

EFEITO DA UMIDADE DO SOLO EM MEDIÇÕES DE PH UTILIZANDO ELETRODOS ÍON-SELETIVOS

ISAC S. DE OLIVEIRA¹, TIAGO R. TAVARES², RODRIGO G. TREVISAN³, VICTOR HUGO S. BERSANI¹, JOSÉ P. MOLIN⁴

¹ Graduando em Engenharia Agrônômica, Lab. de Agricultura de Precisão, Depto. Engenharia de Biosistemas, USP-ESALQ, Piracicaba – SP

² Engº Agrônomo, Doutorando, Lab. de Agricultura de Precisão, Depto. Engenharia de Biosistemas, USP-ESALQ, Piracicaba – SP, tiagosrt@usp.br

³ Eng. Agrônomo, Mestre, Smart Agri – Agricultura Inteligente, ESALQ Tec Incubadora Tecnológica, Piracicaba-SP

⁴ Engº Agrícola, Professor, Lab. de Agricultura de Precisão, Depto. Engenharia de Biosistemas, USP-ESALQ, Piracicaba – SP

Apresentado no
Congresso Brasileiro de Agricultura de Precisão- ConBAP 2018
Curitiba, Paraná, 2 a 4 de outubro de 2018

RESUMO: Sensores eletroquímicos apresentam potencial para determinação do pH e de alguns nutrientes disponíveis em solos. No entanto, pesquisas nacionais têm sugerido que, assim como a concentração do elemento de interesse, a umidade também apresenta efeito sobre a resposta do sensor em amostras de solos tropicais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da umidade do solo na determinação do pH utilizando eletrodos íon-seletivos (ISE), bem como avaliar o desempenho deste sensor ao atuarem em conjunto com sistemas de jatos d'água presentes no equipamento comercial Mobile Sensor Platform da empresa Veris Technologies (Salina, KS, EUA). Para o estudo utilizou-se conjuntos de amostras de diferentes classes texturais e com variabilidade de pH (CaCl₂), determinados via análise laboratoriais. Estas amostras foram submetidas a avaliações com e sem a influência do sistema de jatos d'água. As medições com o ISE de pH foram realizadas com diferentes níveis de umidade por meio da adição de água destilada ao solo. Observou-se que a umidade da amostra apresenta efeito significativo sobre a resposta do eletrodo, principalmente em baixos teores de umidade, estabilizando este efeito a partir de 25% de umidade. O sistema de jatos d'água, utilizado para limpeza do ISE em amostras consecutivas, também contribui para o umedecimento da amostra de solo a ser analisada e, conseqüentemente permite reduzir o efeito da umidade do solo. O sistema de jatos d'água permitiu estabilizar o efeito da umidade em amostras com pelo menos 5% de umidade gravimétrica, com R² próximos a 0,70.

PALAVRAS-CHAVE: plataforma multisensores; acidez do solo; sensoriamento proximal do solo.

INFLUENCE OF SOIL MOISTURE IN PH MEASUREMENTS USING ION-SELECTIVE ELECTRODES

ABSTRACT: Electrochemical sensors present potential for determining the pH and some available nutrients in soils. However, national studies have suggested that additionally the interest element concentration, moisture has also an effect on the sensor outputs from samples of tropical soils. The objective of this work was to evaluate the influence of soil moisture on pH determination using ion-selective electrodes (ISE) and to measure the performance of this sensor when working with water jet systems present in the commercial equipment Mobile Sensor Platform of Veris Technologies (Salina, KS, USA). This study used samples with variability of pH (CaCl₂) and texture, determined through laboratory analysis. These samples were evaluated with and without the influence of the water jet system. The measurements with the ISE were carried out on soil samples with different levels of humidity, obtained by the addition of distilled water to the soil. It was observed that the humidity of the sample influenced the electrode output, mainly in its moisture was low, stabilizing this effect above 25% moisture. The water jet system, used to clean the ISE for work in consecutive samples, also contributes to the wetting of the soil sample and, consequently, reduces the effect of soil moisture. The water jet system allowed stabilizing the effect of moisture in samples with at least 5% gravimetric humidity, with R² close to 0.70.

KEYWORDS: multi-sensors-plataform; soil acidity; proximal soil sensing.

