

SENSORIAMENTO PROXIMAL PARA ESTIMATIVA DA ACIDEZ POTENCIAL DO SOLO¹

PROXIMAL SENSING TO ESTIMATE POTENTIAL SOIL ACIDITY

**Nidgia Maria Nicolodi², Sandra Meinen da Cruz³, Daniel Uhry⁴, Ronaldo Serpa da Rosa⁵,
Natália Sornberger Adam⁶, Leticia Guadagnin Vogel⁷ e Juliano Dalcin Martins⁸**

RESUMO

Frente ao avanço da agricultura de precisão como forma de otimizar a obtenção de dados, o uso de terras e a aplicação de insumos agrícolas, os sensores surgem como ferramentas promissoras. O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade do uso do sensor para pH, composto por dois eletrodos de antimônio (Sb) associado à solução TSM, para estimativa da acidez potencial do solo. Para isso, foram realizadas avaliações do sensor em estrutura de bancada, para avaliar métodos de medida, avaliando o tempo para resposta do sensor, a concentração da solução TSM e sua forma de adição, de maneira a fazer com que o solo exerça seu poder tampão. Para estimar a acidez potencial, foi verificado que o sensor apresenta exatidão nas medidas em 15 s de contato com a amostra. As adições da solução diluída na proporção 3:1 (água destilada: TSM) apresentaram menor interferência na medida, comparado às adições da solução concentrada. Foi possível verificar a potencialidade do sensor como ferramenta para medidas da acidez potencial, por meio do sensor em 15 s de contato com a amostra de solo em condição friável e adição da solução TSM diluída (3:1).

Palavras-chave: calcário; agricultura de precisão; fertilidade do solo.

ABSTRACT

In a precision agriculture evolution, sensors have been promising tools for optimizing data collection, land use and the application of agricultural inputs. Thus, the objective of this work was to assess the potential using pH sensor, composed of two antimony (Sb) electrodes, with the TSM solution adiction to the mensuarment, for estimate the potential acidity of the soil. Sensor evaluations were carried out on static structure in laboratory, to assess measurement methods, evaluating the time for sensor response, the concentration of the TSM solution and

1 Trabalho de Dissertação de Mestrado da primeira autora: 'Sensoriamento Proximal para Estimativa da Acidez Potencial do Solo'

2 Pós-Graduanda em Engenharia Agrícola - Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: nidgia.nicolodi@acad.ufsm.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4006-1313>

3 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amapá. E-mail: Sandra.cruz@ifap.edu.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0497-2387>

4 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul. E-mail: daniel.uhry@ibiruba.ifrs.edu.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3480-8652>

5 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul. E-mail: ronaldoserpa84@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5202-3349>

6 Graduanda em Agronomia - Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: natalia.adam.2121@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2292-5904>

7 Pós-Graduanda em Agronomia - Universidade de São Paulo. E-mail: leticiagvogel@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9794-1135>

8 Departamento de Engenharia Rural - Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: juliano.martins@ufsm.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2501-1067>

the adequaded addition, waiting soil exert its buffering power . To estimate the potential acidity, it was verified that the sensor presents accurate measurements within 15 s of contact with the soil sample. The additions of the diluted solution in a 3:1 ratio (distilled water: TSM) showed less interference in the measurement, compared to the additions of the concentrated solution. This work showed as possible propose for a method that could be reproduced on the field for in situ measurements to estimate potential acidity, with the sensor in 15 s of contact with the soil sample in friable condition and addition of the diluted TSM solution (3:1).

Keywords: lime; precision agriculture; soil fertility.

INTRODUÇÃO

Dentre os atributos da fertilidade do solo, é destacada a acidez ativa (pH do solo), a qual interfere na disponibilidade de nutrientes (MALAVOLTA, 2006), na atividade biológica (CHENG *et al.* 2013) e no crescimento das raízes (TAIZ *et al.*, 2017). Quando o pH é $< 5,5$, está disponível no solo o Al^{3+} (SALET, 1998), elemento considerado tóxico (TAIZ *et al.*, 2017), gerando a acidificação do solo, processo que pode ser intensificado em sistemas agrícolas pela aplicação de fertilizantes de reação ácida (CIOTTA *et al.*, 2002). Dessa maneira, se torna necessária a correção periódica das lavouras, onde a recomendação de calagem é realizada por meio da análise laboratorial de solo (SBCS, 2016). A calagem consiste na aplicação de calcário na lavoura, sendo o calcário dolomítico (mais utilizado no RS) composto por $CaCO_3$ e $MgCO_3$. Este composto na presença de água reage com o Al^{3+} trocável do solo, formando o Al um precipitado inerte (CAMARGOS, 2005; GATELLI, 2014; KAMINSKI *et al.*, 1989).

