

## MENSURAÇÃO DO PH DE SOLOS TROPICAIS EM TEMPO REAL – UM ESTUDO DE CASO

FERNANDA CRISTINA DE SOUZA SILVA<sup>1</sup>, JOSÉ PAULO MOLIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Engenheira Agrônoma, Mestranda em Engenharia de Sistemas Agrícolas, Departamento de Engenharia de Biossistemas, ESALQ/USP, Piracicaba – SP, (19)3447-8514, fernanda.cristina.silva@usp.br

<sup>2</sup> Engenheiro Agrícola, Professor Associado, Departamento de Engenharia de Biossistemas, ESALQ/SP, Piracicaba - SP

Apresentado no  
Congresso Brasileiro de Agricultura de Precisão - ConBAP 2012  
24 a 26 de setembro de 2012- Ribeirão Preto - SP, Brasil

**RESUMO:** A acidez, expressa em potencial hidrogeniônico (pH), é uma característica da maioria dos solos brasileiros, e um dos fatores mais limitantes da produtividade das culturas, sendo também afetada pelo inadequado manejo do solo e pela aplicação de insumos. Partindo-se do princípio do gerenciamento da variabilidade, alguns sensores têm sido desenvolvidos para a mensuração e mapeamento das propriedades físicas e químicas do solo. O presente trabalho avaliou o desempenho de um sensor de íon-seletivo para determinação do pH em tempo real em área argilosa, por meio da avaliação e comparação de dados mensurados via sensoriamento a valores obtidos em laboratório, utilizados como referência. As análises estatísticas apresentaram diferença entre os métodos, tendo o conjunto sensor em modo manual apresentado melhor desempenho quando comparado à determinação em modo automático, diretamente em campo.

**PALAVRAS-CHAVE:** sensoriamento do solo, mapeamento em tempo real, eletrodo íon-seletivo

### REAL TIME PH MEASUREMENT IN TROPICAL SOILS – A CASE STUDY

**ABSTRACT:** Acidity as Potential Hydrogen (pH) is a characteristic of most Brazilian soils, and one of the most limiting factors in crop and is also affected by inadequate soil management and the application of inputs. After the beginning of the management of spatial variability, some sensors have been developed for measuring and mapping the physical and chemical properties of soil. This study evaluated the performance of an ion-selective sensor for pH determination in real time on clay area, through the evaluation and comparison of measured data via sensing the values obtained in the laboratory used as reference. Statistical analyzes showed differences between the methods, and the sensor assembly in manual mode presented better performance when compared to the determination in automatic mode directly in the field.

**KEYWORDS:** soil sensing, on the-go mapping, ion-selective electrodes

## INTRODUÇÃO

A acidez do solo é um dos fatores mais limitantes da produtividade das culturas em várias partes do mundo. Nos solos ácidos existem problemas de deficiência e/ou toxidez nutricional, além de baixas capacidades de retenção de água e atividades dos microrganismos, condições que impossibilitam o alcance de altas produtividades. Sendo assim, para a eliminação de tais características impeditivas ao desenvolvimento das plantas e incorporação dos solos ao processo produtivo, torna-se indispensável o uso adequado da adubação e de corretivos. No caso da prática da Agricultura de Precisão (AP), há a demanda por um grande número de análises de amostras de solo, buscando-se, assim, a obtenção da maior relação custo-benefício na utilização de insumos, dada a grande participação dos corretivos e fertilizantes nos custos da produção agrícola. Leva-se em consideração, porém, o elevado preço dessas análises, um dos principais entraves para a prática da AP. Tendo em vista os transtornos causados por possíveis aplicações inadequadas de fertilizantes, contaminação de solos e águas, e a necessidade de redução do número de análises químicas de terra para viabilizar a prática da AP, surge o enfoque do sensoriamento dos solos, que visa à detecção automática da variação de elementos químicos do solo, buscando-se desta forma, maior velocidade e economia nas amostragens e análises do solo. O sensoriamento direto de íons no solo tem demonstrado seu potencial na agricultura, como por exemplo, no fornecimento de camadas de dados adicionais para a prescrição de mapas de aplicação em taxa variável, ou servindo como ferramenta de pesquisa no estudo da resposta da produção. Somando-se ao fato de se tratar de um assunto recente, com aplicação pouco explorada, sobretudo em regiões tropicais, o objetivo geral do presente trabalho foi avaliar o desempenho de um sensor íon-seletivo comercial para a determinação do pH do solo em tempo real.