INTRODUÇÃO

Para um correto mapeamento respeitando parâmetros geoestatísticos exige-se uma alta densidade amostral (>1 amostra ha^{-1}) para a avaliação da maioria dos atributos químicos do solo (CHERUBIN et al., 2014; 2015). O elevado custo e tempo necessários para amostrar e analisar o solo conduziram os pesquisadores a buscarem novas maneiras de determinar seus atributos físico-químicos, recebendo destaque a utilização de técnicas de sensoriamento proximal do solo (SPS).

Dentre as técnicas de SPS, os eletrodos íon-seletivos (ISE) demonstram resultados promissores para determinação de nutrientes do solo (ADAMCHUK et al., 2005; SILFIELD et al., 2010). O primeiro equipamento de mensuração do pH do solo em movimento, o qual utilizava ISE, foi apresentado por Adamchuk et al. (1999). O sistema funciona com uma plataforma automática de coleta de amostras de solo e com um sistema de jato d'água pressurizado utilizado para limpeza dos eletrodos entre leituras consecutivas. As leituras são realizadas em média a cada dez segundos diretamente no solo por dois eletrodos íon-seletivos, sem a necessidade de preparo da amostra. Pesquisas em solos temperados e tropicais têm apresentado boas correlações entre os dados de pH obtidos por este sistema ISE e análises laboratoriais (ADAMCHUK et al., 1999; SILVA, 2013; EITELWEIN, 2017).

Em solos de regiões temperadas observou-se que a umidade exerce efeito sobre a leitura do sensor, à medida que se aumenta o teor de água no solo, diminui-se a resposta em mV do sensor e aumenta sua sensibilidade (ADAMCHUCK et al., 1999). Porém, entre as faixas de umidade comumente observada em campo (15 a 25%) é possível considerar desprezível o efeito da umidade, pois não há diferença significativa para a resposta do sensor dentro destas faixas, viabilizando a operação deste sistema em campo sem a necessidade de dados auxiliares de umidade do solo. Por outro lado, em solos tropicais, trabalhos pioneiros com sensores eletroquímicos (SILVA, 2013; EITELWEIN, 2017), ao realizarem medições em áreas com diferentes teores de água no solo, observaram que o efeito da umidade influencia o desempenho do sensor na determinação do pH, com melhores desempenhos à medida que se aumenta a umidade do solo.

Assim, o presente trabalho foi motivado pelo seguinte questionamento: a umidade presente em solos tropicais estaria de fato influenciando o desempenho de ISE e deve ser uma variável a ser levada em consideração nos modelos de predição do pH? Além disso, o sistema de jatos d'água, projetado para a limpeza dos eletrodos, influenciariam indiretamente a umidade das amostras e, conseqüentemente, o desempenho dos ISE? Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da umidade do solo na determinação do pH utilizando ISE, bem como avaliar o desempenho deste sensor ao atuarem em conjunto com sistemas de jatos d'água presentes no equipamento comercial *Mobile Sensor Platform* (MSP) da empresa Veris Technologies (Salina, KS, EUA).

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi executado em duas etapas: (i) a primeira foi conduzida em bancada (Figura 1A), com total controle da umidade do solo que entrou em contato com o ISE, de modo a verificar o comportamento da resposta do sensor em função desta variável, e (ii) a segunda, conduzida junto ao sistema de jato d'água da MSP (Figura 1B), o qual mantém a ponta do ISE úmida, o que indiretamente causa o aumento da umidade da amostra de solo, de modo a avaliar se este incremento de umidade influencia o desempenho do ISE.

Para execução da primeira etapa, utilizaram-se 20 amostras pertencentes a quatro diferentes classes texturais, totalizando 5 amostras por classe (Tabela 1). As amostras fazem parte do banco de amostra de solos do Laboratório de Agricultura de Precisão (LAP) da USP/ESALQ, as quais já foram previamente submetidas a análise laboratoriais para determinação de seus atributos de fertilidade. As 5 amostras de cada classe textural foram selecionadas com a maior variabilidade possível de pH (CaCl_2). Cada amostra foi previamente seca em estufa (105°C por 48 h), moída e peneirada (< 2 mm). As avaliações com o ISE foram realizadas com as amostras secas e após serem umedecidas em 10 diferentes níveis de umidade gravimétrica (g g^{-1}) utilizando água destilada, conforme apresentado na Tabela 1. As amostras foram umedecidas levando em consideração seu peso seco, após secagem em estufa.

