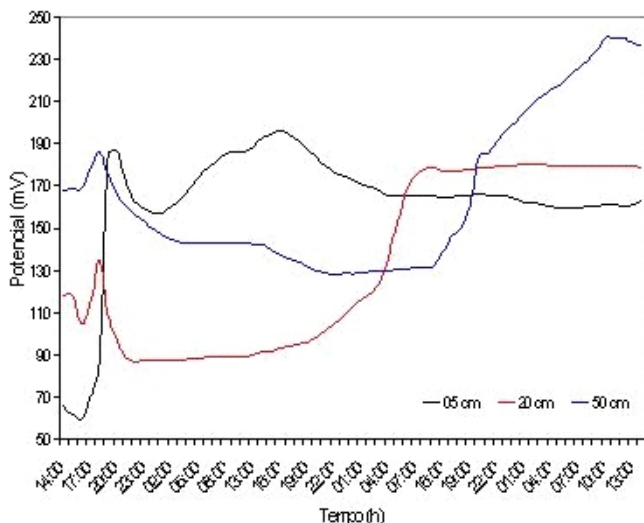


Figura 20. Evolução dos potenciais frente à mudança de pH no solo.

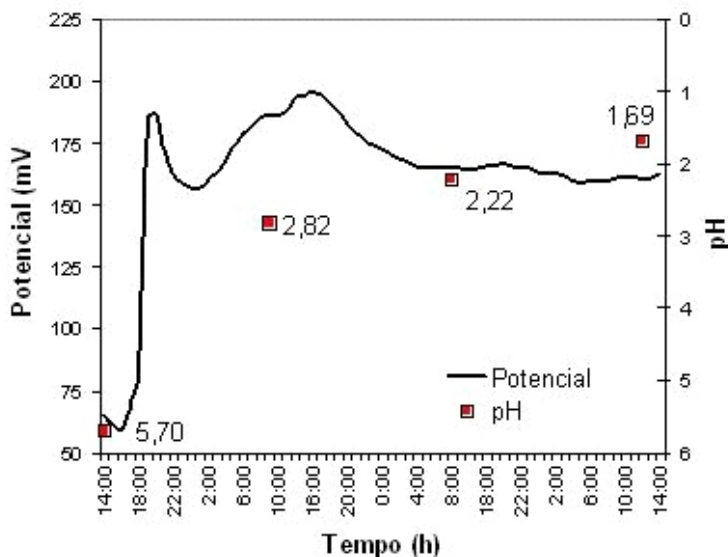


Figura 21. Evolução do sensor 5 cm frente à mudança de pH no solo e comparação com metodologia padrão de determinação. (solo:LVE)

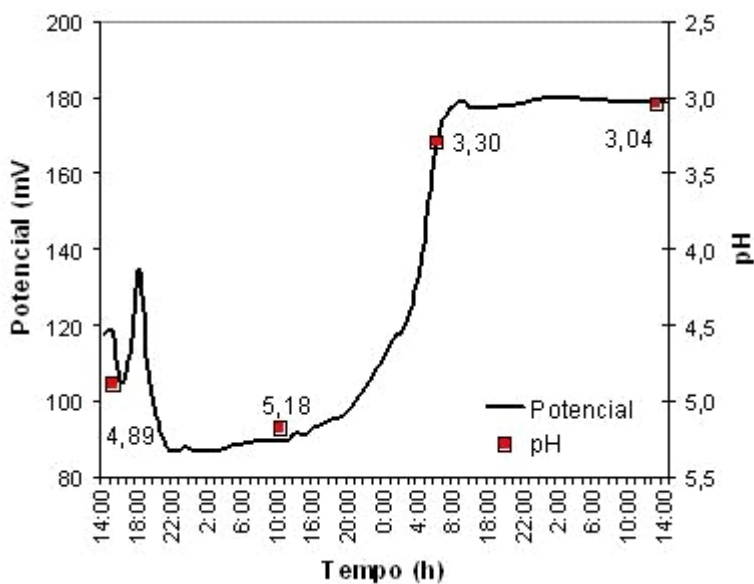


Figura 22. Evolução do sensor 20 cm frente à mudança de pH no solo e comparação com metodologia padrão de determinação. (solo: LVE)