## MATERIAL E MÉTODOS

O Manager System pH (MSPpH), produzido pela Veris Technologies® (Salina - KS, EUA), consiste em um sensor potenciométrico composto por dois eletrodos de íon seletivo de antimônio para a mensuração do pH em tempo real, baseado no contato direto de seus eletrodos com o solo. Para a realização do trabalho foi escolhida uma área de cultivo de cana-de-açúcar abrangendo 13 ha, recém gradeada, situada no município de Tietê, SP, e caracterizada por latossolo vermelho distrófico textura argilosa. Inicialmente, foi realizada a amostragem manual georreferenciada, a 0,1m de profundidade, com densidade de 4 amostras ha<sup>-1</sup>. Ao término da amostragem, as amostras foram subdivididas em quatro partes, sendo três dessas enviadas a três diferentes laboratórios para análise convencional do pH, tanto em água quanto em cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>). A quarta parte foi utilizada na avaliação da exatidão das mensurações do conjunto sensor em modo de funcionamento manual, para condições de bancada, sendo tal funcionamento caracterizado pelo acionamento manual do equipamento, para a determinação do pH de uma amostra de solo aleatória. A exatidão, também conhecida como acurácia, é tida como a capacidade do sistema sensor de tempo real em expressar valores idênticos àqueles estabelecidos como reais, e foi calculada mediante a raiz quadrada do erro médio (RMSE), representada pela equação 1.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (pH_s - pH_{Lab})^2}{n}} \quad (1)$$

em que,

$pH_s$  = valor de pH obtido com o sensor em modo manual;

$pH_{Lab}$  = média das três análises convencionais realizadas por distintos pHmetros;  
 $n$  = número de leituras realizadas (vinte leituras, com dez repetições cada)

O segundo modo de funcionamento permitido pelo conjunto, o modo automático, consiste no acionamento automático do sistema hidráulico para os movimentos de coleta e ascensão do coletor de solo e posterior lavagem dos eletrodos, por meio de configurações pré-estabelecidas de fábrica. A operação com o MSPpH em modo automático foi realizada em condições próximas à capacidade de campo do solo, no mesmo período em que foi realizada a amostragem em grade, e antecedente à sua correção para fins de fertilidade, adotando-se as especificações técnicas do fabricante. A profundidade de amostragem com o equipamento foi definida em 0,1 m. Adotou-se 5,0 m como distância média entre passadas. Ao contato direto do solo com os dois eletrodos as coordenadas do ponto eram registradas via GPS. Seu controlador externo tem como função o gerenciamento do processo de amostragem e os sinais produzidos pelos eletrodos, enviando-os a um coletor de dados de interação com o usuário. Simultaneamente, os eletrodos eram lavados por dois jatos de lavagem instalados em cada lado do suporte dos eletrodos. Ao término da obtenção dos dados, estes foram espacializados em um sistema de informação geográfica (SIG) (SSToolbox, SST Development Group, Inc, Salina, KS - EUA). Dado o fato de o equipamento georreferenciar automaticamente os pontos no momento da coleta, as coordenadas geográficas desses pontos não coincidem obrigatoriamente com aquelas determinadas para a amostragem em grade convencional. Por esse motivo, e levando-se em consideração a elevada densidade de coleta por parte do sensor potenciométrico, utilizaram-se ferramentas do SIG para a delimitação de pequenas zonas circulares (buffers) ao redor dos pontos estabelecidos para a amostragem convencional. Para cada ponto foram construídos três buffers de diferentes raios,  $r_1$ ,  $r_2$  e  $r_3$ , correspondentes a 6,0, 9,0 e 12,0 m, respectivamente. Dentro de cada uma dessas áreas, os pontos referentes aos dados de pH mensurados pelo sensor tiveram sua média calculada para posterior comparação com os correspondentes valores dos pontos amostrados convencionalmente. Utilizando o software estatístico R, realizou-se a análise descritiva dos dados, e avaliações para significância via teste t de Student. Foram construídas as curvas de correlação entre a média dos valores obtidos pelo sensor de pH em cada buffer ( $pH_b$ ) e aqueles de pH em água ( $pH_{LA}$ ) e pH em cloreto de cálcio ( $pH_{LC}$ ). As regressões foram avaliadas por meio da análise de variância empregando-se a distribuição F de Fisher Snedecor, considerando-se como hipótese nula a não significância das regressões. Assumindo-se  $pH_{LA}$  e  $pH_{LC}$  como valores verdadeiros, foi calculado o erro médio absoluto (MAE) para o conjunto de pontos.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_1^n |pH_b - pH_L| \quad (2)$$

em que,

$pH_b$  – valor de pHs;

$pH_L$  – média dos valores de pH para os pontos de validação determinados em laboratório.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao término das mensurações utilizando-se o equipamento em modo automático, foi contabilizado um total de 536 pontos amostrados, o que corresponde a 41 pontos  $ha^{-1}$ , ou seja, uma densidade aproximadamente dez vezes maior que a amostragem em grade, totalizada em 55 pontos. A Figura 1 apresenta os pontos amostrados convencionalmente e via sensoriamento.