TABELA 1. Descrição da classe textural das amostras de solo utilizadas no experimento, bem como dos níveis de umidade estabelecidos antes das leituras com os eletrodos.

N. de amostras	Textura	Umidades avaliadas
5	Média arenosa (15 – 25% de argila)	
5	Média argilosa (25 – 35% de argila)	0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%,
5	Argilosa (35 – 60% de argila)	30%, 35%, 50%, 75% e 100%
5	Muito argilosa ($> 60\%$ de argila)	

Para execução da segunda etapa e verificação da influência do sistema de jatos d'água, utilizou-se as mesmas amostras das duas classes com maior diferença de textura (classes média arenosa e muito argilosa), totalizando 10 amostras avaliadas. O mesmo procedimento de preparo de amostras e controle de umidade foi utilizando; contudo a variação da umidade foi interrompida em 50%, não sendo avaliadas as umidades de 75 e 100%, uma vez que já havia sido verificado, na primeira etapa, a estabilização do efeito da umidade em umidades inferiores a 50%. Nesta etapa, embora as amostras tenham sido umedecidas com água destilada, o sistema de jatos d'água, o qual exige grande quantidade de água para seu funcionamento, foi abastecido com água de torneira a qual apresentava pH alcalino (aproximadamente 8,10).

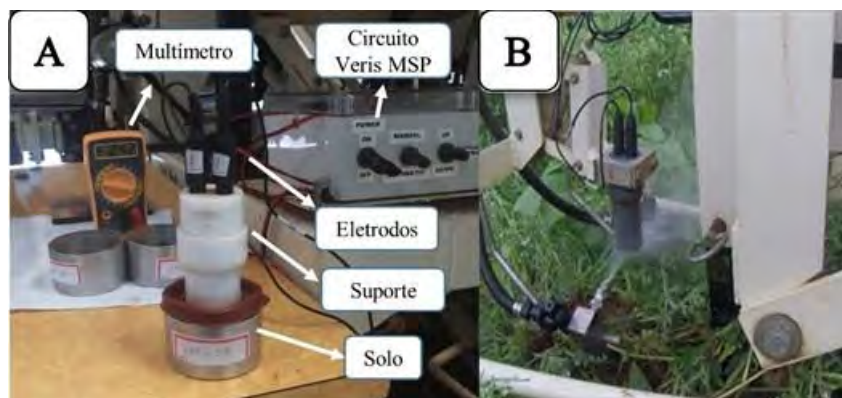


FIGURA 1. Visualização da bancada utilizada na primeira etapa (A) e sistema de jato d'água pressurizado funcionando para limpeza das pontas dos ISE (B).

Em ambas as etapas, as medidas de pH do solo foram realizadas com dois ISE originalmente fornecidos junto com a plataforma Veris MSP (Veris Technologies, Salina, KS, EUA). A atividade do íon H^+ nas amostras foi determinada por meio da leitura do potencial eletroquímico em mV, obtida com o auxílio de um multímetro. As leituras em mV correspondem ao logaritmo da concentração/atividade do íon H^+ na solução. Como o pH é uma escala logarítmica da concentração de H^+ na solução do solo, há uma relação linear negativa entre a resposta em mV e o pH do solo (ADAMCHUK et al., 1999). Antes do início das atividades a resposta do eletrodo foi calibrada em duas soluções tampão com pH padrão de 4 e 7, informação utilizada para conversão de potencial eletroquímico em valor de pH.

Os dados de ambas as etapas foram submetidos a análise de variância para verificação do efeito da umidade e da variação de pH, bem com sua interação. Em seguida, a resposta do sensor em função da umidade foi plotada em gráficos para cada classe textural, para visualização do efeito dos tratamentos e da dispersão dos dados. Por último, foram calculados o coeficiente de determinação (R^2) das regressões para cada nível de umidade e plotados em um gráfico para os dados obtidos em bancada e outro com o sistema de jatos em funcionamento. Para todas as análises os dados de potencial eletroquímico foram analisados em modulo para sua transformação em valores positivos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resposta do ISE em função da umidade do solo (Etapa 1)

A análise de variância demonstrou que existe interação significativa entre os valores registrados pelo ISE e o nível de umidade da amostra (Tabela 2). Desta forma, as leituras realizadas em diferentes níveis de umidade produzirão diferentes resultados de pH estimado, tanto do ponto de vista da exatidão quanto da precisão dos valores estimados. Esse efeito é indesejável para a utilização do método de mensuração de pH em tempo real no campo, pois torna necessário o conhecimento da umidade do solo para possibilitar a obtenção de resultados confiáveis.

