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

**Mensuração direta do *pH* do solo em campo por meio de eletrodos
íon-seletivos**

Fernanda Cristina de Souza Silva

**Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestra em Ciências. Área de concentração:
Engenharia de Sistemas Agrícolas**

**Piracicaba
2013**

Fernanda Cristina de Souza Silva
Engenheira Agrônoma

**Mensuração direta do *pH* do solo em campo por meio de eletrodos
íon-seletivos**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. **Dr. JOSÉ PAULO MOLIN**

**Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestra em Ciências. Área de concentração:
Engenharia de Sistemas Agrícolas**

**Piracicaba
2013**

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

Silva, Fernanda Cristina de Souza

Mensuração direta do *pH* do solo em campo por meio de eletrodos íon-seletivos / Fernanda Cristina de Souza Silva.- - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2013.

102 p: il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.

1. Agricultura de precisão 2. Sensoriamento do solo 3. Mapeamento em tempo real
I. Título

CDD 631.42
S586m

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

Ao Professor Dr. José Paulo Molin

DEDICO

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Biosistemas, colegas da Pós-Graduação e Grupo de Mecanização e Agricultura de Precisão (gMAP)

AGRADEÇO

Aos meus pais de sangue e coração: Mércia, Antonio, Cícera e Jairo

OFEREÇO

"Não é possível libertar um povo, sem antes livrar-se da escravidão de si mesmo.
Sem esta, qualquer outra será insignificante, efêmera e ilusória, quando não um
retrocesso.

Cada pessoa tem sua caminhada própria.

Faça o melhor que puder.

Seja o melhor que puder.

O resultado virá na mesma proporção do seu esforço.

Compreenda que, se não veio, cumpre a você (a mim e a todos) modificar suas
(nossas) técnicas, visões, verdades, etc.

Nossa caminhada somente termina no túmulo.

Ou até mesmo além..."

Mahatma Gandhi

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	17
1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 pH do solo e sua correção	21
2.2 Agricultura de Precisão e o gerenciamento da variabilidade.....	22
2.3 Sensoriamento de solos e teoria dos eletrodos para o mapeamento do pH ...	24
2.4 Acidez do solo e calagem	30
3 MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 Delineamento do estudo e áreas experimentais	35
3.2 Obtenção dos dados	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 Mapeamento do pH do solo em tempo real	47
4.2 Quantificação dos parâmetros de desempenho do conjunto – Modo manual de funcionamento	53
4.2.1 Tempo de Resposta	53
4.2.2 Precisão	58
4.2.3 Acurácia	67
4.3 Calibrações	71
4.3.1 Calibrações específicas	71
4.3.2 Calibração Universal	77
4.4 Análises comparativas e confecção dos mapas.....	79
4.5 A determinação do pH em tempo real para diferentes condições de umidade do solo.	89
5 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
REFERÊNCIAS.....	93

RESUMO

Mensuração direta do *pH* do solo em campo por meio de eletrodos íon-seletivos

Um dos fatores mais limitantes da produtividade das culturas não somente no Brasil, mas em várias partes do mundo é a acidez do solo. Buscando-se a detecção automática da variação de elementos químicos do solo, além de velocidade e economia nas amostragens e análises, diversas técnicas de sensoriamento de solo têm sido estudadas. O presente trabalho estudou o desempenho de um conjunto sensor de íon seletivo de antimônio, para seus dois modos de funcionamento disponíveis, denominados de automático e manual, na determinação do potencial hidrogeniônico (*pH*) em tempo real em três áreas com solos de diferentes características físicas e químicas, as quais passaram por amostragem de solo em grade, com densidade de 4 amostras ha⁻¹, tendo sido encaminhados a laboratório para a determinação do *pH* em água e cloreto de cálcio, os quais foram utilizados como referência. Sem intervenção do operador, seguindo-se configurações do fabricante, amostras foram coletadas em campo automaticamente. As amostras determinadas sob acionamento manual foram utilizadas para avaliações dos parâmetros de desempenho do conjunto, definidos como tempo, precisão e acurácia, por meio do cálculo da raiz quadrada do erro médio (RMSE). Um conjunto de amostras de solo foi utilizado na avaliação do grau de influência da umidade na determinação do *pH*. Diferentes retas de calibração utilizando os dados mensurados via sensoriamento e os valores obtidos em laboratório foram construídas, sendo uma delas elaborada especificamente por área e a outra abrangendo a totalidade de pontos numa reta universal. Por meio de análises geoestatísticas buscou-se definir e comparar a estrutura de dependência espacial dos dados com a construção de semivariogramas e ajuste do modelo para a variável em estudo. Os dados brutos coletados pelo sensor e os calibrados, juntamente àqueles com origem em laboratório foram utilizados na construção de mapas de superfície. Pontos de validação foram tomados para avaliar a qualidade das retas de calibração. As análises estatísticas apresentaram melhor resultado para o modo manual, porém, para ambos os modos de funcionamento foram verificados erros superiores aos determinados como limite, uma vez que as curvas de calibração não foram eficientes. O conjunto apresentou sensibilidade ao íon H⁺ para ambos os modos de acionamento, porém, verificou-se que a umidade do solo interferiu no resultado das leituras. Os parâmetros geoestatísticos mostraram que as amostragens atuais não exploram integralmente a variabilidade do *pH* das áreas, confirmando o potencial do sensoriamento em tempo real e a necessidade de aprimoramento dessas técnicas. Como primeiro passo sugere-se o acréscimo de um sensor de umidade ao conjunto e a utilização de ferramentas para padronização e homogeneização das amostras em campo.

Palavras-chave: Agricultura de precisão; Sensoriamento do solo; Mapeamento em tempo real

ABSTRACT

On-the-go soil sensing for pH determination using ion-selective electrodes

One of the most limiting factors in crop not only in Brazil but in many parts of the world is soil acidity. Aiming to automatic detection of changes in soil chemical elements, as well as speed and economy in the sampling and analysis, various sensing techniques of soil have been studied. The present work studied the performance of a set of sensor selective ion antimony to its two available operating modes, automatic and manual called, in determining the hydrogen potential (pH) in real time on three areas with different soil physical characteristics and chemical, which passed soil sampling grid at a density of 4 samples ha⁻¹ and was sent to the laboratory for the determination of the pH and calcium chloride, which were used as reference. Without operator intervention, following the manufacturer settings, samples were collected in the field automatically. The samples under certain manual actuation were used for evaluation of the performance parameters of the set, defined as time precision and accuracy by calculating the root mean square error (RMSE). A set of soil samples was used to assess the degree of influence of moisture in the pH determining. Different straight calibration using the measured data via sensing and the values obtained in the laboratory were built, one being designed specifically for the area and the other covering the whole of points on a straight universal. Through geostatistical analyzes sought to define and compare the spatial dependence structure of the data with the construction of semi-variograms and model fit for the variable under study. The raw data collected by the sensor and the calibrated along with those originated in the laboratory were used to make surface maps. Validation points were taken to assess the quality of the calibration straight. Statistical analysis showed better results for the manual mode, however, for both operation modes were checked for errors upper limit as determined, since calibration curves are not effective. The set had a sensitivity to the H⁺ ion for both activation modes, however, it was found that soil moisture affected the outcome of the readings. The geostatistical parameters showed that the samples do not exploit fully the current pH variability areas, confirming the potential of real-time sensing and the need for improvement of these techniques. Initially we suggest the addition of a humidity sensor and use of tools for standardization and homogenization of samples in the field.