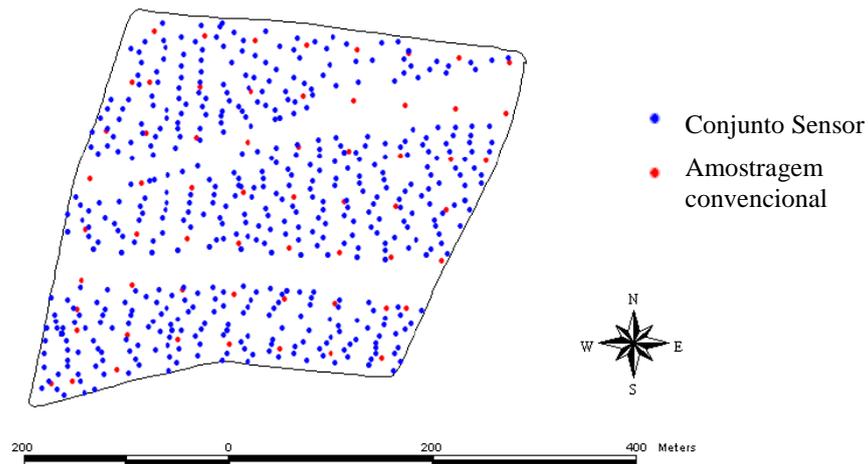


Figura 1. Comparação entre densidade de amostragem convencional e pontos coletados por meio de sensoriamento em tempo real

O boxplot representado pela Figura 2 apresenta o comportamento dos valores de pH obtidos para cada um desses diferentes conjuntos de dados, mostrando maior homogeneidade de distribuição no caso dos valores determinados pelo sensor, dada a maior proximidade da mediana à respectiva média. Os valores de pH do conjunto correspondente àqueles obtidos em laboratório mostraram-se sempre inferiores aos valores de pH mensurados pelo conjunto sensor, enquanto que os valores de pH determinados em água, apresentaram-se, desde o limite inferior do seu gráfico, valores acima daqueles situados na haste superior do conjunto de dados de pH mensurados em cloreto de cálcio.

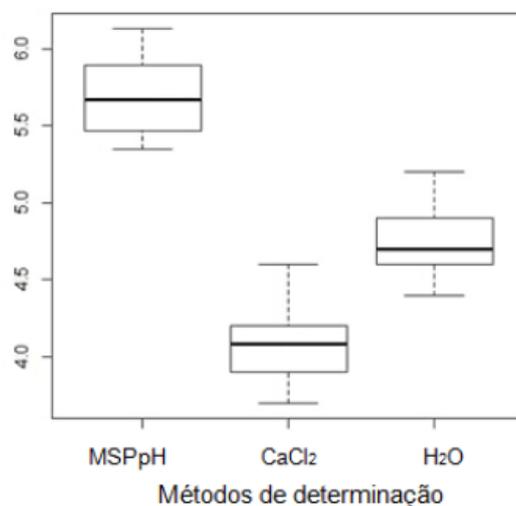


Figura 2. Diagrama de distribuição dos dados de pH determinados por sensoriamento em tempo real e em laboratório

Por meio da Tabela 1, observou-se que o valor médio de mensuração do equipamento ( $pH_s$ ), assim como os máximos e mínimos, foi superior aos demais, enquanto a média do  $pH_{LC}$  foi a menor delas. A maior amplitude foi verificada nos dados de laboratório com adoção de raio de 12,0 m, o que pode ser explicado pelo maior número de pontos tomados nos buffers, e assim maior probabilidade da existência de valores diferentes entre si. A diferença média entre os valores de  $pH_s$  e  $pH_{LA}$  foi de 0,95 unidades de pH, enquanto a diferença entre  $pH_s$  e  $pH_{LC}$  chegou a 1,65 unidades. Para cada raio delimitado não foi verificada alteração de tal

tendência. Os valores determinados em cloreto foram os menores observados, o que já era esperado, dada a menor atividade iônica nessas condições (LITTLE, 1992).