As amostras utilizadas contemplaram diferentes classes texturais e uma amplitude de valores de pH ($CaCl_2$) de 4,1 a 6,7. As relações entre os níveis de umidade e as leituras observadas no ISE podem ser visualizadas na Figura 2. As amostras foram agrupadas pela classe textural para facilitar a visualização dos resultados. De maneira geral, em níveis de umidade abaixo de 25%, os valores de leitura dos ISE são mais afetados pelo conteúdo de água na amostra do que pelo real valor de pH, uma vez que existe maior dispersão dos dados, não sendo possível distinguir claramente o valor real de pH, refletindo em previsões com alto erro associado.

TABELA 2. Análise de variância para os efeitos do eletrodo, do nível de umidade e da interação entre ambos sobre o pH das amostras de solo para a etapa de bancada.

FV	GL	SQ	QM	F	Pr (>F)
Eletrodo (mV)	1	41,4	41,45	137,01	<2e-16
Umidade (%)	10	299,2	29,92	98,92	<2e-16
Sensor x Umidade	10	89,7	8,97	29,64	<2e-16
Erro	1298	392,7	0,30		

Na faixa de umidade entre 25 e 35% têm-se uma melhor separação das amostras - indicando aumento da sensibilidade do ISE -, mas ainda existe efeito de aumento do potencial eletroquímico com o incremento da umidade. Para os teores de umidade entre 50 e 100% observa-se que os valores estão estáveis, descritos por uma reta paralela ao eixo dos teores de umidade. Nessa faixa, tem-se o comportamento ideal desejado para o uso dos ISE, pois o valor estimado de pH será o mesmo independentemente da variação do teor de umidade.