Keywords: Precision agriculture; Soil sensing; Real time mapping

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Extrato do balanço hídrico mensal da cidade de Tietê, SP. (Fonte: SENTELHAS et al., 1999).....	35
Figura 2 - Fazenda São Marcos, correspondente a solo argiloso distrófico em área de baixa declividade.....	36
Figura 3 - Fazenda Santa Maria, correspondente a solo argiloso eutrófico em área de média declividade.....	36
Figura 4 - Fazenda Bambu, correspondente a solo textura média-arenosa eutrófico em área de baixa declividade.....	36
Figura 5 - Sistemas constituintes do conjunto sensor MSPpH	38
Figura 6 - Densidade de pontos obtidos via sensoriamento em tempo real e amostragem em grade convencional das áreas 1 (a), 2 (b) e 3 (c)	48
Figura 7 - Testes preliminares à execução do experimento - a. Situação de entupimento do amostrador devido alta umidade do solo. b. Condições ideais de amostragem, com frações do solo amostradas e deixadas no solo durante a operação do conjunto.....	49
Figura 8 - Diagrama de distribuição dos dados de pH determinados em laboratório (pHLA e pHLC) e por sensoriamento em tempo real, sob buffers de 6,0 m (r1), 9,0 m (r2) e 12 m (r3), para as áreas 1 (a), 2 (b) e 3 (c).....	50
Figura 9 - Desempenho dos eletrodos por amostra quanto à leitura nos diferentes tempos testados – Área 1	54
Figura 10 - Desempenho dos eletrodos quanto à leitura nos diferentes tempos testados – Área 2	55
Figura 11 - Desempenho dos eletrodos quanto à leitura nos diferentes tempos testados – Área 3.....	56
Figura 12 - Comportamento dos eletrodos 1 (a) e 2 (b) na mensuração sucessiva do pH em modo manual de funcionamento – Área 1.....	58
Figura 13 - Comportamento dos eletrodos 1 (a) e 2 (b) na mensuração sucessiva do pH em modo manual de funcionamento – Área 2.....	59
Figura 14 - Comportamento dos eletrodos 1 (a) e 2 (b) na mensuração sucessiva do pH em modo manual de funcionamento – Área 3.....	60
Figura 15 - Repetibilidade de leitura realizada pelo par de eletrodos em tempo real para cada uma das dez amostras utilizadas – Área 1	62

Figura 16 - Repetibilidade do par de eletrodos por amostra na mensuração do pH em tempo real – Área 2.....	64
Figura 17- Repetibilidade do par de eletrodos por amostra na mensuração do pH em tempo real – Área 3.....	66
Figura 18 - Acurácia em relação ao pH determinado em água (a) e cloreto de cálcio (b) – Área 1	67
Figura 19 - Acurácia em relação ao pH determinado em água (a) e cloreto de cálcio (b) – Área 2	68
Figura 20 - Acurácia em relação ao pH determinado em água (a) e cloreto de cálcio (b) – Área 3	69
Figura 21 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados em laboratório e em tempo real - Área 1.....	72
Figura 22 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados em laboratório e em tempo real - Área 2	74
Figura 23 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados em laboratório e em tempo real - Área 3	75
Figura 24 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados pelo conjunto sensor em modo manual e em laboratório – Área 1.....	76
Figura 25 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados pelo conjunto sensor em modo manual e em laboratório – Área 2	76
Figura 26 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados pelo conjunto sensor em modo manual e em laboratório – Área 3.....	77
Figura 27 - Retas de calibração universal, referentes à determinação em água (a) e cloreto de cálcio (b) em laboratório, construídas para o sensor MSPpH em modo manual de operação	78
Figura 28 - Retas de calibração universal, referentes à determinação em água (a) e cloreto de cálcio (b) em laboratório, construídas para o sensor MSPpH em modo automático de operação	78
Figura 29 - Semivariogramas das três áreas de estudo, obtidos por meio da determinação do pH em água (a) e amostragem em tempo real fazendo uso do MSPpH (b)	79
Figura 30 - Mapas de superfície construídos com as diferentes fontes de dados - Área 1. a. pH determinado em água, em laboratório; b. pH determinado em cloreto de cálcio, em laboratório; c. pH resultante da calibração	

específica em água; d. pH resultante da calibração específica em cloreto de cálcio; e. pH resultante da calibração universal em água; f. pH resultante da calibração universal em cloreto de cálcio; g. pH obtido com o sensoriamento e tempo real, em modo automático de acionamento84

Figura 31 - Mapas construídos com dados de laboratório, dados do sensoriamento em tempo real brutos e calibrados - Área 2. a. pH determinado em água, em laboratório; b. pH determinado em cloreto de cálcio, em laboratório; c. pH obtido com o sensoriamento e tempo real, em modo automático de acionamento; d. pH resultante da calibração específica em água; e. pH resultante da calibração específica em cloreto de cálcio; f. pH resultante da calibração universal em água; g. pH resultante da calibração universal em cloreto de cálcio86

Figura 32 - Mapas construídos com dados de laboratório, dados do sensoriamento em tempo real brutos e calibrados - Área 3. a. pH determinado em água, em laboratório; b. pH determinado em cloreto de cálcio, em laboratório; c. pH resultante da calibração específica em água; d. pH resultante da calibração específica em cloreto de cálcio; e. pH resultante da calibração universal em água; f. pH resultante da calibração universal em cloreto de cálcio; g. pH obtido com o sensoriamento e tempo real, em modo automático de acionamento87

Figura 33 - Variação do pH determinado em tempo real pelo eletrodo 1 (a) e 2 (b) para as mesmas amostras em função de diferentes umidades89

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores de $E\phi$ para o antimônio (Sb) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.....	25
Tabela 2 - Relação aproximada entre V%, pH em cloreto de cálcio (CaCl_2), pH em água e saturação por alumínio (m%), em camadas superficiais de 0-20 cm de solo.....	32
Tabela 3 - Classificação dos solos correspondentes às áreas de estudo – Síntese.....	37
Tabela 4 - Análise descritiva dos dados de pH obtidos pelos diferentes métodos e distintos raios nas três áreas de estudo.....	51
Tabela 5 - MAE referentes aos valores de pH tidos como referência e aqueles determinados pelo conjunto sensor, para os diferentes raios adotados.....	53
Tabela 6 - Comparativos de RMSE entre áreas e diferentes tempos de resposta....	57
Tabela 7 - Raiz Quadrada do Erro Médio (RMSE), correspondente à precisão dos dois eletrodos constituintes do sensor MSPpH sob o modo manual de funcionamento nas três áreas de estudo.....	66
Tabela 8 - Raiz Quadrada do Erro Médio (RMSE), correspondente à acurácia do sensor MSPpH sob o modo manual e automático de funcionamento nas três área de estudo	70
Tabela 9 - Erro Médio Absoluto (MAE) calculado para validação da etapa de calibração correspondente ao modo automático de acionamento.....	79
Tabela 10 - Erro Médio Absoluto (MAE) calculado para validação da etapa de calibração correspondente ao modo manual de acionamento.....	79
Tabela 11 - Parâmetros dos semivariogramas ajustados e coeficientes de determinação dos modelos obtidos para as três diferentes áreas de estudo.....	82
Tabela 12 - Correlação de Pearson (r) entre os mapas correspondentes à Área 1 ..	83
Tabela 13 - Correlação de Pearson (r) entre os mapas correspondentes à Área 2 ..	84
Tabela 14 - Correlação de Pearson (r) entre os mapas correspondentes à Área 3 ..	84

1 INTRODUÇÃO

A acidez do solo é um dos fatores mais limitantes da produtividade das culturas em várias partes do mundo. Nos solos ácidos existem problemas de deficiência e/ou toxidez nutricional, além de baixas capacidades de retenção de água e atividades dos microrganismos, condições que impossibilitam o alcance de altas produtividades das culturas.

Assim como o potencial hidrogeniônico (pH), os demais atributos químicos e físicos dos solos não estão presentes de maneira homogênea no meio, fator que constitui uma fonte de variabilidade para a produção agrícola. Essa problemática deu início ao desenvolvimento da agricultura de precisão (AP), a qual, por meio de tecnologias de informação e baseando-se no conceito da variabilidade espacial, busca o manejo localizado para a eliminação de características impeditivas ao desenvolvimento das plantas, uso adequado de corretivos e adubação e otimização das operações agrícolas.

Para a prática da AP, há a demanda por um grande número de análises de amostras de solo, buscando-se obter maior relação custo-benefício na utilização de insumos, dada a grande participação dos corretivos e fertilizantes nos custos da produção. No entanto, o custo dessas análises também é elevado, sendo um dos principais entraves para a prática da AP, tanto na área de manejo químico como em levantamentos pedológicos. Além disso, as análises químicas de solo resultam em uma grande quantidade de reagentes gastos e resíduos produzidos que podem ter um destino inadequado, contaminando solos e águas.

Tendo em vista os transtornos causados pela aplicação inadequada de fertilizantes e da necessidade de redução do número de análises químicas de terra para a prática da AP, surge o enfoque do sensoriamento dos solos, que visa à detecção automática da variação de elementos químicos do solo, buscando-se desta forma, maior velocidade e economia nas amostragens e análises do solo.

O sensoriamento direto de íons no solo, tema do presente trabalho, tem demonstrado seu potencial na agricultura, como por exemplo, no fornecimento de camadas de dados adicionais para a prescrição de mapas de aplicação em taxa variável, ou servindo como ferramenta de pesquisa no estudo da resposta da produção. A significativa correlação entre os atributos potencial hidrogeniônico (pH) e saturação por bases (V%) do solo, constatada e consolidada por trabalhos em

solos tropicais, tem sido utilizada por alguns autores como base na construção de modelos para cálculos de necessidade de calagem.