Na perspectiva do uso de corretivos e insumos racionalmente, a Agricultura de Precisão (AP) tem contribuindo, considerando a heterogeneidade do solo e a variação espacial da disponibilidade de nutrientes para as plantas (GAO *et al.*, 2021). Os sensores para pH embarcados em equipamentos agrícolas são utilizados a mais tempo nos EUA, gerando mapas úteis à gestão das lavouras (O'HALLORAN, 2023). Desta forma, os sensores de pH apresentam potencial visando a tomada de decisão quanto à calagem ou não das áreas. Benhossi *et al.* (2021) e Schirrmann *et al.* (2011) verificaram que o sensor para pH é uma ferramenta muito promissora, pois apresenta uma alta capacidade operacional e fortes correlações entre seus resultados e os dados laboratoriais. No entanto, os valores fornecidos por esse sensor permitem apenas a tomada de decisão para necessidade de calagem ou não, pois apontam somente o valor da acidez ativa do solo.

Para quantificar o calcário, deve ser estimada a acidez potencial, que pode ser por meio da utilização de uma solução que faça o solo exercer seu poder tampão, ao liberar os íons H^+ adsorvidos nas cargas negativas do solo e ligados aos Al hexahidratados para a solução do solo (SALET, 1998). Para determinar a acidez potencial, convencionalmente é utilizado o método padrão de laboratório que requer coleta, secagem, moagem e preparo das amostras de solo (SBCS, 2016). Ademais, é necessária a solução tampão SMP, que é tóxica e bioacumulativa por conter p -nitrofenol ($C_6H_5NO_3$) e cromato de potássio ($KCrO_4$), tornando o método eficiente, porém oneroso, demorado, destrutivo e gerador de resíduos químicos.

Em contraponto à solução tampão SMP, Toledo (2011) desenvolveu a solução Tampão Santa Maria (TSM). Essas soluções tampão, são formadas por um ácido ou uma base fracas com o seu sal, com resistência a variação do pH devido ao princípio que os ácidos fracos ou bases fracas não se ionizam por completo (GUIDOTTI, 2013). A solução TSM é livre de substâncias tóxicas, capaz de mimetizar as características ácido-base do tampão SMP-RS/SC em resposta à acidez dos Latossolos. Para isso, houve a substituição do ρ -nitrofenol ($pK_a = 6,85$) e do cromato de potássio ($pK_a = 5,81$), para substâncias químicas imidazol ($pK_a = 6,95$) e MES ($pK_a = 6,10$), devido à similaridade de seus valores de pK_a (TOLEDO, 2012). O método TSM apresenta vantagens de não gerar resíduos poluentes ao meio ambiente, nem riscos ao laboratorista por não demandar ρ -nitrofenol e cromato de potássio, sendo capaz de substituir a solução tampão padrão SMP (PRADO, 2018; SANTANNA *et al.*, 2010).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade do uso do sensor junto a solução TSM para propor um método otimizado de estimativa da acidez potencial do solo passível de medidas *in situ*.

MATERIAL E MÉTODOS

As avaliações foram desenvolvidas no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), campus Ibirubá. As análises padrão de solo e as avaliações em bancada do sensor foram realizadas no Laboratório de Solos, Tecido Vegetal e Água da instituição. Os testes foram avançando conforme a concordância com o método padrão de análises dos dados, obtidos para as variáveis tempo de contato do sensor com a amostra e diluição da solução TSM adicionada para medida. Foram avaliados o tempo de contato do sensor com a amostras (5 s; 15 s; 30 s; 60 s; 120 s; 180 s; 300 s; e 600 s) com o objetivo de selecionar o tempo de contato necessário para medição adequada. As diferentes diluições da solução TSM impactaram na concentração para medida, visto que a solução é adicionada no ponto de contato do sensor, que pode interferir nos dados obtidos e demanda reagentes químicos. As diluições adotadas seguiram a proporção 1:1; 2:1; 3:1 na relação água destilada:TSM.