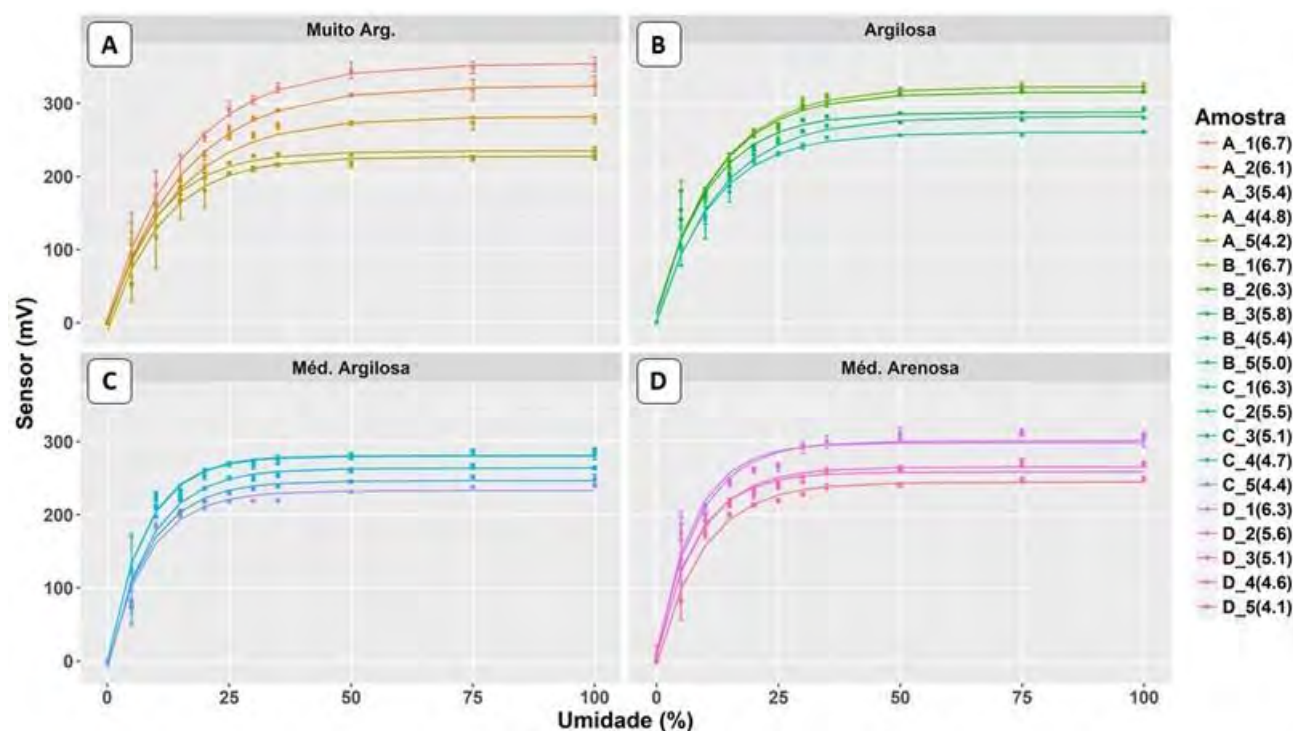


FIGURA 2. Efeito da umidade (gravimétrica) sobre a resposta do sensor eletroquímico em quatro diferentes classes texturais de solo para a etapa de bancada.

Influência do sistema de jatos d'água sobre o desempenho do sensor (Etapa 2)

A função do sistema de jatos d'água é descrita comercialmente como um mecanismo para limpeza da ponta do ISE, de modo a remover resquícios de solo que poderiam contaminar as leituras consecutivas. No entanto, o jato pode atuar como um meio para aumentar a umidade da amostra, especialmente na microrregião do solo que entra em contato com sensor. Durante a execução desta etapa verificou-se que a quantidade de água que se mantém presa à superfície do sensor e que acaba entrando em contato com o solo é de aproximadamente 0,20 g, correspondendo a aproximadamente 4 gotas.

A análise de variância realizada para os dados coletados nesta segunda etapa demonstrou que mesmo utilizando o sistema de jatos d'água, ainda existe interação significativa entre os valores registrados pelo ISE e o nível de umidade da amostra (Tabela 3). No entanto, ao observarmos o gráfico com as relações entre os níveis de umidade e as leituras do ISE para os dados coletados utilizando sistema de jatos d'água (Figura 3) verificamos que o efeito da umidade foi muito menor ao observado na primeira etapa (Figura 2).

TABELA 3. Análise de variância para os efeitos do eletrodo, do nível de umidade e da interação entre ambos sobre o pH das amostras de solo para a etapa utilizando sistema de jatos d'água.

FV	GL	SQ	QM	F	Pr (>F)
Eletrodo (mV)	1	65,3	65,3	146,9	<2e-16
Umidade (%)	8	35,9	4,5	10,1	<1,27e-13
Sensor x Umidade	8	196,6	24,6	55,3	<2e-16
Erro	1062	472,2	0,44		

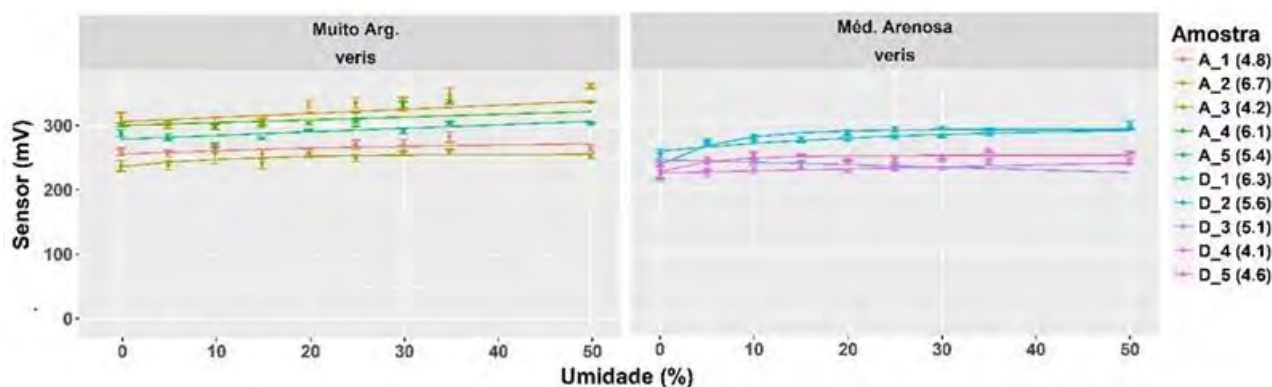


FIGURA 3. Efeito da umidade (gravimétrica) sobre a resposta do sensor eletroquímico em duas diferentes classes texturais de solo para a etapa utilizando sistema de jatos d'água.