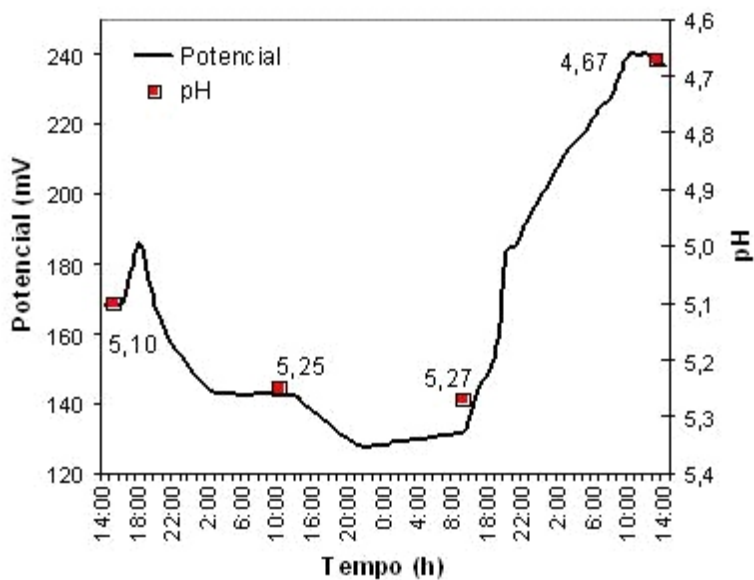


Figura 23. Evolução do sensor 50 cm frente à mudança de pH no solo e comparação com metodologia padrão de determinação. (solo: LVE)

Pode-se observar que a concentração da solução de ácido sulfúrico utilizada foi muito alta, uma vez que o solo na região a 5 cm atingiu valores de pH muito baixos, fazendo com que o sensor trabalhasse na região limite da faixa de trabalho de pH, sujeito a erros. Ainda assim, houve uma concordância razoável entre os métodos para essa profundidade. Nas outras profundidades houve uma concordância muito boa entre os dois métodos. Entretanto, se os dados de potencial são colocados versus os resultados de pH, obtêm-se características diferentes para os três sensores estudados.

Para o sensor a 5 cm obteve-se uma sensibilidade menor ($y = -28,759x + 232,82$, $R^2 = 0,8063$), enquanto que para o sensor a 20 cm obteve-se uma sensibilidade semelhante à da calibração externa com algodões ($y = -41,72x + 309,56$, $R^2 = 0,9734$) e para o sensor a 50 cm uma sensibilidade supernernstiana ($y = -162,64x + 996,36$, $R^2 = 0,9992$). Possivelmente essa última seja a sensibilidade característica desse sensor no solo, uma vez que o sensor a 20 cm ainda sofre grande influência do excesso de ácido adicionado à coluna, ou os mecanismos de troca são diferenciados a cada profundidade, necessitando a calibração individual a cada vez que a sonda seja instalada no solo.

De posse dos resultados da análise do solo pela metodologia comparativa, verificou-se a utilização das calibrações realizadas tanto externamente (com os algodões) quanto internamente ao solo (adição de solução pelos tubos de silicone). Foram interpolados os potenciais obtidos no momento da tomada das amostras nas equações descritas anteriormente e os resultados estão demonstrados nas tabelas VI e VII. Observa-se que esse tipo de calibração não é eficiente para a determinação do pH do solo.

Tabela VI. Comparação entre os resultados obtidos pela interpolação com a calibração externa (algodões) e o método padrão (extração com CaCl₂).