Partindo-se dos resultados positivos de mensuração do pH do solo em tempo real e incorporação dos dados em metodologias de tomada de decisão para aplicação de calcário em solos temperados, o presente trabalho possuiu como objetivo geral avaliar o desempenho de um conjunto sensor íon-seletivo comercial para a determinação do pH em tempo real para solos tropicais. Como hipótese nula foi considerada a diferença significativa entre as leituras de pH obtidas pelo método de sensoriamento em tempo real e as correspondentes determinações em condições de laboratório. Juntamente, investigou-se a interferência da umidade do solo na qualidade dos dados obtidos via sensoriamento, dada à relação direta existente entre o teor de água e a atividade de íons em uma solução.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 pH do solo e sua correção

A acidez dos solos divide-se em acidez potencial e ativa, sendo a primeira constituída pelos íons hidrogênio das ligações covalentes e eletrovalentes e pelo alumínio (Al^{3+}) trocável. O Al^{3+} constituinte da acidez trocável, também conhecida por alumínio trocável ou acidez nociva, é uma das principais causas da acidez excessiva de certos solos. Esse cátion atua no meristema apical da raiz, cessando a divisão celular e paralisando o crescimento das raízes. A segunda subdivisão da acidez dos solos compreende os íons hidrogênio dissociados na fase líquida do solo e em equilíbrio com a fase sólida, sendo representada pelo potencial hidrogeniônico (pH). O pH é definido como sendo o cologaritmo decimal da concentração, expressa em mols por litro, de íons hidrogênio $[\text{H}^+]$ de acordo com a atividade (a) desses íons na solução do solo:

$$\text{pH} = -\log_{10} a [\text{H}^+] \quad (1)$$

A determinação do pH do solo é influenciada pela relação solo/água da suspensão e seus efeitos (RUETER et al., 1999). Além dessa relação outros fatores interferem na operação e devem ser considerados, tais como a força iônica da solução do solo, o tipo de eletrodo utilizado e posição do mesmo na amostra, bem como a agitação da suspensão no momento da mensuração.

A relação solo/água, com o seu decréscimo, tem o efeito de elevação do pH. Davis (1943) verificou, um acréscimo de 0,4 unidades de pH de uma suspensão com relação inicial 10:1 solo/água, ao tê-la reduzido em 1:10.

Fenômenos sazonais interferem na determinação do potencial hidrogeniônico, devido às variações de sais solúveis entre as estações. Tal efeito foi constatado por Kissel et al. (2009), tendo encontrado forte variação do pH mensurado em água, com elevação dos valores em períodos mais chuvosos, e redução nas estações secas.

Os solos são ácidos quando originados de rochas pobres em bases, ou, no caso de rochas básicas, devido a fenômenos de pedogênese, com ocorrência de altas precipitações, suficientes para lixiviar quantidades apreciáveis de bases trocáveis do solo. O próprio cultivo e colheita tendem a acentuar o problema, principalmente devido a absorção de cátions ácidos pelas raízes das plantas no caso do cultivo e a remoção de bases por meio do material vegetal colhido. Devido à

erosão, a lavagem pela água das chuvas e a remoção de potássio, cálcio e magnésio pelas colheitas, a maioria dos solos brasileiros é ácida (MALAVOLTA, 1978). Em síntese, a acidificação do solo consiste na remoção dos cátions básicos cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+) e sódio (Na^+) do sistema solo, substituindo-os por Al^{3+} e H^+ .

Os solos do estado de São Paulo, ácidos por origem ou auxiliados por condições favoráveis ao desenvolvimento de acidificação, apresentam baixo grau de tamponamento, ou fraca resistência à mudança do pH, dado sobretudo pelos minerais cauliniticos constituintes da maioria desses solos (RANZANI, 1952).

O pH interfere na disponibilidade dos nutrientes e na solubilidade do Al^{3+} no solo, e é relacionado com o grau de saturação em bases (V%), aumentando à medida que este aumenta. Catani e Gallo (1955) verificaram, para amostras de solo superficiais do Estado de São Paulo, uma correlação significativa entre os dois valores mencionados, com a obtenção de coeficientes de determinação (R^2) equivalentes a 0,91 e 0,92 para o estudo com argissolos e latossolos, respectivamente. Estudando amostras superficiais e amostras de horizontes com B textural e B latossólico, Raij e Sachetto (1968) obtiveram resultados que repetiram essa alta correlação. Dessa maneira, a determinação do pH em campo mostra-se útil por dar uma ideia da saturação em bases dos solos onde não é possível quantificar esse último atributo. Contudo, em se tratando de solos com variações amplas na composição coloidal, a citada relação pode apresentar menor correlação. Isto pode ser inferido das curvas de titulação apresentadas por Coleman e Mehlich (1957), pelas quais se verifica que, a um mesmo grau de saturação em bases, a caulinita tem maior contribuição para o aumento do valor de pH, seguido da matéria orgânica, e por último, da montmorilonita. Conclusões nesse sentido também podem ser um tanto falhas para algumas unidades de solo, principalmente para amostras retiradas dos horizontes mais profundos (RAIJ et al., 2001).

2.2 Agricultura de Precisão e o gerenciamento da variabilidade

A agricultura de precisão (AP) implica a análise da variabilidade espacial dos fatores de produção, especialmente do solo. De acordo com Molin (2001), a investigação dessa variabilidade pode ser feita por amostragens de solo georreferenciadas ou pelo uso do sensoriamento. O uso de coordenadas geográficas associadas à amostragem de solo e a dados de campo permitem a

geração de mapas de atributos que podem ser utilizados para elaboração de mapas de recomendação de corretivos fertilizantes. A aplicação dessa tecnologia é de grande importância no sentido de se evitar a utilização de doses de insumos superiores às necessárias, e se constitui ferramenta fundamental para reduzir os impactos negativos da agricultura ao ambiente (BISCARO; GARZELLA, 2006).

A geoestatística é uma ferramenta importante na AP, por possibilitar análises da dependência espacial e mapeamento dos mais diversos atributos (SIQUEIRA et al., 2006). A dependência espacial manifesta-se como uma correlação entre as amostras, a qual diminui à medida que a distância entre os pontos amostrais aumenta, e desaparece completamente quando a distância entre os pontos amostrais é suficientemente grande, tornando pontos distantes entre si estatisticamente independente (VIEIRA, 2000).

Seguidos estudos tem sido realizados no intuito de avaliar qual seria o número de amostras de terra necessárias para representar uma área. Linsley e Bauer (1929) propuseram a correção do pH de acordo com sua variação em uma área de 17 hectares (ha), representada pelos dados de 23 amostras ordenadamente coletadas. No entanto, a implementação do sistema na prática, deparou-se com a necessidade da localização precisa da variabilidade espacial dos nutrientes no campo. Para a coleta de solo com fins de fertilidade, recomendou-se uma amostra composta de 20 sub-amostras para uma área não maior que 5 ha (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, 1982), surgindo assim o método clássico de amostragem de solos. Estudos do Instituto Agrônomo de Campinas - IAC (1997) extrapolaram esse número de sub-amostras para uma área máxima de 20 ha. Em 1999, a EMBRAPA sugeriu o número de 15 sub-amostras para uma área menor ou igual a 4 ha.

A análise da variabilidade conta também com o uso do sensoriamento remoto, sendo definido como uma técnica de aquisição e de aplicações das informações sobre um objeto sem contato físico com ele. A informação é adquirida pela detecção e medição das mudanças que o objeto impõe ao campo ao seu redor, e este sinal pode incluir um campo eletromagnético emitido e/ou refletido, ondas acústicas refletidas e/ou perturbadas pelo objeto ou as perturbações do campo de gravidade ou potencial magnético com a presença do objeto. Baseando-se geralmente na captação dos sinais eletromagnéticos que cobrem o espectro inteiro das ondas eletromagnéticas desde a onda longa de rádio, passando pelas microondas,

submilímetro, infravermelho termal, médio e próximo, visível, ultravioleta, raios X até os raios gama (LIU, 2007), os dados gerados são transformadas num produto passível de interpretação, na forma de imagens, gráficos ou tabelas. Não obstante, pesquisadores e fabricantes têm tentado desenvolver sensores de contato direto para a mensuração das propriedades mecânicas, físicas e químicas do solo. Segundo Sonka et al. (1997) esses sensores têm o potencial de fornecer benefícios, tanto a partir do aumento da densidade de medições, quanto aos custos competitivos em relação à amostragem e análise convencionais.