Ao compararmos a resposta do ISE em função da umidade, com e sem o sistema de jatos d'água, observamos que este comportamento mais estável da resposta do sensor observado na Figura 3, se aproximando do desempenho observado a partir de 30% de umidade para as amostras da etapa 1 (Figura 2). Assim, embora o sistema de jatos d'água adicione pouca água à amostra, ele permite melhorar o desempenho do ISE, permitindo a estabilização do potencial eletroquímico já com baixos teores de umidade na amostra (próximo a 0% de água). Assim, para a utilização de ISE para o monitoramento de atributos do solo em tempo real e sem a necessidade de se conhecer a umidade das amostras de solo analisadas é fundamental a utilização do sistema de jatos d'água.

Embora ainda exista efeito da umidade sobre as leituras do ISE - facilmente observada na Figura 3 observando a oscilação da linha que traça o comportamento de cada amostra - ao considerarmos que a umidade gravimétrica do solo *in situ*, normalmente, não oscilará muito a nível local, principalmente em área com baixa variabilidade de textura, é possível obter bons resultados de predição com o ISE, considerando que o efeito da umidade será reduzido. No entanto, em condições onde possa haver uma maior variabilidade de umidade do solo dentro da área a ser sensoriada (ex. grandes variações texturais ou chuvas localizadas), as predições com o ISE podem ser comprometidas, mesmo com a utilização do sistema de jatos d'água. Neste caso, informações auxiliares sobre a umidade do solo (ex. mensuradas com algum outro sistema sensor), bem como sistemas que preparem a amostra antes da leitura com o ISE - tal como abordado por Sethuramasamyraja et al. (2008) – podem ser uma alternativa.

Comparação do coeficiente de determinação do ISE com e sem o sistema de jatos d'água

Além de mensurações com baixa dispersão (precisão), também é desejável que o método apresente altos valores de correlação com os dados obtidos pelo método laboratorial de referência. O comportamento do coeficiente de determinação em função da umidade para o ISE funcionando com e sem o sistema de jatos d'água (Figura 4) mostrou novamente que há uma maior estabilidade no desempenho deste sensor ao trabalhar em conjunto com o sistema de jatos d'água.

Com exceção das amostras que entraram secas (0% de umidade) para análise com o ISE, o sistema de jatos permitiu que o R^2 oscilasse em torno de 0,7 para todas as umidades de solo. Em contrapartida, na ausência do molhamento da amostra (jato d'água), a estabilidade de desempenho do ISE só é observada a partir de 25% de umidade. Na Figura 4 também é observado que o desempenho do ISE avaliado em bancada se estabilizou com R^2 superior a 0,8; valor maior ao observado para as amostras avaliadas com o sistema de jato d'água em funcionamento. Este comportamento pode ser explicado pela utilização de água com pH alcalino para limpeza dos ISE, que pode ter influenciado em sua leitura.

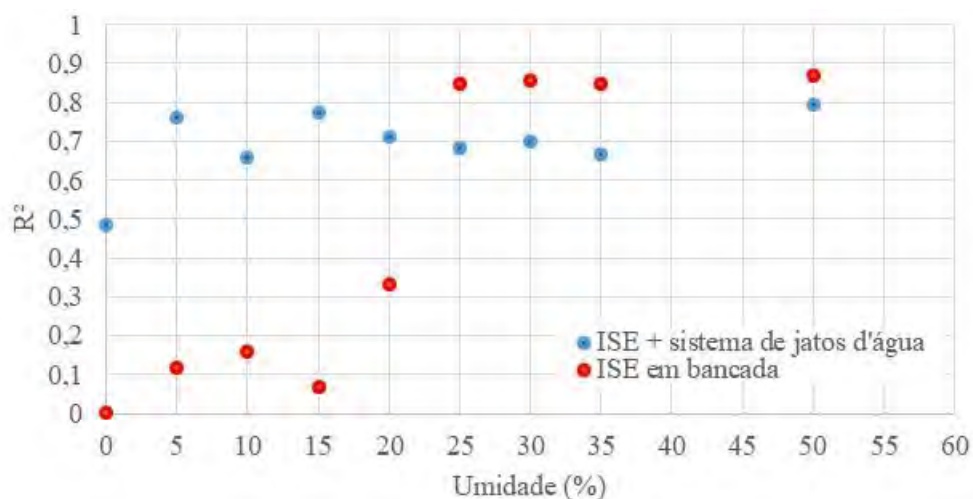


FIGURA 4. Efeito da umidade sobre o coeficiente de determinação da predição do pH (CaCl_2) utilizando a resposta do sensor eletroquímico com (azul) e sem (vermelho) o sistema de jatos d'água.