5 cm			20 cm			50 cm		
mV	pH calc.	pH det.	mV	pH calc.	pH det.	mV	pH calc.	pH det.
59,3	8,72	5,70	104,6	8,01	5,10	168,8	7,81	5,10
188,0	6,30	2,82	89,9	8,31	5,06	142,0	8,37	5,25
164,0	6,76	2,22	176,8	6,53	3,30	138,5	8,44	5,27
162,5	6,78	1,69	178,6	6,50	3,04	236,3	6,41	4,67

Tabela VII. Comparação entre os resultados obtidos pela interpolação com a calibração interna (tubos de silicones) e o método padrão (extração com CaCl₂).

5 cm			20 cm			50 cm		
mV	pH calc.	pH det.	mV	pH calc.	pH det.	mV	pH calc.	pH det.
59,3	14,5	5,70	104,6	10,9	5,10	168,8	12,7	5,10
188,0	9,70	2,82	89,9	11,4	5,06	142,0	13,8	5,25
164,0	10,6	2,22	176,8	8,41	3,30	138,5	14,0	5,27
162,5	10,7	1,69	178,6	8,34	3,04	236,3	10,0	4,67

Uma replicata deste experimento também foi realizada para a verificação da reprodutibilidade dos resultados e robustez do método. Assim, uma nova camada de membrana foi depositada e nova adição de uma solução de ácido sulfúrico (10% v/v) sobre o perfil do solo foi realizada. Entretanto, nesse experimento foi empregada Terra Roxa Estruturada (TR). Os resultados estão demonstrados nas Figuras 24 a 26.

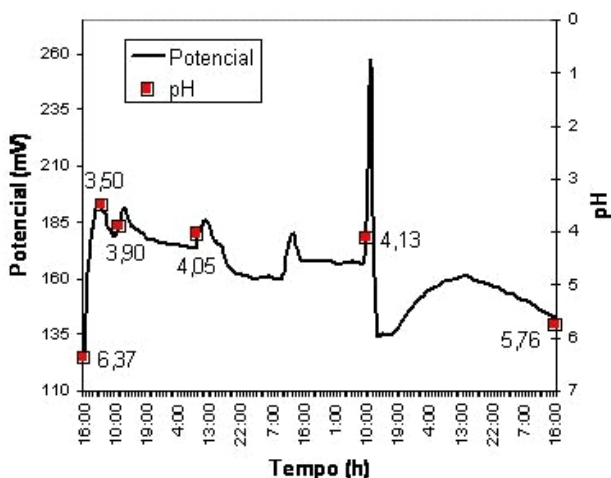


Figura 24. Evolução do sensor 5 cm frente à mudança de pH no solo e comparação com metodologia padrão de determinação. (solo:TR)

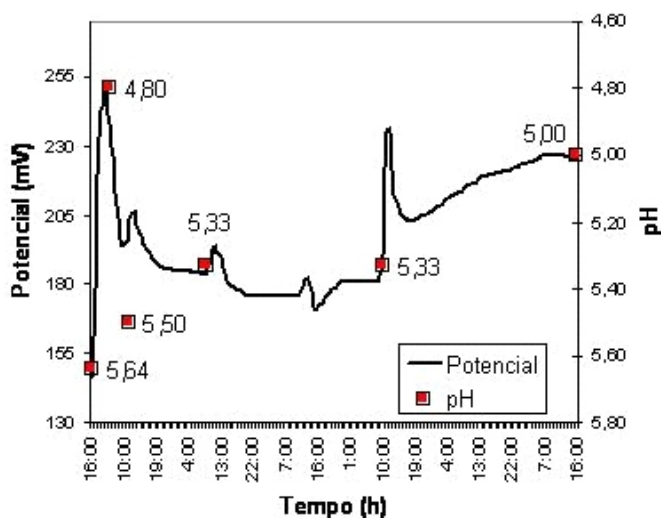


Figura 25. Evolução do sensor 20 cm frente à mudança de pH no solo e comparação com metodologia padrão de determinação. (Solo: TR)