Métodos padrão de medida

As análises padrão seguiram as indicações do Manual de Calagem e Adubação para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (SBCS, 2016). Após coleta das amostras da lavoura na camada 0-10 cm do perfil do solo, as amostras foram processadas em laboratório por meio da secagem em estufa (45 °C), moagem em moinho de martelos e seleção das partículas com peneira de malha de 2 mm de diâmetro. Após esse processo, foram agitadas com bastão de vidro, amostras de solo e água na proporção 1:1, sendo 10 mL de solo e 10 mL de água destilada e permaneceram em repouso por 30 minutos para posterior agitação novamente e determinação o pH na solução do solo (acidez ativa)

no peagâmetro de bancada (SBCS, 2016). O peagâmetro utilizado possui um eletrodo de membrana íon seletiva para íons H^+ e um termopar, que foi previamente calibrado para cada análise com soluções tampão comerciais de pH 4,0 e 7,0. A acidez ativa determinada corresponde à concentração de íons H^+ na solução do solo e sua medida é expressa pelo potencial hidrogeniônico (pH), dado pelo logaritmo negativo da concentração molar de H^+ na solução, conforme a expressão 1:

$$pH = - \log [H^+] \quad (1)$$

Essa metodologia consiste na medição eletroquímica da atividade de íons H^+ da suspensão solo-água, para geração de laudos de fertilidade (SILVA, 2016). Após essa medida, foram adicionados 5 ml da solução tampão SMP para determinação da acidez potencial do solo. A amostra foi agitada e permaneceu em repouso por 20 min para determinação do pH na suspensão da amostra no equilíbrio com a solução tamponante, também com peagâmetro de bancada.

Preparo de soluções

Para preparo de 4 L de solução tampão SMP, proposta por Shoemaker *et al.* em 1961, adaptada por Wayne Kussow e descrita por Tedesco *et al.* em 1995 (SBCS, 2016), em cerca de 500 mL de água destilada, sempre agitando com barra magnética foram adicionados os reagentes na sequência: Trietanolamina 20 mL ; Cromato de Potássio (K_2CrO_4) 24,0 g; Acetato de Cálcio ($Ca(CH_3COO)_2$) 8,0 g; Cloreto de Cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) 424,0 g; solução de ρ -nitrofenol previamente preparada (14,58 g de ρ -nitrofenol, dissolvidos em aproximadamente 400 mL de água destilada aquecida (50 - 60°C). Após diluição completa dos reagentes, foi ajustado o pH da solução para 7,5 com NaOH 1,0 mol L⁻¹ ou HCl 1,0 mol L⁻¹.

Para preparo de 1 L de solução TSM, foram diluídos 106,0 g cloreto de Ca dihidratado em 600 ml de água destilada. Após resfriar (25-27 °C), foram acrescentados os demais reagentes na seguinte ordem: 2,22 g de acetato de Ca monohidratado + 6,55 g de MES [ácido 2-(N-morfolino) etanosulfônico monohidratado] + 1,18 g de imidazol + 5 ml de trietanolamina; sempre agitando com barra magnética. Após dissolução completa dos reagentes, foi ajustado o pH a 7,5, com NaOH ou HCl diluídos (TOLEDO, 2011).

Sensoriamento proximal

O sensor para pH da empresa Veris Technologies® foi avaliado em bancada (Figura 1) em estrutura estática, organizada por um com caixa eletrônica, fonte de energia e um terminal virtual, conectando o sensor por cabos, composto por dois eletrodos de antimônio (Sb). Os eletrodos de Sb podem

ser considerados robustos e de boa estabilidade relativa quanto à calibração, ideais para mapeamento de campo em movimento que entram em contato direto com o solo (ADAMCHUCK e LUND, 2008; BENHOSSI, REYNALDO, MACHADO, 2021; SCHIRRMANN *et al.*, 2011). O sensor fornece valores de pH obtidos por meio de uma reação de oxirredução de um filme constituído principalmente por trióxido de antimônio (Sb_2O_3) com os íons H^+ presentes na amostra (BATES, 1961). As medidas de pH no solo ocorrem de acordo com a reação expressa pela equação 2 abaixo (BATES, 1961):

