**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Desenvolvimento e avaliação de um sistema de controle de nitrato em
soluções nutritivas**

Conan Ayade Salvador

**Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Irrigação e
Drenagem**

**Piracicaba
2014**

Conan Ayade Salvador
Engenheiro Agrícola

Desenvolvimento e avaliação de um sistema de controle de nitrato em soluções nutritivas
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **TARLEI ARRIEL BOTREL**

**Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Irrigação e
Drenagem**

**Piracicaba
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP

Salvador, Conan Ayade

Desenvolvimento e avaliação de um sistema de controle de nitrato em
soluções nutritivas / Conan Ayade Salvador.- - versão revisada de acordo com a
resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2014.

104 p: il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2014.

1. Inovação Tecnológica 2. Automação 3. Controlador eletrônico 4. Fertirrigação
5. Hidroponia 6. Eletrodo de íon específico I. Título

CDD 631.7
S182d

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte -O autor"

DEDICATÓRIA

Dedico,

Aos meus pais, Waldick Salvador Souza e Valeria Malinoski Salvador, e, Jefferson Alan Almeida e Rita de Kátia Nascimento Ayade, pelo amor incondicional, pela educação moral e os princípios de vida que me transmitem a cada valioso momento de unidade familiar. Tudo que faço procuro honrá-los;

Aos meus irmãos, Verena Ayade Salvador, Lorena Malinoski Salvador, Clark Ayade Almeida, e Luca Malinoski Salvador, pelo amor fraterno e pelo companheirismo que temos uns com os outros;

A minha irmã Ravena Blue Malinoski Salvador (in memorian), nosso pequeno anjo;

A toda minha família e amigos, em especial ao meu tio Wilson Cordeiro Muniz, por todos os ensinamentos que um tio deve dar aos seus sobrinhos, por ser exemplo de alegria, vivacidade e generosidade (in memorian).

Ofereço,

A Jesus Cristo, meu senhor e amigo fiel, por transformar a minha vida permitindo que o conhecesse. Por estar presente ao meu lado em todos os momentos, me dando força para prosseguir.

AGRADECIMENTOS

A Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP) e ao Programa de Pós-Graduação em Irrigação e Drenagem, pela oportunidade, pela acolhida e pela infraestrutura disponibilizada para a realização do doutorado.

Ao meu orientador, professor Dr. Tarlei Arriel Botrel, pela orientação, pela atenção e dedicação, pela amizade, e pelos votos de confiança depositados em mim ao longo desses anos. Contigo aprendemos que podemos ser profissionais devotados, respeitando os colegas de trabalho, tendo sempre o amor ao próximo como norte de vida. Seu exemplo de caráter nos marcará na nossa jornada pela vida.

A toda minha família, que tanto amo, essa vitória com certeza também é de todos vocês. Obrigado pelo suporte emocional e por ter paciência com a minha constante ausência.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Biossistemas pelo conhecimento transmitido. Não há palavras que possam agradecer por todo aprendizado, exemplo do respeito mútuo e competência. Em especial ao professor Dr. Sergio Nascimento Duarte, que foi meu orientador no estágio docente por duas vezes, além do apoio e amizade em todos os momentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Biossistemas, Gilmar Batista Grigolon, Paula Alessandra Bonassa Pedro, Antônio Agostinho Gozzo (Seu Antônio), Luiz Fernando Novello, Ângela Márcia Derigi Silva, Davilmar Aparecida Colevatti, Hélio de Toledo Gomes e Luiz Custódio Camargo, pela atenção e disposição durante a realização dos trabalhos.

Aos amigos Marinaldo, Ezequiel, Antônio e Alexsandro, pela primordial contribuição que deram a essa pesquisa, foram como anjos em meu caminho. Aos meus demais irmãos de

orientação: Dinara, Vanessa, Leonardo, Ana Paula e Geancarlo. Vocês estão no meu coração como parte da minha própria família.

Em especial, agradeço também ao Leonardo e a Cartiane. Não há palavras para descrever a nossa amizade. Vocês foram como tesouros que encontrei em Piracicaba. Sou grato pelo amor fraterno que cativamos, e que tenho certeza que sempre teremos. Agora é minha vez de retribuir a frase: “A gente não faz amigos, reconhece-os”.

Aos meus irmãos da “República do Milão”: Marcos Alex, Carlos Antonio, Eduardo e Roger, pelo companheirismo, incentivo e por tantos momentos compartilhados. Aos amigos de república 2: Irineu, Adriano e Pablo, pela amizade, fraternidade e suporte em momentos difíceis.

Aos amigos que proporcionaram vários momentos de alegria, descontração, conselhos e desabafos: Jússalvia, Janaína, Cornélio, Danilton, Lígia, Adriano (Kubano), Livia, Bruna Botin, Jefferson, Isaac, João Paulo, Hermes, Rafaelly, Alan Bernard, André Herman, Roque, Marcos Amaral, Bruno Marçal, Bruno Lena, Fernando, Acácio, Eusímio, Daniel, Ricardo, outros do PPG que não foram mencionados.

Aos amigos da ESALQ: Leticia (evicha), Aline, Lígia, Simone, Andréia Erdmann, Bruna Laís, Cintia, Priscila, Diego, Edson, Elaine, Roberta, Tiago (Ba-t-ria), Andrea Ribeiro, Natália, Sandrinha, Hilo, Jú Bahia, Fábio, Luizinho, Dennis, e tantos outros. Obrigado pela amizade!

Aos amigos do coração Vânia Rosal, Carlos Nascimento, Adriana (Zóio), Franciana, Yuri, Carol Sánchez, Camila Arantes, Carmel, Moraes, Rosa Helena, Rívia, Mara, e todos da Unicamp.

Muito Obrigado!

“Algumas das maiores lições são aprendidas com erros cometidos. Os erros do
passado são a sabedoria do futuro.”

(Dale Turner)

“A maior recompensa do nosso trabalho não é o que pagam por ele, mas aquilo em o
que ele nos transforma.”

(John Ruskin)

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	15
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE SÍMBOLOS	19
1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Fertirrigação	23
2.2 Relações entre pH e disponibilidade de nutrientes	26
2.3 Automação	28
2.3.1 Estratégias de controle de sistemas automatizados	29
2.3.2 Automação aplicada à fertirrigação	30
2.4 Eletrodos de íon específico: teoria e aplicação	31
2.5 Lógicas de controle	36
3 MATERIAL E MÉTODOS	41
3.1 Desenvolvimento do Sistema de Aquisição, Processamento e Acionamento (SIAPEA)	41
3.1.1 Hardware	41
3.1.2 Software embarcado.....	46
3.1.3 Sensores	53
3.1.4 Montagem da estrutura física experimental	57
3.1.5 Unidade de leitura do sensor	62
3.1.6 Lógica de controle.....	68
3.1.7 Testes do sistema.....	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 Caracterização dos sensores	75
4.2 Tipos de inserção do eletrodo no sistema de controle.....	80

4.3	Avaliação das lógicas de controle	84
4.4	Teste do sistema.....	87
5	CONCLUSÕES	95
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	97
	REFERÊNCIAS.....	99

RESUMO

Desenvolvimento e avaliação de um sistema de controle de nitrato em soluções nutritivas

O crescimento populacional e a consequente demanda adicional de alimentos exigem uma agricultura cada vez mais intensa e tecnificada. Essa conjuntura tem contribuído para se buscar a maximização do rendimento das culturas, além da otimização do uso de recursos, em especial, fertilizantes e água. Nos sistemas que aplicam a fertirrigação, como é o caso do cultivo hidropônico, realizam-se o manejo químico da solução nutritiva mediante monitoramento da concentração salina com condutivímetro portátil. Essa prática comum entre os produtores pode ocasionar desequilíbrios nutricionais, tendo em vista que a leitura fornecida por esse aparelho não distingue os nutrientes especificamente. Contudo, o desenvolvimento e a disponibilização de novos sensores, como os eletrodos de íon específico, permite explorar novas estratégias de monitoramento e controle de nutrientes em soluções. Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver e avaliar um sistema eletrônico de controle automático da concentração de nitrato em solução nutritiva por meio de um sensor de íon seletivo. O sistema desenvolvido constou, basicamente, de um Sistema de Aquisição, Processamento e Acionamento (SIAPEA), o qual realizava o processamento do sinal de sensores e o acionamento de atuadores (válvulas solenoides); um sensor seletivo a íons de nitrato; um sensor de pH; e, um sistema de injeção de solução concentrada comandada por pulsos elétricos enviados pelo SIAPEA. Além da comunicação com computador, via serial RS-232, o SIAPEA possuía uma interface amigável com o usuário, por meio de LCD, para exibição dos resultados, e botões de navegação. Assim, possibilitava-se ao usuário alterar a concentração de ajuste desejada para a solução nutritiva. Construiu-se uma bancada hidropônica para os testes do sistema, com quatro perfis, um reservatório de 120 L e bombas para circulação da solução, sendo que, para a inserção do sensor de nitrato na bancada, montou-se uma unidade de leitura. O ajuste automático da concentração da solução foi baseado em uma lógica de controle proporcional, a qual é fundamentada na diferença entre as entradas e saídas do controlador, sendo que cada ciclo de ação do controlador (medição da concentração da solução nutritiva e injeção de solução concentrada) tinha uma duração de 20 s. O valor inicial de concentração de nitrato na solução nutritiva era cerca de 524 mg L^{-1} , sob vazão constante de $0,1 \text{ L s}^{-1}$, injetando-se solução concentrada de nitrato de potássio de 30000 mg L^{-1} na tubulação de retorno, próximo ao reservatório, e realizando a medição à jusante do bombeamento. Realizaram-se ensaios para valores finais da concentração de 780, 1002 e 1445 mg L^{-1} , sendo coletadas amostras de 15 mL em tempos definidos, para se determinar a concentração de nitrato no espectrofotômetro. Os resultados obtidos comprovaram a eficiência da lógica de controle aplicada na automação, além do desempenho satisfatório do sistema em manter a concentração do nitrato no intervalo desejado. Para aquelas concentrações finais desejadas os tempos requeridos pelo sistema para os respectivos ajustes foram cerca de 12, 22 e 35 min, após o início dos testes.

Palavras-chave: Inovação tecnológica; Automação; Controlador eletrônico; Fertirrigação; Hidroponia; Eletrodo de íon específico

ABSTRACT

Development and evaluation of a system to control nitrate in nutrient solutions

The population growth and the consequent demand for food require an increasingly intensive and technified agriculture. This scenario has contributed to find the maximization of crop yield, besides the optimization of the use of the resources, as water and fertilizers. In the systems which apply fertigation, as in the case of hydroponic, the chemical management of the nutrient solution is done by monitoring the salinity with portable conductivity meters. Although it is a common practice among farmers, it can cause nutritional imbalances, considering that the reading provided by this device does not distinguish specific nutrients. Nevertheless, the development and availability of new sensors, such as specific ion electrodes, allows exploring new strategies for monitoring and control nutrient solutions. Given the above, the objective of this study was to develop and evaluate an electronic automatic control of nitrate concentration in nutrient solution by means of an ion-selective sensor. The developed system consisted basically of a System for Acquisition, Processing and Actuation (SIAPEA), which performed the signal processing sensors and drive actuators (solenoid valves); ion-selective nitrate sensor; pH sensor; and a system to inject concentrated solution commanded by electrical pulses sent by SIAPEA. Besides communication with computer via serial RS-232, the SIAPEA had a user-friendly interface through LCD to display the results, and navigation buttons. Thus, the user was enabled to change the concentration of desired adjustment to the nutrient solution. A hydroponic bench was constructed to test the system, with four flat bottomed gently sloped channels, a 120 L reservoir and pumps to circulate solution, and, for the insertion of the nitrate sensor on the bench, a reading unit was mounted. The automatic adjustment of the concentration of the solution was based on a proportional control logic, which is based on the difference between the inputs and outputs of the controller, with each cycle controller action (measurement of nutrient solution concentration and injection of concentrated solution) had 20 s of duration. The initial concentration of nitrate in the nutrient solution was about 524 mg L^{-1} under a constant flow of 0.1 L s^{-1} , injecting concentrated solution of potassium nitrate to $30,000 \text{ mg L}^{-1}$ in the return pipe, near the reservoir, and performing the measurement downstream of the pumping. Assays were performed for different final values of concentration of 780, 1002 and 1445 mg L^{-1} , collecting samples of 15 mL at defined times to determine the concentration of nitrate in a spectrophotometer. The results proved the efficiency of the logic of control applied in automation, beyond the proper performance of the system to maintain the concentration of nitrate in the desired range. For those desired final concentrations, the times required by the system for the respective adjustments were approximately 12, 22 and 35 min after the start of the tests.

Keywords: Technology innovation; Automation; Electronic control; Fertigation; Hydroponics; Specific ion electrode

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Influência do pH na disponibilidade dos nutrientes minerais no solo	27
Figura 2 – Modelo de Bockris, Devanathan e Müller para representar a dupla camada: (a) distribuição dos íons e moléculas do solvente; (b) variação do potencial eletrostático (Δe) em função da distância do eletrodo	34
Figura 3 - Índices de desempenho t_0 , t_A e t_S baseados na resposta da variável de referência (y_0) em ensaio de controle hipotético	40
Figura 4 - Hardware do circuito de alimentação: (a) diagrama esquemático, (b) placa com componentes eletrônicos e conectores e (c) montagem na caixa de proteção	42
Figura 5 – Hardware do SIAPEA: (a) circuito e seus componentes principais; e, (b) montagem na caixa de proteção para utilização	43
Figura 6 – Fluxograma simplificado do algoritmo do menu principal desenvolvido para o microcontrolador	47
Figura 7 – Fluxograma das rotinas de medição (B) e calibração (C)	48
Figura 8 – Fluxograma simplificado da rotina de controle (D)	52
Figura 9 – Sensor combinado de íon específico de nitrato	54
Figura 10 – Sensor de pH	57
Figura 11 – Bancada hidropônica tipo NFT para realização dos ensaios experimentais com detalhes dos principais componetes utilizados	58
Figura 12 – Detalhe do dispositivo tipo Venturi	60
Figura 13 – Curva de vazão versus pressão da bancada hidropônica nas condições de ensaio	61
Figura 14 – Inserção I do sensor de nitrato na bancada de hidroponia: (a) material utilizado no suporte de fixação do sensor na tubulação; (b) montagem do suporte de acoplamento; (c) suporte e sensor após montagem; (d) vista da bancada com destaque do ponto de inserção do sensor	65
Figura 15 – Inserção II do sensor de nitrato na bancada: (a) vista superior do bypass sem a conexão do sensor; (b) sensor conectado ao bypass	65
Figura 16 - Inserção III do sensor de nitrato na bancada de hidroponia	66

Figura 17 – Unidade de leitura da inserção IV do sensor de nitrato na bancada de hidroponia	67
Figura 18 – Reservatórios tranquilizadores avaliados na montagem da inserção tipo IV: da esquerda para direita, respectivamente, 100, 50 e 25 cm ³	68
Figura 19 – Fluxograma da lógica de controle	69
Figura 20 – Interface do programa desenvolvido para aquisição dos dados no computador ...	74
Figura 21 – Resposta do sensor de nitrato para as concentrações padrão, sem a amplificação do sinal elétrico	75
Figura 22 – Variação do sinal de resposta médio do sensor de nitrato para diferentes tempos de equilíbrio: (a) entre repetições; (b) entre as 500 leituras que compunham o valor médio de cada repetição	77
Figura 23 – Estabilidade do sinal de resposta e tempo de detecção do sensor de nitrato	78
Figura 24 – Sinal de resposta do sensor de pH: (a) sinal elétrico amplificado e com offset; (b) leitura do conversor analógico digital	80
Figura 25 – Sinal de resposta do sensor de nitrato para os diferentes tipos de inserção avaliados	82
Figura 26 – Sinal de resposta sensor para o teste do tempo de estabilização: (a) detalhe geral dos resultados obtidos; (b) detalhe da alteração e reestabilização do sinal após uma troca de solução	83
Figura 27 – Resposta do controlador para diferentes lógicas de controle	85
Figura 28 – Resposta do controlador para a lógica de controle proporcional final	87
Figura 29 – Ajuste da concentração de nitrato em solução nutritiva feitos pelo SIAPEA para diferentes concentrações de ajuste definidas pelo usuário: (a) 780 mg L ⁻¹ , (b) 1002 mg L ⁻¹ e (c) 1445 mg L ⁻¹	89
Figura 30 – Alteração da concentração de potássio, condutividade elétrica e pH durante a realização dos ensaios de controle avaliados: 780 mg L ⁻¹ (Controle A), 1002 mg L ⁻¹ (Controle B), e 1445 mg L ⁻¹ (Controle C)	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades técnicas dos principais componentes utilizados no circuito eletrônico	44
Tabela 2 – Características dos sensores combinados de íon específico de nitrato e de pH.....	54
Tabela 3 – Concentração de nutrientes para cultivo hidropônico NFT de hortaliças folhosas	62
Tabela 4 – Quantidades de sais para o preparo de 1000 L e 120 L de solução nutritiva	62
Tabela 5 – Resultados da análise química da água utilizada no preparo da solução nutritiva	63
Tabela 6 – Diferença de potencial média gerada pelo sensor de nitrato, com aquisição de 1000 dados e sem amplificação do sinal elétrico.....	76
Tabela 7 – Valores dos índices de desempenho avaliados para a resposta dos controladores utilizados	86
Tabela 8 – Desvios entre as concentrações de nitrato medidas pelo sensor e determinadas no espectrofotômetro para diferentes concentrações de ajuste	90
Tabela 9 – Valores dos índices de desempenho avaliados para a resposta do controlador para as diferentes concentrações de ajuste.....	91

LISTA DE SÍMBOLOS

a e b – parâmetros de ajuste

AD – valor da leitura interna do microcontrolador

A_i – atividade de íons na amostra

CD – concentração de ajuste desejada pelo usuário

CI – concentração instantânea

C_{NO_3} – concentração de nitrato

E – diferença entre CI e CD

e – número de Euler

E_a – tensões de referência fixas internamente

E_{ob} – potencial observado

E_k , E_{k-1} e E_{k-2} – diferença entre CI e CD , nos instantes k , $k-1$ e $k-2$

e_k – erro entre referência e sinal medido no instante k

E_1 – diferença entre CI e CD na primeira ação de controle do controlador

F – constante de Faraday

I – constante de tempo entre leituras

IEA – integral do erro absoluto

IEQ – integral do erro quadrático

$IEAT$ – integral do erro absoluto ponderado pelo tempo

Kp – constante de proporcionalidade

LP – lógica proporcional

LPD – lógica proporcional derivativa

n – carga do íon

R – constante do gás

R_i – resistor

R^2 – coeficiente de determinação

SD_k – ação de controle derivativo correspondente à entrada no instante k

SI_k – ação de controle integral correspondente à entrada no instante k

SP_k – ação de controle proporcional correspondente à entrada no instante k

$SPID_k$ – ação de controle proporcional integrativo derivativo correspondente à entrada no instante k

T – temperatura absoluta

t – tempo de controle

t_A – tempo de assentamento

ta – tempo de abertura da válvula solenoide

Ta_k , Ta_{k-1} e Ta_{k-2} – tempo de abertura da válvula correspondente a leitura nos instantes k , $k-1$ e $k-2$

ta_{max} – tempo de abertura máximo da válvula solenoide

ta_{min} – tempo de abertura mínimo da válvula solenoide

T_d – constante de tempo de derivação

T_i – constante de tempo de integração

t_s – tempo de subida

t_0 – tempo de duplicação

V_{in} – tensão de entrada

V_{out} – tensão de saída

y – variável controlada

y_0 – valor em estado estacionário da variável controlada

α e γ – coeficientes de ajuste

β – ganho do circuito de amplificação

1 INTRODUÇÃO

Em contrapartida ao crescimento populacional, os recursos naturais, e dentre eles o hídrico, são finitos e a expansão das áreas cultivadas, limitada. Dessa forma, a agricultura inevitavelmente tem se tornado cada vez mais intensa e tecnificada, na qual a utilização de fertilizantes e produtos químicos é amplamente aplicada, visando maximizar a produção de alimentos por unidade de área e de insumo.

A intensificação da agricultura em terras irrigadas buscando a melhoria da tecnologia de irrigação e o uso eficiente da água e de fertilizantes, além de garantir a integridade ambiental são desafios do futuro imediato. Sem a aplicação de um planejamento e manejo adequado da atividade agrícola fertirrigada a ameaça de dano ambiental é inevitável. Entretanto, ressalta-se que nenhum projeto de irrigação poderá ser sustentável se não for lucrativo para os agricultores.

O uso da fertirrigação tem se expandido consideravelmente no Brasil, principalmente vinculada a sistemas de microirrigação. Entretanto, o êxito do emprego desta técnica está condicionado ao constante monitoramento da concentração de sais na solução nutritiva aplicada, uma vez que, sua composição afeta diretamente a qualidade final dos produtos vegetais obtidos.

O mesmo acontece nos sistemas que necessitam reutilizar solução nutritiva, como é o caso da produção hidropônica. Nesse último caso, a reposição de nutrientes na solução nutritiva, evitando-se o desbalanço entre suas concentrações, é um desafio aos produtores. O que pode ser justificado pelo fato das plantas absorverem nutrientes de forma seletiva dependendo da espécie e cultivar, como também do estágio do desenvolvimento.

Atualmente, parte majoritária dos produtores utiliza o controle da concentração salina mediante ao monitoramento da condutividade elétrica como estratégia de manejo químico de soluções nutritivas. Contudo, a leitura fornecida por esse instrumento não discrimina a concentração específica de cada nutriente, podendo causar desequilíbrios nutricionais. Consequentemente, pode ocorrer acúmulo de alguns elementos, como por exemplo, sódio e cloro, usualmente constatado em casas de vegetação, obrigando os produtores a lavar os substratos de tempos em tempos, provocando danos ambientais e a perda de uma quantidade valiosa de fertilizante. Adicionalmente, avaliações quanto à qualidade das culturas e a produtividade, por meio do controle no fornecimento de íons específicos ao longo do processo produtivo tornam-se inviabilizado.

Com o desenvolvimento e comercialização de sensores seletivos a íons, como o

eletrodo de íon-seletivo (ISE), abriu-se caminho para elaboração de novas estratégias de monitoramento e controle da aplicação de fertilizantes para as culturas. Diversos pesquisadores estão utilizando esses sensores para o desenvolvimento de procedimentos inovadores realizados em diferentes áreas, e dentre essas está a fertirrigação e a agricultura de precisão. Aliados a sistemas automatizados, com o emprego da eletrônica, as vantagens deste tipo de sensor são potencializadas no tocante ao gerenciamento da produção agrícola.

Dentre os nutrientes essenciais, o nitrogênio é um dos elementos mais requeridos pelas plantas e é absorvido principalmente na forma de nitrato. Esse macronutriente tem a função de estimular o crescimento, atrasar a senescência e participar como componente essencial em todas as proteínas. Contudo, o nitrato é um dos principais poluentes da água, pois é muito susceptível a lixiviação devido à sua fraca interação com os colóides do solo, sendo pouco retido. Portanto, é conveniente a realização de estudos que contribuam para um controle eficaz da aplicação desse nutriente na atividade fertirrigada.

Nesse contexto, a construção de um sistema automatizado utilizando eletrodo de íon específico de nitrato apresenta-se como uma alternativa técnica para o controle das concentrações desse íon nas soluções nutritivas aplicadas em sistemas de fertirrigação. Tal sistema permitirá a determinação em tempo real da concentração do íon específico na solução nutritiva aplicada, contribuindo para o uso racional de fertilizantes e, consequentemente, levando a uma prática agrícola intensa e sustentável.

Nesse sentido, a presente pesquisa teve como objetivos:

- 1) Construir um sistema de automação tipo malha fechada, não sequencial, de acionamento elétrico, que possibilite obter leituras instantâneas da concentração de nitrato em soluções nutritivas, além de permitir ao usuário preestabelecer valores fixos de concentração para a execução automática do ajuste da solução aplicada; e,

- 2) Avaliar em laboratório a lógica de controle que mais se adequa ao sistema automatizado proposto, bem como realizar testes empíricos quantificando os parâmetros de desempenho do controle da concentração de nitrato em solução.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fertirrigação

A técnica de aplicação dos fertilizantes necessários às culturas por meio da água de irrigação tornou-se uma prática amplamente empregada na agricultura (ARAÚJO et al., 2009; BRESLER, 1977; DUENHAS et al., 2002; PAPADOPOULOS, 1999; PHENE e BEALE, 1976; SILVA et al., 2013). Os fertilizantes foram, provavelmente, os primeiros produtos químicos injetados nos sistemas de irrigação (GOLDBERG e SHMUELI, 1970; STARK et al., 1983; PAPADOPOULOS, 1991).