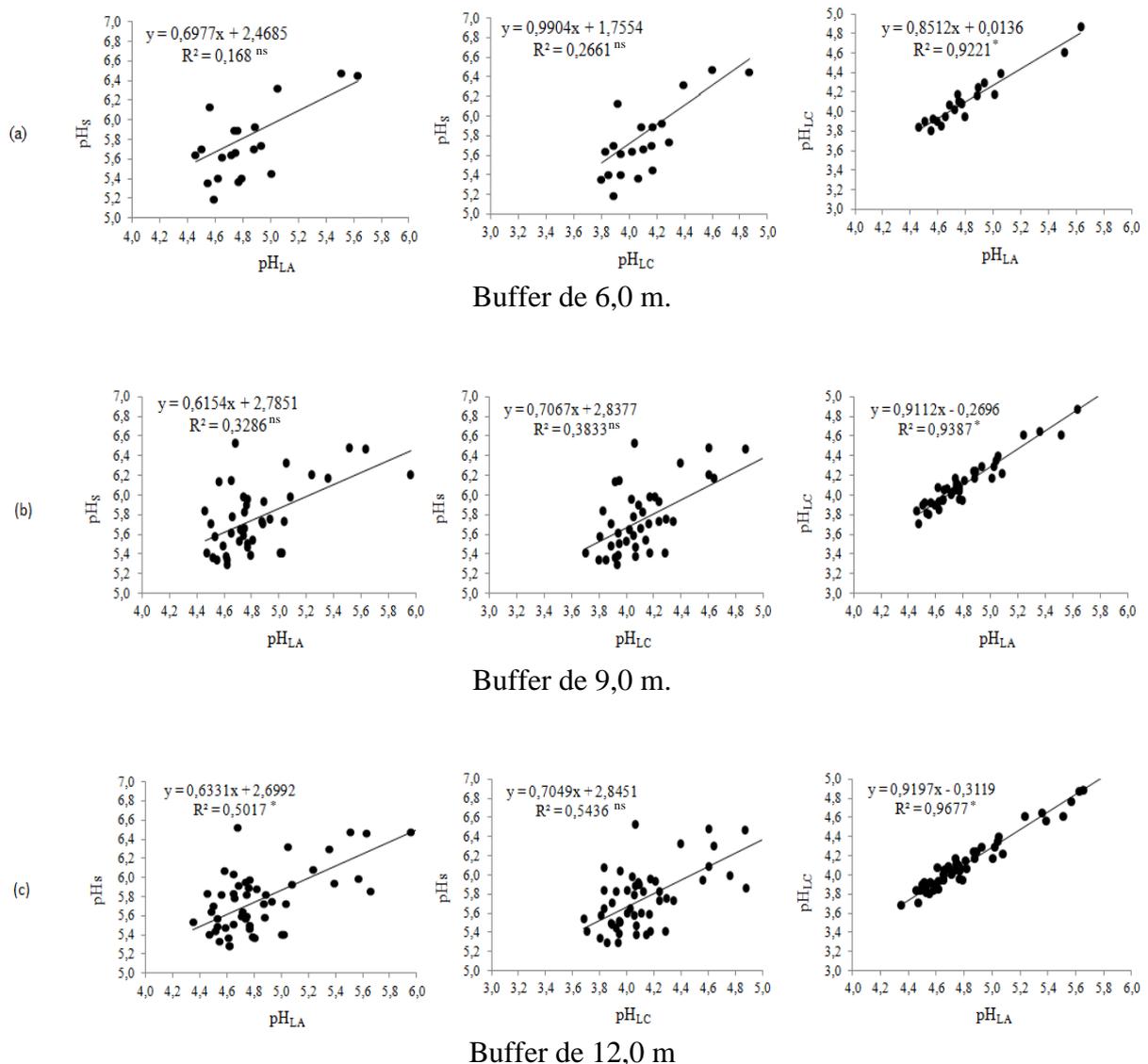
Tabela 1. Análise descritiva dos dados de pH obtidos pelos diferentes métodos e distintos raios de busca