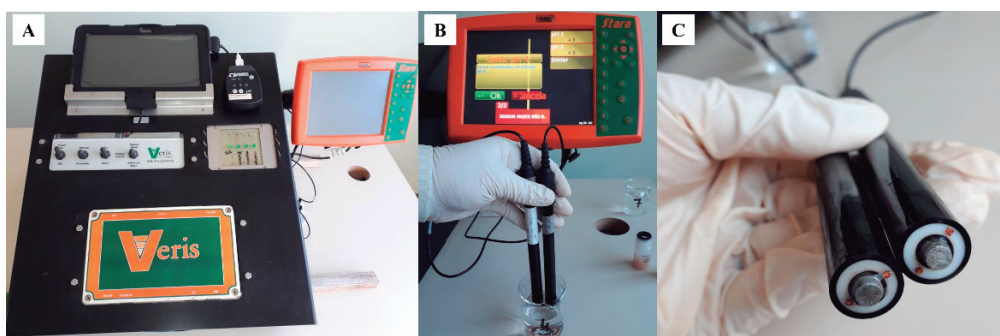


A conversão do sinal elétrico obtido na reação de oxirredução em valor de pH é apresentada na equação 3 abaixo (BATES, 1961):

$$E_c = E_c(0) - R.T.In10/F pH \quad (3)$$

A calibração do sensor foi realizada com as soluções tampão de pH 4,01 e 7,01, fornecidos pela empresa Veris Technologies. Ao ser selecionada a opção de checagem do sensor (calibração), é solicitada a solução tampão de pH 4,01 e posteriormente, pH 7,01, sendo necessária a limpeza com água destilada e secagem com papel toalha dos eletrodos entre as soluções.

Figura 1 - A) estrutura do equipamento Veris organizado em bancada; B) calibração do sensor; C) superfície de contato para medição do sensor composta por eletrodos de Sb.



Levando em consideração a metodologia padrão o primeiro teste foi a análise com o método padrão de preparo de amostra descrito no item anterior, mas com a medida por meio dos eletrodos de Sb para estimativa da acidez potencial. Após os dados iniciais obtidos, foram sendo estudados e executados métodos para otimizar e elevar a acurácia da medida. Dessa maneira, o teste seguinte avaliou o tempo de contato entre eletrodos e amostra e a forma de adição da solução TSM. O tempo avaliado, se refere ao tempo de contato entre os eletrodos de Sb e amostras para anotar o valor de pH obtido, independente da estabilidade ter ocorrido ou não. Este fator foi avaliado devido à metodologia padrão indicar tempo de repouso de 20 min para garantir dados representativos. Os tempos de contato avaliados no primeiro teste foram: 5 s; 15 s; 30 s; 60 s; 120 s; 180 s; 300 s; e 600 s.

A forma de adição do TSM para estimar a acidez potencial foi avaliada, pois a metodologia padrão indica a necessidade da adição de água destilada e após repouso, a adição da solução tampão. Para isso, foram adicionados em 10 ml de solo processado, 10 ml de solução TSM concentrada. Posteriormente, foi avaliada a adição de 1 e 2 ml da solução TSM concentrada sobre a amostra na condição friável simulada (10 ml de solo + 4 ml de água destilada) e a adição de 4 e 5 ml da solução TSM diluída na proporção 2:1 (água destilada: TSM).

Foram analisadas possíveis variações causadas pela diluição da solução TSM adicionada ao solo padrão. Para isso, foram preparadas as seguintes soluções nas proporções água destilada:TSM: 1:1; 2:1; 3:1 e 4:1, todas aferidas à pH 7,5.

Após verificação do método para medida da acidez potencial por meio do sensor e da solução TSM mais concordante com o método padrão de análises, o novo método foi reproduzido em 10 amostras processadas, coletadas de maneira convencional (SBCS, 2016) na área agrícola no *campus*.

Após verificação do desempenho do método em amostras processadas, o mesmo foi aplicado às amostras *in natura* como forma de simular medidas *in situ*, a campo. Para as determinações das amostras *in natura*, foram coletadas fatias na camada 2-5 cm do perfil do solo, com retirada do material orgânico superficial para simular medidas do sensor a campo, colocadas em bandejas para manter as propriedades do solo quanto à estrutura e umidade natural. Classificadas na classe textural 2 (41 - 60 % de argila), as amostras foram coletadas em lavouras com os seguintes cultivos: pastagem tifton; hortaliças; trigo; pessegueiros; aveia; e na mata nativa.