No Brasil, o uso da fertirrigação se confunde com a história da irrigação por gotejamento, sendo introduzida no início da década de 70. Primeiramente foi utilizada na aplicação de vinhaça na cultura de cana de açúcar, principalmente no Estado de São Paulo, e em meados dos anos 80 teve grande impulso pela expansão da irrigação por pivô central. Finalmente, a partir dos anos 90, a fertirrigação foi efetivamente adotada como uma prática eficiente de fornecimento de nutrientes as plantas, especialmente com o crescimento da microirrigação no país (CARRIJO et al., 1999).

Dentre as grandes vantagens desta técnica de fertilização podem-se citar: elevada produtividade e qualidade dos produtos (CLOUGH et al., 1990; DASBERG et al., 1988); maior eficiência de aproveitamento dos nutrientes aplicados (BOMAN, 1996); menor lixiviação dos nutrientes aplicados (FEIGIN et al., 1982; PAPADOPOULOS, 1992); controle da concentração de nutrientes na solução do solo (BAR-YOSEF, 1977); controle das formas químicas e suas variações, principalmente os fertilizantes nitrogenados; melhor administração da atividade de fertirrigação, com flexibilidade na época e dosagem de aplicação, baseados no estágio da cultura (BRESLER, 1977; HARTZ e HOCHMUTH, 1996); redução das flutuações da salinidade da solução do solo (PAPADOPOULOS, 1985); economia no uso de máquinas e mão de obra, além da redução do tempo de aplicação, quando comparados com a fertilização tradicional (VILLAS BÔAS e GODOY, 2004); e, permite automação e controle mais efetivo da adubação (TESTEZLAF e MATSURA, 1999).

As eventuais desvantagens desta técnica estão intimamente relacionadas ao sistema de irrigação adotado e as reações dos elementos químicos utilizados, sendo que, de maneira resumida, podem-se observar: distribuição desigual dos nutrientes, quando o sistema de irrigação é dimensionado e operado de maneira inadequada; fertilização inadequada, quando a irrigação é realizada empiricamente; lixiviação, quando ocorrer precipitação pluviométrica na época de aplicação do fertilizante; possibilidade de corrosão de partes metálicas não

protegidas dos sistemas de aplicação, quando o manejo da atividade for inadequado; e, entupimento de emissores de pequeno diâmetro, em sistemas de baixa pressão, provocados por precipitação de resíduos não solúveis dos adubos, ou por desenvolvimento de algas e/ou bactérias dentro da tubulação. Entretanto, a maioria desses problemas na fertirrigação foi intensamente estudada e apresentam soluções viáveis (PAPADOPOULOS, 1999). Por isso, busca-se usar fertilizantes de certa forma específica para esta técnica, que apresentem uma solubilidade em água e um nível de pureza aceitável, denotando que os mesmos são normalmente mais onerosos que aqueles utilizados na adubação tradicional.

Os sistemas de microirrigação são os mais indicados quando se utiliza a fertirrigação, podendo atingir altos índices de eficiência de aplicação, se manejado corretamente (BRESLER, 1977). Tendo em vista que este método de irrigação aplica a água próximo ao sistema radicular das culturas, também os fertilizantes serão conduzidos para esse local, potencializando sua absorção. Outra vantagem desses sistemas é que podem ser operados priorizando-se a aplicação da solução nutritiva a uma taxa, duração e frequência que maximize a absorção dos nutrientes pelas plantas, minimizando a lixiviação de nutrientes (GÄRDENÄS et al., 2005).

Quando utilizada de forma empírica e manejada inadequadamente, a fertirrigação pode causar redução da produtividade e qualidade do produto, provocando a perda de água e fertilizantes e causando danos irreversíveis ao meio ambiente (VILLAS BÔAS et al., 2001). Dessa forma, a utilização de ferramentas que auxiliem no monitoramento da atividade de fertirrigação possibilitaria um manejo adequado desses sistemas.

Alguns parâmetros monitorados são de fácil determinação podendo ser realizados “in loco”, outros, no entanto, necessitam de suporte de um laboratório especializado. Segundo Villas Bôas e Souza (2008) dentre os meios de se monitorar a fertirrigação pode-se ressaltar:

- ❖ a análise da água e das soluções aplicadas na captação, tanques de solubilização e solução de saída dos emissores: realizam-se determinações do potencial de hidrogênio (pH) e condutividade elétrica (CE) das soluções, e assim, controla-se o procedimento de fertirrigação e se estima a quantidade solubilizada dos fertilizantes;
- ❖ análise da solução do solo: determinada no extrato de saturação na camada onde se concentram as raízes ou por meio do extrator de soluções. Conhecendo-se o valor das concentrações tem-se ideia do potencial salino da solução do solo e, quando verificada em camadas abaixo da rizosfera, permite avaliar a ocorrência de lixiviação;
- ❖ medidor de íons compacto: o Cardy Meter é um medidor compacto de íons fabricado pela Horiba Instruments (Japão), que apresenta como vantagens a praticidade de uso e

o custo, quando comparado às análises laboratoriais. Alguns pesquisadores avaliaram a correlação entre as concentrações na solução do solo medidas com medidores de íons específicos e pelo método padrão e encontraram alta correlação para nitrato (DIAS et al, 2003) e para sódio e potássio (BLANCO, 2004);

- ❖ análise química da planta: grande número de culturas já possuem tabelas para interpretação dos valores de concentração de nutrientes nas folhas e outros órgãos da planta que servem para redefinir a dosagem utilizada, no caso das culturas de ciclo longo, ou como indicativo para ajuste da adubação para o próximo cultivo, no caso de culturas de ciclo curto;
- ❖ análise química da seiva da planta: na análise de tecido extrai-se a seiva de uma parte específica da planta (normalmente o pecíolo) que são analisadas em laboratório ou no campo por meio de kits específicos para nitrato e potássio;
- ❖ clorofilômetro: utilizado para auxiliar a fertirrigação nitrogenada, este aparelho mede de forma não destrutiva e instantânea, a transmitância de luz através da folha, no comprimento de onda com pico de 650 nm, região de alta absorbância pelas moléculas de clorofila, e com pico de 940 nm, na qual a absorbância pela folha é baixa, servindo como fator de correção para o teor de água ou espessura da folha (GODOY, 2002).

Atualmente, tem-se desenvolvido pesquisas empregando eletrodos de íons específicos no monitoramento da solução nutritiva aplicada (fertirrigação), e na solução do solo (adubação convencional) (SANCHES et al., 2011). Segundo Gienling et al. (2005), isto se deve ao advento do eletrodo íon seletivo (ISE) e do transistor de efeito de campo sensível à íon (ISFET), entretanto, uma série de dificuldades ainda precisam ser resolvidas, em especial, a estabilidade e robustez do sistema de medição e a durabilidade do módulo sensitivo.

Na prática, o produtor só realiza análises de laboratório quando está ocorrendo algum problema na produção. Com isso o manejo da fertirrigação é normalmente conduzido à base de estimativas, levando inúmeras vezes à aplicação excessiva dos fertilizantes, causando importantes problemas ambientais como a salinização do solo, contaminação e eutrofização das superfícies hídricas (JIMÉNEZ et al., 2006).

Para se controlar e monitorar a fertirrigação “in situ” de maneira mais eficiente, seria necessário o emprego de eletrodos de íon específico que fossem precisos, exatos, e robustos, de custo acessível aos produtores, conectados à solução nutritiva aplicada e às variáveis relacionadas ao solo e/ou à planta. Tais sistemas seriam capazes de fornecer informações em tempo real para apoiar decisões relevantes e oportunas, além de estimar as reais necessidades

das culturas.

Essa estratégia de controle, baseada no envio de informação por meio de um sensor, é denominada estratégia de controle “feedback”, e pode possibilitar o suprimento de nutrientes baseado no crescimento das plantas e em modelos de desenvolvimento. Para Gienling et al. (2005), nos sistemas baseados em modelos, seria possível realmente controlar a absorção de nutrientes pelas plantas com a perspectiva de controlar a qualidade da produção. Isto, portanto, ainda está sendo estudado, podendo estar disponível nos próximos anos. Neste contexto, pesquisas que possibilitem o desenvolvimento de tecnologias aplicadas à agricultura, podem auxiliar na redução da quantidade de insumos utilizados.

2.2 Relações entre pH e disponibilidade de nutrientes

O pH do solo, da água de irrigação e da solução fertilizante pode ser limitante para a produção das culturas. Ressalta-se que diferentes fontes fertilizantes exercem diferentes influências no pH do solo. A disponibilidade de nutrientes e o consequente desenvolvimento vegetativo das plantas é afetado diretamente pelo pH da água de irrigação ou por algum desses fatores acima mencionados (CASARINI e FOLEGATTI, 1999). A faixa de pH que favorece a disponibilidade de nutrientes para a maioria das culturas varia entre 6,2 e 6,9 conforme pode ser observado na Figura 1. Entretanto, para algumas culturas sensíveis a micronutrientes o pH deve ser mantido fora desta faixa, evitando-se eventuais problemas de toxicidade. Valores altos de pH (maior que 7,5) na água de irrigação são indesejáveis. Pitts et al. (2003) enfatizam que a carbonatação de cálcio e magnésio e as precipitações de ortofosfato pode ser prevenida se o pH da água mantiver-se abaixo de 7, por meio da injeção de ácido.

Para a redução e controle do pH da água de irrigação podem ser usados o ácido fosfórico ou fertilizantes com caráter ácido, como mono-amônio fosfato, di-amônio fosfato e a ureia. O di-amônio fosfato, em condições calcárias e de pH elevado, é menos eficaz quando comparado aos outros dois, além da possibilidade de problemas com entupimento dos sistemas de irrigação e fertirrigação, desta forma, deve ser evitado (PAPADOPOULOS, 2001). Em contra partida, o mono-amônio fosfato e a ureia possuem boa solubilidade, além do primeiro também ser fonte de fósforo para as culturas. Os fertilizantes ácidos previnem o entupimento por substâncias químicas, e se o pH for mantido menor do que 7 pode reduzir os problemas com desenvolvimento de microorganismos (RIBEIRO et al., 2005).

Figura 1 – Influência do pH na disponibilidade dos nutrientes minerais no solo

Fontes: (a) Casarini e Folegatti (1999) e (b) Malavolta (1979).

A ureia se mostra superior aos demais fertilizantes ácidos, pois contribui para a acidificação do solo nas seguintes etapas: primeiramente ocorre a acidificação direta de ação imediata, proporcionado pelo seu baixo pH; e em um segundo momento ocorre a acidificação indireta devido à hidrólise. A ureia é rapidamente hidrolisada no solo para amônio, quando aplicada por irrigação localizada, e em seguida é oxidada para nitrato, conforme pode ser observado nas reações apresentadas nas Equações 1, 2 e 3 abaixo. Dessa maneira, verifica-se que uma das principais desvantagens da ureia, a elevação inicial do pH, é eliminada com a nitrificação.

Diante do exposto, constata-se a relevância do monitoramento do pH na solução fertilizante aplicada e na solução do solo, tendo em vista que o valor deste parâmetro na solução aplicada poderá afetar positivamente ou negativamente a disponibilidade de nutrientes às plantas, bem como a possibilidade de obstrução de emissores de baixa vazão e pressão. Este controle se torna imprescindível nos sistemas capazes de monitorar uma solução iônica em tempo real, tendo em vista a possibilidade de melhor compreender os fenômenos ocorridos e auxiliar na tomada de decisões em situações oportunas.

Nesse contexto de automação, pode-se citar, como exemplo de ferramenta de controle, o dispositivo desenvolvido por Pinto (2010), que permite o controle automático do pH da

água para a irrigação localizada, com o objetivo de intervir nas condições propícias à formação de precipitados químicos, que poderiam provocar a obstrução de emissores e tubulações. Os resultados obtidos comprovaram a eficiência do dispositivo desenvolvido em manter o pH da água na faixa desejada pelo usuário, não se obtendo variações significativas, tanto temporal quanto espacial, podendo ser incluído em controladores com sensores eletroquímicos.

2.3 Automação

A automação é a ferramenta utilizada para compor sistemas capazes de tomar decisões isentos da interação humana, sendo baseada no emprego de sensores e apoiada em processadores programados previamente e destinados a substituir o homem no processo de decisão em tarefas complexas (ALENCAR et al., 2007). Estes sistemas têm sido aplicados em diversos setores tecnológicos, objetivando o aperfeiçoamento de processos a partir de informações monitoradas em tempo real por meio de sensores, como por exemplo, sensores de nível da água, turbidez, temperatura, oxigênio dissolvido, taxas de aplicações, pH, infravermelho, entre outros (FREIRE e PRADO, 2000).

Segundo Testezlaf e Matsura (1999), a possibilidade potencial de aumento das eficiências de uso da água e energia, controle da aplicação de produtos químicos, redução de custos com mão de obra, e consequente aumento de produção com elevação do nível de renda do agricultor, têm despertado o crescente interesse dos agricultores brasileiros pela automatização da operação da irrigação/fertirrigação, o que corrobora para um manejo mais rápido e prático dessas atividades.

Desde a década de 90 a automação aplicada a sistemas de irrigação têm evoluído, a começar pela utilização de temporizadores mecânicos ou eletromecânicos, até sistemas controlados por interfaces computacionais, capazes de controlar precisamente a disponibilidade de água e produtos químicos (ZAZUETA et al., 1992). Nos últimos anos, observou-se um grande avanço na automação dos sistemas irrigantes (ALENCAR et al., 2007), sendo possível o emprego de microprocessadores para tal finalidade, tendo em vista que são componentes compactos, de baixo custo e de fácil aquisição (LOPEZ et al., 1992; IBARS, 2004).

Grande parte dos sistemas automatizados tem como base a utilização de dispositivos eletrônicos (BRAGA, 1990). A eletrônica possui papel primordial na modernização das atividades na agricultura, auxiliando o agricultor na tomada de decisões e tornando as

atividades mais rápidas e precisas. Na indústria eletrônica existem inúmeros componentes sensores e microcontroladores que podem ser utilizados na irrigação, pois, permitem controlar, além da aplicação de água, outras operações, como fertirrigação, retrolavagem de sistemas de filtragem e acionamento do conjunto motobomba.

Garzella et al. (2007) automatizaram a aquisição de dados de vazão de um vertedor, enviando os dados adquiridos via rádio frequência até um computador, sendo o sistema controlado por dispositivo eletrônico baseado em um sonar, e por um microcontrolador.

Evidencia-se ainda que esses sistemas também possuem desvantagens como: a necessidade de mão de obra especializada e treinada na utilização e no gerenciamento de informações, devido à complexidade dos sistemas de controle e suas formas não amigáveis de programação, e, a confiança excessiva no sistema de controle por parte dos agricultores, com prejuízo na manutenção preventiva dos sistemas, e principalmente em verificar se o manejo implementado automaticamente é condizente com a real necessidade da cultura (TESTEZLAF e MATSURA, 1999).

2.3.1 Estratégias de controle de sistemas automatizados

Os sistemas de controle da irrigação e fertirrigação são genéricos e semelhantes e, pode-se afirmar que ao definir sistemas de automação aplicados ao processo de irrigação, inclui-se também a automação da fertirrigação. Estes sistemas consistem basicamente de uma combinação de hardware e software que atuam como gerenciadores do processo de interesse a ser controlado (TESTEZLAF e MATSURA, 1999).

Zazueta et al. (1994) relatam que dois tipos gerais de controladores são adotados em irrigação: os sistemas de controle em malha aberta (open control loop) e os sistemas em malha fechada (closed control loop). A diferença entre eles está baseada na realimentação (feedback) de informações do processo em tempo real, presente naqueles em malha fechada, dessa maneira, o controlador é capaz de definir a seu modo de atuar no processo.

Os sistemas de controle em malha aberta são constituídos por uma central de controle ou controlador, que pode ser um programador, e os atuadores, como por exemplo, válvulas hidráulicas. Nos sistemas de malha fechada existe ainda um terceiro elemento constituinte, que é o sensor, responsável pelo monitoramento do processo e realimentação do programador.

Os sistemas de controle também são classificados quanto a sua forma de operação, podendo ser sequenciais ou não sequenciais. Os sistemas são sequenciais quando o processo controlado é dividido em subpartes, que são controladas por programadores sequenciais,

como por exemplo, quando uma área é subdividida em setores que serão irrigados de forma sequencial e seguindo uma ordem preestabelecida de necessidade de irrigação. Os sistemas sequenciais podem ser de acionamento hidráulico, como válvulas volumétricas automáticas, ou de acionamento elétrico, como válvulas solenoides. Quando o sistema de irrigação é alimentado por grandes vazões, as válvulas solenoides são usadas somente como controladoras da operação de válvulas hidráulicas mais robustas, neste caso o controle passa a ser eletro-hidráulico.

Nos sistemas não sequenciais as válvulas ou atuadores funcionam de forma automática, podendo fornecer diferentes volumes de água e diferentes frequências de irrigação. Nestes sistemas empregam-se microprocessadores que possibilitam controlar válvulas de acordo com um programa preestabelecido e alimentado por sensores, permitindo o controle do processo em tempo real, sem qualquer ordem ou sequência.

2.3.2 Automação aplicada à fertirrigação

Geralmente, na fertirrigação, os sistemas de injeção de solução nutritiva que podem ser acionados eletricamente (bombas) permitem um controle tanto na forma de malha aberta como fechada. Contudo, os sistemas de injeção acionados por pressão hidráulica da linha de recalque somente permitem controle em malha aberta.

Um sistema de fertirrigação do tipo malha aberta é normalmente constituído de um controlador tipo temporizador (timer) ou programador, sendo acionado por relés que comandam a bomba dosadora de fertilizante, ou uma determinada válvula que irá atuar sobre o processo de fertirrigação. Quando for do tipo malha fechada, requer a utilização de sensores como meio de obter informações sobre o processo: geralmente um sensor de CE e pH, gerenciados pelo controlador para definir a vazão adequada. Adicionalmente para o tipo malha fechada, os controladores podem atuar sobre inversores de frequência, que por sua vez atuam na rotação da bomba, alterando a vazão, ou ainda, atuam sobre uma válvula que altera a vazão de injeção de solução (TESTEZLAF e MATSURA, 1999).

Os sensores de CE e pH podem refletir a real situação da presença de nutrientes nas soluções, uma vez que os fertilizantes aplicados são normalmente sais, aumentando a concentração salina na água de irrigação, elevando o valor da CE. Diferentes tipos de sensores de CE e pH são utilizados no controle da fertirrigação, sendo sua maioria produtos importados.

A precisão e a confiabilidade do funcionamento do sensor de CE estão diretamente

relacionadas com o tipo e o tempo de contato que ocorre entre a célula de medição e a solução nutritiva. Estes equipamentos devem ser calibrados e dotados de sistemas de compensação à variação de temperatura, pois as curvas de calibração só são válidas para temperaturas padrão. Caso estes cuidados não sejam tomados, o sensor poderá fornecer erros significativos e inviabilizar completamente a estratégia de controle, comprometendo a produtividade da cultura.

Após o desenvolvimento e introdução comercial dos sensores eletroquímicos, como o ISE ou o ISFET, abriu-se caminho para elaboração de novas estratégias de monitoramento e controle da aplicação de fertilizantes para as culturas. Neste contexto, existe um potencial relevante para avanços no desenvolvimento de novos dispositivos/sistemas de controle, baseados na medição da concentração de íons específicos de maneira direta na solução aplicada, contribuindo para uma gestão agrícola de processos mais racional.

2.4 Eletrodos de íon específico: teoria e aplicação

Os eletrodos de íon específico, também denominados eletrodos íon-seletivos (ISE), são baseados no princípio da transdução potenciométrica, representando somente uma pequena parte da química eletroanalítica. A superfície deste eletrodo geralmente incorpora uma membrana funcional (elemento de reconhecimento) com propriedades de íon-seletividade, íon-permeabilidade ou trocadoras iônicas, minimizando a interferência de outros elementos e favorecendo a seletividade para o íon estudado (LEMOS, 2005; TORRES et al., 2006). Neste tipo de sensor o sinal do transdutor é obtido por duas reações: a reação da semicélula de interesse e a reação do eletrodo de referência, completando a medida potenciométrica.

Segundo Fernandes et al. (2001), apesar da base da potenciometria ter sido estabelecida por Nernst no fim do século XIX, a era de ouro dos ISE ocorreu à partir de 1957, com os trabalhos teóricos de Eisenman e Nikolski. A evolução no desenvolvimento destes eletrodos, do ponto de vista histórico, pode ser retratada em quatro grandes fases:

- ❖ primeira grande revolução: em 1966 foi proposto o novo conceito de eletrodo para cálcio com membrana líquida. Posteriormente, desenvolveu-se o ISE mais empregado no mundo até os dias de hoje, depois do eletrodo de vidro, o eletrodo de fluoreto à base de cristal de LaF_3 ;
- ❖ segunda grande revolução: desenvolveu-se eletrodos de membrana líquida a base de

PVC, o que simplificou bastante a construção dos ISE. A importância deste acontecimento é constatada pelo fato do ISE-K baseado em valinomicina e matriz de PVC ser empregado majoritariamente nos analisadores clínicos comercializados;

- ❖ terceira grande revolução: deve-se ao surgimento dos ISEs-Enzimáticos, permitindo a utilização dos sensores potenciométricos na medida de substâncias biológicas não iônicas, sendo comumente chamados de biossensores ou transistor de efeito de campo químico (CHEMFET); e,
- ❖ quarta grande revolução: ocorreu com o desenvolvimento do ISFET, cuja importância pode ser atribuída a sua capacidade de miniaturização e a possibilidade de utilizar os processos da microeletrônica na sua fabricação.

Após o aparecimento dos ISFET surgiu o sentimento de estagnação neste ramo da ciência. Entretanto, até os dias de hoje, os ISE tem sido amplamente estudados. Em 1990, mais de 7000 trabalhos foram publicados tratando de aplicações de ISE, mesmo havendo transcorrido vinte anos após o desenvolvimento do ISFET (RUZICKA, 1997). Este fato pode ser justificado pela introdução comercial das sondas com ISFETs só no começo da década de noventa, devido às limitações práticas relacionadas às propriedades inerentes destes aparelhos, tais como, sensibilidade à temperatura e à luz, limitações tecnológicas de encapsulamento e a necessidade de um eletrodo de referência miniaturizado estável (JIMENEZ et al., 2006).

Segundo Jimenez et al. (2006) os CHEMFETs tem sido utilizados para detecção de espécies moleculares, principalmente, em aplicações ambientais para a detecção de pesticidas. Já os sensores de tecnologia ISFET têm sido aplicados na elaboração e implementação de sistemas automatizados, sendo aplicados em diferentes áreas da química analítica. O principal exemplo de sua aplicação está em sistemas de fluxo contínuo, por exemplo, Análise de Injeção de Fluxo (FIA) e a Análise de Injeção Sequencial (SIA), que apresentam características-chave como o consumo reduzido de reagentes e rapidez no procedimento de análise. Vantagens como confiabilidade, seletividade e sensibilidade, trazemos ISE como importante metodologia a ser aplicada diretamente em ensaios clínicos e industriais. Os autores ainda afirmam que a promessa de uso de ISE como ferramenta de análise clínica “in situ”, utilizando microeletrodos, ainda não se cumpriu efetivamente, muito embora exista pesquisa ativa na área. Kim et al. (2009) estudando a detecção de macronutrientes presentes na solução do solo verificaram nos testes de laboratório usando ISE e ISFET a possibilidade de emprego desses sensores para esta determinação química.