Pesquisas científicas envolvendo a utilização de ISE para o monitoramento em tempo real de nitrato e pH datam do início dos anos 1990 (ADSETT; ZOERB, 1991; ADAMCHUCK et al., 1999). Mais recentemente, no cenário internacional, pesquisas envolvendo estes sensores evoluíram para a detecção de múltiplos íons (*multiple ion-selective electrodes*) (KIM et al., 2007), bem como visando explorar o sinergismo de ISE - via fusão de dados - com outras abordagens de SPS, tal como sensores de condutividade elétrica aparente (CHRISTY et al, 2004) e espectroscopia vis-NIR (CHRISTY et al, 2008; LA et al., 2016). Um grande número de pesquisas focou na avaliação do desempenho de ISE em solos com diferentes preparos de amostras (BROUDER et al., 2003; KIM et al., 2007), abordando inclusive soluções automatizadas para o pré-processamento em condições cinemáticas (SETHURAMASAMYRAJA et al., 2008). As aplicações *on-the-go* de ISE foram subsidiadas por trabalhos de Adamchuk et al. (1999; 2002) que apontaram a possibilidade de utilização destes sensores em amostras de solo com umidade natural. Os autores demonstraram que mesmo amostras levemente úmidas podem dar resultados razoáveis – desde que o teor de umidade gravimétrica seja de pelo menos 20%. Embora a importância da umidade da amostra, trabalhos nacionais explorando a utilização de ISE em solos tropicais com diferentes condições de umidade até então não haviam sido realizados. Além disso, tão pouco algum trabalho explorou a influência do sistema de jato d'água do sistema Veris - utilizado para limpeza dos eletrodos entre leituras consecutivas - na umidade da amostra analisada, bem como no desempenho da mensuração do ISE.

Os resultados do presente trabalho corroboram com as premissas de Adamchuk et al. (1999; 2002), no sentido que a umidade natural presente no solo é suficiente para obtenção de resultados razoáveis para caracterização da concentração de íons via utilização de ISE em condições cinemáticas. Coeficientes de determinação superiores a 0,8 foram obtidos com a aplicação direta do ISE na amostra (Figura 4). Também foi observado que o sistema de jatos d'água apresenta efeito no desempenho do ISE, uma vez que, indiretamente, aumenta a umidade da amostra a ser avaliada e garante uma melhora no desempenho do sensor. Os resultados do presente trabalho sugerem que, quando associado o sistema de jatos d'água ao ISE, apenas 5% de umidade gravimétrica presente na amostra já é suficiente para garantir um desempenho razoável do eletrodo, de modo que o R^2 para a determinação do pH de amostras com umidade igual e superior a 5% já se estabilizaram em torno de 0,7.

Dentro do contexto da agricultura de precisão, técnicas que envolvam ISE aliados a sistemas que possibilitem sua utilização de cinemática de dados são alternativas promissoras para a avaliação de macro e micronutrientes com alta densidade amostral de informações (VISCARRA ROSSEL et al., 2011; KUANG et al., 2012). As principais vantagens dos ISE em relação as demais técnicas de SPS, são: (i) sua simplicidade de uso, bastando o contato do eletrodo com o solo para que se gere a resposta em mV; (ii) medição direta do íon de interesse, dispensando uso de técnicas elaboradas para geração dos modelos de calibração; e (iii) sensibilidade em ampla faixa de concentração do íon de interesse, baixo custo e portabilidade, tal como reportado por Carey e Riggan (1994). Para futuros trabalhos abordando esta técnica em solos tropicais, sugere-se: (i) avaliar o desempenho de ISE funcionamento de maneira conjunta com o sistema de jatos d'água em operações de campo; (ii) explorar o sinergismo de ISE com outras técnicas de SPS já disponíveis; (iii) estabelecer protocolos de recomendação de calagem com gestão localizada utilizando técnicas de SPS em solos tropicais.