Análise dos dados

Todos os dados obtidos foram avaliados conforme sua exatidão e precisão com variação aceita de até 10 %. A exatidão é a proximidade/concordância de um valor medido em relação ao valor verdadeiro ou aceito (valor obtido por meio da metodologia padrão). A precisão, expressa em RSD (%), descreve a concordância entre os vários resultados obtidos da mesma forma (análise em duplicata da amostra) (SKOOG, 2008). Para isso, todos os resultados obtidos durante as medidas com o sensor foram comparados ao método padrão de análises (concordância) e foram submetidos à análise do desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo (RSD), por meio do Excel. As comparações estatísticas foram feitas utilizando software estatístico (GraphPadInStat Software Inc, Version 3.00, 1997), com 95% de intervalo de confiança. Os indicadores estatísticos listados abaixo foram usados para avaliar a qualidade do método proposto. Os coeficientes de inclinação de regressão e determinação relacionando dados do método avaliado ao método padrão de análise, b (Equação 4) e R^2 (Equação 5), respectivamente, foram calculados como:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n O_i P_i}{\sum_{i=1}^n O_i^2} \quad (4)$$

$$R^2 = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})(P_i - \bar{P})}{\left[\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 \right]^{0.5} \left[\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2 \right]^{0.5}} \right\}^2 \quad (5)$$

O RMSE (*root mean-square error*) foi calculado por meio da equação 6 (LOAGUE e GREEN, 1991):

$$\text{RMSE} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2}{n} \right]^{0.5} \quad (6)$$

Para expressar o tamanho médio dos erros de estimativa, foi calculado o erro absoluto médio (AAE - unidades de pH, Equação 7), que está associado ao erro relativo médio (ARE, %, Equação 8):

$$AAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |O_i - P_i| \quad (7)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{O_i - P_i}{O_i} \right| \quad (8)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da medida do pH com eletrodos de Sb com adição da solução TSM são apresentados na Tabela 1, evidenciando especialmente a variável tempo de contato entre sensor e amostra. Essa avaliação buscou mimetizar o método padrão de determinação, o qual estipula a proporção 1:1:0,5 (solo:água:TSM) para determinação da acidez potencial e 20 min de tempo de repouso para a medida.

Tabela 1 - Tempo de contato entre os eletrodos de Sb e a amostra de solo preparada por meio do método padrão com adições de TSM na condição 1:1:0,5 (solo:água:TSM), agitação e tempo de repouso.

Tempo de contato	b	R ²	RMSE	AAE	ARE
5s	1,04	0,43	0,53	0,43	7,22
15 s	1,05	0,33	0,57	0,44	7,28
30 s	1,04	0,33	0,55	0,43	7,12
60 s	1,03	0,29	0,52	0,41	6,75

De maneira similar aos dados da Tabela 1, Silva e Molin (2018) verificaram estabilização das medidas por meio do sensor de Sb de 10 a 30s, sendo que a partir de 30 s, os valores passam a reduzir e se assemelhar aos valores obtidos em 10 s para medidas de pH. Os dados de R² baixos evidenciam que o método padrão de preparo de amostra não apresentou bom desempenho para medidas por meio do sensor. Os valores de AAE indicam variações em unidades de pH na medida e o ARE o erro associado a medida, nesse caso inferior a 10%.

Posteriormente, começaram a ser estudadas formas para adicionar o TSM para elevar a exatidão da medida. A Tabela 2 apresenta dados da avaliação quanto à forma e à concentração do TSM para adição na amostra também levando em consideração o tempo de contato dos sensores com a amostra. Os dados observados na Tabela 2 permitem reafirmar que o tempo de contato entre os eletrodos e as amostras não possui influência significativa para os valores obtidos, mesmo com variadas formas de adição da solução TSM. Ao ser possível estimar a acidez potencial do solo em 15 s, ocorre o ganho na capacidade operacional para proposta de uso do sensor para medidas a campo, sendo otimizada a obtenção de dados para gestão por meio da AP.

Tabela 2 - pH médio determinados por meio dos eletrodos de Sb em amostras de solo em condição friável com as diferentes condições para adição da solução TSM. Com o pH da solução tamponante deve 7,5.

Solo + Tratamento	Valores de pH obtidos para cada tempo de contato entre sensor e amostra							
	5 s	15 s	30 s	60 s	120 s	180 s	300 s	600 s
10 ml solo + 10 ml TSM			7,18	7,09	7,02	6,97	6,92	6,86
10 ml solo + 1 ml TSM	6,59	6,74	6,78	6,75	6,66	6,62	6,57	6,47
10 ml solo + 2 ml TSM	7,02	7,16	7,12	7,04	6,88	6,77	6,66	6,55
10 ml solo + 5 ml TSM diluído (2:1)	6,22	6,43	6,44	6,39	6,31	6,16	6,07	5,93
10 ml solo + 4 ml TSM diluído (2:1)	6,35	6,40	6,31	6,22	6,08	5,98	5,85	5,44

Em medidas com adição do TSM de maneira concentrada sobre a amostra, foi verificado que o pH da solução interferiu na medida, pois o pH da solução tamponante deve ser aferido a 7,5 (TOLEDO, 2011). Nesse contexto, pode ser afirmado que uma proposta semelhante ao método padrão de determinação da acidez potencial não pode ser utilizada, pois a solução é adicionada em superfície e não é possível agitar a amostra para medidas *in situ* por meio do sensor.