2.3 Sensoriamento de solos e teoria dos eletrodos para o mapeamento do pH

Os sensores de solo têm se baseado em técnicas que utilizam princípios elétricos, eletromagnéticos, ópticos, radiométricos, acústicos, mecânicos e eletroquímicos de medição. Grande parte dos trabalhos já realizados inclui a investigação do uso da indução eletromagnética (EMI) e resistividade elétrica, os quais têm sido mais amplamente explorados. Baseados em análises de correlação espacial, Allred et al (2006) constataram a similaridade dos dois métodos e boa aplicabilidade desses no fornecimento de informações da condutividade elétrica em campo.

Tem sido realizadas também mensurações mediante radar de penetração no solo (GROTE et al, 2010), espectroscopia de reflectância difusa usando refletância no visível, infravermelho próximo (vis-NIR) e infravermelho médio (mid-IR) (VISCARRA ROSSEL et al, 2006), espectroscopia de desagregação por indução a laser (FERREIRA et al, 2008), sensores mecânicos associados à dureza do solo (SOUZA et al, 2010) e sensores potenciométricos sob a forma de transistores de efeito de campo sensível a íon - ISFET (RICHTER et al, 2011) e eletrodos íon-seletivos (ISE), para os quais será dado ênfase no presente trabalho.

Sensores potenciométricos medem a diferença de potencial gerada no fluxo de corrente elétrica, entre o eletrodo sensor e o de referência, quando em contato com determinado meio. O eletrodo de antimônio metálico inserido em uma solução aquosa responde à concentração de íon hidrogênio presumivelmente de acordo com os equilíbrios de cada meio, conforme apresentado na Tabela 1.

Durante quase um século, desde o aparecimento do primeiro ISE, o eletrodo de vidro, muitos outros tipos de membranas de íon-seletivo foram desenvolvidas e caracterizadas, incluindo membranas poliméricas possuindo vários ionóforos, os

quais ampliam as capacidades de detecção de ISEs para uma ampla gama de ions. Fundamentados no princípio da interação eletrostática com a superfície, os ISE são utilizados em pares pelos laboratórios comerciais de solo para a realização de testes-padrão, sobretudo para medições de pH, sendo um dos dois eletrodos confeccionado com materiais como vidro e PVC, enquanto o segundo eletrodo é correspondente ao calomelano padrão (ARTIGAS et al., 2001). A concentração de cada íon obtida por meio da diferença de potencial é dada em milivolt (mV), entre os dois eletrodos e a solução na qual são imersos. Em geral, essa diferença de potencial mostra relação linear com o logaritmo da atividade iônica do analito, tal como na Equação de Nerst (Joo E Brown, 2008).

$$E = E_0 - 2,303 \times \frac{R \times T}{z \times F} \times \text{pH} \quad (2)$$

Onde:

E – Potencial medido;

E_0 – Potencial padrão do eletrodo, variável com a temperatura;

R – Constante universal dos gases, $8,31439 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

T – Temperatura do meio;

z – Carga do íon, no caso do hidrogênio, +1;

F – Constante de Faraday, $96493.1 \text{ C mol}^{-1}$.

Tabela 1. Valores de E^ϕ para o antimônio (Sb) em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio

Meio	Equação	E^ϕ/V
Alcalino	$\text{SbO}_2^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{s}) + 4\text{OH}^+(\text{aq})$	-0,639
Neutro ou levemente ácido	$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Sb}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,150
Ácido	$\text{SbO}^+(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0,204

Houve o surgimento de muitas controvérsias para explicar o mecanismo de funcionamento dos ISE baseados em membranas. Inicialmente, o mecanismo mais difundido era aquele baseado no potencial de Donnan, onde uma distribuição desigual de íons entre duas fases separadas por uma membrana semipermeável ocorria quando os íons eram capazes de permear a membrana, provocando assim, um equilíbrio eletroquímico e consequentemente, um potencial elétrico era estabelecido entre os dois lados da membrana. 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 ISEs (FERNANDES; KUBOTA; OLIVEIRA NETO, 2001).

Um sistema automatizado para medições diretas do pH do solo por meio de ISEs foi desenvolvido e testado em condições de campo por Adamchuk et al. (1999). Seu mecanismo de amostragem foi constituído por um coletor montado sobre um suporte montado na traseira de um trator, trabalhando em profundidade média do solo de 0,1m e posterior contato com o par de eletrodos. O tempo de contato entre as membranas e o solo necessário para a estabilização da leitura variou de 5s a 15s, havendo posteriormente a lavagem dos eletrodos e obtenção da amostra subsequente. Todas as medidas foram georrefenciadas por meio de um receptor GPS. Os mapas de campo obtidos por meio do sensoriamento direto tiveram seus resultados comparados àqueles referentes a um conjunto de amostras de solo manualmente coletadas e analisadas por um laboratório comercial, demonstrando ser válido na avaliação do desempenho geral desse tipo de sensor. Collins et al. (2003) modificaram o mecanismo de amostragem do solo usando um tubo de perfuração horizontal no mapeamento direto de pH do solo. Outras metodologias de amostragem têm sido descritas por outros, como Birrell E Hummel (2001), Shibusawa (2003) e Sethuramasamyraja et al. (2008). Abordagens para a exposição das amostras de forma confiável ao sensor, como a análise por injeção em fluxo (FIA) e avanços de procedimentos para a obtenção de extratos, têm sido discutidas e analisadas (KIM et al., 2007; JIANHAN et al., 2007).

De acordo com a literatura existente, o conjunto sensor MSPpH também já foi testado em áreas de diferentes condições edafoclimáticas. Não obstante, o conhecimento existente acerca da variabilidade do solo traz a hipótese de que, ainda que numa mesma área, caracterizada por um único perfil de solo, a umidade das amostras de solo correspondente aos pontos amostrados não apresenta homogeneidade. Dessa forma, pode-se inferir que, as amostras cujas determinações são realizadas pelo conjunto sensor em tempo real não seguem um padrão de umidade, sendo esse atributo variável de acordo com os solos avaliados e distribuição dos mesmos na paisagem. A consistência do solo, ou resistência do solo a deformações, é consequência das manifestações de forças físicas de adesão e coesão que atuam de acordo com a variação da umidade (Vasconcelos et al., 2010). Sendo assim, um solo argiloso com baixo teor de umidade apresentar-se-á duro e muito coeso, devido a um efeito cimentante entre as partículas secas, o que pode

comprometer a qualidade da amostragem e determinação do pH do solo em tempo real. Dificuldades na execução de operações mecanizadas também são constantes no caso do solo encontrar-se muito úmido, para o qual a massa de solo apresentará plasticidade, ou seja, a capacidade de não recuperar sua forma original ao cessar a ação da força externa deformante, e também uma forte característica de pegajosidade. A faixa de umidade do solo ótima para a mobilização mecânica, em que pressões provocadas pelos órgãos ativos das máquinas não encontram grandes dificuldades em esboroar a massa de solo (CORREIA, 1982), é conhecida como zona de consistência friável e abrange diferentes umidades volumétricas, variáveis entre os solos

Além de um método padrão de amostragem, cujo sensor garanta o contato periódico ao solo para a correta obtenção das amostras, com extratos de massa e volume conhecidos e controlados, segundo Sinfield, Fagerman e Colic (2010), para o alcance de um sistema bem sucedido de sensoriamento de solo em tempo real, é necessário que algumas funções principais estejam presentes, tais como a inicialização confiável do sistema, onde haja o correto preparo do sistema de medição, de modo a garantir que todos os componentes estejam prontos para o uso e livres de qualquer influência residual a partir de medições anteriores. Juntamente a esses critérios, espera-se que haja garantia em termos de exatidão e precisão na realização de tais medições. Os mesmos autores quantificaram os indicadores de desempenho críticos necessários para avaliar a adequação dos ISE para o mapeamento do pH, através de mensurações diretas do solo.

De acordo com Viscarra Rossel (2005), sensores eletroquímicos requerem um determinado tempo para o elemento sensor atingir o equilíbrio com o solo ou solução do solo medida, variando com o tipo de eletrodo utilizado. Outra questão gira em torno do lapso de tempo entre a coleta da amostra e o dado de saída do sensor, o que dificulta a utilização desses sensores no controle direto das aplicações em taxa variável.