Existe uma grande variedade de sensores ISE, os quais podem ser classificados de acordo com as características-chave do elemento sensor. Os eletrodos baseados em membrana polimérica são os mais versáteis, existindo na literatura aplicação para mais de 60 analitos diferentes (BÜHLMANN et al., 1998). Contudo, ainda não existe uma membrana disponível comercialmente para determinação da concentração de fósforo. Vários pesquisadores relataram o desenvolvimento de membranas seletivas a fosfatos ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) com seletividade aceitável e boa sensibilidade (LEMOS et al., 2009). Outro tipo de eletrodo que tem mostrado uma resposta seletiva a fosfatos é o eletrodo metálico de cobalto, sendo indicada sua utilização como detectores potenciométricos integrados a sistema de análise em fluxo (LEMOS, 2005).

A membrana polimérica é composta fundamentalmente por três componentes: o material eletroativo também designado ionóforo, o solvente mediador ou plastificante e uma matriz polimérica. Segundo Cáceres (2001) apud Lemos (2005), o material eletroativo deve possuir alta solubilidade no plastificante e baixa solubilidade em água, além de requerer um ionóforo suficientemente estável. Já o plastificante deve apresentar baixa solubilidade em água, baixa pressão de vapor, elevada viscosidade, baixa sensibilidade à luz, e ser altamente seletivo ao íon a ser analisado. O material polimérico deve ser solúvel a um solvente volátil, o que garantirá, após a evaporação deste, uma membrana homogênea. Este material deve ser altamente hidrofóbico e não conter grupos eletroativos.

Inúmeras controvérsias surgiram no embasamento teórico para tentar explicar o mecanismo de funcionamento dos ISE baseados em membranas. Atualmente, o conceito da dupla-camada elétrica e duplo capacitor, com ênfase na interface eletrodo-solução tem sido a proposta mais recente para explicar o desenvolvimento do potencial elétrico nos ISE.

O primeiro modelo que surgiu tentando descrever o comportamento na interface eletrodo-solução foi sugerido por Helmholtz, em 1879. Neste modelo as cargas positivas e negativas estavam ordenadas rigidamente dos dois lados da interface, originando a designação de camada compacta. Este modelo também foi desenvolvido paralelamente por Perrin, sendo sua análise comparável ao funcionamento de um capacitor de placas paralelas. Entre 1910 e 1913, Gouy e Chapman, desenvolveram um modelo denominado de carga-difusa, onde consideravam uma dupla camada onde o potencial e a concentração influenciavam na sua capacitância. Desse modo, esta não poderia ser cogitada como compacta conforme na descrição de Helmholtz-Perrin, e afirmativamente, de espessura variável onde os íons livres poderiam se movimentar. Em 1924, surgiu um modelo misto proposto por Stern, no qual se considerava os modelos de camada compacta e camada difusa. Segundo este último modelo,

quando a solução está concentrada a maior parte da carga encontra-se dentro do plano de Helmholtz-Perrin, em contrapartida para baixas concentrações (soluções diluídas) a capacitância torna-se essencialmente devida ao modelo de Gouy-Chapman (FERNANDES et al., 2001).

Tendo em vista que o modelo de Stern não previa o comportamento de outros eletrodos, além do eletrodo de mercúrio, e não explicava a influência das moléculas do solvente, Bockris, Devanathan e Müller, em 1963, elaboraram um modelo mais coerente, baseando-se em outro modelo proposto por Grahame, em 1947. Neste caso, considerou-se que em solventes dipolares, como a água, existe uma interação entre eletrodos e dipolos, os quais se orientam de acordo com a carga do eletrodo, formando uma camada com os íons adsorvidos. Analisando o eletrodo como um “grande íon”, as moléculas do solvente a sua primeira camada no plano inferior de Helmholtz (IHP), que é o plano que passa por meio dos dipolos e dos íons especificamente adsorvidos no eletrodo. No plano exterior de Helmholtz (OHP) ocorreria a adsorção de íons solvatados, e após esta viria à camada difusa. A Figura 2 mostra a representação gráfica do modelo de Bockris, Devanathan e Müller. Vale ressaltar que neste modelo foi definido ainda um novo plano chamado de plano de cisalhamento, que poderia coincidir ou não com o OHP. Este plano limita a região em que a carga do eletrodo para de atuar sobre os íons (BRETT e BRETT, 1996).

Figura 2 – Modelo de Bockris, Devanathan e Müller para representar a dupla camada: (a) distribuição dos íons e moléculas do solvente (<); (b) variação do potencial eletrostático (ΔE) em função da distância do eletrodo

Quanto ao mecanismo de resposta do ISE, de maneira geral, sabe-se que o potencial gerado no sensor potenciométrico é provocado pela separação das cargas na superfície de contato do eletrodo. Esta interpretação leva em consideração os processos de adsorção química do íon primário proveniente da solução para a superfície do eletrodo. Os contra-íons

acumulam-se na solução, ocorrendo a separação de cargas. Desse modo o potencial químico do soluto é responsável pelo sinal eletroquímico (FERNANDES et al., 2001).

Tratando-se da aplicabilidade na agricultura, Sanches et al. (2011) relatam que esses sensores têm sido extensamente estudados e são objetos de consideráveis pesquisas, o que também tem proporcionado o sucesso na avaliação direta da fertilidade do solo. Como a pesquisa desenvolvida por Kim et al. (2007), na qual utilizaram eletrodos íon-seletivo de determinação simultânea de nitrato, potássio e fósforo disponíveis na solução do solo, avaliando o sua resposta em 37 tipos de solos de Illinois e Missouri, em que se observou melhor resultado para os eletrodos de nitrato.

Gienling et al. (2005) empregaram os sensores eletroquímicos como o ISE e o CHEMFET em um sistema de controle da concentração de nitrato (NO_3^-), potássio (K^+) e cálcio (Ca^{2+}) a serem aplicados em cultivos em estufas. O objetivo desse estudo era verificar se o sistema proposto era capaz de manter a concentração dos íons individuais na solução drenada de um conjunto de plantas em um nível constante e não limitante para o transporte de íons e absorção de nutrientes. Os resultados comprovaram que o sistema foi capaz de garantir a demanda de nutrientes das plantas satisfatoriamente.

Lemos (2005) desenvolveu uma sonda multiparamétrica para mensurar NO_3^- e NH_4^+ , K^+ , HPO_4^{2-} , Ca^{2+} , pH e temperatura do solo, utilizando sensores ISE de membrana polimérica à base de cloreto de polivinila (PVC), sendo esta suscetíveis a inserção em solo para obter informação “in situ” e em tempo real dos processos de assimilação de nutrientes. Os resultados obtidos indicaram boa resposta dos sensores, apesar de ainda serem necessários maiores estudos sistemáticos.

Bianchi (2008) dando continuidade aos trabalhos de Lemos (2005) monitorou a concentração de NO_3^- e NH_4^+ , K^+ e HPO_4^{2-} utilizando sensores ISE de membrana polimérica construídos em sondas instalados diretamente no solo, frente à adição de doses crescentes de vinhaça em cultivo de alfafa. Os resultados obtidos indicaram a viabilidade da utilização dos sensores instalados nas sondas de monitoramento de íons do solo, com exceção do amônio, cuja membrana seletiva sofreu interferências de potássio presente em elevada concentração na vinhaça.

Embora a potenciometria tenha sido um tópico amplamente estudado, muitos aspectos sobre o mecanismo de resposta dos ISE e sua seletividade ainda não foram inteiramente compreendidos. Contudo, análises e comparações de extratos, usando método padrão, confirmam que estes sensores tem boa resposta qualitativa. O uso de sensores de campo, no contexto de um sistema analítico automático permitirá futuramente a construção de sistemas

especializados capazes de controlar a entrada de nutrientes, minimizando os efeitos negativos do uso de fertilizantes (ARTIGAS et al., 2003).

2.5 Lógicas de controle

A agricultura está atravessando um processo de intensa modernização, onde novas tecnologias e procedimentos estão sendo estudados e implementados. O foco principal desta revolução é a otimização da lavoura e minimização efeitos adversos ao ambiente. Contudo, ainda existe uma grande demanda por ferramentas que auxiliem tanto no controle de processos quanto na tomada de decisões relevantes e oportunas (ALENCAR et al., 2007; SOUZA e BOTREL, 2009). Esta necessidade se deve ao fato do sistema agrícola ser de alta complexidade, sendo influenciado por múltiplos fatores.

De acordo com Silveira e Santos (1999), a palavra controle denota o ato ou poder de exercer domínio, fiscalizar, supervisionar, manter o equilíbrio. Diante disso, o sucesso dos sistemas de controle, nas mais diversas áreas, deve-se à especificação clara dos objetivos de controle. Genericamente, o objetivo desses sistemas é controlar o valor de saída, de alguma maneira predeterminada, por meio da entrada e de elementos presentes nos sistemas de controle. A realimentação (“feedback”) permite um controle mais rápido, preciso e com menor sensibilidade a distúrbios e discrepâncias entre o modelo definido e o processo real (FACCIN, 2004).

A literatura clássica sobre a base teórica dos controladores relata a existência de dois modos de controle: o descontínuo e o contínuo. Dentre os modos de controle descontínuo, o de duas posições é o mais elementar, também sendo designado como controle liga-desliga (totalmente aberto ou totalmente fechado). O modo de controle de múltiplas posições é uma extensão do modo anterior, possibilitando a escala da variável manipulada assumir posições intermediárias e não somente os limites da escala. Com isso foi possível reduzir o efeito oscilatório da variável controlada, contudo apresenta uma aplicação restrita. Como os processos industriais necessitam de um controle contínuo, onde a saída se altera suavemente em resposta da variação do sinal de erro, surgiram os modos de controle proporcional, integral e derivativo.

No modo de controle proporcional a ação de controle é diretamente proporcional a sua entrada, que nada mais é do que o sinal de erro em função do tempo (Equação 4). Neste caso o controlador é apenas um amplificador com ganho constante, pois, quanto maior o erro, maior também será a ação de controle. Entretanto, a sua principal desvantagem é apresentar

um erro em regime permanente. O erro em regime permanente diminui quando ocorre o aumento da constante de proporcional (K_p), reduzindo a faixa correspondente à banda proporcional e tornando o controlador mais oscilatório (FACCIN, 2004).

$$SP_k = K_p e_k \quad (4)$$

em que:

SP_k – ação de controle proporcional correspondente à entrada no instante k , s;

K_p – constante de proporcionalidade; e,

e_k – erro entre referência e sinal medido no instante k .

A ação de controle executada pelo modo integral é proporcional à integral do sinal de erro no tempo (Equação 5). A sua implementação elimina o erro permanente, porém, reduz a estabilidade da malha de controle (MOORE, 1999). Observando a Equação 5, verifica-se que esta ação de controle depende do histórico do erro desde o início da operação ($t = 0$) até o momento atual. A ação integral pode ser determinada com a Equação 6, que se trata do resultado rearranjado da resolução numérica da integral dos erros por meio do método dos trapézios (PINTO et al., 2011).

$$SI_k = \frac{1}{T_i} \int_0^t e_k dt \quad (5)$$

$$SI_k = SI_{k-1} + \frac{I}{2T_i} [e_k + e_{k-1}] \quad (6)$$

em que:

SI_k – ação de controle integral correspondente à entrada no instante k , s;

T_i – constante de integração, s;

I – constante de tempo entre leituras, s;

e_k – erro entre referência e sinal medido no instante k ; e,

t – tempo de controle, s.

O modo de controle derivativo possui uma ação de controle proporcional à taxa de variação do sinal do erro, ou seja, a derivada do erro no tempo (Equações 7 e 8). Este método é capaz de aumentar a velocidade de correção do processo, pois atua antecipadamente quando são obtidas variações no sinal de erro. Contudo, o modo derivativo só entra em ação quando ocorre alteração do erro no tempo. Caso o erro permaneça constante, mesmo com valor

elevado, esse controlador não atuará no processo. Dessa forma, seu emprego é sempre associado com outro modo de controle.

$$SD_k = T_d \quad (7)$$

$$\frac{de}{dt} = \frac{e_k - e_{k-1}}{t_k - t_{k-1}} = \frac{e_k - e_{k-1}}{I} \quad (8)$$

em que:

SD_k – ação de controle derivativo correspondente à entrada no instante k , s;

T_d – constante de tempo de derivação, s;

e_k – erro entre referência e sinal medido no instante k ; e,

t – tempo de controle, s.

Com a união dos três modos básicos de controle contínuo desenvolveu-se um dos mais eficientes algoritmos de controle: o controlador PID (Equação 9). Esta ferramenta de controle inteligente foi amplamente estudada e são amplamente utilizados pelos setores da indústria (GOSMANN, 2002; O'DWYER, 2009), tem um grande potencial de aplicação no controle de sistemas irrigados (PINTO et al., 2011). Utilizando-se o método dos trapézios para a resolução da integral, presente na Equação 9, e rearranjando-se os resultados obtêm-se a Equação 10 (PINTO et al., 2011).

$$SPID_k = K_p \left(e_k + \frac{1}{T_i} \int_0^t e_k dt + T_d \frac{de}{dt} \right) \quad (9)$$

$$SPID_k = SPID_{k-1} + K_p \left[e_k \left(1 + \frac{I}{2T_i} + \frac{T_d}{I} \right) + e_{k-1} \left(\frac{I}{2T_i} - 1 \right) + \frac{T_d}{I} e_{k-2} \right] \quad (10)$$

em que:

$SPID_k$ – ação de controle proporcional integrativo derivativo correspondente à entrada no instante k , s;

Os parâmetros dos controladores contínuos, como K_p , T_i e T_d , necessitam ser ajustados, sendo este processo denominado de sintonia do controlador. Segundo Gosmann (2002), os métodos de sintonia do controlador podem ser definidos em duas classes, a saber: métodos analíticos, que necessitam do modelo do processo os parâmetros do controlador; e métodos empíricos, os quais utilizam resultados experimentais ou simulados. Dentre os métodos analíticos destaca-se o método do lugar das raízes e o método das frequências. Já entre os empíricos estão o método de Ziegler-Nichols, o método de Pagano, o método de

Chein e Trauenbuf e, o método de Åstrom e Hagglund. O método de Ziegler-Nichols é o mais adotado no ajuste dos controladores.

Para avaliar a qualidade da resposta dos controladores desenvolvidos pode-se considerar o desempenho e a robustez, os quais objetivam mensurar o desempenho e a estabilidade do sistema. Autores como Faccin (2004) e Shinskey (1994) fazem um detalhamento sobre estes indicadores e a sua metodologia de cálculo. Dentre os indicadores de desempenho que serão utilizados no presente estudo pode-se citar o tempo de assentamento; tempo de duplicação; tempo de subida; integral do erro absoluto; integral do erro quadrático; integral do erro absoluto ponderado pelo tempo. Seguem abaixo uma definição sucinta de cada índice, segundo os autores acima mencionados.

- ❖ tempo de assentamento (t_A): tempo necessário para se obter um sinal de resposta da variável de controle em uma faixa percentual arbitrária do valor de referência (y_0), neste caso de 5%;
- ❖ tempo de duplicação (t_0): tempo para se obter pela primeira vez um erro nulo;
- ❖ tempo de subida (t_s): tempo em que se passar de 10% até 90% do valor de referência (y_0) frente a mudança do valor da variável ao longo do processo de controle;
- ❖ integral do erro absoluto (IEA): equivale a integral dos erros absolutos entre o valor de referência (y_0) e o valor da variável ao longo do processo de controle;
- ❖ integral do erro quadrático (IEQ): índice que penaliza valores maiores de sinal de erro;
- ❖ integral do erro absoluto ponderado pelo tempo (IEAT): integral do tempo multiplicado pelo valor absoluto do erro no tempo. Assim, penaliza os erros que se mantêm em um maior tempo da operação de controle.

Adicionalmente, esses índices podem ser visualizados graficamente (Figura 3), por meio da resposta desejada no controle (y_0) de um sistema hipotético. O sinal de resposta apresentado na Figura 3 refere-se a um controle contínuo de um sistema subamortecido típico para mudança do tipo degrau no valor da variável controlada (y).

Figura 3 - Índices de desempenho t_0 , t_A e t_s baseados na resposta da variável de referência (y_0) em ensaio de controle hipotético

Fontes: Adaptado de Faccin (2004).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento do sistema automatizado com controle das concentrações de nitrato, proposto nesta pesquisa, bem como os testes experimentais, foram realizados no Laboratório de Hidráulica e Irrigação do Departamento de Engenharia de Biossistemas da ESALQ/USP, Piracicaba – SP. Para a avaliação da exatidão dos resultados obtidos e determinação de parâmetros considerados importantes utilizou-se a infraestrutura do Laboratório de Solos e Qualidade da Água, do mesmo departamento.

Buscando-se a elaboração de um protótipo que permitisse a fácil adoção pelos produtores e centros de pesquisa, as seguintes fundamentações práticas orientaram sua construção, a saber: funcionamento independente de um computador externo ao sistema de controle, sendo possível operar desprovido de equipamentos adicionais; simplicidade no sequenciamento das telas de interface observadas no LCD (Liquid Crystal Display) do sistema de controle, objetivando a fluidez na interação usuário-sistema.

Para facilitar a compreensão, dividiu-se a execução do trabalho em cinco etapas principais:

1^a - desenvolvimento do protótipo do Sistema de Aquisição, Processamento e Acionamento (SIAPEA): construção do hardware e software embarcado, objetivando a compreensão da eletrônica e programação envolvida na aquisição e processamento dos dados provenientes dos sensores ao se utilizar microcontroladores;

2^a - seleção e descrição dos sensores: nesta etapa foi realizada a caracterização dos sensores adotados;

3^a - montagem da estrutura experimental: construção de uma bancada adequada e funcional para inserção do conjunto sistema-sensor-atuador;

4^a - lógica de controle: nesta etapa foram avaliadas diferentes equações baseadas na diferença entre as concentrações instantâneas e de ajuste, buscando o melhor desempenho na injeção de solução concentrada; e,

5^a - testes do sistema: verificação do funcionamento empírico do sistema de automação e a existência de eventuais problemas na manutenção das concentrações de ajuste.

3.1 Desenvolvimento do Sistema de Aquisição, Processamento e Acionamento (SIAPEA)

3.1.1 Hardware

Inicialmente foram desenvolvidos dois circuitos eletrônicos: um de alimentação (fonte); e outro para o SIAPEA, o qual realizava o processamento do sinal de entrada (emitidos pelos sensores) e acionamento dos atuadores (válvulas solenoides).

Sabendo-se que o eletrodo de íon específico necessitaria de um amplificador de sinal para que se pudesse detectar e transcrever as variações de tensão elétrica pelo conversor analógico-digital (AD), integrado no microcontrolador, construiu-se uma fonte simétrica. Segundo Balbinot e Brusamarello (2010) este tipo de fonte caracteriza-se por apresentar tensão estabilizada, além de ser robusta no que diz respeito a variações de temperatura, sendo recomendadas na implementação de amplificadores e de conversores AD. Desse modo, a fonte fornecia tensões de 24 Vca (volt em corrente alternada) e corrente máxima de 500 mA, a qual é a tensão requerida para o acionamento das válvulas solenoides, e de ± 12 Vcc (volt em corrente contínua) para o acionamento dos amplificadores operacionais e dos relés eletromagnéticos. A tensão de 12 Vcc fornecida pela alimentação foi regulada para uma tensão de 5 Vcc no circuito do SIAPEA para alimentação dos demais componentes presentes nesse circuito. O circuito e a montagem final da fonte de alimentação em caixa de proteção são apresentados na Figura 4.

Figura 4 - Hardware do circuito de alimentação: (a) diagrama esquemático, (b) placa com componentes eletrônicos e conectores e (c) montagem na caixa de proteção

O circuito eletrônico do SIAPEA pode ser descrito em quatro partes funcionais: amplificação do sinal dos sensores (amplificadores operacionais e resistores), aquisição e

processamento das informações e comando dos relés (microcontrolador), acionamento de atuadores (relés) e interface com o usuário (LCD e computador), conforme se pode observar na Figura 5a.

Figura 5 – Hardware do SIAPEA: (a) circuito e seus componentes principais; e, (b) montagem na caixa de proteção

Foi utilizado um microcontrolador PIC 18F4550d a Microchip Technology Inc., com encapsulamento DIP de 40 pinos, que possui em especial para esta aplicação, 13 canais de conversão de sinal analógico para digital (AD), e memória não volátil (EEPROM) de 256 bytes (Figura 5a). Alguns componentes fundamentais para o funcionamento do microcontrolador como cristal oscilador, capacitores e resistores foram inseridos no circuito. Adicionalmente foram implementadas duas formas de interface com o usuário, sendo a primeira por meio de um LCD de 20 colunas e quatro linhas e quatro botões de navegação (Figura 5b), com a finalidade de permitir a visualização dos dados em tempo real e acessar as

rotinas do software embarcado; e a segunda, pela comunicação serial RS-232, entre SIAPEA e computador. O circuito do SIAPEA também previa de circuito de interface de potência utilizando-se o ULN 2803, para comando dos relés que acionavam as válvulas.

As particularidades técnicas dos principais componentes eletrônicos utilizados na montagem do equipamento e sua descrição podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades técnicas dos principais componentes utilizados no circuito eletrônico

Propriedade	Descrição	Unidade
Componente PIC 18F4550		
Fabricante	Microchip Technology	-
Tensão de operação	5	V
Número de pinos	40	-
Pinos AD (10bits)	13	-
Portas	5	-
Memória Flash	32	kbytes
Memória EEPROM	256	bytes
Temperatura de operação	- 40 a 85	°C
Impedância de entrada máxima	2,5	kΩ
Componente MAX 232 (comunicação serial)		
Fabricante	Texas Instruments	-
Número de pinos	16	-
Temperatura de operação	0 a 70	°C
Tensão de operação	5	V
Componente ULN 2803		
Fabricante	Toshiba	-
Número de pinos	18	-
Temperatura de operação	- 40 a 85	°C
Tensão de operação	- 0,5 a 30	V
Componente OP07		
Fabricante	Texas Instruments	-
Número de pinos	8	-
Temperatura de operação	0 a 70	°C
Tensão de operação	± 3 a ± 18	V
Impedância de entrada	33	MΩ
Impedância de saída	60	Ω
Offset de entrada	60 a 150	μV
Componente CA 3140		
Fabricante	Intersil	-
Número de pinos	8	-
Temperatura de operação	-55 a 125	°C
Tensão de operação	4 a 36	V
Impedância de entrada	1,5	TΩ
Impedância de saída	60	Ω
Offset de entrada	2 a 5 (5 a 15 – A)	mV

Acerca do circuito de amplificação de sinal do sensor, utilizou-se um amplificador operacional OP07, para o qual se determinou o ganho (β) desejado do sinal emitido pelo sensor (V_{in}), que é definido por dois resistores externos e que compõem o esquema de funcionamento do amplificador. De acordo com o fabricante do eletrodo de íon específico de nitrato, que se pretendia utilizar nesse projeto, constatou-se que o sinal de resposta, variava de

aproximadamente de 15 a 285 mV. O detalhamento sobre o eletrodo utilizado será descrito item 3.1.3 Sensores. Adicionalmente, salienta-se que a tensão de saída (V_{out}) do amplificador operacional deve estar na mesma faixa de operação do microcontrolador, ou seja, 0 a 5 Vcc. A partir dessas informações, e considerando-se V_{in} máximo de 300 mV, o ganho de tensão necessário foi calculado da seguinte maneira:

$$V_{out} = V_{in} \times \beta \therefore \beta = \frac{V_{out}}{V_{in}} = \frac{5000 \text{ mV}}{300 \text{ mV}} \cong 16,7 \quad (11)$$

Um ganho de aproximadamente 17 vezes seria o mais apropriado para essa situação. Em função da disponibilidade de materiais foram utilizados dois resistores, R1 e R2, com valores de $1 \text{ M}\Omega \pm 5\%$ e $67 \text{ k}\Omega \pm 5\%$, respectivamente. O cálculo do ganho disponibilizado por essa configuração, e que foi adotado para a aplicação desenvolvida, pode ser calculado da seguinte forma (BALBINOT e BRUSAMARELLO, 2010):

$$\beta = 1 + \frac{R_1}{R_2} = 1 + \frac{1000 \text{ k}\Omega}{67 \text{ k}\Omega} \cong 16 \quad (12)$$

Como existia a possibilidade de medir o valor do pH no decorrer do projeto, além da concentração instantânea de nitrato, e sabendo-se que Pinto et al. (2011) desenvolveram um dispositivo de controle do pH em que se realizava a amplificação do sinal do sensor por meio do CA3140, o mesmo foi adotado em caráter inicial. Todavia, após testes preliminares com um protótipo do circuito de aquisição-processamento, eletrodo de nitrato, e soluções de 0, 500 e 1000 mg L^{-1} de nitrato de sódio (NaNO_3); observou-se uma instabilidade do sinal de resposta emitido pelo sensor, lido pelo circuito.