Em seguida, na Tabela 3, são apresentados os dados da avaliação para verificar a diluição da solução TSM mais adequada para fazer com que o solo exerça seu poder tampão, com o mínimo de

interferência do pH da própria solução. Todas as médias de valores de pH medidos com os eletrodos de Sb, após a adição do TSM diluído, foram comparadas aos valores obtidos por meio de dois métodos padrão de determinação: índice SMP e índice TSM. Os valores de acidez potencial da amostra de solo de referência foram: índice SMP: pH= 6,07; e índice TSM: pH= 6,27.

Tabela 3 - Concordância (%) obtida por meio da comparação entre valores de pH medidos com o sensor, em amostras com diferentes diluições de TSM após 15 s de contato com a amostra, e valores determinados pelos métodos padrão de medida da acidez potencial.

Diluições ¹	Medida de pH com sensor			Concordância com métodos padrão (%)	
	Média	SD ²	RSD ³	Índice SMP	Índice TSM
1:1 TSM	6,18	0	3	102	99
2:1 TSM	6,02	0	2	99	96
3:1 TSM	5,96	0	3	98	95

¹ diluição na proporção- água destilada: TSM concentrado; ² desvio padrão relativo entre a duplicata;

³ desvio padrão relativo entre as médias.

Com os dados da Tabela 3, foi possível verificar que para todas as diluições, 15 s de contato entre eletrodos de Sb e a amostra já garantem dados concordantes com o método padrão na faixa de variação de até 5%, sem a necessidade de maior tempo para reação de oxirredução ou para maior disposição de íons H⁺ na solução. Os resultados obtidos permitiram verificar que a concordância variou de 95 a 102 %, ou seja, a adição do TSM de maneira diluída pode garantir dados representativos para estimar a acidez potencial do solo por meio da medida com eletrodos de Sb, mesmo que subestime os dados. Os valores de SD= 0 permitem afirmar que o sensor apresenta boa estabilização durante as medidas, apresentando uma precisão adequada.

Embora todos os tempos e diluições tenham apresentado bom desempenho, foi levantada a hipótese que aos 15 s com a solução TSM diluída na proporção 3:1 haveria a estimativa adequada da acidez potencial, com baixa variação comparada às demais diluições da solução TSM, com redução da demanda de reagentes. Isso porque, soluções mais diluídas passam a mascarar o resultado e soluções mais concentradas demandam maior quantidade de reagentes. Com isso, em 10 ml de amostra processada, foram adicionados 4 ml de água destilada para mimetização da condição friável do solo para medida do pH, simulando condição à campo de determinação da acidez ativa. Posteriormente, foram adicionados de 2 ml de TSM diluído na proporção 3:1 (água destilada:TSM) para medida do valor de pH novamente com o sensor após 15 s de contato com a amostra, para estimativa da acidez potencial (Tabela 4). Essa análise teve como objetivo validar o método de medida para determinar a acidez ativa e a acidez potencial do solo.

Tabela 4 - pH médio do sensor para estimativa da acidez ativa e acidez potencial do solo e o obtido pelo método padrão de análises.

ID	Acidez ativa			Acidez potencial			Concordância (%)	
	X ¹	SD ²	RSD ³	X	SD	RSD	Acidez ativa	Acidez potencial
P ⁴	5,98	0	1	6,16	0	2	89	99
1	5,87	0	3	6,20	0	1	96	95
2	5,39	0	2	5,84	0	2	99	97
3	5,72	0	4	6,25	0	0	108	97
4	6,27	0	5	6,71	0	2	106	94
5	6,25	0	2	6,40	0	0	100	97
P	5,83	0	0	6,11	0	0	109	101
6	5,18	0	2	5,87	0	1	114	99
7	5,32	0	0	5,74	0	5	103	99
8	5,56	0	3	6,22	0	4	98	100
9	5,52	0	1	5,57	0	4	91	88
10	6,45	0	1	6,55	0	2	101	96

¹ X corresponde à média entre as duplicatas; P: amostra padrão de referência; ² desvio padrão relativo entre a duplicata; ³ desvio padrão relativo entre as médias; ⁴ amostra padrão de referência.