O tempo de resposta do sensor está relacionado com o comportamento do eletrodo após seu envolvimento com o solo ou com uma solução de calibração (buffer) e o tempo para a estabilização da leitura. Estudos relataram comportamentos complexos, devido à dinâmica do equilíbrio entre a membrana sensível e a solução testada (KORYTA; STULIK, 1983 apud ADAMCHUK et. al., 2005a) verificando-se que a resposta do eletrodo é afetada por uma série de fatores,

justificando a complexibilidade em determinar uma equação analítica para o tempo de resposta. No que tange à qualidade dos dados de saída dos eletrodos, Adamchuk (2004a) mostra que existem diferentes técnicas a serem usadas no processamento desses dados, incluindo a filtragem do sinal, o critério da estabilidade e o uso de modelos de previsão. A maioria dos sensores potenciométricos modernos têm embutidos módulos de processamento de sinais que podem ter configurações definidas pelo usuário, por exemplo, o intervalo de tempo para a avaliação da estabilidade do eletrodo. Em trabalho de Adamchuk et al. (2005b), três estimativas arbitrárias dos dados de saída do eletrodo foram calculadas com base nas respostas do eletrodo conectado. Tais estimativas foram baseadas em: resposta dos eletrodos a 10 s após processamento do eletrodo, resposta após 60 s, e previsão de resposta após 60 s com base no registro de dados de 10 s. A maior estabilidade das mensurações foi obtida aos 60s, seguida da previsão de resposta mediante registro de 10s.

Adamchuk (2007) utilizou tecnologias de sensoriamento próximo para mapeamento do pH de oito campos de produção em seis estados dos EUA pelo período de dois anos, tendo comparado os mapas gerados pelo sensoriamento com aqueles obtidos por amostragem convencional em grade. Verificou-se que o sistema de sensoriamento aumentou a qualidade dos mapas de pH do solo, ou seja, os pontos selecionados em cada mapa para comparação a valores de referência, apresentaram maior exatidão quando mensurados pelo sensor em tempo real.

Para o mesmo trabalho foi verificado que a construção de mapas a partir de dados brutos do sensor não produziu erros inferiores quando comparados ao mapa interpolado gerado por amostragem convencional. A utilização de uma mesma curva de ajuste para todos os campos avaliados (calibração universal) também se mostrou inadequada quando tentou remover as divergências entre os dados de pH obtidos em laboratório e aqueles via sensoriamento em tempo real. A calibração específica para cada campo permitiu redução desse erro e pode ser recomendada como prática de rotina. Também foi observado que a amostragem em maior densidade com o sensor em campo mostrou-se mais atraente quando comparada à amostragem em áreas menores com posterior ajuste de valores por meio de regressão linear.

Foram realizadas por Sethuramasamyraja et al. (2005), a quantificação do desempenho dos eletrodos do sistema de mapeamento de pH para diversos íons,

entre eles o H^+ , potássio disponível, nitrato e teores de sódio em diferentes solos utilizando cinco critérios de avaliação: tempo de resposta, calibração, medição da precisão, medição da exatidão e confiabilidade, com base nos resultados de análises realizadas em laboratórios. A precisão da medição foi quantificada pela raiz quadrada do erro médio (RMSE), mostrando variações significativamente diferentes entre os eletrodos, mas relativamente constante entre os solos. A exatidão obtida para cada conjunto de eletrodos, apresentou coeficiente de determinação favorável para os eletrodos de pH, caracterizando-os como promissores para a agricultura de precisão, enquanto o potencial de aplicação dos outros eletrodos diminuíram na seguinte ordem: potássio>nitrato>sódio. Os três tipos de eletrodos de pH mostraram exatidão considerável, tendo o desvio padrão máximo para esse íon correspondido a 0,23, enquanto as soluções de calibração apresentaram RMSE entre 0,11-0,12 pH. Para efeito de comparação, o RMSE referente aos dados de laboratórios comerciais foi de 0,21 pH. Os resultados mostraram para os eletrodos de pH uma excelente correlação com as medições de referência ($R^2 > 0,9$), com ligeira subestimação do pH do solo ($< 0,5$ pH) no decorrer da amostragem, mostrando que o eletrodo de íon seletivo tem potencial para o mapeamento de pH em tempo real. Objetivando-se programar um método de medições e mapeamento de pH, potássio e nitrato utilizando-se íons seletivos, os mesmos autores desenvolveram uma câmara de agitação do solo, a qual foi anexada a um equipamento comercial de mapeamento de solo. Para esse método avaliaram a influência de fatores críticos tais como: taxa de água no solo, qualidade da água utilizada para a lavagem dos eletrodos, além de ajuste de força iônica e grau de agitação. Em um teste de simulação de campo, precisão e exatidão obtidos com esse método não foram inferiores em comparação a técnicas de sensoriamento próximo existentes, tendo produzido erro de 0,11 para medições de pH. Constataram que tal metodologia deve ser implementada através da colocação simultânea dos eletrodos em solução de solo com água destilada. Para a lavagem dos eletrodos água de torneira de boa qualidade mostrou ser suficiente. Coeficientes de determinação da regressão linear entre a simulação de medições individuais em campo e as correspondentes medidas de referência mostraram-se no intervalo de 0,85 a 0,89 para o pH, indicando que o método por agitação proposto manteve o potencial para melhorar o mapeamento de pH instantaneamente em campo.

Na determinação e comparação das estimativas da exigência de calcário dos solos, por meio da mensuração de pH em H₂O e CaCl₂, adotando-se um sensor de solo próximo baseado em ISFET, Viscarra Rossel (2005) obteve valores com erros de 0,37 pH quando mensurados em água deionizada, e erro médio de 0,60 pH quando utilizada solução de CaCl₂ 0,1M. O erro resultante para a necessidade de calcário foi estimado em 0,6 Mg ha⁻¹. Uma análise agro econômica de mapeamento automatizado do pH do solo mostrou que a maior resolução proporcionada por esses mapas (mesmo com acurácia relativamente baixa para as medições individuais) pode significativamente reduzir os erros em geral, resultando em potencial para utilização em recomendações de aplicação de calcário em taxa variável. A comparação com o método de amostragem em grade com um ponto a cada 1,0 ha apontou para o mapeamento automatizado um aumento de US\$6,13/ha em termos de receita líquida sobre o custo da calagem durante uma simulação do ciclo de quatro anos de um sistema de rotação milho-soja. (ADAMCHUK et al., 2004b). No entanto, a aplicação em taxa variável de fertilizantes e calcário, em trabalho realizado por Dobermann et al. (2004) não resultou em um impacto econômico positivo, tendo os autores apresentado como duas principais limitações do método: a recomendação inadequada de algoritmos que foram desenvolvidos para a macro escala de práticas agrícolas, juntamente o alto custo de amostragem do solo e análise, o que favorece a adoção de mapas com baixa resolução espacial.

2.4 Acidez do solo e calagem

Cerca de 70% das áreas agrícolas no Brasil são constituídas por solos ácidos e toxidez por Al³⁺ e Mn²⁺, bem como baixa saturação por bases (Soratto E Crusciol, 2008). Estes solos contêm principalmente caulinita e sesquióxidos, ambos minerais de cargas variáveis, altamente influenciadas pelo pH do meio. Portanto, torna-se essencial a correção da acidez do solo anteriormente a implantação da cultura.

A acidez do solo pode ser controlada com a aplicação de substâncias que liberam hidroxilas (OH⁻), capazes de neutralizar os H⁺ presentes na solução do solo. Baseada na acidez potencial, a adição de calcário é, no Brasil, a prática mais comumente utilizada para neutralizar a acidez, aumentar a disponibilidade de nutrientes, reduzir o teor de elementos tóxicos, melhorar o ambiente radicular e restaurar a capacidade produtiva dos solos (CAIRES et al., 2005). Aplicações de calcário na superfície do solo ou por incorporação na camada de 0-10 cm são as

mais comuns, devido à sua praticidade e custo relativamente baixo, sendo as aplicações de superfície menos propensas a causar danos estruturais e riscos de erosão ao solo (HALING et al., 2010). A calagem melhora a acidez do solo superficial, no curto prazo, mas é geralmente lento para neutralizar a acidez do subsolo, particularmente em solos de carga variável (ERNANI et al., 2004), podendo favorecer colheitas durante vários anos no sistema de plantio direto (FARINA et al., 2000). Como resultado da calagem, podem ser constatados também os efeitos biológicos. A atividade microbiana é estimulada e há aumento da mineralização da matéria orgânica (PERSSON et al., 1990). Muitas vezes, um aumento do processo de nitrificação (KREUTZER, 1995) e do carbono orgânico dissolvido é observado (ANDERSSON E NILSSON, 2000).

A necessidade de calagem deve ser observada em função dos métodos existentes em cada estado. Nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, o método SMP tem sido o mais utilizado. No caso do Paraná e São Paulo, verifica-se a saturação de bases do solo (V%), se está compatível ao desejado, sendo que para a maioria das culturas, fica entre 60% e 70% (milho, soja, cana-de-açúcar, feijão, trigo e cevada). Em outros estados é utilizada a presença de Al^{3+} e níveis de Mg^{2+} e Ca^{2+} , pois se pretende neutralizar todo o Al^{3+} adsorvido ou tóxico, e aumentar as bases a níveis considerados adequados para as culturas (SIRTOLI et al., 2006).