Após excessivos testes e alterações no protótipo do circuito e na fonte alimentação, concluiu-se que havia um ruído no sinal, devido, provavelmente à elevada impedância do sensor de nitrato, que é da ordem de $1 \text{ M}\Omega$ (LEMOS, 2005), e/ou, pelo valor do “offset” de entrada, que no caso do CA3140 pode variar de 2 a 5 mV. O “offset” é a diferença de potencial aplicada aos pinos de entrada do amplificador, necessária para manter a tensão de saída nula (0 V). Caso os amplificadores fossem ideais, não existiria tensão de “offset” na entrada. Para esse modelo de amplificador testado, a diferença de potencial do “offset” de entrada, multiplicada pelo ganho de amplificação, poderia estar se somando ao valor do sinal de saída, ocasionando um ruído no sinal de saída. Para contornar esse problema foi testado o amplificador OP07, que proporcionou menor variação no sinal de saída, o que foi considerado

satisfatório para o propósito dessa pesquisa.

No caso do sensor de pH, foi implementado o mesmo circuito proposto por Pinto et al. (2011), que possibilita uma minimização do problema de elevada impedância dos sensores de pH, que é da ordem de 100 M Ω (MAIA e MAIA, 2005): dois amplificadores em série, sendo o primeiro de ganho unitário e o segundo de ganho aproximadamente quatro vezes a V_{in} . Além disso, para se atenuar o problema de diferença de potencial negativa quando o sensor é submetido a uma solução com o pH maior que 7, uma vez que o microcontrolador tem como referência apenas valores de diferença de potencial positiva, utilizou-se um “offset” na leitura do sensor por meio do circuito de amplificação, obtendo-se assim somente valores positivos para qualquer valor de pH. Neste caso, o amplificador adotado foi o CA3140.

Em seguida, os circuitos foram fixados em caixas de plástico para a proteção e para posterior fixação junto à estrutura física utilizada na etapa de testes laboratoriais. Nessa caixa também se fixaram o LCD, interruptor de alimentação, botões de navegação e os conectores da fonte de alimentação, dos atuadores (válvulas solenoides), da comunicação serial e do eletrodo íon específico (Figura 5).

3.1.2 Software embarcado

Elaborou-se uma rotina de aquisição e processamento de dados para o microcontrolador que possibilitasse as seguintes operações: 1) exibir e acessar os menus de navegação do LCD; 2) acessar a rotina de medição; 3) acessar a rotina de calibração; 4) acessar a rotina de controle da concentração do nitrato e, 5) verificar os coeficientes atuais da equação de regressão utilizada na estimativa da concentração de nitrato e valor do pH, bem como os coeficientes de determinação das respectivas equações.

Como na idealização dessa pesquisa também se pretendia realizar o controle de outros elementos além do nitrato, na elaboração do software que seria implementado no microcontrolador foi utilizado estruturas de controle de fluxo que permitissem a inclusão simplificada de outro nutriente de controle em cada uma das rotinas. Para o desenvolvimento do software para o microcontrolador utilizou-se a linguagem de programação C.

O esquema da rotina de inicialização do microcontrolador, assim como o menu principal e a rotina de verificação do coeficiente da equação da última calibração executada são apresentados, de maneira simplificada, na Figura 6. Nesta etapa também se definem alguns parâmetros necessários para o funcionamento do microcontrolador, tais como a habilitação dos conversores ADs. Todos os ajustes necessários, tanto no SIAPEA, quanto no

seu modo de operação e de medição, foram programadas para serem comandadas pelo usuário diretamente no sistema, de maneira interativa, por meio de uma interface amigável. Portanto, toda atuação do SIAPEA dependia primordialmente de decisões do usuário. Por isso, no menu principal havia as opções de escolha das rotinas: medição ou leitura, calibração, controle, além da possibilidade de visualização dos coeficientes da equação da última calibração executada.

Figura 6 – Fluxograma simplificado do algoritmo do menu principal desenvolvido para o microcontrolador

O PIC 18F4550 possui dois tipos de memória sendo uma delas não volátil (EEPROM), e desse modo não se perdendo quando o equipamento é desligado, e a outra uma memória volátil, cujos dados são apagados após o desligamento. Na memória EEPROM eram salvos os dados necessários para a reinicialização do sistema, como por exemplo, coeficientes da equação de calibração, valor da última concentração de ajuste inserida pelo usuário, entre outros.

Caso o usuário desejasse somente monitorar instantaneamente a concentração de nitrato na solução, bastava selecionar esta opção no menu principal. Na Figura 7 brevemente se descreve o funcionamento da rotina de medição. Além das leituras instantâneas de nitrato, também se poderia fazer leituras de pH da solução, pois o sistema também dispunha de rotina

específica para tal determinação.

Figura 7 – Fluxograma das rotinas de medição (B) e calibração (C)

No caso da rotina de medição não foi disponibilizada a opção de transmissão de dados para o computador via serial RS-232 no software final, pois a mesma se destinava apenas para verificação das medidas instantâneas dos sensores em momentos de interesse. Porém, poder-se-ia ter facilmente habilitado tal função, caso fosse de interesse do usuário.

Após a seleção de um dos sensores, o SIAPEA realizava a aquisição de 500 leituras do canal AD específico, em intervalos de tempo de 20 μ s. Em seguida calculava-se o valor médio, que era convertido para a grandeza medida, com a unidade apropriada (mg L^{-1}), no caso do nitrato), utilizando-se os coeficientes da equação de regressão da última calibração salva na EEPROM. Após devido processamento, os valores eram apresentados no LCD. O motivo de opção de aquisição de um número elevado de sinais pode ser justificado pelo fato de que, de certa forma, tem-se um filtro digital, atenuando o efeito de eventuais ruídos quando se utiliza essa média. Essa rotina de medição poderia ser executada por um longo período, ficando o usuário responsável pela sua interrupção e retorno ao menu principal.

Devido à necessidade de calibração periódica dos sensores utilizados, o SIAPEA também dispunha de uma rotina de calibração, para acesso a qualquer tempo, sempre que o usuário desejasse (Figura 7). Esta rotina foi programada para que a calibração fosse realizada de maneira rápida e fácil por parte do usuário, mas que também garantisse uma confiabilidade nas equações obtidas. Assim, em tempo de execução da rotina o usuário era conduzido por meio de mensagens no LCD, de forma que se procedesse a calibração num correto sequenciamento de imersão do sensor em soluções padrão, similar ao que se verifica nos medidores comerciais. Os valores dos padrões foram inseridos no algoritmo do software, de acordo com a faixa de medição do sensor de nitrato, sem possibilidade de alteração pelo usuário no próprio SIAPEA.

Segundo o fabricante do eletrodo de íon seletivo de nitrato (ISE-Nitrato), a calibração deve ser feita usando-se dois ou mais padrões recém-criados, com concentração dentro da faixa de medição das amostras desconhecidas. Além disso, na rotina dos medidores de bancada para eletrodos de íon específico, comerciais, a calibração é realizada com até cinco pontos (mínimo de dois pontos). Adicionalmente, recomenda-se que: as soluções padrões e as amostras devem estar com temperaturas aproximadas (diferença inferior a 5 °C), evitando-se, assim, erros na determinação; deve-se começar a calibração com as concentrações mais baixas, permitindo-se tempos de equilíbrio mais longos (3 ou 4 min) nos níveis de concentração mais baixos ($\leq 85 \text{ mg L}^{-1}$).

Como a calibração deve ser realizada de maneira criteriosa, foi necessário determinar o tempo para estabilização do sinal do sensor, a ser adotado na elaboração dessa rotina. Diante

disso, priorizaram-se as concentrações mais baixas detectadas pelo sensor adotado: 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg L⁻¹. Quanto aos tempos de equilíbrio, avaliaram-se: 1, 2,5, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e 270 s. De posse dos resultados, os quais serão apresentados e discutidos no próximo capítulo, inseriu-se na rotina de calibração o tempo de equilíbrio de 240 s. Assim, esse tempo era então aguardado após a inserção do sensor em cada uma das soluções padrões.

Para a execução da rotina de calibração elaborou-se um método adaptado ao proposto por Lemos (2005), que realizou a calibração de uma sonda multiparâmetros para medida direta no solo. Além disso, tomou-se cuidado para atender às exigências do fabricante do eletrodo, mencionadas anteriormente. Foram utilizadas seis soluções analíticas com concentrações conhecidas de nitrato, de modo que abrangesse a faixa de medição das amostras utilizadas nos testes em laboratórios. Portanto, ao final do processo de calibração eram armazenados os seis valores médios, coletados conforme a rotina de medição, podendo-se em seguida ajustar algum modelo de equação correlacionando o valor da concentração e com a leitura interna do microcontrolador (de 0 a 1023, pois foi utilizado o canal AD com 10 bits de resolução).

Após a realização de ensaio em laboratório, verificou-se que o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o exponencial (Equação 13). O ensaio foi realizado obtendo-se o valor medido em bytes de soluções com concentrações conhecidas, as quais foram: água deionizada, 10, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000, 4000 e 6000 mg L⁻¹. Foram obtidas 10 medidas para cada concentração avaliada. Os pontos avaliados foram selecionados dentro da faixa de medição do eletrodo de trabalho, a qual era de 0,62 a 6200 mg L⁻¹.

$$C_{NO_3} = \alpha e^{\gamma(AD)} \quad (13)$$

em que,

C_{NO_3} – concentração de nitrato, mg L⁻¹;

α e γ – coeficientes de ajuste da equação;

e – número de Euler; e,

AD – valor da leitura interna do microcontrolador.

Como se pretendia que ao final da rotina de calibração o SIAPEA fosse capaz de estimar os coeficientes da equação “ α ” e “ γ ”, foi implementado o procedimento de otimização matemática denominado Método dos Quadrados Mínimos. Seguiu-se o procedimento de cálculo descrito por Souza (2011) de maneira a obter o melhor ajuste dos dados, minimizando

a soma do quadrado dos desvios entre o modelo e os dados. Buscando-se avaliar a qualidade do ajuste da equação com o conjunto de dados foi inserido na programação um procedimento de cálculo do coeficiente de determinação (R^2).

Quanto ao sensor de pH, seguiu-se rotina similar a adotada por Pinto et al. (2014), a qual se assemelha, de modo geral, à rotina elaborada para o sensor de nitrato. A rotina teve como base dois valores padrões de pH (7 e 4) conforme verificada em medidores comerciais. Para este trabalho, realizou-se a medida do valor do padrão de maneira idêntica ao sensor de nitrato (valor médio de 500 leituras), contudo, o tempo de equilíbrio adotado foi 120 s, valor que, segundo Pinto et al. (2014), testando o tempo de equilíbrio para pH de 4, 7 e 9, concluíram que para tempos maiores que 120 s o coeficiente de variação (CV) foi constante e inferior a 0,3%. Para os autores, a equação de calibração do pH, ajusta-se ao modelo linear, logo, também se adotou este modelo para este trabalho, implementando-se na rotina de calibração o ajuste dos parâmetros requeridos, além do coeficiente de determinação, para cada calibração.

Ao final do procedimento de calibração apresentavam-se no LCD os parâmetros da equação de regressão e o respectivo coeficiente de determinação, para que os mesmos fossem então aceitos pelo usuário (Figura 7). Quando aceitos, os mesmos eram salvos na EEPROM, caso contrário a calibração era descartada, com a opção de reiniciar o procedimento ou retornar ao menu principal.

Após a calibração do SIAPEA, o mesmo estava apto a atuar no controle da concentração de nitrato na solução, conforme descrito na Figura 8. Quando o usuário selecionava esse processo no menu principal, havia a possibilidade de escolher executar duas sub-rotinas: definir parâmetro e atuação. Na primeira, permitia-se ao usuário inserir o valor da concentração de ajuste do nitrato, ao passo que na atuação, o SIAPEA iniciava o processo de ajuste da concentração da solução, com monitoramento e envio de informações ao LCD em tempo real.

Ao selecionar a sub-rotina definir parâmetro exibia-se no LCD o último valor de ajuste da concentração salvo na EEPROM (Figura 8), permitindo ao usuário sua alteração, inserindo um número inteiro de quatro algarismos, com limite máximo de 5999 mg L⁻¹, devido a sensibilidade do sensor adotado. Finalmente, após confirmação do usuário, o valor de ajuste da concentração era armazenado em endereço específico na EEPROM, retornando ao menu de atuação.

Figura 8 – Fluxograma simplificado da rotina de controle (D) e sub-rotina de atuação (E)

Ao escolher a sub-rotina de atuação o microcontrolador obtinha o valor de ajuste inserido pelo usuário, e os parâmetros de ajuste das equações de calibração, armazenados na EEPROM. Em seguida, o SIAPEA iniciava o procedimento de leitura da solução, a priori enchendo de solução o reservatório da unidade de leitura (apresentado na Figura 17 e descrito em 3.1.5 Unidade de leitura do sensor). Após a leitura e processamento dos dados iniciava-se o controle propriamente dito, que se referia ao método pelo qual era realizada a automação, também a ser detalhado a posteriori.

Essa sub-rotina foi elaborada para permanecer em execução e ser finalizada somente quando o usuário determinasse, e, assim, retornar ao menu principal. Dessa forma, garantia-se que a lógica de controle operasse mesmo quando o ajuste da concentração de nitrato já houvesse encerrado, para que a aquisição de dados continuasse. Em uma situação real de produção, a lógica finalizaria após se atingir o valor desejado. Durante a atuação do sistema, o

usuário era informado sobre o andamento do processo de ajuste por meio do LCD, atualizado a cada ciclo realizado.

3.1.3 Sensores

Inicialmente, o sistema foi desenvolvido utilizando-se um eletrodo íon específico para a medição das concentrações de nitrato. Posteriormente, supôs-se que se deveria verificar o efeito das injeções de solução no pH da solução nutritiva, muito embora nesse momento não seria realizado possíveis injeções de ácido ou base para a correção do pH.

O eletrodo íon específico é um sensor potenciométrico, combinado, composto de um eletrodo de referência e outro indicador. O eletrodo de referência é de prata (Ag)/cloreto de prata (AgCl), com eletrolítico cloreto em gel, estabilizado na sua câmara interna. O eletrodo indicador é um módulo sensível que contém uma membrana de PVC impregnada com um permutador de íon orgânico, que é o transportador ionóforo capaz de proteger e transportar o íon nitrato através das regiões apolares da membrana. Desse modo, cada eletrodo constitui uma meia-célula. A meia-célula indicadora quando imersa em uma solução de teste, irá gerar uma diferença de potencial com relação ao eletrodo de referência. Essa diferença de potencial é proporcional à concentração de íons de nitrato na solução e segue a equação de Nernst (Equação 14).

$$E_{ob} = E_a + \frac{2,3RT}{nF} A_{ion} \quad (14)$$

em que:

E_{ob} – potencial observado, V;

E_a – tensões de referência fixas internamente, V;

R – constante de gás, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

n – carga do íon, -1;

A_i – atividade de íons na amostra;

T – temperatura absoluta, K; e,

F – constante de Faraday, $9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$.

As diferenças de potencial medidas eram transmitidas ao SIAPEA por meio de um cabo coaxial composto de um conector BNC universal. O sensor utilizado é constituído, principalmente, de três partes, a saber: uma haste interna, na qual está inserido o eletrodo de referência; uma câmara de referência externa, a qual deve ser preenchida por uma solução

eletrolítica de sulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ com concentração igual a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; e, uma membrana sensível (eletrodo indicador). As principais características do eletrodo combinado de nitrato podem ser verificadas na Tabela 2, e seus componentes e detalhes podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 – Sensor combinado de íon específico de nitrato

Fonte: Adaptado de Hanna Instruments.

Tabela 2 – Características dos sensores combinados de íon específico de nitrato e de pH

Parâmetro	Característica do sensor de nitrato	Característica do sensor de pH
Dimensões	12 mm x 120 mm	12 mm x 108 mm
Ligação	BNC	BNC
Tipo químico	Membrana de PVC com permutador de íon orgânico	Difusão + Barreira iônica
Sistema de referência	Ag/AgCl + eletrolítico Cl em gel	Ag/AgCl
Faixa de medição	$0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ $0,62$ a 6200 mg L^{-1}	0 a 14
Temperatura	0 a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	0 a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$
pH	3 a 8	
Diafragma		Cerâmica anular
Eletrólito		Tipo difusão
Material da Haste		Vidro
Íons interferentes	Fluoreto (F^-) – maior ou igual a 300 mg L^{-1} Cloreto (Cl^-) – maior ou igual a 100 mg L^{-1} Carbonato (CO_3^{2-}) – maior ou igual a 4 mg L^{-1} Nitrito (NO_2^{1-}) – maior ou igual a 2 mg L^{-1} Iodeto (I_2) – maior ou igual a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ Perclorato (ClO_4^-) – maior ou igual a $0,0045 \text{ mg L}^{-1}$	

Uma série de recomendações de utilização é esclarecida no manual do sensor. A seguir são apresentadas as mais importantes, buscando-se elucidar o procedimento de preparação do

instrumento para emprego no sistema proposto:

- ✓ utilizam-se soluções padrões de nitrato de sódio (NaNO_3), sendo recomendado a preparação diária para soluções com concentração inferior a 85 mg L^{-1} ;
- ✓ para uma determinação mais exata devem-se adicionar 2 mL de solução ajustadora de força iônica (ISA) para cada 100 mL de amostra, e, 50 mL de solução supressora de interferentes ISA (ISISA) para cada 50 mL de amostra. Como as soluções de calibração e amostras necessitam possuir a mesma força iônica, deve-se adicionar ISA e ISISA a ambos;
- ✓ pelo menos 30 min antes de se proceder a calibração recomenda-se que deixe o sensor imerso num padrão de 850 mg L^{-1} , o que melhorará a resposta do sensor;
- ✓ tanto os padrões de calibração como as amostras devem ser agitadas na mesma velocidade, utilizando-se barras de agitação de tamanho idêntico;
- ✓ durante a medição utilizar sempre o eletrodo com o orifício de enchimento aberto. E, para uma resposta adequada o nível de solução de enchimento não deve ser menor do que cerca de 2 a 3 cm abaixo do orifício de enchimento; e,
- ✓ devido à alteração de temperatura da solução, pode ocorrer formação de bolhas de gás, as quais devem ser retiradas do módulo sensitivo agitando-se cuidadosamente o corpo do sensor.

Anteriormente ao procedimento de calibração, procedia-se a checagem da temperatura das soluções padrões e da solução cuja concentração seria estimada, prevenindo-se que a diferença de temperatura fosse superior a 5°C , conforme recomendado no manual do sensor. Ressalta-se que esse sensor não era provido de sensor de temperatura para a compensação da variação da mesma. Entretanto, devido à baixa variação de temperatura das soluções dentro do intervalo de tempo necessário para o ajuste da concentração do nitrato, aliado à precisão necessitada pelo sistema, optou-se por desprezar essa fonte de erro. Durante o procedimento de calibração anotava-se o valor lido pelo SIAPEA para cada uma das concentrações de calibração e posteriormente comparava-se a equação ajustada com a equação obtida em planilha eletrônica.

Devido ao uso repetitivo do módulo sensitivo, ocorre a perda gradativa de sua sensibilidade para detectar íons livres de nitrato. Com isso, faz-se necessário realizar calibrações que antecedem o uso do instrumento, então, antes de cada ensaio este procedimento era realizado.

Para verificar se o sensor apresentava correto funcionamento realizou-se o teste do “slope” ou declínio da tensão de resposta do sensor para um aumento da concentração de nitrato em solução. Assim, colocaram-se 100 mL de água destilada num recipiente, sendo este agitado como auxílio de uma barra de agitação e um agitador magnético. Acrescentou-se 1 mL de padrão com concentração de 1000 mg L^{-1} ao recipiente, sendo registrado a diferença de potencial gerada (em mV) quando o sinal estava estável. Em seguida, adicionou-se 10 mL do mesmo padrão e repetiu-se o registro de dados. O último valor lido deve apresentar menor tensão do que o primeiro, e a diferença é considerada aceitável pelo fabricante quando for $56 \pm 4 \text{ mV}$. Após a realização de cinco repetições constatou-se que os módulos sensíveis adquiridos apresentavam “slope” médio de 53,64 e 59,60 mV.

Realizou-se um ensaio com o objetivo de caracterizar o tempo que o eletrodo levava para detectar uma mudança de concentração de solução. A calibração do sensor foi feita utilizando-se os padrões 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg L^{-1} . Do mesmo modo do ensaio do tempo de equilíbrio, priorizou-se as concentrações mais baixas avaliando-se as concentrações 100, 150, 250, 350 e 400 mg L^{-1} . O sensor foi imerso por cerca de 90 s em cada solução avaliada, sendo adquiridos as leituras a cada 670 ms por meio da comunicação serial. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

Com relação ao sensor de pH, o princípio de medição também era potenciométrico, e combinado: composto por um eletrodo indicador e outro de referência. Inserindo-se o eletrodo indicador em solução provoca-se uma diferença de potencial em relação ao eletrodo de referência, dependente da atividade do íon H^+ na solução. Os componentes e detalhes do sensor adotado podem ser observados na Figura 10, sendo suas principais características apresentadas na Tabela 2.

A diferença de potencial entre os eletrodos do sensor de pH, além de ser proporcional à presença do íon H^+ , pode sofrer alteração devido à variação da temperatura da solução. Segundo o fabricante do instrumento, sob temperatura de 25°C o valor de tensão para cada unidade de pH é igual a 59,16 mV. Contudo, uma variação de temperatura de 0 e 60°C provoca uma variação linear de 54,20 a 66,10 mV na tensão gerada. Usualmente, os medidores de bancada são providos de sensor de temperatura para a compensação desta variação. Contudo, da mesma maneira que no sensor de nitrato, optou-se por desprezar essa fonte de erro. Adicionalmente, Pinto et al. (2011) adotaram a mesma opção, sem comprometer os resultados obtidos com o controlador de pH desenvolvido.

Em consequência da variação aleatória da diferença de potencial entre os eletrodos indicador e de referência ao longo do tempo, considerando-se um mesmo valor de pH, deve-

se calibrar periodicamente o sensor de pH. Essa variação é denominada potencial de assimetria e se pode considerar pequena.

Figura 10 – Sensor de pH

Fonte: Adaptado de Digimed.

Após a implementação do sensor de pH no SIAPEA foram realizados testes comparativos com outro sensor de pH semelhante. Utilizaram-se soluções com pH conhecido e verificou-se as leituras obtidas por ambos sensores, garantindo o funcionamento adequado do instrumento utilizado nessa pesquisa.

3.1.4 Montagem da estrutura física experimental

Optou-se por realizar os ensaios preliminares e avaliações em bancada seguindo os princípios de um sistema de cultivo hidropônico tipo NFT (nutrient film technique). Tal seleção deve-se à vantagem de ser um sistema fechado, fundamental para o tipo de automação proposta nessa pesquisa. Adicionalmente, esse método de cultivo tem sido usado em grande escala por sistemas de produção de hortaliças em ambientes protegidos, altamente tecnificados, caracterizando um dos possíveis mercados de absorção do sistema desenvolvido.

O sistema hidropônico NFT é composto basicamente de um reservatório de solução nutritiva, um sistema de bombeamento, canais de cultivo e sistema de retorno ao reservatório. Assim, a solução é bombeada aos canais onde escoar por gravidade, formando uma fina lâmina que fertirriga as raízes das plantas cultivadas. A solução que não é absorvida pelas raízes retorna ao reservatório. Na elaboração da bancada de testes seguiram-se as recomendações propostas por Furlani et al. (1999), sendo adotada a cultura do alface para definição de algumas especificações, como: vazão dos canais de cultivo, volume do reservatório, entre

outros. Na Figura 11 é possível observar o esquema da estrutura física utilizada para a realização dos ensaios experimentais.