CONCLUSÃO

A umidade da amostra apresenta efeito sobre a resposta do ISE, principalmente em baixos teores de umidade. Sem a utilização do sistema de jatos d'água, com teores de umidade superiores a 25% tem-se a estabilização da resposta do ISE, com valores de coeficiente de determinação estáveis e próximos a 0,80. O sistema de jatos d'água presente na plataforma avaliada e utilizado para limpeza do ISE em amostras consecutivas, também contribui para o umedecimento da amostra de solo a ser analisada. O ganho de umidade provocado por este sistema é suficiente para reduzir o efeito da umidade do solo que é limitante ao desempenho do ISE em amostras com umidade menores que 25%. O sistema de jatos d'água permitiu estabilizar o efeito da umidade em amostras com pelo menos 5% de umidade gravimétrica, com coeficientes de determinação próximos a 0,70.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) do Ministério da Ciência e Tecnologia por meio do Projeto PROSENSAP, ao CNPq (Processo número: 454180/2014-9) e à FAPESP (Processo nº 2017/21969-0) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- ADAMCHUK, V. I.; MORGAN, M. T.; ESS, D. R. An automated sampling system for measuring soil. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, n. 4, p. 855–891, May 1999.
- ADAMCHUK, V. I. et al. Feasibility of on-the-go mapping of soil nitrate and potassium using ion-selective electrodes. **In: 2002 ASAE Annual Meeting. American Society of Agricultural and Biological Engineers**, 2002. p. 1.
- ADAMCHUK, V. I. et al. Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion-selective electrodes. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 48, p. 272–294, 2005.
- ADSETT, J. F.; ZOERB, G. C. Automated field monitoring of soil nitrate levels. **In: 1999 ASAE Annual Meeting: Automated Agriculture for the 21st Century**. American Society of Agricultural and Biological Engineers. ASAE, St. Joseph, MI, 1991.
- BROUDER, S. M. et al. Potential Uses of Ion-Selective Potassium Electrodes in Soil Fertility Management. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 34, n. 19-20, p. 2699-2726, 2003.
- CAREY, C. M.; RIGGAN, W. B. Cyclic polyamine ionophore for use in a dibasic phosphate-selective electrode. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 21, p. 3587-3591, 1994.
- CHERUBIN, M. R. ; SANTI, A. L. ; EITELWEIN, M. T. ; DA ROS, C. O. ; BISOGNIN, M. B. . Malhas amostrais utilizadas para caracterização da acidez e bases relacionadas no Rio Grande do Sul. **Revista Ciência Agronômica**, v. 45, p. 659-672, 2014.
- CHERUBIN, M. R.; SANTI, A. L.; EITELWEIN, M. T.; AMADO, T. J. C.; SIMON, D. H.; DAMIAN, J. M. Dimensão da malha amostral para caracterização da variabilidade espacial de fósforo e potássio em Latossolo Vermelho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 50, p. 168-177, 2015.
- CHRISTY, C. et al. A mobile sensor platform for measurement of soil pH and buffering. **In: 2004 ASAE Annual Meeting. American Society of Agricultural and Biological Engineers**, 2004. p. 1.
- CHRISTY, C. D. Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy. **Computers and electronics in agriculture**, v. 61, n. 1, p. 10-19, 2008.
- EITELWEIN, M. T. **Sensoriamento proximal de solo para a quantificação de atributos químicos e físicos**. 2017. 132 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Sistemas Agrícolas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.
- KIM, H. J. et al. Simultaneous analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 71, n. 6, p. 1867-1877, 2007.
- KUANG, B. et al. Sensing soil properties in the laboratory, in situ, and on-line: a review. **Advances in Agronomy**. Academic Press, 2012. p. 155-223.
- LA, W. J. et al. Fusion of spectral and electrochemical sensor data for estimating soil macronutrients. **Transactions of the ASABE**, v. 59, n. 4, p. 787-794, 2016.
- SETHURAMASAMYRAJA, B. et al. Agitated soil measurement method for integrated on-the-go mapping of soil pH, potassium and nitrate contents. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 60, n. 2, p. 212-225, 2008.
- SILVA, F. C. S. **Mensuração direta do pH do solo em campo por meio de eletrodos íon seletivos**. 2013. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas Agrícolas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

SINFIELD, J. V.; FAGERMAN, D.; COLIC, O. Evaluation of sensing technologies for on-the-go detection of macro-nutrients in cultivated soils. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 70, n. 1, p. 1-18, 2010.

VISCARRA ROSSEL, R. A. et al. Proximal soil sensing: an effective approach for soil measurements in space and time. **Advances in agronomy**. Academic Press, 2011. p. 243-291.