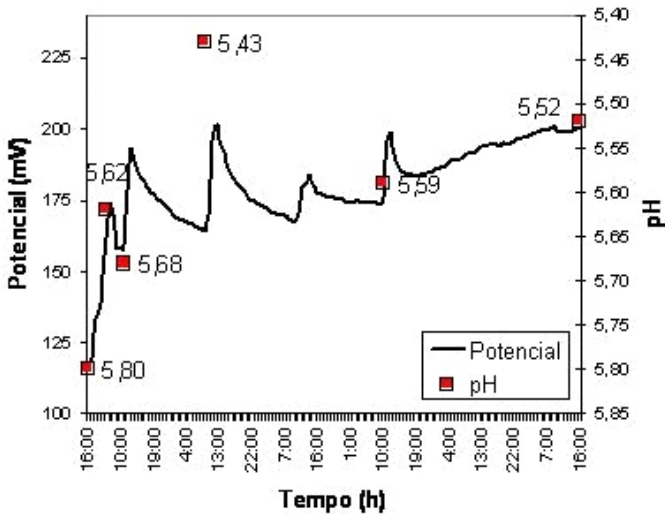


Figura 26. Evolução do sensor 50 cm frente à mudança de pH no solo e comparação com metodologia padrão de determinação. (solo: TR)

Pode-se verificar através da Figura 24 que a quantidade adicionada de ácido ofereceu uma variação de pH menos brusca à região do sensor de 5 cm. Entretanto, alguns valores de pH obtidos ainda foram muito baixos no que concerne a acidez naturalmente ocorrente no solo. Mesmo assim, observa-se boa concordância para o sensor a 5 cm, assim como para os outros, como se pode perceber nas equações obtidas: (a) 5 cm: $y = -22,329x + 268,54$, $R^2 = 0,988$; (b) 20 cm: $y = -111,69x + 778,99$, $R^2 = 0,9886$; (c) $y = -287,9x + 1786,2$, $R^2 = 0,9739$. Apesar dos sensores manterem uma certa ordem de sensibilidade (sensor de 50 cm mais sensível que o sensor de 20 cm, o qual é mais sensível que o sensor de 5 cm), não houve reprodutibilidade nos valores de sensibilidade, impossibilitando a definição de um modelo matemático relacionando o potencial elétrico com o pH. Isso pode ter acontecido devido à diferença entre os dois tipos de solo e às condições de experimentação utilizadas por último serem mais brandas.

Também foi realizada uma tentativa de correção do solo com CaCO_3 para a observação do comportamento da sonda. Na Figura 27 tem-se a evolução dos potenciais dos sensores a 5 e 20 cm, após a adição de CaCO_3 sobre o solo e adição de água. Observa-se a atuação do CaCO_3 como corretivo pelo decréscimo do potencial do sensor a 5 cm, indicando um aumento do pH naquela região, enquanto que na região a 20 cm o potencial se mantém praticamente inalterado durante o experimento. O fato do sensor a 20 cm se manter inalterado durante o experimento se deve à baixa solubilidade do CaCO_3 , que não proporciona a lixiviação desse analito, como esperado.

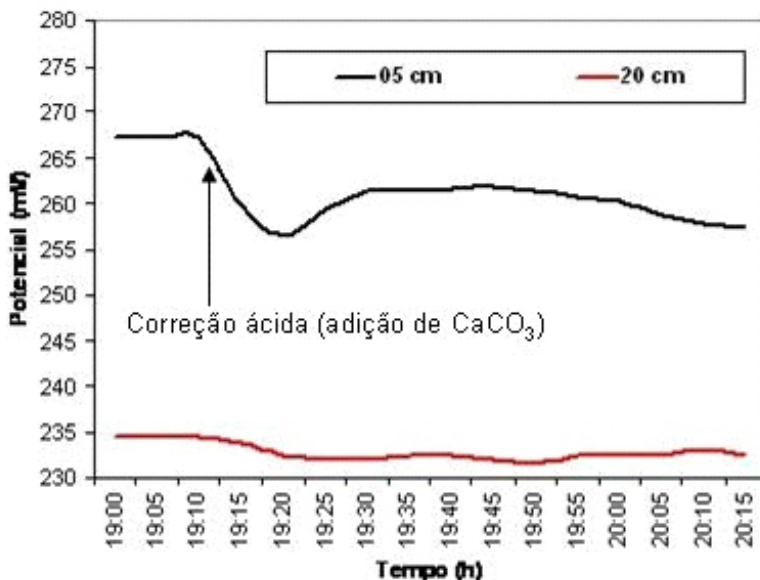


Figura 27. Evolução dos potenciais frente à adição de CaCO_3 no solo.