Figura 11 – Bancada hidropônica tipo NFT para realização dos ensaios experimentais com detalhes dos principais componentes utilizados

Utilizou-se um reservatório de PVC (Figura 11), por apresentar facilidade de manuseio e por ser inerte à solução nutritiva, a qual pode ser corrosiva. A bancada foi elaborada para comportar 44 plantas, embora não se tenham realizados estudos com enfoque fitotécnico. Para a realização dos ensaios adotou-se uma solução de 120 L, sendo a capacidade útil do reservatório de 180 L. O volume adotado obedecia as recomendações de 0,5 a 1,0 L por planta de porte médio (alface, salsa, manjericão, etc.) propostas por Furlani et al. (1999). Sabe-se que, quanto maior a relação entre o volume do tanque e o número de plantas na bancada, menor será a variação na temperatura da solução, permitindo a utilização mais segura do sensor adotado. Com o objetivo de facilitar a troca de solução do reservatório foi confeccionada uma régua volumétrica fixada na sua parte externa. Foram definidos os níveis para intervalos de 10 L até se atingir o volume máximo. A quantidade de água adicionada ao reservatório foi determinada em balança e convertida em volume por meio do peso específico

da água. A temperatura da água foi constantemente monitorada a fim de realizar a correção do peso específico da água. A balança utilizada tinha precisão de 0,001 kg; limite máximo e mínimo de pesagem de 60 kg e 250 g, respectivamente; e, erro de medida equivalente a 10 g.

Os canais foram apoiados em cavaletes de madeira (Figura 11) mantendo-se um desnível de 0,10 m em cada canal, com comprimentos de 2,85 m, conferindo uma declividade de 3,51 %, atendendo à recomendação: entre 2 a 4% no cultivo NFT. Além disso, mantiveram-se os canais a 1 m de altura do solo e uma largura da bancada menor que 2 m. O comprimento adotado para os canais foi de 3 m, estando dentro do limite de até 30 m, que evita variação na temperatura e nos níveis de oxigênio e de sais na solução nutritiva ao longo do canal de cultivo. Os canais de cultivo (perfis hidropônicos) utilizados são fabricados com polipropileno com aditivo anti-ultravioleta, de formato trapezoidal e tamanho médio (100 mm). Cada perfil continha 11 furos de 0,05 m de diâmetro, para alocação de plantas, espaçados em 0,25 m. O espaçamento entre os perfis foi de 0,3 m, estando dentro dos limites apresentados por Martinez (2006) para a cultura da alface.

O conjunto motobomba foi composto por duas eletrobombas de circulação, as quais foram instaladas ‘afogadas’ (parte inferior do reservatório) e em paralelo. Optou-se por essa configuração de modo a atender, com folga, a indicação da vazão em cada canal de cultivo de $0,025 \text{ L s}^{-1}$ (para plantas de ciclo curto). As eletrobombas utilizadas tinham vazão de $0,416 \text{ L s}^{-1}$, alimentadas com uma tensão de 220 Vca, 60 Hz de frequência e corrente nominal de 2 A, com componentes internos em plástico para evitar danos pelo efeito corrosivo da solução nutritiva.

O retorno da solução para o reservatório era feito de duas formas diferentes, a saber: pela tubulação de drenagem dos perfis hidropônicos; e, pelo retorno instalado após as eletrobombas, na tubulação de recalque. No retorno localizado após as eletrobombas instalou-se um dispositivo tipo Venturi (Figura 12), buscando-se permitir a oxigenação adequada de todo volume no reservatório. Esse dispositivo se faz necessário, uma vez que, o retorno de solução pela tubulação de drenagem promove apenas uma difusão do oxigênio nas proximidades da superfície do reservatório.

Foram utilizados tubo de polipropileno, conexões de PVC rígido e registros de gaveta para a montagem da tubulação de recalque e drenagem. Os diâmetros das tubulações de recalque e de drenagem foram, respectivamente, de 19,05 mm e 12,70 mm. Instalou-se após o retorno da tubulação de recalque: um filtro de tela de 120 mesh, cuja finalidade era misturar a solução antes da captação pela unidade de leitura; um conector para captação da solução pela unidade de leitura; um conector para inserção do sensor de pH na linha pressurizada; um

conector para a coleta de solução em tempos pré-estabelecidos na metodologia de teste do sistema; quatro conectores acoplados a microtubos de 8 mm de diâmetro interno e 20 cm de comprimento, tendo a função de transferir a solução da tubulação de recalque para os canais; e, um conector para medição da pressão (Figura 11).

Na parte inferior da bancada de teste foi instalado um perfil de recolhimento com 1,10 m de comprimento, no qual foram feitas quatro perfurações para acoplamento de cada um dos canais. Com isso, facilitou-se a implantação da tubulação de drenagem, instalando-a na parte inferior do perfil de recolhimento, na extremidade mais próxima do reservatório de solução. Adicionalmente, utilizou-se um piezômetro para que fosse possível realizar o controle efetivo da vazão que estava passando por todo sistema. O ponto de medida do piezômetro foi localizado na tubulação de recalque, 0,15 m após a saída de solução para o primeiro canal.

Figura 12 – Detalhe do dispositivo tipo Venturi

Fonte: Furlani et al. (1999).

Para a caracterização hidráulica da bancada determinou-se a curva de vazão versus pressão. O ensaio de caracterização foi executado com o volume de 120 L de água no reservatório e posição de referência no piezômetro de 1,068 m. Os dois primeiros pontos de pressão avaliados foram acrescidos de 0,1 kPa de pressão cada, e os demais de 0,2 kPa de pressão. Foram coletados o volume de drenagem dos quatro canais em um tempo de 30 s, em três repetições em cada um dos pontos de pressão avaliados. Na Figura 13 pode ser observada a curva de vazão versus pressão para a bancada de testes construída. Dessa forma, poderia-se fixar a vazão por meio da pressão atuante na tubulação de recalque.

Inseriu-se na bancada um sistema de injeção de solução concentrada composto,

basicamente, por uma válvula solenoide e um reservatório de solução concentrada (Figura 11). A vazão de injeção era variável, sendo definida conforme o número de pulsos emitidos pelo sistema de controle, melhor detalhado no item 3.1.6 Lógica de controle.

A válvula solenoide utilizada foi do modelo S-390-3-D da Bermad, com três vias de encaminhamento da água, acionamento manual ou automático, comando hidráulico tipo globo, tensão de acionamento de 24 Vca. Essa válvula foi instalada na tubulação de drenagem (Figura 11), sendo uma de suas vias obstruídas e a outra conectada a um microtubo de 4 mm de diâmetro interno, o qual era abastecido pelo reservatório de solução de alta concentração de 1 L.

Figura 13 – Curva de vazão versus pressão da bancada hidropônica nas condições de ensaio

Para possibilitar a injeção da solução concentrada na tubulação de drenagem era necessário que a pressão atuante fosse superior que a pressão na drenagem. Para disso, a base do reservatório de solução de alta concentração foi fixada a 1,65 m acima do nível do tanque de solução nutritiva, conferindo a energia potencial necessária à injeção (Figura 11). Adicionalmente, colocou-se um reservatório extra, também de 1 L, cuja base de apoio estava 0,30 m acima do suporte do reservatório inferior. A função desse reservatório era suprir o outro à medida que a solução de alta concentração era injetada no sistema, mantendo-se constante o nível de solução e, consequentemente a vazão máxima de injeção. A conexão entre os reservatórios foi feita por um microtubo de 4 mm de diâmetro interno, e a vazão de transferência foi controlada manualmente por um registro plástico.

Após a instalação do sistema de injeção verificou-se a vazão da válvula solenoide para a configuração proposta. A medida foi realizada com três repetições, e seguiu-se o mesmo método de cálculo utilizado na caracterização hidráulica da bancada, sendo obtida a vazão

média de $0,008 \text{ L s}^{-1}$.

3.1.5 Unidade de leitura do sensor

Buscando-se obter leituras estáveis da concentração de nitrato na solução nutritiva aplicada, foram realizados ensaios para verificar o método adequado de inserção do sensor na bancada do sistema de controle. Para isso, preparava-se uma solução nutritiva de concentração conhecida, calibrava-se o sensor e o inseria no ponto avaliado. Ao conectar o sensor no sistema, iniciava-se a circulação da solução na bancada de hidroponia, sendo adquiridos os dados de cada ensaio por meio da comunicação serial entre SIAPEA e o computador, dotado de um software de coleta de dados. A vazão utilizada nos ensaios foi de $0,025 \text{ L s}^{-1}$ em cada perfil hidropônico da bancada, fornecendo uma vazão total de $0,1 \text{ L s}^{-1}$.

A solução nutritiva preparada seguia a sugestão de solução para hortaliças folhosas em cultivo hidropônico tipo NFT, proposta por Furlani et al. (1999). Nas Tabelas 3 e 4 pode-se constatar a concentração de nutrientes para cultivo hidropônico NFT de hortaliças folhosas e quantidades de sais para o preparo de 1000 L e 120 L de solução nutritiva.

Tabela 3 – Concentração de nutrientes para cultivo hidropônico NFT de hortaliças folhosas

N-NO ₃	N-NH ₄	P	K	Ca	Mg	S-SO ₄	B	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn
mg L ⁻¹												
174	24	39	183	142	38	52	0,3	0,02	2,0	0,4	0,06	0,06

Fonte: Furlani et al. (1999).

Tabela 4 – Quantidades de sais para o preparo de 1000 L e 120 L de solução nutritiva

Nº	Sal/fertilizante	Fórmula química	g/1000 L*	g/120 L
1	Nitrato de cálcio hidro	Ca(NO ₃).4H ₂ O	750	90
2	Nitrato de potássio	KNO ₃	500	-
3	Fostafo monoamônio purificado	NH ₄ H ₂ PO ₄	150	18
4	Sulfato de magnésio	MgSO ₄ .7H ₂ O	400	48
5	Sulfato de cobre	CuSO ₄ .5H ₂ O	0,15	0,018
6	Sulfato de zinco	ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,50	0,060
7	Sulfato de manganês	MnSO ₄ .4H ₂ O	1,50	0,180
8	Ácido bórico	H ₃ BO ₃	1,50	0,180
9	Molibdato de amônio	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4 H ₂ O	0,15	0,018
10	Sulfato de ferro II e amônio	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ . 6 H ₂ O	14	1,68

*Adaptado de Furlani et al. (1999).

Contudo sem nitrato de potássio (KNO₃), pois este iria compor a solução de injeção. Com isso, a solução continha cerca de 108 mg L^{-1} de nitrogênio (N), que corresponde a 488 mg L^{-1} de nitrato. Com relação ao potássio, retirou-se toda a concentração recomendada, sendo que essa seria adicionada nos ensaios de injeção de nitrato. Por se tratar de um ensaio

laboratorial para teste do sistema de controle, sem a presença de plantas, a solução idealizada pode ser aceita. Como existia uma concentração inicial de nitrato na água utilizada para se fazer a solução inicial (Tabela 5), proveniente da rede de abastecimento e tratamento da ESALQ/USP, além da qualidade da água sofrer alterações temporais o valor da concentração monitorada nesse ensaio ficava em torno de 520 mg L^{-1} .

Tabela 5 – Resultados da análise química da água utilizada no preparo da solução nutritiva

Parâmetro	Resultados	Unidade
Alcalinidade total	23,2	mg L^{-1}
Acidez (CaCO_3)	29,4	mg L^{-1}
Cloreto (Cl^-)	12,2	mg L^{-1}
Nitrato (N-NO_3^-)	11,7	mg L^{-1}
Nitrito (N-NO_2^{1-})	0,01	mg L^{-1}
Sulfato (SO_4^{2-})	69,1	mg L^{-1}
Fósforo (P)	0,01	mg L^{-1}
Nitrogênio amoniacal (N-NH_3^-)	0,1	mg L^{-1}
Sódio (Na^+)	37,0	mg L^{-1}
Potássio (K^+)	4,2	mg L^{-1}
Cálcio (Ca^{2+})	14,2	mg L^{-1}
Magnésio (Mg^{2+})	1,8	mg L^{-1}
Ferro (Fe)	0,025	mg L^{-1}
Cobre (Cu)	0,025	mg L^{-1}
Manganês (Mn)	0,023	mg L^{-1}
Zinco (Zn)	0,026	mg L^{-1}
Sedimentos em suspensão	14,0	mg L^{-1}
Turbidez	2	FTU
Condutividade elétrica	0,67	mS cm^{-1}
pH	6,7	
Dureza Total	48,2	mg L^{-1}
Carbonato e Bicarbonato ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$)	23,2	mg L^{-1}
Fluoreto (F^-)	0,8	mg L^{-1}

Seguindo as recomendações do manual do eletrodo, ressaltam-se procedimentos importantes adotados: antes da calibração o eletrodo foi imerso por 30 min em uma solução de 900 mg L^{-1} ; como a solução padrão e a amostra a ser lida deveriam ter a mesma força iônica, e diante a impossibilidade de uso das soluções ISA e ISISA, as mesmas não foram usadas nesse estudo; procedia-se a checagem da temperatura das soluções padrões e da solução nutritiva a ser aplicada, prevenindo-se que a diferença de temperatura fosse superior a 5°C .

Após a etapa de preparação e agitação da solução aplicada, media-se a diferença de temperatura dos padrões e da solução aplicada. Em seguida procedia-se a calibração do eletrodo, utilizando-se os padrões 400, 500, 600, 700, 800 e 900 mg L^{-1} , e fazia-se a leitura da concentração de nitrato em três amostras coletadas em pontos aleatórios do reservatório de solução. Com isso seria possível comparar as medições realizadas pelo eletrodo no ponto de inserção e em bancada, verificando a precisão dos dados obtidos.

Foram avaliados quatro tipos de inserção do sensor no sistema estudado. À medida que o tipo avaliado fornecia dados incoerentes ou considerados insatisfatórios, readequava-se o mesmo, o que configurava um novo tipo de inserção. Essas decisões foram tomadas após a análise dos dados obtidos e interpretação dos processos físicos e químicos atuantes. Para a confirmação dos resultados realizavam-se três repetições do ensaio para cada um dos tipos de inserção. Com isso, serão descritos a seguir cada um dos tipos de inserção:

a) Inserção Tipo I:

Priorizando-se praticidade operacional, o método de inserção imediatamente idealizado foi o de conexão direta (“online”) na tubulação de recalque do sistema hidropônico. Essa decisão foi baseada no controlador de pH desenvolvido por Pinto et al., (2011), onde o sensor de pH foi inserido diretamente na tubulação de escoamento de água de irrigação. Para isso, elaborou-se um suporte de acoplamento fixado no corpo externo do eletrodo, o qual era composto de conexões de PVC (nível, união, cap, tês), de modo que o sensor permanecesse sempre imerso no fluxo de solução recalcada. No interior do suporte de acoplamento foram inseridos quatro anéis de borracha de 12 mm de diâmetro interno, impedindo eventuais vazamentos de solução. Na Figura 14 pode-se observar a conexão do sensor na tubulação pelo tipo de inserção I. Destaca-se que um suporte idêntico foi fixado no sensor de pH para a realização dos testes do sistema.

b) Inserção Tipo II:

Como os testes realizados com o tipo de inserção I disponibilizaram resultados insatisfatórios, partiu-se para sua readequação. Na idealização do tipo de inserção II considerou-se que dois agentes externos ao sensor poderiam estar causando tais resultados: a pressão e a vazão atuante. Para se minimizar e até mesmo eliminar o efeito de um desses fatores construiu-se uma espécie de desvio do fluxo (“bypass”) para a inserção do sensor, o qual continuou sendo realizado com o mesmo suporte de fixação. O bypass foi composto de dois tês de 19,05 mm, microtubos de polietileno de 6 mm de diâmetro interno, dois registros de rosca sem fim para conexão em tubos de polietileno de pequeno diâmetro interno, e registro gaveta. O registro de gaveta foi colocado entre os pontos de entrada e saída da solução do bypass, de maneira que se pudesse controlar a perda de carga na tubulação principal e encaminhar a solução nutritiva para o bypass (Figura 15). Os registros também tinham a função de variar a vazão e até mesmo parar o fluxo, caso fosse necessário.

Figura 14 – Inserção I do sensor de nitrato na bancada de hidroponia: (a) material utilizado no suporte de fixação do sensor na tubulação; (b) montagem do suporte de acoplamento; (c) suporte e sensor após montagem; (d) vista da bancada com destaque do ponto de inserção do sensor

Figura 15 – Inserção II do sensor de nitrato na bancada: (a) vista superior do bypass sem a conexão do sensor; (b) sensor conectado ao bypass

Além das três repetições realizaram-se dois ensaios adicionais para se verificar a influência da variação e a ausência da vazão no sinal do sensor. O primeiro ensaio adicional foi procedido da seguinte maneira: ligava-se o sistema e se iniciava a aquisição de dados

como nos ensaios anteriores; transcorridos 120 s, fechava-se parcialmente o registro localizado na tubulação de recalque, sendo este procedimento realizado cinco vezes até o fechamento completo do registro. O segundo ensaio adicional foi feito fechando-se os dois registros localizados no bypass, verificando-se o sinal de resposta para vazão igual à zero.

c) Inserção Tipo III:

Como as alterações propostas pelo tipo de inserção II, modificou-se o mesmo para se contornar o problema da pressurização do sensor, que afetava as leituras durante os ensaios anteriores, por estar inserido em um ambiente fechado. Assim, havia a hipótese de que a inserção do sensor após a tubulação do retorno de solução dos canais para o reservatório poderia resolver o problema. Esse método de inserção foi selecionado por possibilitar que o sensor permanecesse imerso no fluxo de solução sob a atuação da pressão atmosférica, conforme acontece na leitura laboratorial de amostras. Então, fixou-se uma bandeja de PVC de dimensões 25 x 20 x 5 cm no interior do reservatório, que recebia a solução que saía da tubulação de retorno (Figura 16). Como essa bandeja possuía uma pequena inclinação, em seguida a solução era descarregada no reservatório. Inseriu-se o sensor na extremidade oposta ao ponto de desague da solução, de modo a se obter menor perturbação no escoamento quanto possível.

Figura 16 - Inserção III do sensor de nitrato na bancada de hidroponia

d) Inserção Tipo IV:

As alterações propostas no modelo anterior não foram capazes de deixar a resposta do sensor estável, como se havia verificado com leitura procedida pelo método convencional usando béquer e agitador magnético. Foi comprovado pelos resultados do método de inserção III que além da pressão outros fatores poderiam estar interferindo na leitura do sensor, como a

diferença da velocidade de escoamento da solução na calibração e na realização dos ensaios.

Diante do estudo realizado, decidiu-se que a construção de uma unidade de leitura simulando a situação de leitura convencional de amostras poderia proporcionar resultados satisfatórios. Assim, conforme ilustrado na Figura 17, sobre um suporte foi fixado um reservatório tranquilizador, uma haste rígida para fixação do sensor, duas válvulas solenoides, sendo uma para operação de adução e outra para operação de drenagem do reservatório tranquilizador. Para a conexão entre reservatório tranquilizador, válvulas e tubulação de recalque utilizaram-se microtubos de polietileno com 4 (adução) e 6 mm (drenagem) de diâmetro interno.

Figura 17 – Unidade de leitura da inserção IV do sensor de nitrato na bancada de hidroponia

Foram testados três reservatórios tranquilizadores, cujo volume de cada um deles foi de 100, 50 e 25 cm³ (Figura 18). Com as reduções de volume dos reservatórios pretendia-se reduzir o tempo despedido com o enchimento e a drenagem do reservatório. Com isso, seria possível realizar um maior número de ações de controle (leitura e injeção), o que levaria a um ajuste mais rápido na operação de controle. À medida que se alterava o reservatório avaliava-se o efeito que a redução do volume provocava alguma alteração na estabilidade do sinal emitido pelo sensor nos ensaios realizados. Porém, com a redução do volume foi observado a similaridade no sinal do sensor, optando-se pelo de 25 cm³, por requerer um menor tempo para troca da solução, possibilitando controle mais rápido.

Figura 18 – Reservatórios tranquilizadores avaliados na montagem da inserção tipo IV: da esquerda para direita, respectivamente, 100, 50 e 25 cm³

Para o reservatório adotado o volume trocado para realizar uma nova medição foi de 5 mL, devido à inserção do sensor no interior do reservatório. Para se determinar o tempo necessário para se proceder de enchimento e drenagem do reservatório tranquilizador foram realizados testes de abertura e fechamento manual das respectivas válvulas solenoides sob a mesma vazão, fixada para realização dos ensaios dos métodos posteriores ($0,1 \text{ L s}^{-1}$). Nessas condições de ensaio, a unidade de leitura proposta permitiu a realização da adução em 1,3 s e da drenagem em 2 s, sendo a diferença devido à pressurização da válvula de adução.

Mediante as alterações propostas, nesse tipo de inserção, a solução foi coletada na tubulação de recalque, e mediu-se a concentração da solução nutritiva na condição estática. Diante disso, definiu-se que antes de cada um dos ensaios se calibraria o sensor sob as mesmas condições de que seriam realizadas as leituras. Após se proceder a medição da concentração, descartava-se a solução no perfil hidropônico que a unidade de leitura encontrava-se instalado.

3.1.6 Lógica de controle

Buscou-se a inserção de uma lógica de controle que permita uma atuação rápida, exata e menos sensível a ruídos e a discrepâncias entre o modelo definido e o processo real, sendo essas características imprescindíveis para sua aplicabilidade.

No caso desse projeto, o controle do sistema de injeção executado pelo microcontrolador operava por meio do tempo de abertura da válvula solenoide (T_a) responsável pela injeção de solução de controle de alta concentração. A lógica foi baseada na diferença (E) existente entre a concentração de ajuste desejada pelo usuário (CD) e a concentração instantânea (CI), medida pelo SIAPEA. Sucintamente, de acordo com a Figura 19, o sistema estimava o valor da CI por meio do sensor, calculava o valor de “ E ”, que era

utilizado para a determinação do T_a , por meio de uma equação específica ajustada, descrita adiante. Assim, o SIAPEA acionava a válvula de injeção durante um tempo T_a , realizando o controle. Com isso, as decisões futuras eram baseadas nas respostas proporcionadas por essas ações.

Figura 19 – Fluxograma da lógica de controle

Especificamente para esse sistema de automação, além da definição da equação de controle que determina o T_a da válvula injetora, existem outras variáveis que quando alteradas interferem nos resultados obtidos: a concentração da solução de injeção e o tempos de abertura máximo e mínimo ($T_{a_{max}}$ e $T_{a_{min}}$) da válvula. Esses fatores só podiam ser definidos por intermédio de testes empíricos, nos quais se buscava prioritariamente a eficiência do controle. Entretanto, deve-se ter cautela na atribuição dos valores desses fatores, uma vez que, podem levar a uma atuação inadequada.

No caso do $T_{a_{max}}$ e da concentração da solução a ser injetada, valores elevados poderiam provocar o incremento da concentração acima do valor definido pelo usuário; e valores baixos contribuíam para ajustes morosos. Para o $T_{a_{min}}$, valores elevados contribuem para um ajuste abaixo do valor definido pelo usuário, uma vez que, ao se atingir esse valor o SIAPE encerrava a injeção de solução de alta concentração; em contrapartida, valores baixos podem resultar em ajuste com concentração final acima do desejado. Vale lembrar que, como

a equação levava em conta o erro entre os parâmetros de controle, o T_a calculado era proporcional ao erro.

Adicionalmente, como a unidade de leitura adotada faria a troca da solução no decorrer da operação de controle, realizou-se a determinação do tempo de estabilização do sinal do sensor para se efetuar uma nova leitura. Esse tempo deve-se à perturbação causada pelo movimento da solução no interior do reservatório tranquilizador, além da diferenciação da condição em que se realizava a calibração do sensor (solução estática). A duração do ensaio foi de 1900 s, sendo trocada a solução do reservatório tranquilizador a cada 180 s, totalizando-se 10 trocas por ensaio. A aquisição de dados foi feita continuamente por meio da comunicação serial. Repetiu-se o ensaio por três vezes para se verificar a existência de variabilidade entre os testes. Por fim, foi adotado um tempo de estabilização de 12 s, após cada troca de solução. Os dados obtidos nesse ensaio serão apresentados e discutidos oportunamente.