Parâmetro	Variáveis								
	r <sub>1</sub> (6,0 m)			r <sub>2</sub> (9,0 m)			r <sub>3</sub> (12,0 m)		
	pH <sub>s</sub>	pH <sub>LA</sub>	pH <sub>LC</sub>	pH <sub>s</sub>	pH <sub>LA</sub>	pH <sub>LC</sub>	pH <sub>s</sub>	pH <sub>LA</sub>	pH <sub>LC</sub>
Média	5,82	4,81	4,11	5,76	4,83	4,14	5,79	4,87	4,17
Mínimo	5,19	4,46	3,80	5,28	4,46	3,70	5,28	4,35	3,68
Máximo	7,40	5,63	4,87	6,52	5,96	5,24	7,16	6,57	5,81
Mediana	5,70	4,75	4,07	5,70	4,75	4,10	5,74	4,75	4,07
Desvio Padrão	0,5081	0,2985	0,2646	0,3464	0,3226	0,3035	0,3794	0,4244	0,3968
Simetria	1,41	1,40	1,24	0,59	1,58	1,57	1,18	1,81	1,9
Curtose	1,92	1,38	1,16	-0,73	2,45	2,85	1,7	3,61	4,36

A distribuição dos dados para cada uma das variáveis foi considerada homogênea, dada a proximidade de cada uma das medianas às respectivas médias. No entanto, aplicando-se regressão linear simples (Figura 3) para os valores de pH<sub>s</sub> contra os correspondentes mensurados em água e em cloreto, verificou-se um comportamento não estritamente linear, diferente do observado para as retas de correlação entre pH<sub>LC</sub> e pH<sub>LA</sub>, com coeficientes de determinação sempre superiores a 0,90. A dispersão dos pontos foi semelhante para ambas as regressões envolvendo os métodos laboratoriais.

O aumento do raio do buffer foi diretamente proporcional à correlação com os dados de laboratório, tendo as retas correspondentes aos valores de pH<sub>LC</sub>, para um mesmo raio, apresentado R<sup>2</sup> superior àquela referente ao pH<sub>LA</sub>. Os coeficientes de determinação obtidos para as retas no presente trabalho indicam um desempenho inferior dos eletrodos na condição do solo da área experimental, divergindo de resultados obtidos por Adamchuck et al. (2007). Verifica-se para raios crescentes, um número crescente de pontos constituintes das retas de correlação, juntamente a coeficientes de determinação superiores. No entanto, essas retas de regressão envolvendo os dados de pH<sub>s</sub> para os diferentes raios não garantiram um bom ajuste, tendo apresentado R<sup>2</sup> sempre inferiores a 0,4 para r<sub>1</sub> e r<sub>2</sub>. Dentre os coeficientes, o maior valor encontrado foi 0,54, referente ao raio de 12,0 m. Dessa maneira, os modelos obtidos podem ser considerados como de baixo poder explicativo para as variações de pH<sub>s</sub> encontradas, verificando-se, para um mesmo valor de pH determinado em laboratório, diferentes valores de pH<sub>s</sub>. No entanto, o coeficiente de correlação simples (R) apresentou, em alguns casos, maior grau de associação entre as variáveis pH<sub>s</sub> e pH mensurados em laboratório, tendo sido diretamente proporcional ao raio de buffer adotado, variando entre 0,41 e 0,74, respectivamente na associação a pH<sub>LA</sub> no buffer de 6,0 m, e pH<sub>LC</sub> em 12,0 m de raio. Uma hipótese a ser levantada para explicar o comportamento de diferentes resultados de pH<sub>s</sub> para um mesmo pH determinado em laboratório pode ser a possível interferência do percentual de água no solo para a determinação do pH, visto que as determinações de pH em laboratório são realizadas para quantidades e proporções padronizadas de solo e água, o que não é possível na mensuração via sensoriamento em tempo real, dada a variabilidade da umidade no campo. Uma razão a ser considerada para esse desempenho inferior do conjunto sensor, quando em comparação aos resultados apresentados em alguns trabalhos estrangeiros, deve-se ao fato das diferentes características edáficas em questão, e peculiaridade do comportamento dos solos tropicais, em sua maior parte constituídos por colóides com cargas diversas, e conseqüente instabilidade no que tange à atividade de íons no solo e interação desses com a superfície dos eletrodos (MILLER & KISSEL, 2010). Outra hipótese a ser levantada está ligada à possível

interferência do percentual de água no solo para a determinação do pH (SCHIRRMAN et al., 2011), visto que as determinações de pH em laboratório são realizadas para quantidades e proporções padronizadas de solo e água, o que não é possível na mensuração via sensoriamento em tempo real dada a variabilidade da umidade no campo.