Conclusões

Os sensores e a sonda construídos são eficazes em termos operacionais tanto em laboratório quanto in-situ. O sistema se mostra promissor para o uso em agricultura de precisão no mapeamento em tempo real da fertilidade solo através de instrumentação fixa na forma de rede de sensores.

A reprodutibilidade e a calibração in-situ são processos a serem aperfeiçoados. As influências sobre os sensores de parâmetros físicos, como temperatura e umidade do solo, bem como parâmetros biológicos, como atividade microbológica do solo, devem ser melhor estudados.

Referências Bibliográficas

ARTIGAS, J.; BELTRAN, A.; JIMENEZ, C.; BALDI, A.; MAS, R.; DOMINGUEZ, C.; ALONSO, J. Application of ion sensitive field effect transistor based sensors to soil analysis. **Comput. Electron. Agric.**, Amsterdam, v. 31, p. 281-293, 2001.

ARTIGAS, J.; JIMENEZ, C.; LEMOS, S. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; TORRE-NETO, A.; ALONSO, J. Development of a screen-printed thick-film nitrate sensor based on a graphite-epoxy composite for agricultural applications. **Sens. Actuators.**, Lausanne, v. 88, p. 337-344, 2003.

JOHNSTON, A. E. Advances in Soil Organic Matter Research In: **The Impact on Agriculture and Environment**. Cambridge, U.K: The Royal Society of Chemistry, 1991. p. 299-314.

KAMOGAWA, M. Y.; NOGUERIA, A. R. A.; MIYAZAWA, M.; ARTIGAS, J.; ALONSO, J. Determination of soil calcareous efficiency using flow system with pervaporative separation. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 438, p. 273-281, 2001.

MADOU, M. J.; MORRISON, S. R. **Chemical Sensing with Solid-State Devices**. San Diego, CA: Academic Press, 1989.

MASSON, P.; MOREL, C.; MARTIN, E.; OBERSON, A.; FRIENSEN, D. Comparison of soluble P in soil water extracts determined by ion chromatography, colorimetric, and inductively coupled plasma techniques in PPB range. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v. 32, n. 13-14, p.2241-2253, 2001.

NORLIN, E; IRGUM, K.; OHLSSON, K. E. Determination of the N-15/N-14 ratio of ammonium and ammonia in aqueous solutions by equilibrium headspace-gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry. **Analyst**, London, v. 127, n. 6, p. 735-740, 2002.

ROBLIN, P.; BARROW, D. A. Microsystems technology for remote monitoring and control in sustainable agricultural practices. **Environ. Monit. Assess.**, Dordrecht, v. 2, p. 385-392, 2000.

RUZICKA, E.; HANSEN, H.; ZAGATTO, E. A. Flow injection analysis 7: use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soil extracts and blood-serumsdetermination of potassium, sodium and nitrate. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 88, p. 1-16, 1977.

SCHULTESS, P.; SHIJO, Y.; PHAM, H. V.; PRETSCH, E.; AMMANN, D.; SIMON, W. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 131, p. 111, 1981.

SNYDER, C. **Efficient fertilizer use: soil pH management**. Disponível em: <http://www.imcagrigo.com>. Acesso em: 12 jan. 2004.

STUTHMAN, D. D. Contribution of durable disease resistance to sustainable agriculture. **Euphytica**, Wageningen, v. 124, n. 2, p. 253-258, 2002.

VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 258p.