Na execução dos ensaios realizados em todo processo de definição da lógica de controle, foram mantidas as mesmas definições de solução nutritiva, vazão e calibração dos ensaios realizados no item anterior. Para esses testes e os que seriam realizados o ajuste da concentração de nitrato em solução, inseriram-se no interior do reservatório seis bombas submersas, vazão de $0,08 \text{ L s}^{-1}$, sendo três fixadas na base e as demais na parede interna no reservatório de solução. Assim, possibilitou-se a mistura entre a solução presente no reservatório e a injetada pelo sistema de controle.

Dentre os critérios de seleção do modo de controle a ser adotado estavam a simplicidade de cálculo, prioritário para qualquer sistema de controle automatizado, e resultados satisfatórios dos indicadores de desempenho do controle. Os principais modos de controle possíveis de ser implementados são o proporcional, o derivativo, o integrativo e o mais utilizado em sistemas de controle dinâmico, o controlador proporcional derivativo integrativo (PID). Contudo a escolha do modo de controle mais adequado só pode ser realizado por meio de testes empíricos.

O primeiro modo de controle implementado foi o proposto por Pinto et al. (2011) para o controlador de pH, sendo proporcional derivativo (PD) (Equação 15). A ação de controle calculada por esse tipo de equação é proporcional à diferença “E” entre as concentrações CI e CD, e adicionalmente, considerava-se a variação do erro no tempo como indicativo do erro futuro. Para essa equação foi inserida uma restrição, devido a uma possível falha no sistema provocada pela execução de uma divisão por zero, quando o erro entre leituras consecutivas são iguais. A restrição implementada foi a adoção de uma constante de proporcionalidade

(Kp=1), o qual substitui o termo que multiplica “E”.

$$Ta_k = Ta_{k-1} + \left(\frac{Ta_{k-1} - Ta_{k-2}}{E_{k-1} - E_{k-2}} \right) E_k \quad (15)$$

em que:

Ta_k , Ta_{k-1} e Ta_{k-2} – tempo de abertura da válvula correspondente a leitura (entrada) nos instantes k , $k-1$ e $k-2$, s; e,

E_k , E_{k-1} e E_{k-2} – diferença entre CI e CD, nos instantes k , $k-1$ e $k-2$, mg L⁻¹.

O $Ta_{\max}$ adotado foi de 1,99 s, e o $Ta_{\min}$ foi de 0,04 s. O valor do $Ta_{\min}$ foi definido de acordo com resultados obtidos por Martins (2012), que ao testar o tempo mínimo de atuação para o mesmo tipo de válvula usada nesse experimento, obteve o tempo de 0,03 s.

O ciclo adotado para cada ação do controlador teve uma duração de 19 s, que compreendia o tempo entre a adução do reservatório tranquilizador (1,3 s); o tempo de estabilização da leitura do sensor (12 s); a leitura da concentração atual (0,01 s); injeção de solução de alta concentração (1,99 s); drenagem do reservatório tranquilizador (2 s) e, procedimentos internos de cálculo e envio de dados para a serial (cerca de 1,7 s).

O valor de CD adotado para avaliação da lógica de controle foi de 780 mg L⁻¹ de NO₃, que é equivalente a 172 mg L⁻¹ de N, o qual é próximo ao recomendado para sistemas hidropônicos com cultivo de hortaliças folhosas. Como a solução inicial apresentava concentração inicial em torno de 520 mg L⁻¹, o ajuste promoveria um aumento aproximado de 55 mg L⁻¹ de N, no volume de 120 L de solução, sendo que a concentração de injeção utilizada tinha 10000 mg L⁻¹ de nitrato de potássio (KNO₃).

Após a realização do ensaio, que será discutido oportunamente, houve a necessidade de redução do tempo despedido para o ajuste. Como se almejava nesse ensaio um ajuste completo em um tempo inferior a 15 min, que um tempo médio de circulação de água em um sistema hidropônico, alterou-se a concentração da solução de injeção e o modo de controle. Por se tratar de um sistema de automação que necessitava de uma dinâmica lenta, devido às restrições de aquisição de dados pelo eletrodo (necessidade de 12 s entre leituras), verificou-se que o modo de controle que mais se adequava a essa situação era o proporcional, além de ser uma lógica mais simplificada. Para isso, a concentração da solução de injeção passou a ser de 20000 mg L⁻¹.

No modo de controle proporcional, o Ta era obtido multiplicando-se “E” pelo coeficiente de proporcionalidade (Kp). Diferentes equações, lineares e potenciais, foram

testadas para este cálculo, como pode ser observadas nas Equações 16 a 20. Para facilitar a identificação da equação proporcional foi atribuída uma nomenclatura para cada uma das equações testadas.

$$\text{LP1:} \quad Kp = 1 + 9 * \left(\frac{E}{E_1}\right) \quad Ta = Kp * E \quad (16)$$

$$\text{LP2:} \quad Kp = 1 + 3 * 2^2 * \left(\frac{E}{E_1}\right) \quad Ta = Kp * E \quad (17)$$

$$\text{LP3:} \quad Kp = 1 + 4^2 * \left(\frac{E}{E_1}\right) \quad Ta = Kp * E \quad (18)$$

$$\text{LP4:} \quad Kp = 1 \quad Ta = Kp * E^2 \quad (19)$$

$$\text{LP5:} \quad Kp = 1 + 9 * \left(\frac{E}{E_1}\right) \quad Ta = Kp * E^{1,5} \quad (20)$$

Após a realização dos ensaios, os quais seguiram a mesma metodologia para o modo de controle PD, adotou-se a Equação 19 para compor a lógica de controle. Entretanto, necessitava-se aprimorar os fatores de controle para regularizar a automação proposta. Por fim, após uma série de testes preliminares, ficou estabelecido o $T_{\max}$ de 2,69 s, o $T_{\min}$ de 0,10 s, e o tempo gasto no processamento interno foi para 2 s. Tais alterações conferiram um intervalo de 20 s para cada ação do controlador efetuada no sistema. O $T_{\min}$ adotado permitia uma segurança no processo de automação, pois para $E \leq 10 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrato a lógica de controle deixava de atuar.

Também se alterou a concentração da solução de injeção para 30000 mg L^{-1} , uma vez que, nas condições de ensaio (volume de 120 L de solução, concentração inicial em torno de 520 mg L^{-1} e concentração final de 780 mg L^{-1}), essa concentração permitiria o uso de cerca de 1 L de solução.

Para cada ensaio determinou-se o desempenho do controlador avaliado mediante os seguintes índices: tempo de assentamento (t_A); tempo de duplicação (t_0); e tempo de subida (t_s), integral do erro absoluto (IEA); integral do erro quadrático (IEQ); integral do erro absoluto ponderado pelo tempo (IEAT). Seguiu-se a metodologia de cálculo proposta por Faccin et al. (2004) e Shinskey (1994). Entretanto foi necessário fazer uma adaptação na metodologia de cálculo, tendo em vista na metodologia proposta nos cálculos dos erros são considerados o valor de referência (nesse caso seria 780 mg L^{-1}).

Como foi inserido na lógica um $T_{\min}$, valores de erro que são cobertos por essa faixa de tempo não permitem uma ação de controle. Esse artifício é bastante usado em aplicações

práticas evitando-se chaveamentos espúrios indesejados, quando o erro é próximo de zero. Contudo, cria-se uma faixa de erro permanente em que a ação do controlador não atua. Essa faixa de erro fica limitada por um valor de concentração proporcionado pelo Ta_{min} , nesse estudo denominado de valor de referência (limite inferior), e pelo valor de CD definida pelo usuário (limite superior). Como os erros que se mantivessem no interior da faixa de erro permanente não penalizavam a ação de controle, do ponto de vista prático, esses desvios não foram considerados no cálculo dos índices integrativos do erro. Assim, nos cálculos dos erros gerados pela lógica de controle consideraram-se os valores abaixo do limite inferior e acima do limite superior, respectivamente.

3.1.7 Testes do sistema

A eficácia do sistema de automação proposto no controle da concentração de nitrato na solução aplicada foi verificada mediante a realização de uma série de testes, para diferentes valores de concentração de ajuste. A solução inicial foi preparada da mesma maneira que nos itens anteriores, assim como se adotou o mesmo valor de vazão ($0,1 \text{ L s}^{-1}$).

Os valores selecionados de concentração de ajuste foram 780, 1002 e 1445 mg L^{-1} , tendo em vista que esses valores correspondiam a incrementos de cerca de 59, 109 e 209 mg L^{-1} de N em relação à solução inicial, faixa comum em aplicação hidropônica. Para cada valor de ajuste foram realizadas quatro repetições.

A calibração foi readequada para atender às diferentes situações avaliadas. Nos ensaios cuja concentração de ajuste foi 780 mg L^{-1} , os padrões de calibração adotados foram 400, 500, 600, 700, 800 e 900 mg L^{-1} . No caso do ajuste para 1002 mg L^{-1} , os pontos de calibração foram 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1400 mg L^{-1} . E, para o ajuste a 1445 mg L^{-1} realizou-se a calibração com os padrões 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 1750 mg L^{-1} . Essas configurações foram elaboradas para evitar que as concentrações de ajuste estivessem próximas dos pontos extremos da calibração.

A coleta de dados foi feita por meio da porta serial do controlador e armazenado em um microcomputador com o auxílio de um programa para o computador desenvolvido em Linguagem Pascal (Figura 20). Para iniciar a aquisição de dados o usuário deveria selecionar a porta de comunicação entre o microcomputador e o controlador, e em seguida a opção “Iniciar” na interface do programa. Iniciava-se o armazenamento de um relatório com as seguintes variáveis: tempo instantâneo (s), tempo acumulado (s), Ta (ms) da válvula de injeção, concentrações atual (CI) (mg L^{-1}), concentração desejada (CD) (mg L^{-1}), Kp , e pH.

Os dados eram enviados ao software pelo microcontrolador após cada ação de controle a uma taxa de transferência de 9600 bits s^{-1} . No término do ensaio, o usuário deveria selecionar a opção “Encerrar”, e em seguida a opção “Salvar”, para que o relatório no formato de arquivo “*.txt” fosse armazenado no local indicado pelo usuário. Adicionalmente, o programa possibilitava ao usuário a visualização dos dados num gráfico atualizado sempre que novos dados chegassem do SIAPEA, revelando como está ocorrendo a dinâmica de controle.

Figura 20 – Interface do programa desenvolvido para aquisição dos dados no computador

Buscando-se comprovar as leituras realizadas pelo sensor, em cada ensaio coletavam-se amostras de 15 mL de solução em tempos preestabelecidos. Realizaram-se oito pontos de coletas, em triplicata. Como os ensaios tiveram tempos de ajuste diferenciados, os pontos de coletas foram espaçados no tempo de duração de modo a verificar a alteração da concentração no decorrer dos ensaios. Desse modo os tempos de coleta para cada um dos ajustes foram os seguintes: 0, 3, 6, 9, 12, 15, 20 e 30 min (para a concentração de 780 mg L^{-1}); 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 40 min (1002 mg L^{-1}); 0, 10, 20, 30, 35, 40, 45 e 50 min (1445 mg L^{-1}).

Determinou-se a concentração de nitrato das amostras coletadas segundo método descrito por Yang et al. (1998), fundamentado no método colorimétrico, efetuando-se leituras da absorbância por meio de espectrofotometria ultravioleta em comprimento de onda de 410 e 420 nm. Complementarmente, determinou-se a concentração de potássio por fotometria de chama de emissão e a CE com condutivímetro de bancada com compensação de temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos sensores

Buscando-se obter o modelo de equação que correlacionava a concentração de nitrato com a diferença de potencial gerada no eletrodo de nitrato utilizado, realizou-se uma calibração inicial para toda sua faixa de medição. Durante esse ensaio a temperatura das amostras foi de 24,2 °C, a qual se manteve constante no decorrer do ensaio. Na Figura 21 verifica-se a resposta do eletrodo de nitrato sem a amplificação do sinal de saída.

Figura 21 – Resposta do sensor de nitrato para as concentrações padrão, sem a amplificação do sinal elétrico

Pode-se observar que o sinal de resposta do eletrodo de íon específico de nitrato possui relação inversa com a concentração desse ânion, conforme observado por Catrall (1997) e Bianchi (2008). O modelo exponencial apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9917 para o teste realizado, sendo assim, apenas 0,83% da variância não é explicada pelo modelo de regressão. Ressalta-se que cada ponto do gráfico representava o valor médio de 10 repetições, cada qual obtida de um valor médio de 1000 leituras. Foi verificado adicionalmente uma variabilidade maior dos dados para valores de concentração inferiores a 250 mg L⁻¹, o que pode ser constatado na Tabela 6, por meio do desvio padrão e do coeficiente de variação. Contudo, a variabilidade obtida foi considerada satisfatória para fins agrícola.

A calibração realizada em medidores comerciais consideram cinco pontos de solução padrão conhecida, as quais devem estar na faixa de concentração dos desconhecidos (amostras). Assim, optou-se por uma calibração com seis soluções padrões, seguindo o modelo exponencial. O sensor foi calibrado antes de todos os testes, sendo que todas as soluções de calibração eram preparadas no mesmo dia em que se realizava tal procedimento.

Tabela 6 – Diferença de potencial média gerada pelo sensor de nitrato (mV), com aquisição de 1000 dados e sem amplificação do sinal elétrico

Repetições	Concentração de nitrato (mg L ⁻¹)									
	1	10	100	250	500	750	1000	2000	4000	6000
1	288,0	238,2	179,8	164,4	146,7	134,4	119,5	99,1	77,7	67,5
2	289,2	237,4	181,8	164,0	145,5	133,3	118,9	98,6	77,5	66,8
3	288,9	235,2	180,5	163,6	145,9	133,4	118,6	98,9	78,1	66,9
4	287,3	235,8	177,0	163,4	146,2	133,6	118,6	98,6	78,2	67,2
5	286,8	235,2	179,9	164,0	146,0	133,3	118,5	98,5	78,1	66,5
6	291,4	235,4	178,4	163,9	146,3	134,6	118,4	98,4	78,0	66,8
7	292,0	234,6	179,2	164,0	147,0	133,9	117,7	98,8	78,0	67,4
8	292,1	234,2	178,4	162,5	146,9	134,0	117,8	98,2	77,8	66,7
9	283,2	232,3	178,6	162,8	146,7	133,8	118,3	98,6	77,3	66,6
10	285,6	231,8	179,0	161,7	147,0	133,9	118,2	99,0	77,7	66,9
Média*	288,4	235,0	179,3	163,4	146,4	133,8	118,5	98,7	77,9	66,9
Desvio Padrão	2,90	1,98	1,32	0,84	0,52	0,45	0,53	0,27	0,28	0,32
CV (%)	1,00	0,84	0,74	0,51	0,35	0,34	0,45	0,27	0,36	0,49

Após a amplificação do sinal verificou-se que o ganho real proporcionado foi de 15,82, diferindo do valor previsto que era de 16. Essa diferença deveu-se à variação das características elétricas dos componentes do circuito amplificador, tais como resistores e capacitores. Por isso, constatou-se que estes tipos de circuito devem ser sempre aferidos quando empregados em aplicações que requerem precisão.

Na Figura 22, observa-se o CV do sinal de resposta médio do sensor de nitrato para diferentes tempos de equilíbrio, tanto entre as repetições, quanto entre as 500 leituras que compunham cada valor médio obtido na rotina de leitura. Foram realizadas 10 repetições para cada concentração e para cada tempo de equilíbrio avaliado. Com o aumento do tempo de equilíbrio houve uma redução na variabilidade do sinal de resposta do sensor entre as repetições (Figura 22a). A partir do tempo 210 s todas as concentrações avaliadas apresentaram um CV entre 1,2% e 2,1%. O CV observado para as concentrações estudadas após esse tempo de equilíbrio apresentou uma tendência à estabilidade, indicando que o equilíbrio entre o módulo sensível e a solução padrão havia sido atingido.

Por meio da Figura 22b verifica-se que as próprias características do princípio químico de medição do sensor, aliado ao número de dados coletados em cada rotina de leitura (500 leituras), contribuíram para um CV médio de 0,92% para todos os dados avaliados. Desse modo a variabilidade existente entre as repetições de cada uma das concentrações recebem contribuição direta da variabilidade intrínseca ao princípio químico de medição, e da própria rotina de leitura elaborada. Entretanto, os dados coletados a partir do ponto de equilíbrio (240 s) foram considerados aceitáveis para a precisão necessária no tipo de aplicação a que se destina.

Figura 22 – Variação do sinal de resposta médio do sensor de nitrato para diferentes tempos de equilíbrio: (a) entre repetições; (b) entre as 500 leituras que compunham o valor médio de cada repetição

Diante do exposto, manteve-se a rotina de leitura com aquisição de 500 observações e adotou-se o tempo de equilíbrio nas calibrações de 240 s. Esse valor foi escolhido visando a segurança nos processos de calibração e do próprio sistema de controle desenvolvido. Segundo o fabricante do sensor, para concentrações elevadas os tempos de equilíbrio poderiam ser inferiores. Contudo, a faixa de concentração de nitrato normalmente aplicado em hidroponia varia de 0 à 300 mg L⁻¹ de N, em base de nitrato esse valor seria de 0 à 1328 mg L⁻¹ de nitrato, incluindo o intervalo de concentração que necessita de maior cuidado na calibração. Adicionalmente, o sistema desenvolvido também pode ser utilizado visando o manejo químico de soluções nutritivas, como é o caso da hidroponia, necessitando-se trabalhar com valores de concentração mais baixa.

Como o manual elaborado pelo fabricante não informava sobre o tempo de estabilização da resposta do sensor para uma variação na concentração do analito, realizou-se um ensaio de caráter preliminar para essa análise. Verificou-se que o sensor apresentava um aumento do sinal ao ser retirado da solução, que foi possível de ser detectada pelo SIAPEA. Na Figura 23 essas elevações do valor do sinal são representadas pelos picos de leitura após se aumentar as concentrações, nos tempos 92, 193, 293 e 394 s, respectivamente, mas não detectado na diminuição da concentração, no tempo 490 s. Porém, foram leituras pontuais, que tendiam à estabilização transcorrido 1 s da mudança.

Figura 23 – Estabilidade do sinal de resposta e tempo de detecção do sensor de nitrato

Após ocorrer uma estabilização na leitura, a diferença de potencial medida nos terminais do sensor ainda apresentava alguma variação, mesmo permanecendo imerso na solução analítica. Tal variação pode ser explicada pelo princípio de medição do instrumento (resposta da atividade do íon nitrato livre em solução), e ao fato que a solução estava sendo agitada, conforme recomendação do fabricante, logo, pode-se supor que a detecção do íon nitrato livre alterava-se constantemente nos eletrodos.

Considerou-se que o tempo de estabilização nesses ensaios era aquele que correspondesse a 95% do valor médio do sinal do sensor, lido pelo SIAPEA. Salienta-se que nessa análise foram excluídos os dados referentes aquele 1 s de aquisição após a troca de solução. Foram obtidos os tempos de 1, 3, 4, 4, e 5 s, respectivamente, para as trocas de solução de 100 para 150 mg L⁻¹, 150-250, 250-350, 350-400, e de 400 para 200 mg L⁻¹.

Pode-se observar que este tempo estava ligado à amplitude da diferença de concentração entre as soluções lidas em sequência. Somente para a troca de soluções de 350-400 mg L⁻¹ que houve alguma perturbação inesperada na troca da solução, o que conferiu um tempo de estabilização de 4 s para uma diferença de apenas 50 mg L⁻¹. Constatou-se ainda que quando se diminuiu a concentração da solução um tempo de detecção maior deve ser esperado, como ocorreu entre a troca de soluções de 400 para 200 mg L⁻¹. Isso pode ser explicado pelo processo de troca de íons nitrato, que anteriormente estavam presos na gaiola polar do transportador ionóforo presente membrana polimérica, com a solução nutritiva de menor concentração.

Segundo especificações de outro fabricante para um eletrodo similar ao utilizado, o tempo de estabilização para uma variação de 10⁻⁶ mol L⁻¹ para 10⁻² mol L⁻¹ é cerca de 15 s, sendo considerado 90% do valor médio da resposta emitida pelo sensor. Como não se obteve informações da constituição do padrão de calibração utilizado por essa empresa, considerou-se que, caso fosse com nitrato de sódio, a faixa de variação seria de 0,085 mg L⁻¹ para 849,95 mg L⁻¹. Por isso, pode-se considerar que um tempo de estabilização de 5 s obtidos nos ensaios estava dentro do esperado para o tipo de sensor utilizado.

Tendo em vista que não foi realizada a determinação da concentração de nitrato pelo método do espectrofotômetro, para cada um dos padrões, não se pôde fazer uma análise da diferença de leitura por parte do sensor. Contudo, pôde-se determinar o CV das leituras realizadas, os quais foram de 0,26, 1,86, 3,43, 1,48, 2,07, e 7,18%, para as concentrações de 100, 150, 250, 350, 400, e 200 mg L⁻¹, respectivamente. Do mesmo modo que no cálculo anterior foram excluídos os dados de 1s após a troca da solução.

Em relação pH da solução, o sensor de pH utilizado não participava efetivamente do sistema de controle desenvolvido, mas servia para o monitoramento dos efeitos da injeção de solução concentrada no pH. No dispositivo adotado, similar ao desenvolvido por Pinto (2010), realizaram-se alterações no circuito eletrônico: no “offset” para leitura do sensor e no ganho real da amplificação do sinal.

O ajuste do “offset” do circuito eletrônico do pH proporcionou uma diferença de potencial de 2,59 V para um pH de 7, que representa metade da escala do pH. A diferença de potencial ficou aproximadamente metade da faixa máxima de funcionamento do microcontrolador, que é de 0 a 5 V. Na Figura 24a verifica-se a curva de resposta do sensor de pH depois do ajuste pelo offset e amplificação do sinal. O ganho real fornecido pelo amplificador operacional do sensor de pH foi de 4,3 diferindo do valor teórico que era de 4,0. Da mesma maneira que na amplificação do eletrodo de nitrato, essa variação se deve a

variação das características elétricas dos componentes do circuito amplificador.

A variação no coeficiente angular das equações de calibração do pH (Figura 24), pode ter sido provocado por uma resistência de entrada do sinal no microcontrolador. Isso se justifica pelo fato de não se poder medir diretamente a diferença de potencial (mV) em sensores com alta impedância (caso do sensor de pH), sendo realizada a medida na saída do amplificador operacional de ganho unitário, como o auxílio do um multímetro digital.

A curva de calibração do sensor pode ser observada na Figura 24b, podendo-se comprovar, por meio da equação de regressão linear, que a amplitude máxima que poderia ser medida pelo dispositivo era de 14,68. Esse valor está fora da escala de leitura do pH, porém mostra que o sensor podia detectar toda a amplitude de medição do pH. Entretanto, esperava-se que a faixa de leitura no sistema estivesse entre 5 e 7, por estar usando uma solução recomendada para produção de culturas hortícolas folhosas em sistema hidropônico.

Essas determinações permitiram iniciar os ensaios de ajuste da concentração do nitrato nas soluções.

Figura 24 – Sinal de resposta do sensor de pH: (a) sinal elétrico amplificado e com offset; (b) leitura do conversor analógico digital

4.2 Tipos de inserção do eletrodo no sistema de controle

Os testes realizados com o intuito de encontrar o método de inserção que promovia a obtenção de um sinal de resposta estável do eletrodo serão discutidos seguindo a ordem em que se avançaram os testes em laboratório. São apresentados os resultados e as devidas considerações supostas. Adicionalmente, foi pertinente a seleção de uma das repetições de cada um dos métodos estudados para elucidar a problemática de cada teste, visto que as respectivas repetições não apresentaram variações significantes nos resultados.

As soluções utilizadas nos ensaios seguiram a formulação esclarecida na metodologia,

porém apresentaram pequenas variações. Após a preparação e circulação da solução por 15 min, determinou-se a concentração média da solução aplicada em cada teste, as quais foram de 523, 500, 555, e 490 mg L⁻¹, respectivamente para os tipos de inserção I (“online”), II (“bypass”), III (reservatório de solução), e IV (unidade de leitura). Em todos os testes a diferença de temperatura entre as soluções padrão e aplicada estavam no intervalo de diferença recomendado pelo fabricante (até 5 °C), sendo que a máxima observada foi de 0,7 °C.