\* Significativo ( $p < 0,05$ )

<sup>ns</sup> Não significativo ( $p < 0,05$ )

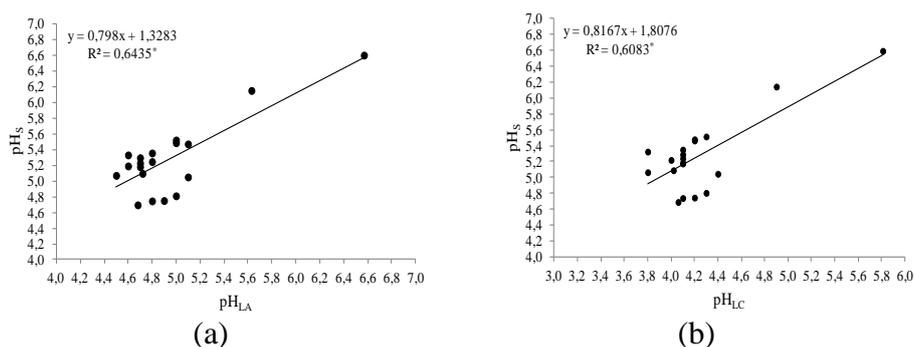
Figura 3. Curvas de correlação referentes a valores de pH determinados pelo conjunto sensor em modo automático e em laboratório

O teste t de Student diagnosticou diferença significativa entre os três métodos de determinação de pH e os três buffers adotados, para o nível de 0,05 de probabilidade. Para os pontos utilizados nos cálculos dos erros médios absolutos dentro de cada buffer, não foi constatada diferença para os diferentes raios, no entanto, comparando-se estatisticamente os erros do sensor em relação aos dados de pH obtidos em laboratório, os maiores erros para todos os raios foram referentes à determinação de pH em cloreto de cálcio.

Tabela 2. Erro médio absoluto das determinações do pH em tempo real em modo automático

Erro Médio Absoluto (MAE)		
raio (m)	pH <sub>LA</sub>	pH <sub>LC</sub>
6,0	1,01 a	1,72 b
9,0	0,93 a	1,62 b
12,0	0,91 a	1,61 b

Quanto à determinação do desempenho do conjunto sensor em modo manual, foi encontrada, em termos de acurácia, raiz quadrada do erro médio correspondente a 0,6 e 1,48, quando comparado aos métodos de determinação em água e cloreto de cálcio, respectivamente. Assim como os valores de RMSE, os quadrados de correlação mostraram o melhor desempenho do sensor em condições de bancada, cujos quadrados de correlação foram superiores a 0,6. Tal resultado ressalta a hipótese de que as condições de solo em campo durante a mensuração, uma vez diferentes das condições em que as amostras são submetidas em laboratório, contribuem para os erros de leitura utilizando-se o sensor de antimônio. Os valores próximos a 40%, correspondentes ao comportamento das variáveis, não explicado pelos modelos, salienta a continuação de estudos concernentes à interação entre eletrodo e solução do solo, assim como as possíveis interferências nessa interface.



\* Significativo ( $p < 0,05$ )

Figura 4. Curvas de correlação referentes a valores de pH determinados pelo conjunto sensor em modo manual e em laboratório

## CONCLUSÕES

Para a área em questão, o mapeamento do pH do solo diretamente em campo mostrou fraca correlação com os métodos convencionais de determinação desse atributo, tendo sido avaliado como estatisticamente diferente desses. O melhor desempenho do conjunto sensor em modo manual e sob condições de bancada mostrou maior potencial de uso dos eletrodos e necessidade de investigação de tais sensores íon-seletivos sob diferentes níveis de umidade e solos de distintas constituições químicas como forma de aperfeiçoar o uso do equipamento diretamente em campo.

**AGRADECIMENTOS:** À FINEP, projeto PROSENSAP pelo apoio financeiro; à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado da primeira autora.

## **REFERÊNCIAS**

ADAMCHUK, V.I. et al. Evaluation of on-the-go technology for soil pH mapping. Precision Agriculture, 2007. p. 139-149.

LITTLE, I.P. The relationship between soil pH measurements in calcium-chloride and water suspensions. Australian Journal Soil Research. 1992. n. 30. P.587-592.

MILLER, R.O.; KISSEL, D.E. Comparison of soil pH methods on soil of North America. Nutrient Management & Soil & Plant Analysis, 2010. n. 74. p. 310-316.

SHIRRMAN, M.; GEBBERS, R.; KRAMER, E.; SEIDEL, J. Soil pH Mapping with On-the-Go Sensor. Sensors, 2011. n.11. p. 573-598.