Os valores de SD iguais a 0 (Tabela 4), assim como os valores da Tabela 3, reforçam a precisão das medidas. Os dados de concordância se mantiveram na faixa de 88 a 114%, indicando que o método proposto para determinar a acidez ativa e, logo após, a acidez potencial do solo por meio do sensor possui erro menor que 15%, estando na faixa aceitável pela Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo. Dessa maneira, foi possível a aplicação desse método em amostras *in natura* como etapa final de validação do sensor para determinar a acidez potencial em bancada.

Posteriormente, amostras de solo em condição friável de diversos históricos foram coletadas em forma de fatia e levadas ao laboratório, para determinações por meio do sensor na sua forma *in natura* para simular as condições de medidas a campo. Após medida do pH para determinar a acidez ativa, nos pontos de contato dos eletrodos nas amostras, foram adicionados 2 ml de TSM diluído na proporção 3:1 para determinação da acidez potencial após 15 s de contato (Tabela 5).

Os valores da Tabela 5 apresentam concordância, para estimativa da acidez potencial, de 96 a 103%, ou seja, erro inferior a 5%. Valores de SD e RSD também apresentaram comportamento que permite afirmar a precisão dos eletrodos para as medidas. É válido ressaltar que não houve período de repouso nem agitação da amostra, tornando o método otimizado em relação ao padrão. Com isso, pode ser afirmado que com adição da solução TSM diluída 3:1 (água destilada: TSM) e leitura aos 15 s de contato entre eletrodos de Sb e amostra, foi possível estimar a acidez potencial do solo de forma concordante com o método padrão em diferentes tipos de lavoura. As amostras utilizadas e os dados obtidos podem ser explicados pelo trabalho de Guidotti *et al.* (2013), que verificaram o bom desempenho da solução TSM em solos do planalto do Rio Grande do Sul, sendo mais indicada que a solução SMP.

Tabela 5 - Acidez ativa e avaliação da aplicação do método proposto para determinação da acidez potencial do solo por meio dos eletrodos de Sb em 15 s de contato e adição da solução TSM diluída 3:1 (água destilada:TSM) em amostras *in natura*.

Amostras de diferentes históricos	Eletrodos de Sb						Método Padrão						%	
	pH ¹	SD ²	RSD ³	TSM ⁴	SD	RSD	pH	SD	RSD	TSM	SD	RSD	pH	TSM
Pastagem tifton	6,24	0	1	6,23	0	0	6,38	0	0	6,37	0	0	98	98
Hortaliças	5,65	0	3	5,70	0	1	5,46	0	1	5,82	0	0	103	98
Trigo	6,32	0	4	6,33	0	0	6,26	0	1	6,15	0	0	101	103
Pessegueiros	6,26	0	4	6,39	0	3	6,86	0	0	6,59	0	0	91	97
Aveia	6,05	0	3	6,08	0	1	5,89	0	0	5,91	0	0	103	103
Mata nativa	5,73	0	2	5,79	0	2	5,73	0	0	6,03	0	1	100	96

¹média entre valores de pH da acidez ativa; ² desvio padrão relativo entre a duplicata;

³ desvio padrão relativo entre as médias; ⁴ média dos valores de pH da acidez potencial;

⁵ valores de concordância entre o método padrão e medidas por meio do sensor.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de eletrodos de Sb para determinação do pH, associado a utilização de solução TSM, apresentou resultados interessantes para estimativa da acidez potencial do solo em testes de bancada. Foi verificada a potencialidade como ferramenta para uso em equipamentos agrícolas para medidas *in situ*, otimizando a geração de mapas para recomendação de calcário à taxa variável. Esta afirmação abre inúmeras outras frentes de pesquisa e investigação, tanto para as direcionadas a aspectos agrônômicos, quanto para a indústria de máquina e implementos agrícolas.

Deve ser destacado que este trabalho buscou avaliar a potencialidade de uso de uma nova metodologia, que viabilize a estimativa da acidez potencial *in situ*.

O sensor apresenta erro inferior a 15 % comparado ao método padrão de análises em condições adequadas de medidas e após tratamento de dados. O sensor apresentou precisão e exatidão para estimativa da acidez potencial do solo para medidas com adição de TSM diluído na proporção 3:1 (água:TSM) em apenas 15 s de contato dos eletrodos de Sb com a amostra, método passível de reprodução a campo.