O sinal de resposta obtido pela inserção tipo I, onde o eletrodo era conectado na tubulação de recalque, foi oscilatório do tipo senoidal com magnitude de oscilação média de 76,3 mg L⁻¹ (Figura 25). Além disso, observou-se que os valores lidos pelo sensor não condiziam com o observado na solução utilizada (523 mg L⁻¹). O resultado obtido explicitava que outros fatores, externos ao eletrodo, estavam atuando no módulo sensitivo e tornando a aquisição instável. Três fatores em potencial poderiam estar interferindo na leitura, sendo eles: a vazão, a turbulência e a pressão. O primeiro fator porque, segundo a recomendação do fabricante, a calibração e a leitura de amostras devem ser realizadas sob a mesma velocidade de agitação. Essa orientação mostra de maneira indireta a sensibilidade do sensor quanto à variação de velocidade da solução, podendo invalidar a calibração executada anteriormente. No caso do segundo fator, supôs-se que a turbulência do fluxo de solução gerada pelos acessórios que compunham o suporte de acoplamento do sensor poderia interferir no equilíbrio dinâmico do íon de interesse na superfície da membrana polimérica. Quanto a pressão, supôs-se que a membrana polimérica do módulo sensitivo poderia estar sendo afetada pela pressurização do sistema.

Para que se pudesse excluir dois dos fatores supostos foi idealizada a inserção tipo II, onde o sensor foi instalado em um “bypass”. Dessa forma, ao se fechar os registros que faziam parte da estrutura montada, a solução ficaria estática e se avaliaria somente o efeito da pressurização do sistema. Os resultados obtidos apresentaram valor diferente da solução utilizada (500 mg L⁻¹) e mantiveram-se oscilatório, contudo a magnitude de oscilação média de 50,5 mg L⁻¹ (Figura 25). Na realização dos ensaios observou-se que os resultados foram similares tanto para a condição do “bypass” totalmente aberto como para a condição totalmente fechado, e também nos níveis intermediários avaliados. Tal resultado indicou que a pressurização do sistema estava atuando no módulo sensitivo e condicionando o sinal de resposta.

No caso da inserção tipo III, a estrutura de leitura foi montada após a tubulação de drenagem dos perfis hidropônicos. Nesse caso, o eletrodo estava sob a pressão atmosférica

local, e posicionado de modo a sofrer menor perturbação possível devido ao escoamento. Os resultados obtidos mantiveram-se instáveis para aplicação em automação, a magnitude média da variação do sinal de resposta foi de $29,4 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 25). Adicionalmente, os valores lidos pelo eletrodo diferiram dos verificados na solução utilizada (555 mg L^{-1}).

Figura 25 – Sinal de resposta do sensor de nitrato para os diferentes tipos de inserção avaliados

Ao se analisar os resultados do método de inserção III comprovou-se que o sinal de resposta do sensor era influenciado tanto pela pressão, quanto pela velocidade de escoamento e turbulência da solução, as quais eram, inevitavelmente, diferentes daquela utilizada na calibração. Além disso, as condições que a calibração estava sendo realizada (com béqueres e agitação circular da solução padrão) não eram coincidentes com as condições de leitura. Diante do exposto, verificou-se a necessidade de se realizar a calibração nas mesmas condições que a medição seria realizada, e assim garantir uma melhor precisão na leitura.

Após a elaboração de soluções paliativas chegou-se a conclusão que, para o tipo de sensor utilizado nessa pesquisa, a unidade de leitura deveria possibilitar a medição semelhante a que é realizada pelo método convencional. Com isso elaborou-se a inserção tipo IV, o qual era realizado por meio de uma unidade de leitura, apresentada e descrita anteriormente.

O sinal de resposta observada nos testes realizados na inserção tipo IV apresentou a estabilidade necessária para a automação proposta (Figura 25). Como a calibração do eletrodo e a leitura das amostras da solução utilizada foram realizadas na unidade desenvolvida, foram

observadas diferenças de até 10 mg L^{-1} entre os valores lidos. Contudo, nesse momento não foram feitos testes comparativos entre o valor lido pelo sensor e o valor determinado pelo espectrofotômetro. O intervalo de tempo para aquisição de dados no ensaio da inserção tipo IV foi de 28 s, tendo em vista que não se conhecia o valor adequado do tempo de estabilização do sinal do sensor após a troca de solução no reservatório da unidade, pois os ensaios de tempo de estabilização haviam sido realizados fora da bancada. Inicialmente, adotou-se um tempo de 15 s, sendo o tempo restante necessário para a troca de solução no reservatório, aquisição de dados e processamento interno pelo SIAPEA.

Com isso, realizou-se o teste para se verificar o tempo de estabilização a ser adotado para o teste da lógica de controle a ser implementada. Os resultados de um ensaio realizado podem ser observados na Figura 26, sendo que os demais apresentaram resultados similares, e por esse motivo não serão apresentados.

Figura 26 – Sinal de resposta sensor para o teste do tempo de estabilização: (a) detalhe geral dos resultados obtidos; (b) detalhe da alteração e reestabilização do sinal após uma troca de solução

Cada vez que se procedia a troca de solução o sensor enviava um sinal de resposta superior ao que estava sendo lido anteriormente. Isso se deve ao fato do módulo sensível não estar em contato com a solução, ficando à atmosfera local. Observou-se que o valor do sinal lido a cada processo de troca alterava-se aleatoriamente (Figura 26a), o que pode ser explicado pelo tempo em que o eletrodo não estava em contato com a solução. Foi observado que durante o processo de esvaziamento do reservatório tranquilizador uma fina camada de solução por vezes permanecia aderida ao sensor e, como esse fenômeno ocorre aleatoriamente, a cada procedimento de troca de solução, também é aleatório o valor do sinal de resposta, chegando a um valor máximo de 54714 mg L^{-1} .

Ao se analisar o tempo em que o sensor levava para atingir 95% do valor médio lido antes do processo de troca de solução, particularmente para cada troca realizada, verificou-se que o tempo máximo observado, em todas as repetições, foi menor que 10 s (Figura 26b). Com o intuito de garantir uma ação mais segura do controlador desenvolvido optou-se por adotar um tempo de 12 s.

De posse de todas essas avaliações partiu-se para o teste da lógica de controle que seria adotada para realizar o controle da concentração de nitrato em solução.

4.3 Avaliação das lógicas de controle

Na Figura 27 podem ser visualizadas as respostas das lógicas de controle avaliadas. Percebe-se que ocorreu a presença de ruídos no sinal de resposta, os quais são caracterizados por picos que não condizem com os demais valores presentes no sinal de resposta de uma mesma lógica testada. Esses ruídos foram provocados pela formação de bolhas de ar na adução do reservatório tranquilizador. Na realização dos testes a adução feita pela base do reservatório, e como o processo de esvaziamento e enchimento acontecia rapidamente, em alguns momentos gerava-se vórtice, que formavam as bolhas de ar. Tal fato evidenciou um dos problemas desse método de aquisição de dados. Diante disso, a adução do reservatório foi alterada para a parte superior do mesmo após os testes da lógica de controle.

A concentração da solução preparada para o teste apresentou uma variação na leitura do sensor de até $28,4 \text{ mg L}^{-1}$, apresentando o valor médio de 563 mg L^{-1} . Essa variação pode ter sido causada pela variação temporal da qualidade da água (RIBEIRO et al., 2005), de erros envolvidos no processo de preparação da solução, ou até por erros oriundos do princípio de medição do sensor. Contudo, devido ao baixo valor de variação da concentração inicial, a mesma foi considerada de efeito irrelevante no teste das lógicas de controle.

Figura 27 – Resposta do controlador para diferentes lógicas de controle

Observa-se que a lógica proporcional derivativa (LPD) apresentou o maior tempo de ajuste, requerendo 2762 s para atingir 95% do valor de ajuste definido pelo $Ta_{\min}$ (770 mg L^{-1}). Esse resultado pode ser justificado pela influência conjunta da concentração da solução de injeção (10000 mg L^{-1}) do $Ta_{\max}$ (1990 ms) e de características intrínsecas da ação derivativa. O modo de controle derivativo atua sobre a taxa de variação do erro no tempo, contribuindo para um ajuste rápido quando as variações de erro são maiores. Em contrapartida, se o sinal do sensor se mantiver constante entre duas leituras, ou com pequena diferença, para um pequeno intervalo de tempo, o efeito da ação derivativa não ocorre, ou é minimizado.

Como o sistema de controle desenvolvido tinha uma dinâmica lenta, devido ao elevado tempo de resposta do sensor utilizado, a lógica derivativa não seria a mais apropriada. A lógica derivativa é aplicada a sistema de dinâmica contínua e de alta complexidade. Para o caso do controlador desenvolvido, especificamente, a lógica mais adequada seria a proporcional (LP). O modo de controle proporcional é caracterizado por sua simplicidade e por dispensar a etapa de sintonização, a qual é necessária nos controladores PID, amplamente adotados em sistemas complexos (FACCIN, 2004; LEITE et al., 2010).

Diante desses resultados, optou-se por alterar a concentração da solução de injeção para 20000 mg L^{-1} e avaliar o controlador com LPs. Como foram testadas lógicas

proporcionais com equações de cálculo de T_a diferentes, o mesmo aconteceu com os valores de referência de encerramento da atuação, cujos valores foram de 764, 765, 766, 774, 769 mg L^{-1} para as lógicas LP1, LP2, LP3, LP4 e LP5, respectivamente (Figura 27). Na Tabela 7 são apresentados os valores dos índices de desempenho t_A , t_0 , t_s , IEA, IEQ, e IEAT. Salienta-se que no cálculo dos índices foram excluídos os ruídos provocados pelas bolhas de ar, a fim de não se mascarar os resultados de cada equação de controle avaliado com valores não consistentes.

Tabela 7 – Valores dos índices de desempenho avaliados para a resposta dos controladores utilizados

Lógicas	Critérios*					
	t_A (s)	t_0 (s)	t_s (s)	IEA ($\times 10^3$)	IEQ ($\times 10^3$)	IEAT ($\times 10^3$)
LPD	2762	3414	2839	14,6	1662,4	15974,2
LP1	883	1530	1266	7,8	806,8	4405,8
LP2	1044	1368	1114	7,1	744,7	3433,9
LP3	839	1090	794	8,4	809,2	7925,9
LP4	604	780	530	8,4	968,6	6314,9
LP5	912	1310	854	7,9	1169,3	2907,8

t_A : tempo de assentamento; t_0 : tempo de duplicação; t_s : tempo de subida; IEA: integral do erro absoluto; IEQ: integral do erro quadrático; IEAT: integral do erro absoluto ponderado no tempo.

Considerando-se os índices que tem o tempo como parâmetro comparativo contata-se que a LP4 possibilitou o menor tempo em todos os parâmetros. Essa lógica promoveu o assentamento do sinal de resposta na faixa de $\pm 5\%$ do valor de referência (t_A) em 604 s, sendo o primeiro erro nulo (t_0) obtido em 780 s, e o tempo de subida (t_s) de 530 s. Verifica-se que o tempo de assentamento obtido pela LP4 foi 4,6 vezes inferior ao valor do mesmo índice obtido pela LPD. Em compensação, a LP2 proporcionou os menores resultados para os índices IAE e IEQ, que consideram o erro como parâmetro. Isso se deve a ajustes intensos para erros maiores, e suaves quando apresentava erros menores, proporcionados por essa lógica, o que pode ser observado claramente na Figura 27. Com relação ao IEAT, a LP5 promoveu o menor valor, que se deve a melhor estabilidade do controle após ter se atingido o valor de referência.

Percebe-se na Figura 27 que a LP3 e a LP4 ultrapassaram o valor de referência durante a ação do controlador, e por isso apresentaram os valores mais altos de IEAT dentre as lógicas proporcionais. Como se sabe, tal critério penaliza erros que se mantêm no tempo, tanto para valores superiores como inferiores ao valor de referência. Esse resultado revelou que o $T_{a_{\min}}$ utilizado foi inadequado para essas lógicas, necessitando que se regulasse esse fator por meio de testes empíricos, de modo que o controle fosse realizado dentro do limite especificado pelo usuário.

Como se pretendia obter uma lógica que permitisse ajustar cerca de 50 mg L^{-1} de N em um tempo inferior a 15 min, selecionou-se a LP4 para se dar continuidade ao testes em laboratório. Após uma sequência de testes empíricos, as regulagens finais dos fatores da lógica de controle foram: $T_{a_{\max}}$ de 2690 ms, $T_{a_{\min}}$ de 100 ms, concentração da solução de injeção de 30000 mg L^{-1} . Tais alterações conferiram um intervalo de 20 s para cada ação do SIAPEA, sendo o controle encerrado quando se atingia a concentração 770 mg L^{-1} .

A resposta do controlador proporcional adotado pode ser visualizada na Figura 28. Pode-se notar que o t_A foi de 375 s, enquanto que o t_0 ocorreu em 613 s. Com a regulagem do $T_{a_{\max}}$ e do $T_{a_{\min}}$ minimizou-se a ocorrência de concentrações finais acima do valor definido pelo usuário, corroborando para valores reduzidos do IEA ($2,9 \times 10^3$), do IEQ ($333,6 \times 10^3$), e do IEAT ($1361,4 \times 10^3$). O t_S apresentou o valor de 356 s. De posse desses resultados, alterou-se a entrada da adução no reservatório tranquilizador e seguiu-se para os testes finais do sistema de automação.

Figura 28 – Resposta do controlador para a lógica de controle proporcional final

4.4 Teste do sistema

Na Figura 29 são apresentados os resultados do controle realizado pelo SIAPEA para diferentes valores de concentração de ajuste de nitrato. Em cada uma das concentrações avaliadas (780, 1002, e 1445 mg L^{-1}) realizaram-se quatro ensaios da ação de controle (E1, E2, E3 e E4), para se ter repetibilidade nos resultados obtidos. Também foram incluídos os valores de concentração das amostras coletadas ao longo de cada repetição, determinados no espectrofotômetro, permitindo a comparação entre o valor lido pelo eletrodo e o determinado pelo método padrão. Dessa maneira, as interpretações dos resultados obtidos foram realizadas

considerando-se os pares de dados (leitura do sensor x determinação padrão) em cada tempo de coleta de solução. Por isso, nos resultados apresentados as inferências foram feitas para as diferenças entre as duas leituras.

A eficácia do controlador pode ser analisada considerando-se dois pontos principais: o ajuste do nitrato propriamente dito, e a eficiência da lógica de controle. Isso ocorre porque o modo de atuação no processo de controle é feito com base em informações da realimentação, por meio do sensor utilizado. Desse modo, o processo de controle dependia da lógica implementada e da exatidão das informações recebidas que serviam como base de decisão.

A água utilizada no preparo das soluções aqui avaliadas possuía concentração média de nitrato de $11,7 \text{ mg L}^{-1}$, cujas demais especificações foram apresentadas anteriormente na Tabela 5. A concentração inicial média da solução, determinada pelo método padrão, para todos os ensaios procedidos foi de 524 mg L^{-1} , sendo verificadas pequenas variações causadas por fatores já mencionados. No caso das calibrações realizadas, em todos os ensaios obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,9981, sendo todas equações validadas em planilha eletrônica.

Avaliando-se o ajuste para a concentração de 780 mg L^{-1} (Figura 29a) pode-se dividir as repetições realizadas em dois grupos: o primeiro formado por repetições que executaram-se o ajuste de modo inadequado (E2 e E3), e o segundo por repetições que o realizaram com exatidão (E1 e E4). Os ensaios E2 e E3 apresentaram leituras incorretas da concentração da solução quando comparado com a concentração observada pelo método padrão. Observa-se nesses ensaios um erro permanente ao longo de todo o ensaio, tendo um valor médio de 89 mg L^{-1} . Diante desse fato, supôs-se que efeitos adversos da presença de íons interferentes poderiam estar provocando à situação observada, assim foram coletadas amostras da água que estava sendo utilizada para preparação da solução inicial. Os resultados da análise química da água utilizada nos ensaios E2 e E3 indicaram a presença de $91,3 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto, evidenciando a presença desse interferentes próximo ao limite de segurança ($\geq 100 \text{ mg L}^{-1}$).

Em compensação, ainda na Figura 29a, observa-se que os desvios médios, dos oito tempos de coleta, entre o valor medido pelo sensor e o padrão, nos ensaios E1 e E4, foram de $25,58$ e $26,63 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 8). Convertendo esse valor com base na massa atômica do nitrogênio (N) obteve-se cerca de 6 mg L^{-1} , sendo esse valor considerado permissível para aplicação que se destina. Essa conversão possibilita avaliar os desvios conforme são recomendadas as soluções nutritivas aplicadas na agricultura. Já para E2 e E3, consideradas inadequadas, os desvios médios observados foram de $102,39$ e $75,16 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 29 – Ajuste da concentração de nitrato em solução nutritiva feitos pelo SIAPEA para diferentes concentrações de ajuste definidas pelo usuário: (a) 780 mg L⁻¹, (b) 1002 mg L⁻¹ e (c) 1445 mg L⁻¹

No caso do ajuste para a concentração de 1002 mg L⁻¹ (Figura 29b) constata-se que os ensaios E2 e E3 possibilitaram um desvio entre o medido e o padrão de 40 mg L⁻¹ (9 mg L⁻¹ de N), enquanto que nos demais ensaios esse desvio foi equivalente ao dobro desse valor. O

aumento observado no valor dos desvios pode ser justificado pela realização da calibração em intervalos maiores entre as concentrações padrão (200 mg L^{-1}), quando se compara com o intervalo utilizado no primeiro nível de controle avaliado (100 mg L^{-1}). Esse mesmo efeito ocorreu nos ensaios para o nível de controle de 1445 mg L^{-1} , cujo o intervalo utilizado foi de 250 mg L^{-1} .

Tabela 8 – Desvios entre as concentrações de nitrato medidas pelo sensor e determinadas no espectrofotômetro para diferentes concentrações de ajuste

Concentração de ajuste (mg L^{-1})	Repetição	Desvio Máximo (mg L^{-1})	Desvio Mínimo (mg L^{-1})	Desvio Médio (mg L^{-1})	Desvio Padrão	CV (%)
780	E1	46,87	4,71	25,58	14,53	56,79
	E2	125,11	81,11	102,39	14,55	14,21
	E3	94,01	56,21	75,16	15,50	20,62
	E4	49,74	0,26	26,63	21,03	78,98
1002	E1	112,29	26,56	84,18	29,92	35,54
	E2	85,17	0,47	35,80	38,20	106,71
	E3	78,37	20,62	42,35	17,07	40,31
	E4	142,26	35,09	89,92	37,95	42,20
1445	E1	274,91	72,86	163,45	68,39	41,84
	E2	86,74	5,07	34,25	27,14	79,26
	E3	119,88	0,60	48,37	38,34	79,26
	E4	266,06	97,47	196,32	60,02	30,57

Para o ajuste para a concentração de 1445 mg L^{-1} (Figura 29c) observa-se que E2 e E3 apresentaram os maiores tempo de estabilização da concentração desejada, em média de 2313 s. Essas repetição proporcionaram desvios médios de $34,25$ e $48,37 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Com relação aos ensaios E1 e E4, verifica-se um erro permanente que se manteve desde o início do ensaio, o que proporcionou um ajuste em menor tempo. Percebe-se pelos dados obtidos E1 e E4 que o erro na estimativa da concentração inicial foi em média de 120 mg L^{-1} . Tal fato evidencia a elevada sensibilidade do eletrodo utilizado a qualquer tipo de interferente na solução aplicada e de calibração, e que efeito semelhante ao ocorrido nos ensaios E2 e E3 para o ajuste a concentração de 780 mg L^{-1} poderia estar ocorrendo nesses ensaios.

Salienta-se que a aplicabilidade desse eletrodo no meio agrícola fica condicionada a presença de íons interferentes abaixo dos níveis de segurança, sendo necessária a realização da análise química da água utilizada para a preparação da solução nutritiva. Contudo, caso tivesse sido empregada à mesma água na preparação das soluções de calibração e da solução aplicada os efeitos dos interferentes poderia ser minimizados. Lembrando-se que na metodologia proposta optou-se por preparar as soluções de calibração com água deionizada, conforme acontece usualmente nas análises laboratoriais.

Ao se analisar graficamente os desvios entre o valor medido pelo eletrodo e pelo

método padrão, em todos os ensaios realizados, percebe-se uma particularidade: os desvios reduziam à medida que se aproximava do valor desejado. Essa diminuição pode ser justificada pela maneira que se procedia a calibração do eletrodo, alocando o valor correspondente a concentração desejada em um dos pontos centrais. Desse modo, reduziram-se os erros relativos à leitura de concentrações que estivessem próximos ou inferiores/superiores a pontos extremos de calibração.

A Tabela 9 apresenta os valores dos índices de desempenho para os ensaios realizados.

Tabela 9 – Valores dos índices de desempenho avaliados para a resposta do controlador para as diferentes concentrações de ajuste

Concentração de ajuste (mg L ⁻¹)	Repetição	t _A (s)	t ₀ (s)	t _S (s)	Critérios*		
					IEA (x10 ³)	IEQ (x10 ³)	IEAT (x10 ³)
780	E1	637	975	558	4,42	667,79	1103,86
	E2	358	497	339	1,83	184,54	276,72
	E3	398	637	378	2,26	236,30	414,78
	E4	598	717	558	3,44	436,96	821,62
1002	E1	975	1135	916	10,38	2453,59	4132,70
	E2	1057	1235	956	11,14	2663,87	4542,32
	E3	1035	1234	896	12,01	3176,42	4760,77
	E4	816	995	757	8,44	1923,78	2990,63
1445	E1	1832	1972	1533	40,86	21895,02	27269,55
	E2	2508	2747	2111	65,79	41950,57	59404,55
	E3	2117	2236	1758	53,57	32724,62	42173,46
	E4	1931	2050	1653	43,73	24012,64	30583,25

t_A-tempo de assentamento; t₀-tempo de duplicação; t_S-tempo de subida; IEA - integral do erro absoluto; IEQ - integral do erro quadrático; IEAT - integral do erro absoluto ponderado no tempo.

Ao se considerar os ensaios que apresentam os menores desvios entre o valor medido pelo eletrodo e determinado pelo método padrão verificou-se que para a concentração desejada de 780, 1002, e 1445 mg L⁻¹, o t_A médio foi de 618, 1046, e 2313 s, respectivamente. Observou-se que o t_A obtido para o ensaio de 780 mg L⁻¹ foi abaixo do valor que se pretendia atingir na idealização do projeto, o qual era de 900 s (15 min). Com relação aos índices integrativos, notou-se que os ensaios considerados apresentaram valores superiores aos demais ensaios dentro de um mesmo valor de concentração de ajuste. Tal efeito pode ser explicado pelo fato desses ensaios terem requerido um maior tempo para atingir a estabilização e, conseqüentemente, maior erro acumulado.

Assim como no sistema de controle do pH proposto por Pinto et al. (2011) conclui-se que o ajuste da concentração instantânea para a desejada foi mais relacionada com a constituição física do SIAPEA do que com a lógica de controle, pois dependia das informações da realimentação. Além disso, como a injeção foi realizada no reservatório, necessitando um tempo para a mistura entre as soluções, houve um atraso na detecção da

mudança da concentração na solução. Entretanto, essa defasagem foi necessária para que se obtivesse a leitura de uma solução mais homogênea possível.

De modo geral, constatou-se que a lógica de controle se mostrou eficiente para os diferentes valores avaliados. Primeiramente, a mesma executou a injeção de solução concentrada nos momentos oportunos e, em um segundo momento, conseguiu manter a concentração dentro do limite estabelecido e com um sinal de resposta estável.