O pH SMP, geralmente determinado em solos de maior carga positiva (CTA) e maiores teores de Al trocável (FURTINI NETO et al., 2004), tem como fundamento a medição do poder tampão do solo através da variação do pH do solo em equilíbrio com uma solução tampão com pH e equilíbrio 7,5. Quanto mais baixo o pH SMP, maior poder tampão do solo e, portanto, maior a quantidade de calcário a ser aplicada para atingir um pH adequado neste solo. Pesquisadores do Rio Grande do Sul e Santa Catarina estabeleceram três valores de pH em água (5,5; 6,0 e 6,5) a serem atingidos em função da sensibilidade das culturas à acidez dos solos (MOTTA E LIMA, 2006).

O Estado de SP adotou, até 1965, um critério de recomendação de calagem baseado na correlação entre o pH e o percentual de saturação em bases (V%), proposto por Catani E Gallo (1955), que objetivava elevar o pH dos solos para 6,5, o que corresponde, segundo os dados apresentados por esses autores, a saturação em bases de 70 %. Raij et al. (1985) obtiveram a relação aproximada entre V% e pH em água e em $CaCl_2$ para amostras de solo na camada de 0-20cm. O V% significa o

percentual de cargas negativas do solo em questão ocupadas por bases. O método da saturação de bases considera o mesmo princípio da existência da relação direta entre o V% de um solo e o correspondente pH. No entanto, ao invés de estabelecer uma meta para elevar o pH com a aplicação de corretivo, utiliza-se como referência o V% a ser atingido.

A calagem propicia alteração de outras condições do solo, tais como a força iônica da solução (VIDAL et al; 2003) e solubilidade do fósforo (MURPHY, 2007). A técnica tem sido investigada como medida para combater a eutrofização em corpos de água através da precipitação de Ca e fósforo (P). Saulys E Bastiene (2007) verificaram que o calcário diminuiu a solubilidade de P em solos de clima temperado e consequentemente a concentração do elemento nas águas de drenagem avaliadas. Num experimento de incubação com cinco solos contrastantes, cal e gesso mostraram potencial como fonte de medidas para diminuir o risco de perda de P (MURPHY E STEVENS, 2010). Maguire et al (2006) verificaram, com a técnica da calagem, a redução da disponibilidade de P solúvel proveniente de adubos orgânicos.

Tabela 2 - Relação aproximada entre V%, pH em cloreto de cálcio (CaCl_2), pH em água e saturação por alumínio (m%), em camadas superficiais de 0-20 cm de solo

V%	pH (CaCl_2)	pH (H_2O)	m%
4	3,8	4,4	90
12	4,0	4,6	68
20	4,2	4,8	49
28	4,4	5,0	32
36	4,6	5,2	18
44	4,8	5,4	7
52	5,0	5,6	0
60	5,2	5,8	0
68	5,4	6,0	0
76	5,6	6,2	0
84	5,8	6,4	0
92	6,0	6,6	0
100	6,2	6,8	0

É bem conhecido que os valores de pH, e consequentemente, os requisitos de calagem, podem variar dentro do campo agrícola. Assim, acredita-se na rentabilidade de aplicação de calcário de acordo com a variação espacial do pH do solo por meio de tecnologias fornecidas pela AP (GEBBERS E ADAMCHUK, 2010).

Para isso, há a necessidade de mapas acurados de pH do solo, cuja qualidade é predominantemente influenciada pela densidade de amostragem (GEBBERS et al., 2009). Porém, o número de amostras necessário pode ser alto de modo a inviabilizar o processo. Mueller et al. (2001), analisaram resoluções de amostragem entre 30 e 100 m, concluindo que a malha correspondente a 100 m de distância da amostra é insuficiente para representar a variabilidade do pH do solo em campo. Da mesma forma, Brouder et al.(2005) descobriram que distâncias entre amostras superiores a 100 m não podem revelar o padrão espacial do pH do solo e são pouco informativos no que tange à geração de mapas de pH. No entanto, as estratégias atuais de amostragem não permitem uma densidade superior a 1 amostra.ha⁻¹, pois os processos de amostragem de solo e análise laboratorial são caros e demorados (KHOSLA et al., 2010). Sendo assim, verifica-se a importância em avaliar e desenvolver novas alternativas, tais como a amostragem e determinação de parâmetros do solo em tempo real.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Delineamento do estudo e áreas experimentais

O trabalho foi realizado em áreas de cultivo de cana-de-açúcar, recém-preparadas, pertencentes à Usina Pederneiras, Grupo Zambianco, situada no município de Tietê, SP. O clima da região se enquadra na classificação Cwa de Koeppen, correspondente ao clima tropical de altitude, com invernos secos. A temperatura média anual corresponde a 25°C e a precipitação varia entre 1100 e 1200 mm anuais. A canicultura é a atividade agrícola predominante, desenvolvida principalmente sobre áreas com histórico de pastagem intensiva.

Figura 1 - Extrato do balanço hídrico normal mensal no período de 1960 a 1990, cidade de Tietê, SP (Fonte: Banco de Dados Climáticos do Brasil, Embrapa, 2013)

A região em que as áreas de estudo estão inseridas caracteriza-se pela existência de solos com diferentes texturas e soma de bases, dado, sobretudo à grande diversidade das formações geológicas ali existentes. Predominantemente ocorrem arenitos e lâminas descontínuas de argilito do Subgrupo Itararé, de idade permocarbonífera, passando gradativamente para os sedimentos finos da Formação Tatuí (PETRI E PIRES, 1992).

Buscando-se avaliar a interferência dos atributos do solo, sobretudo a textura no desempenho da determinação do pH em tempo real, os estudos foram conduzidos em três áreas experimentais, correspondentes a distintos solos pertencentes à ordem dos Latossolos(Classificação Embrapa) ou Oxisols(Classificação FAO), solos característicos de regiões tropicais, e de maior representatividade percentual no estado de São Paulo e no Brasil (CAMARGO et al., 1987). As três áreas, possuem, como histórico, o cultivo da cana-de-açúcar por período superior a dez anos, com plantio convencional ao longo de todo o período.

Por se tratar de áreas de reforma, os solos se encontravam recém-arados e gradeados. A correção química do solo das áreas só foi realizada após a conclusão dos experimentos, não tendo sido realizada aplicação de calcário no ano anterior.

Figura 2 - Fazenda São Marcos, correspondente a solo argiloso distrófico em área de baixa declividade

Figura 3 - Fazenda Santa Maria, correspondente a solo argiloso eutrófico em área de média declividade

Figura 4 - Fazenda Bambu, correspondente a solo textura média-arenosa eutrófico em área de baixa declividade

Tabela 3 - Classificação dos solos correspondentes às áreas de estudo – Síntese

Área	Fazenda	Posição geográfica	Área (ha)	Classificação	Textura	Saturação por bases (%)
1	São Marcos	23°4'22,2" S 47°53'52.7"O	13,3	Latossolo Vermelho	Argilosa	<50
2	Santa Maria	23°1' 23.7"S 47°43'40.9"O	11,5	Latossolo Vermelho	Argilosa	>50
3	Bambu	22°57'59.2"S 47°43'10.5"O	13,0	Latossolo Amarelo	Média arenosa	>50

3.2 Obtenção dos dados

Anteriormente à operação do sistema sensor em campo, foram realizados os contornos das áreas de estudo, utilizando-se o receptor GNSS Starfire ITC com correção diferencial SF2 (John Deere, Moline, Illinois, USA), os quais foram manipulados posteriormente no SIG SSToolbox (SST Development Group Inc, Stillwater, OK) para a delimitação da grade amostral de 4 amostras simples ha⁻¹, totalizando uma média de quarenta amostras por área experimental. As coordenadas desses pontos foram transferidas ao conjunto PDA-Receptor GNSS para realização da amostragem georeferenciada do solo na profundidade de 0,1m, utilizando-se o trado holandês como ferramenta de coleta.

O equipamento utilizado foi o MSP_{pH} (Mobile Sensor Platform – pH Manager) produzido pela Veris Technologies® (Salina - KS, EUA), que consiste em um sensor potenciométrico para a mensuração do pH em tempo real, baseado no contato direto de seu par de eletrodos de antimônio com o solo. O sistema (Figura 5) é composto por um conjunto coletor de amostras de solo acionado hidraulicamente, sistema de medição do pH composto por dois eletrodos de antimônio, e um sistema de lavagem de água.