REFERÊNCIAS

ADAMCHUK, V. I.; LUND, E. D. On-the-go mapping of soil pH using antimony electrodes. *In*: 2008 Providence, Rhode Island, **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, June 29-July 2, 2008.

BATES, Roger G. Electrodes for pH measurements. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 93-109, 1961.

BENHOSSI, G.; REYNALDO, E.F.; MACHADO, T.M. Differences between laboratory and sensor analyses for soil attributes. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 51, 2021.

CAMARGOS, S. L. **Acidez de Solo e Calagem (Reação no Solo)**. Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Cuiabá, p. 26, 2005.

CHENG, Y. *et al.* Soil pH has contrasting effects on gross and net nitrogen mineralizations in adjacent forest and grassland soils in central Alberta, Canada. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 57, p. 848-857, 2013.

CIOTTA, M. N. *et al.* Acidificação de um latossolo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 1055-1064, 2002.

GAO, F. L. *et al.* Effects of Soil Nutrient Heterogeneity on the Growth and Invasion Success of Alien Plants: A Multi-Species Study. **Frontiers in Ecology and Evolution**, v. 8, p. 525, 2021.

GATELLI, V. Calagem: Importância e aplicação. **Unifertil Universal de Fertilizantes S. A**, ano 03, 2014.

GUIDOTTI, R. M. M. Avaliação de Métodos para a Estimativa da Acidez Potencial para os solos dos Estados do Rio Grande do Sul e Mato Grosso. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas, 2013.

GUIDOTTI, R. M. M. *et al.* Valores de pH obtidos com os métodos SMP, Sikora e sua versão Tampão Santa Maria para solos das regiões do Planalto e Sul do Rio Grande do Sul. **In: XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência de Solo**. Costão do Santinho Resort, Florianópolis, SC, 28 de julho a 02 de agosto de 2013.

KAMINSKI, J. *et al.* Corretivos da acidez do solo. **In: Anais do 2º seminário sobre corretivos da acidez do solo**. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, 1989.

LOAGUE, K.; GREEN, R. F. Statistical and graphical methods for evaluating solute transport models: overview and application. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 7, p. 183-196, 1991.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006.

MORIASI, D. N. *et al.* Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. **Transactions of the ASABE**, v. 50, p. 885-900, 2007.

NASH, J. E., & SUTCLIFFE, J. V. River flow forecasting through conceptual models: part 1. A discussion of principles. **Journal of Hydrology**, v. 10, p. 282-290, 1970.

O'HALLORAN, J. Soil mapping technologies. Precision agriculture in vegetable systems. **Department of Agriculture and Fisheries**, 2023. Disponível em: <https://www.daf.qld.gov.au/news-media/campaigns/agtech/action/research/precision-agriculture>. Acesso em: set. 2023.

PRADO, M. R. V. Estimativa da acidez potencial dos solos do estado de Mato Grosso com base em métodos tampões. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMG), Cuiabá, 2018.

SALET, R.L. Toxidez de alumínio no sistema plantio direto. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 1998.

SANTANNA, M. A. *et al.* A new buffer that imitates the SMP solution for determining potential acidity of Brazilian soils. In: **19 th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World**. Brisbane, Australia, 1 - 6 August, 2010.

SILVA, L.S. *et al.* Métodos de análise de solo e de plantas. Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina / Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul. **Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC**. ed.1 1, p. 51-62, 2016.

SCHIRRMANN, M. *et al.* Soil pH mapping with an On-The-Go Sensor. **Sensors**, v. 11, p. 573-598, 2011.

SILVA, F. C. S.; MOLIN, J. P. On-the-go tropical soil sensing for pH determination using ion-selective electrodes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 53, n. 11, p. 1189-1202, 2018.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução ed.8. Ed. Cengage Learning: São Paulo, 2008.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO (SBCS). Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. **Comissão de Química e Fertilidade do Solo**. SBCS-NRS: Brasil, ed. 10, Porto Alegre, 2016.

TAIZ, L. *et al.* **Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal**. Tradução: Alexandra Antunes Mastroberti *et al.*; Revisão técnica: Paulo Luiz de Oliveira, ed. 6. Porto Alegre: Artmed, 2017.

TOLEDO, J. A. Solução tampão que mimetiza as características ácido-base do tampão SMP em resposta à acidez de solos brasileiros. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, 2011.

TOLEDO, J. A. *et al.* Tampão Santa Maria (TSM) como alternativa ao tampão SMP para medição da acidez potencial de solos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência Do Solo**, v. 36(2), p. 427-435, 2012.