Com relação à alteração da concentração de potássio, CE e pH, devido a injeção da solução de 30000 mg L⁻¹ de KNO₃, optou-se por apresentar somente um dos ensaios para cada valor de concentração de ajuste (Figura 30). Tal escolha pode ser justificada pelo fato dos ensaios terem apresentado, de modo geral, comportamento similar. As variações que foram observadas são resultantes do encerramento da injeção de solução concentrada provocada pela estabilização do sinal de resposta do sensor em torno do valor de referência para a respectiva concentração de ajuste. Os ensaios selecionados estavam entre os que possibilitaram menores desvios entre a medição do sensor e a determinação do método padrão. Para facilitar o entendimento denominou-se o ensaio relativo ao ajuste de 780 mg L⁻¹ de “controle A”, o ajuste de 1002 mg L⁻¹ de “controle B”, e o ajuste de 1445 mg L⁻¹ de “controle C”.

Observou-se que o ajuste do potássio foi próximo ao esperado para as concentrações de ajuste de 780 e 1002 mg L⁻¹, apresentando os valores finais de 187 e 274 mg L⁻¹, e sendo esperado 180 e 280 mg L⁻¹. Entretanto, para o ajuste de 1445 mg L⁻¹ a concentração final média de potássio observada foi de 500 mg L⁻¹, diferindo do esperado que estava em torno de 560 mg L⁻¹. Os valores de concentração de potássio esperados foram calculados tomando por base a porcentagem de potássio presente no KNO₃ (36%) e os incrementos relativos de N para as concentrações de ajuste avaliadas.

Os valores de CE aumentaram cerca de 0,30, 0,43, e 1,23 dS m⁻¹ os ajustes de 780, 1002, e 1445 mg L⁻¹, respectivamente. Observa-se que a CE atingida após o encerramento dos ajustes de 780 e 1002 mg L⁻¹ foram mantidas entre os valores de 1,4 e 1,6 dS m⁻¹, recomendados por Furlani et al. (1999), para hortaliças folhosas na fase de produção. No caso da variação do pH foi observado um aumento de 0,4, 0,3 e 0,4 para os ajustes de 780, 1002, e 1445 mg L⁻¹, respectivamente.

Diante dos dados obtidos nos ensaios de avaliação do sistema de automação seria prudente indicar que para valores maiores de concentração de ajuste, deve-se ampliar o número de pontos na operação de calibração. Assim, diminuir-se-iam os intervalos entre as concentrações padrão e, conseqüentemente, os ajustes incorretos. Dessa maneira, presume-se que os desvios observados entre as medições do sensor e determinadas pelo método padrão

reduziriam. Todavia, essa alteração traria maior complexidade na utilização do eletrodo por parte dos produtores, contribuindo negativamente para a sua adoção.

Figura 30 – Alteração da concentração de potássio, condutividade elétrica e pH durante a realização dos ensaios de controle avaliados: 780 mg L^{-1} (Controle A), 1002 mg L^{-1} (Controle B), e 1445 mg L^{-1} (Controle C)

Com relação ao eletrodo de nitrato observou-se a mesma necessidade relatada por Gienling et al. (2005), que afirmam que uma série de dificuldades ainda precisam ser resolvidas, em particular, a estabilidade e robustez do sistema de medição e a expectativa de vida dos sensores do tipo íon específicos. Devido aos inúmeros procedimentos de uso e calibração, esse modelo de sensor pode trazer dificuldades para aplicação na agricultura. Diante dessa constatação verifica-se a necessidade de continuidade desse estudo aplicado a diferentes modelos de sensores do tipo íon específico.

Diante do exposto verificou-se que a estratégia de manejo de solução nutritiva utilizando sistemas de automação similares ao SIAPE é uma alternativa factível. Contudo, faz-se necessário a realização de estudos complementares para a obtenção de resultados mais conclusivos, do ponto de vista técnico e de viabilidade econômica do sistema idealizado.

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pôde-se concluir que:

- a) O Sistema de Aquisição, Processamento e Acionamento (SIAPEA) possibilitou a obtenção de leituras instantâneas da concentração de nitrato, bem como permitiu a definição de concentração de ajuste e execução automática do controle aplicado à solução nutritiva;
- b) A avaliação em laboratório revelou que a lógica de controle proporcional apresentou desempenho superior à lógica proporcional derivativa, sendo a mais adequada ao sistema proposto. Além disso, a lógica de controle proporcional foi eficaz no ajuste da solução para os valores definidos pelo usuário em um tempo de estabilização inferior ao idealizado no projeto, mantendo a estabilidade do sinal de resposta do eletrodo dentro dos critérios de desempenho considerados satisfatórios.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento dessa pesquisa permitiu uma série de reflexões que, almejando-se a continuidade desse trabalho, devem ser deixadas como recomendações, dentre elas podem-se ressaltar:

- Como o software de controle elaborado permite a inclusão de sensores semelhantes, pode-se dar continuidade aos estudos voltados para o controle de outro nutriente, como por exemplo, o potássio. Adicionalmente, o SIAPEA é uma alternativa para o monitoramento dos nutrientes em solução, sendo necessária a inclusão da aquisição de dados via porta serial na rotina de medição. Embora para a realização do monitoramento de soluções nutritivas necessitem de um estudo de viabilidade econômica, tendo em vista que os sensores de íon específico tem alto valor de mercado e possuem vida útil reduzida;
- O sistema de controle automático desenvolvido apresentou a restrição de ajuste da concentração do nitrato somente no reservatório de solução nutritiva a ser aplicada, dificultando a ampla adoção em sistemas fertirrigados que por ventura necessitem de uma automação em tempo real. Tal restrição se deve a características intrínsecas ao princípio de medição e a configuração física do sensor utilizado. Diante disso, devem-se realizar estudos mais abrangentes, com diferentes modelos de sensores íon específico, e estimular a busca por métodos de detecção mais robustos, maior vida útil das células sensores e maior praticidade de utilização;
- Visando a automatização do procedimento de calibração outra estratégia usual na química analítica pode ser explorada, a chamada calibração por adição de padrão. Nessa estratégia adições conhecidas do analito são injetadas na solução matriz, minimizando possíveis interferências ocasionadas pela troca de matriz (soluções padrão). Essa adição poderia ser realizada por meio do controle do tempo de abertura de uma válvula solenoide, a qual seria alimentada por uma solução padrão de concentração conhecida. Adicionalmente, recomenda-se o uso de mesma água para a preparação tanto dos padrões de calibração quanto da solução nutritiva a ser analisada, com o objetivo de minimizar o efeito da presença de íons interferentes;
- Para permitir que o sistema desenvolvido possa atuar quando submetido a diferentes vazões, faz-se necessário uma readequação na operação de enchimento e drenagem do reservatório da unidade de leitura, uma vez que os tempos adotados foram definidos

arbitrariamente para a situação específica do estudo. Nesse caso, deve-se utilizar um circuito de detecção de nível de solução, para manter o volume de solução entre os limites mínimo e máximo para drenagem e adução, por meio de abertura/fechamento das válvulas. Tal modificação traria benefícios quanto à automação da unidade de leitura, e em contrapartida tornaria a montagem do sistema mais complexa;

- Outra melhoria que pode ser realizada no sistema, é automação do abastecimento do reservatório de solução concentrada pelo reservatório secundário, responsável por manter o nível constante de solução, e, com isso a injeção de uma vazão constante pela válvula solenoide. Da mesma maneira que foi relatado para o aprimoramento da unidade de leitura, um circuito de detecção de nível de solução e uma válvula atuadora solucionaria esse problema;
- Objetivando-se atuar no manejo químico de soluções nutritivas, existe ainda a necessidade de alocação de uma válvula atuadora no reservatório de solução. Dessa forma ao se verificar concentrações acima do valor de interesse, poder-se-ia acionar a entrada de água, sendo realizada a diluição necessária;

A busca por estratégias de manejo baseadas no controle individual de cada nutriente possui entraves na disponibilidade comercial de pacotes tecnológicos, uma vez que, os fertilizantes de aplicação radicular por via hídrica fornecem nutrientes de forma conjunta. Assim, a idealização de um sistema de controle automático que consiga atender a demanda de nutrientes das plantas ajustando a vazão de injeção do conjunto misto de soluções é de alta complexidade.

Por outro lado, a realização de pesquisas que priorizem o controle eficaz do uso de fertilizantes, tantos os realizados via sensores aplicados via solo, solução nutritiva e até mesmo na própria planta, devem ser incentivadas para o aprimoramento das técnicas utilizadas no setor agrícola.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, C.A.B.; CUNHA, F.F.; RAMOS, M.M.; SOARES, A.A.; PIZZIOLO, T. A.; OLIVEIRA, R.A. Análise da automação em um sistema de irrigação convencional fixo por miniaspersão. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v.15, n.2, p.109-118, 2007.
- ARAÚJO, J.S.; ANDRADE, A.P.; RAMALHO, C.I.; AZEVEDO, C.A.V. Cultivo do pimentão em condições protegidas sob diferentes doses de nitrogênio via fertirrigação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.13, n.5, p.559–565, 2009.
- ARTIGAS, J.; JIMENEZ, C.; LEMOS, S.G.; NOGUEIRA, A.R.A.; TORRE-NETO, A.; ALONSO, J. Development of a screen-printed thin-film nitrate sensor based on a graphite-epoxy composite for agricultural applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v.88, p. 337-344, 2003.
- BALBINOT, A.; BRUSAMARELLO, V.J. **Instrumentação e Fundamentos de Medidas**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2010. 404p.
- BAR-YOSEF, B. Trickle irrigation and fertilization of tomatoes in sand dunes; Water, N and P distribution in soil and uptake by plants. **Agronomy Journal**, Madison, v.69, p.486-491, 1977.
- BIANCHI, S.R. **Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa**. 2008. 124p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Oxford University Press, , Livraria Almedina, 1996. 415p.
- BLANCO, F.F. **Tolerância do tomateiro a salinidade sob fertirrigação e calibração de medidores de íons específicos para determinação de nutrientes na solução do solo e na planta**. Piracicaba, 2004. 115p. Tese (Doutorado em Irrigação e Drenagem) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2004.
- BRAGA, N.C. **Curso básico de eletrônica**. São Paulo: Saber, v.1, 1990. 140p.
- BOMAN, B.J. Fertigation versus conventional fertilization of flat wood grape fruit. **Fertilizer Research**, The Hague, v.44, p.123-128, 1996.
- BRESLER, E. Trickle-drip irrigation. Principles and application to soil-water management. **Advances in Agronomy**, San Diego, v.29, p.343-393, 1977.
- BÜHLMANN, P.; PRETSCH, E.; BAKKER, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors. **Chemical Reviews**, Washington, v. 98, p. 1593, 1998.
- CÁRCERES, E.J.B. Disseny, construcció i avaluació d’analitzador per a la monitorització mediambiental. Bellaterra, 2001. 337p. Tese (Doutorado em Ciencias Experimentais) – Universidade Autônoma de Barcelona. Bellaterra, 2001.
- CASARINI, E.; FOLEGATTI, M.V. Aspectos relevantes na fertirrigação de flores e

hortaliças. In: FOLEGATTI, M.V. (Org.). **Fertirrigação: citros, flores e hortaliças**. Guaíba-RS: Agropecuária, 1999. cap. 5, p.441-458.

CARRIJO, A.O.; SILVA, W.L.C.; MAROUELLE, W.A.; SILVA, H.R. Tendências e desafios da fertirrigação no Brasil. In: FOLEGATTI, M.V. (Org.). **Fertirrigação: citros, flores e hortaliças**. Guaíba-RS: Agropecuária, 1999. cap. 1, p.155-169.

CATTRALL, R.W. **Chemical sensors**. Oxford University: New York, 1997. 30p

CLOUGH, G.H.; LOCASCIO, D.S.J.; OLSON, S.M. Yield of successively cropped polyethylene-mulched vegetables as affected by irrigation method and fertilization management. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, Alexandria, v.115, n.6, p.884-887, 1990.

DASBERG, S.; BAR-AKIVA, S.; SPAZISKY, S.E.; COHEN, A. Fertigation versus broadcasting in an orange grove. **Fertilizer Research**, The Hague, v.15, p.147-154, 1988.

DIAS, N.S.; DUARTE, S.N.; SILVA, E.F.F.; GLOAGUEN, T.V. Avaliação e calibração de métodos rápidos para determinação de nitrato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 30, 2003. **Anais...** SBEA: Goiânia, 2003. p. 10-14.

DUENHAS, L.H.; VILLAS BOAS, R.L.; SOUZA, C.M.P.; RAGOZO, C.R.A.; BULL, L.T. Fertirrigação com diferentes doses de NPK e seus efeitos sobre a produção e qualidade de frutos de laranja (*Citrus sinensis* O.) 'Valência'. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.24, n.1, p.214-218, 2002.

FACCIN, F. **Abordagem Inovadora no Projeto de Controladores PID**. Porto Alegre, 2004. 124p. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

FEIGIN, A.; LETEY, J.; JARRELL, W.M. Celery response to type, amount and method of N-fertilizer application under drip irrigation. **Agronomy Journal**, Madison, v.74, p.971-977, 1982.

FERNANDES, J.C B.; KUBOTA, L.T.; OLIVEIRA NETO, G. Ion-selective electrodes: historical, mechanism of response, selectivity and concept review. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.1, p.120-130. 2001.

FREIRE, C.C.A.; PRADO, R.T.A. **Emprego de dispositivos automáticos em aparelhos sanitários para uso racional da água**. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 2000. 14p.

FURLANI, P.R.; SILVEIRA, L.C.P.; BOLONHEZI, D.; FAQUIN, V. **Cultivo hidropônico de plantas**. Campinas: IAC, 1999. 52p.

GÄRDENÄS, A.I.; HOPMANS, J.W.; HANSON, B.R.; SIMÜNEK, J.S. Two-dimensional modeling of nitrate leaching for various fertigation scenarios under micro-irrigation. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v.74, p. 219-242, 2005.

GARZELLA, T.C.; ARMINDO, R.A.; BOTREL, T.A.; QUEIROZ, T.M. Automação da leitura de vazão de um vertedor utilizando mecanismos de radiofrequência. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 36, 2007. Bonito. **Anais...** Bonito: SBEA, 2007. p. 1-4.

GIELING, T.H.; VAN STRATEN, G.; JANSSEN, H.J.J.; WOUTERS, H. Ise and Chemfet sensors in greenhouse cultivation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v.105, n.1, p. 74-80, 2005.

GODOY, L.J.G. **Manejo do nitrogênio em cobertura na cultura do milho (*Zea mays* L.) em solo arenoso baseado no índice relativo de clorofila**. 2002. 94p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, SP, 2002.

GOLDBERG, D.; SHMUELI, M. Drip irrigation-a method used under arid and desert conditions of high water and soil salinity. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v.13, p.38-41, 1970.

GOSMANN, H.L. **Um sistema multivariável de tanques acoplados para avaliação de técnicas de controle**. Brasília, 2002. 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

HARTZ, T.K.; HOCHMUTH, G.J. Fertility management of drip-irrigated vegetables. **HortTechnology**, Alexandria, v.6, n.2, p.168-172, 1996.

IBARS, R.A.F. **Desenvolvimento e avaliação de tubos Venturi para medição de vazão**. 2004. 61p. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

JIMENEZ, C.; BRATOV, A.; ABRAMOVA, N.; BALDI, A. ISFET Based Sensors: Fundamentals and Applications. In: GRIMES, C.A.; DICKEY, E.C.; PISHKO, M.V. (Ed.). **Encyclopedia of Sensors**. Stevenson Ranch, CA, USA: American Scientific Publishers, v. 5, p. 151-196, 2006.

JIMÉNEZ, S.; ALÉS, J.I.; LAO, M.T.; PLAZA, B.; PÉREZ, M. Evaluation of nitrate quick test to improve fertigation management. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.37, p.2461-2469, 2006.

KIM, H.J.; HUMMEL, J.W.; SUDDUTH, K.A.; MOTAVALLI, P.P. Simultaneous Analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.71, n.6, p. 1867–1877, 2007.

KIM, H.J.; SUDDUTH, K.A.; HUMMEL, J.W. Soil macronutrient sensing for precision agriculture. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v.11, n.10, p.1810-1824. 2009.

LEITE, M.S.; FILETI, A.M.F.; SILVA, F.V. Desenvolvimento e aplicação experimental de controladores fuzzy e PID convencional em um bioprocesso. **Revista Controle e Automação**, Campinas, v.21, n. 2, p. 147-158, 2010.

LEMOES, S.G. **Análise em fluxo e análise in situ como estratégia de melhoramento da sequência analítica de amostras agronômicas**. 2005. 201p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

LEMOS, S.G.; MENEZES, E.A.; CHAVES, F.S.; NOGUEIRA, A.R. A.; TORRE-NETO, A.; PARRA, A.; ALONSO, J. In situ soil phosphorus monitoring probe compared with conventional extraction procedures. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.40, n.7, p. 1282-1294, 2009.

LOPEZ, R.J.; ABREU, J.M.H.; REGALADO, A.P.; HERNÁNDEZ, J.F. **Riego localizado**. Madrid: Iryda, 1992. 405p.

MAIA, F.J.de.O.; MAIA, J.de.O. Estudo da estabilidade e de outras características de um dispositivo eletrônico para a calibração de eletrodos de medição de pH. In: ENCONTRO PARA A QUALIDADE DE LABORATÓRIOS, 2005, São Paulo. **Anais...** São Paulo: REMESP, 2005. p. 1-6.

MALAVOLTA, E. **ABC da Adubação**. São Paulo: Editora Agronômica CERES, 1979. 256p.

MARTINEZ, H.E.P. **Manual prático de hidroponia**. 1.ed. Viçosa: Aprenda Fácil, 2006. 271p.

MARTINS, L.L. **Desenvolvimento de um regulador de pressão microprocessado**. Piracicaba, 2012. 71 p. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2012

MOORE, C.F. Control Modes - Closed-Loop Response. In: LIPTÁK, B.G. (Ed.). **Instrument Engineers' Handbook: Process Control**. 3rd ed. Boca Raton: CRC, 1999. chap. 2, p.135-148.

O'DWYER, A. **Hand book of PI and PID controller tuningrules**. London: Imperial College Press, 2009. 608p.

PAPADOPOULOS, I. Constant feeding of field-grown tomatoes irrigated with sulphate water. **Plant and Soil**, The Hague, v.88, p.231-236, 1985.

PAPADOPOULOS, I. Fertigation in Cyprus and some other countries of the Near East region. In: FAO. **FAO Proceeding “Fertigation/Chemigation”**, 1991. p.67-82.

PAPADOPOULOS, I. Phosphorus fertigation of trickle-irrigated potato. **Fertilizer Research**, The Hague, v.31, p.9-13, 1992.

PAPADOPOULOS, I. Fertirrigação: situação atual e perspectivas para o futuro. In: FOLEGATTI, M.V. (Org.). **Fertirrigação: citros, flores e hortaliças**. Guaíba-RS: Agropecuária. 1999. cap. 1, p.1-74.

PAPADOPOULOS, I. Processo de transição da fertilização convencional para a fertirrigação. In: FOLEGATTI, M.V.; CASARINI, E.; BLANCO, F.F.; BRASIL, R.P.C.; RESENDE, R.S. (Org.). **Fertirrigação: flores, frutas e hortaliças**. Guaíba-RS: **Agropecuária**, v.2, 2001. cap. 1, p.9-69.

PHENE, C.J.; BEALE, D.W.. High-frequency irrigation for water nutrient management in humid regions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.40, p.430-436, 1976.

PINTO, M.F. **Desenvolvimento de um sistema de controle do pH da água para a irrigação localizada**. Piracicaba, 2010. 115p. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

PINTO, M.F.; CAMARGO, A.P.; ALMEIDA, A.C.S.; ALVES, D.G.; BOTREL, T.A. Desenvolvimento de um sistema para o controle do pH da água para microirrigação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.15, n.2, p.211–217, 2011.

PINTO, M.F.; SALVADOR, C.A.; CAMARGO, A.P.; ALVES, D.G.; BOTREL, T. A. Desempenho de lógicas de controle para ajuste automático do pH da água utilizada em microirrigação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.18, 2014. No prelo.

PITTS, D.J.; HAMAN, D.Z.; SMAJSTRLA, A.G. **Causes and prevention of emitter plugging in microirrigation systems**. Florida: University of Florida, 2003. 12p.

RIBEIRO, T. A. P.; AIROLDI, R. P. da S.; PATERNIANI, J. E. S.; SILVA, M. J. M. da. Variação dos parâmetros físicos, químicos e biológicos da água em um sistema de irrigação localizada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.9, n. 3, p. 295-301, 2005.

RUZICKA, J. The seventies – golden age for ion selective electrodes. **Journal of Chemical Education**, Easton, v.74, n.2, p. 167-170, 1997.

SANCHES, G.M.; SILVEIRA, H.L.; NAKAMURA, K.S.; MAGALHÃES, P.S.G. Sensores de macronutrientes do solo “on-the-go” para fins de agricultura de precisão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 50., 2011, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá: SBEA, 2011. p. 1-10.

SHINSKEY, F.G. **Feedback controllers for the process industries**. New York: McGraw-Hill, 1994. 281p.

SILVA, P.F.; LIMA, C.J.G.; BARROS, A.C.; SILVA, E.M; DUARTE, S.N. Sais fertilizantes e manejo da fertirrigação na produção de tomateiro cultivado em ambiente protegido. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.17, n.11, p.1173–1180, 2013.

SILVEIRA, P.R.; SANTOS, W.E. **Automação e Controle Discreto**. 2 ed. São Paulo: Érica, 1999. 229p.

SOUZA, R.O.R.M.; BOTREL, T.A. Desenvolvimento e avaliação de sistema de sistema de irrigação automatizado para áreas experimentais. **Irriga**, Botucatu, n.3, v.14, p. 365-382, 2009.

SOUZA, M.J.F. Ajuste de curvas pelo método dos quadrados mínimos. Disponível em: <<http://www.decom.ufop.br/prof/marcone/Disciplinas/MetodosNumericoseEstatisticos/QuadradosMinimos.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2011.

STARK, J.C.; JARRELL, W.M.; LETEY, J.; VALORAS, N. Nitrogen use efficiency of trickle-irrigated tomatoes receiving continuous injection of N. **Agronomy Journal**, Madison, v.75, p.672-676, 1983.

TESTEZLAF, R.; MATSURA, E.E. Automação aplicada à fertirrigação. In: FOLEGATTI, M.V. (Org.). **Fertirrigação: citros, flores e hortaliças**. Guaíba-RS: Agropecuária, 1999. cap. 2, p.207-235.

TORRES, K.Y.C.; MARZAL, P.C.; KUBOTA, L.T.; BAKKER, E. Recentes avanços e novas perspectivas dos eletrodos íon-seletivos. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n. 5, p.1094, 2006.

VILLAS BÔAS, R.L.; ANTUNES, C.L.; BOARETTO, E.A.; SOUSA, V.F.; DUENHAS, F. H. Perfil da pesquisa e emprego da fertirrigação no Brasil. In: FOLEGATTI, M.V.; CASARINI, E.; BLANCO, F.F.; BRASIL, R.P.C.; RESENDE, R.S. (Org.). **Fertirrigação: flores, frutas e hortaliças**. Guaíba-RS: Agropecuária, v.2, 2001. cap. 2, p.71-103.

VILLAS BÔAS, R.L.; GODOY, L.J.G. Possibilidade de utilização da fertirrigação em gramados. In: Simpósio sobre gramados – “Manejo de gramas na produção e em gramados formados”, 2004, Botucatu, SP. **Anais...** Botucatu: UNESP/GEMFER, 2004. p.1-36.

VILLAS BÔAS, R.L.; SOUZA, T.R. Fertirrigação: uso e manejo. In: Simpósio em sistemas agrosilvipastoris no semi-árido, 2008, Campina Grande, PB. **Anais...** Campina Grande: PPGZ/CST/UFCG, 2008. p.1-14.

YANG, J.E.; SKOGLEY, E.O.; SCHAFF, B.E.; KIM, J.J. A simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin and soil extracts. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.62, p.1108-1115, 1998.

ZAZUETA, F.S.; BUCKLIN, R.; JONES, P.H. **Basic Concepts in Environmental Computer Control of Agricultural Systems**. SS-AGE-28. Florida: Agricultural Engineering Department, Florida Cooperative Extension Service, 1992. 7p.

ZAZUETA, F.S.; SMAJSTRLA, A.G.; CLARK, G.A. **Irrigation System Controllers**. SS-AGE-32. Florida: Agricultural Engineering Department, Florida Cooperative Extension Service, 1994. 11p.