Figura 5 - Sistemas constituintes do conjunto sensor MSPpH

A amostragem foi realizada por meio de um amostrador calador, o qual é rebaixado para o solo durante o movimento do sensor enquanto o equipamento é deslocado no campo. A profundidade de amostragem é ajustável manualmente, variando de 0,0 a 0,3 m. No entanto, dado o incipiente conhecimento do potencial e limitações do equipamento, e visando-se preservar o equipamento, adotou-se a profundidade de 0,1 m.

O ciclo de determinação do pH pode ser configurada para ser executado de duas diferentes formas: em modo automático e em modo manual. O modo automático de funcionamento correspondeu aquele adotado para a execução dessa primeira etapa de trabalho, modo em que o calador horizontal realiza a amostragem sem a interferência do operador do equipamento. Dessa forma, o operador fica encarregado apenas de observar o funcionamento automático do conjunto em campo, evitando o trabalho do sensor sob condições adversas, tais como umidade do solo inadequada, profundidade de amostragem variável em áreas de superfície irregular e presença de objetos estranhos na superfície.

O segundo modo de amostragem, denominado como manual, caracterizou-se pela exposição da amostra de solo mediante acionamento do mecanismo amostrador de solo por parte do operador estando o conjunto parado, sendo possível dessa forma a manipulação de amostras selecionadas por quaisquer critérios e posterior mensuração de pH pelos eletrodos do sistema.

O sistema sensor não submete as amostras coletadas a algum processo físico e/ou químico antes do processo de medição do pH, ou seja, a determinação é realizada logo em seguida à coleta do solo, sob as condições de friabilidade e umidade em que o solo se encontra durante a operação. Durante os instantes em que o solo é cortado pelo calador, um fluxo de solo é produzido no interior do amostrador, o qual é levantado visando o contato direto do solo com os dois eletrodos. No mesmo momento as coordenadas do ponto são registradas pelo coletor de dados conectado a um receptor de GPS (Global Position System). O valor do pH é calculado a partir da média das tensões obtidas separadamente para cada um dos eletrodos. Os sinais produzidos pelos eletrodos são enviados ao coletor de dados de interação com o usuário, o qual grava os dados em um cartão de memória. Depois que a medição do pH tenha terminado, o coletor é abaixado no solo novamente e a amostra de solo anteriormente coletada é descarregada pela nova fração de solo que chega ao amostrador. Simultaneamente, os eletrodos são lavados por dois bicos de lavagem instalados em cada lado do suporte dos eletrodos. Concomitantemente, um dispositivo galvânico constituído por seis eletrodos sob a forma de discos realiza a mensuração da resistividade elétrica do solo nas profundidades de 0-30 cm e 0-90 cm do solo, convertendo os respectivos valores de resistividade em dados de condutividade elétrica (mS m^{-1}).

Em caso de problemas de funcionamento do conjunto no decorrer do ciclo de amostragem-leitura-lavagem, sinais luminosos e sonoros são reproduzidos pelos coletores de dados, como forma de advertir o operador sobre o desempenho atual do equipamento.

Para a realização das mensurações a campo, as precipitações locais foram monitoradas, de modo a garantir a operação com o MSP_{pH} em condições do solo próximas à capacidade de campo. O período de trabalho antecedeu às correções das áreas para fins de fertilidade, ambas seguindo as especificações do fabricante.

No modo automático de funcionamento, o tempo de amostragem por meio do amostrador calador corresponde a 2 s, seguido de um tempo médio de contato da amostra com os eletrodos equivalente a 10 s. A velocidade média adotada para o deslocamento do sensor foi de $1,5 \text{ m s}^{-1}$, com distância entre passadas de 5 m, garantindo uma média de 60 amostras ha^{-1} .

As informações georeferenciadas de pH indicadas pelo conjunto sensor e armazenadas no coletor de dados foram espacializadas no SIG, onde foram construídos os mapas de pH. O mapa constituído pelas informações obtidas por meio do MSP_{pH} em tempo real foi nomeado de $M_{pHS-auto}$ e avaliado em relação aos mapas obtidos utilizando-se os valores de pH_{Lab} , nomeados de mapa pH_{LA} e pH_{LC} , referentes aos valores de pH determinados em água e $CaCl_2$ 0.01N, respectivamente.

As coordenadas geográficas dos pontos do mapa $M_{pHS-auto}$ não coincidiram com aquelas determinadas para a amostragem em grade convencional. Por esse motivo, e levando-se em consideração a elevada densidade de coleta por parte do sensor, foram utilizadas ferramentas do SIG para localizar no mapa $M_{pHS-auto}$ as coordenadas das sessenta amostras coletadas manualmente, em torno das quais foram delimitadas pequenas zonas circulares, no intuito de abranger os pontos mais próximos de pH determinados em tempo real. Essas zonas circulares, denominadas “buffers”, apresentaram três diferentes raios, r_1 , r_2 e r_3 , correspondentes a 6,0, 9,0 e 12,0 m, respectivamente. Dentro de cada uma dessas áreas, os pontos referentes aos dados de pH mensurados pelo sensor tiveram sua média obtida e os valores avaliados por meio do erro médio absoluto calculado, conforme expresso na eq. (3).

$$MAE_{auto} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |pH_s - pH_{Lab}| \quad (3)$$

em que:

pH_s - valor médio de pH determinado pelo sensor;

pH_{Lab} - valor de pH determinado em laboratório.

A quantificação do desempenho dos eletrodos íons-seletivos foi feita mediante a utilização de três critérios de avaliação: tempo de resposta, precisão e exatidão do sensor. Tal quantificação foi realizada adotando-se o modo manual de funcionamento do conjunto sensor.

As amostras coletadas nas grades amostrais foram subdivididas em quatro partes, sendo três dessas enviadas a três diferentes laboratórios para análise convencional. A análise convencional de laboratório consiste na determinação do pH de amostras de solo com adição de água deionizada na proporção em volume de 1:2,5 solo/água. A quarta parte da amostra foi preparada para as avaliações fazendo-se uso do MSP_{pH} , por meio da adição de água deionizada de modo a obter a mesma proporção em volume das amostras de solo cujo pH foi determinado em laboratório.

Ainda que em alguns países de clima temperado, como os EUA, a determinação da acidez do solo ser realizada predominantemente em água, no presente trabalho, houve além desse método, a determinação da acidez em solução salina de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) para cada uma das amostras enviadas a laboratório, técnica que, segundo Miller & Kissel (2010) permite maior segurança na mensuração do pH de solos com variações de sais solúveis associados a diferentes formas de manejo e climas. Obedecendo-se a mesma proporção, foi determinado o pH em solução de $CaCl_2$ 0,01N, em substituição à água.

Os valores de pH obtidos pelo sensor em modo manual foram comparados à média dos respectivos valores de pH determinados pelas análises dos três laboratórios (pH_{L1} , pH_{L2} e pH_{L3}).

O tempo de resposta pode ser entendido como o tempo necessário para os eletrodos atingirem estabilização na leitura do pH, e foi determinado mediante a inserção dos eletrodos em amostras cujos potenciais hidrogeniônicos foram determinados também em laboratório.

Cinco amostras de solo provenientes da amostragem georeferenciada em grade foram pré-selecionadas e colocadas individualmente em contato direto com os dois eletrodos de antimônio. Cronometrando-se a operação, foram registrados os valores de pH considerando-se os seguintes tempos de resposta: 5s, 10s, 20s, 30s e 60s. Para cada amostra houve dez repetições de leitura, sendo os eletrodos lavados com água deionizada a cada repetição.

Por meio do cálculo da raiz quadrada do erro médio (RMSE), determinado a partir da eq. (4), e posterior teste t de Student, avaliou-se o melhor tempo de resposta, ou seja, aquele(s) para o(s) qual(is) os valores de pH mensurados mais se aproximaram aos valores de laboratório.

$$RMSE = \sqrt{\sum_1^n \frac{(pH_{resp} - pH_{Lab})^2}{n}} \quad (4)$$

em que:

pH_{resp} - média das dez repetições de pH, obtida separadamente para os tempos de 5s, 10s, 20s, 30s e 60s;

pH_{Lab} - média entre pH_{L1} , pH_{L2} e pH_{L3} , correspondentes aos valores de pH determinados em água (pH_{LA}) e em $CaCl_2$ 0.01N (pH_{LC}) calculados separadamente;

n - número de amostras de solo utilizadas no estudo dos tempos de resposta (no caso, cinco amostras).

A precisão da medição se refere à capacidade de um eletrodo para fornecer a mesma saída, ou seja, repetibilidade ao detectar a atividade de íons em condições semelhantes. O cálculo foi realizado partindo-se das saídas de pH registradas separadamente por cada um dos dois eletrodos utilizados na operação, com dez repetições para os trinta pontos amostrados, no tempo de resposta de 20s, tempo esse configurado de fábrica como padrão.

A mensuração da precisão dos eletrodos íons-seletivos foi quantificada pelo RMSE, para cada uma das áreas experimentais, sob as trezentas leituras feitas por par de eletrodos em cada área.

$$RMSE = \sqrt{\sum_1^n \frac{(pH_s - \overline{pH_s})^2}{n}} \quad (5)$$

em que:

pH_s e $\overline{pH_s}$ - valor de pH obtido com o sensor, e média do total dessas leituras de pH, respectivamente;

n - número de leituras realizadas.

A exatidão de um equipamento, também conhecida pelo termo “acurácia”, é tida como a capacidade deste em expressar valores idênticos àqueles estabelecidos como reais. Para a mensuração da acurácia dos eletrodos foram tomadas dez repetições de cada ponto amostrado, partindo-se do registro do sensor para o tempo de resposta de 20s. A quantificação foi feita por meio do RMSE, para os valores de pH determinados pelo sensor em tempo real (pH_s) e a média(pH_{Lab}) em água e em $CaCl_2$ entre pH_{L1} , pH_{L2} e pH_{L3} , dividido pelo número de graus de liberdade (n), cujo cálculo é expresso pela eq. (6).

$$RMSE = \sqrt{\sum_1^n \frac{(pH_s - pH_{Lab})^2}{n}} \quad (6)$$

A medição periódica da atividade de íons por meio de soluções-padrão com valores de pH conhecidos (soluções de calibração ou buffer) consistiu em uma prática comumente utilizada para avaliar o desempenho do eletrodo a cada dia de realização das mensurações, dado que o desgaste do eletrodo e de suas membranas pode resultar em alterações nas leituras realizadas pelo sensor e, conseqüentemente, nos parâmetros de desempenho e na qualidade da curva de calibração gerada.

No presente estudo, para ambos os modos de funcionamento avaliados, os eletrodos foram calibrados duas vezes (antes do início e após o término de amostragem de solo para uma mesma área), fazendo-se uso de soluções-padrão com valores de pH crescentes, correspondentes a $pH=4$ e $pH=7$.

Por meio de regressões simples envolvendo os resultados de potencial hidrogeniônico determinados pelo conjunto sensor (pH_s) e pH_{Lab} em água e em $CaCl_2$, foram construídas as retas de calibração do sensor sob as formas manual e

automática de funcionamento, para cada uma das diferentes áreas, as quais foram nomeadas de retas de calibração específicas. Tomando-se os valores de pH_{LA} das três áreas em relação aos respectivos potenciais determinados pelo conjunto sensor, construiu-se uma reta de calibração universal. O mesmo procedimento foi adotado para o delineamento de uma reta de calibração universal em termos de $CaCl_2$.

Buscando-se avaliar a efetividade das retas de calibração, seguiu-se à etapa de validação, na qual foram escolhidos aleatoriamente dez novos pontos de coleta de solo (pontos de validação) em cada área. Ao término da nova amostragem, as respectivas amostras foram encaminhadas para determinação do pH em laboratório (pH_{val}). Para cada uma das amostras, buscou-se na curva de calibração o correspondente valor de pH determinado via sensoriamento. Em seguida foram calculados os erros médios absolutos para os pontos de validação pré e pós-calibração, respectivamente denominados MAE_B e MAE_{Cal} .

$$MAE_B = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |pH_{val} - pH_{SB}| \quad (7)$$

$$MAE_{Cal} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |pH_{val} - pH_{Scal}| \quad (8)$$

em que:

pH_{val} - valor de pH determinado em laboratório para o ponto de validação;

pH_{SB} - valor de pH determinado pelo sensor em tempo real (dado bruto);

pH_{Scal} - valor de pH_S determinado pela curva de calibração.

Os indicadores quantitativos das retas de calibração foram seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), seguido do Teste F (Fisher-Snedecor) para verificação da homogeneidade de variâncias, adotando-se o nível de significância de 5% (INMETRO, 2007).

No SIG SSToolbox foram gerados, para cada área, sete diferentes mapas de pH com diferentes procedências de dados, sendo o primeiro deles correspondente ao sensoriamento em funcionamento automático em área total ($M_{pHs-auto}$). Os resultados das determinações de pH em água e solução de cloreto de cálcio em laboratório geraram, respectivamente, os mapas M_{pHLA} e M_{pHLC} . Nos quarto e quinto mapas constaram os dados determinados pelo conjunto sensor submetidos às

calibrações específicas em água ($M_{\text{cal-EA}}$) e CaCl_2 ($M_{\text{cal-EC}}$). Os dados obtidos com a calibração universal geraram os dois mapas restantes, referentes à calibração em água e em cloreto, os quais foram nomeados de $M_{\text{cal-UA}}$ e $M_{\text{cal-UC}}$. O grau de semelhança foi quantificado e avaliado realizando-se o teste de correlação de Pearson para os conjuntos de pontos constituintes de cada mapa interpolado. Buscando-se definir e comparar a estrutura de dependência espacial dos dados e ajustar o melhor modelo de função de semivariância para a variável em estudo, foram construídos os semivariogramas utilizando-se os dois diferentes conjuntos de pH: os correspondentes aos dados obtidos via sensoriamento, e aqueles determinados em solução aquosa em laboratório. Para isso foi adotado o pacote geoestatístico GS+ Versão 9 (Gamma Design Software, Plainwell, Michigan).

Paralelamente às etapas descritas, foram realizadas avaliações sob condições controladas no Laboratório de Agricultura de Precisão (LAP) do Departamento de Engenharia de Biosistemas da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP, cujo intuito foi avaliar o tipo de interferência exercida pelo teor de água no solo durante a determinação do pH em tempo real.

O experimento, com delineamento inteiramente casualizado, foi constituído por quinze amostras de solo coletadas manualmente na profundidade de 0,1m. As amostras de solo foram levadas à estufa e secas a 105°C até peso constante, tendo sido posteriormente moídas. Os tratamentos corresponderam às umidades médias dos solos referentes à capacidade de campo e ponto de murcha permanente, estabelecidas pela literatura. As umidades testadas, em porcentagem volume/volume, equivaleram a 10, 20 e 40%, as quais foram atingidas por meio da adição de água às amostras secas e moídas. Ao término da adição de cada fração de água, as amostras eram deixadas em repouso, para que atingissem o equilíbrio, sendo submetidas à leitura de pH posteriormente. Para cada amostra e teor de água foram realizadas três repetições de leitura fazendo-se uso do conjunto sensor e as respectivas médias de pH foram plotadas em função das variações de umidade, sob a forma de gráficos. Os resultados foram submetidos à análise de variância e a comparação das médias foi feita pelo teste t de Tukey, fazendo-se uso do software R (IHAKA; GENTLEMAN, 1996).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Mapeamento do pH do solo em tempo real

Ao término das mensurações com o conjunto sensor na Área 1, São Marcos, contabilizou-se um total de 536 pontos amostrados, o que correspondeu a 41 pontos ha^{-1} , ou seja, uma densidade aproximadamente nove vezes maior que a amostragem em grade realizada, de 60 pontos.

A capacidade de amostragem do sensor em tempo real nas áreas 2 (Santa Maria) e 3 (Bambu) foi semelhante ao observado na Área 1. Após a conclusão das medições usando a máquina no modo automático, foi contabilizada uma alta densidade de amostras, aproximando-se 500 pontos amostrados na Área 2 e 700 pontos na Área 3, o que representa uma amostragem de mais de 60 pontos ha^{-1} . Foi obtido por meio da determinação de pH, em tempo real um número de pontos de amostragem 15 vezes superior ao da grade georreferenciada regular, definida em 4 amostras ha^{-1} .

A Figura 06 compara as densidades amostrais utilizando-se grade regular e sensoriamento de solo nas três áreas de estudo. Em relação ao mapa correspondente à Fazenda São Marcos, a menor densidade de pontos coletados em tempo real comparando-se às demais áreas foi influenciada negativamente devido à presença de estruturas para contenção de águas de chuvas, sobre as quais o equipamento não transitou. No entanto, a principal razão pelo menor número de pontos amostrados deveu-se a mais alta umidade do solo da área, constituída por maior teor de argila comparada às outras fazendas, para a qual se fez necessária a realização de interrupções no decorrer da amostragem para a desobstrução do amostrador. A cada parada realizada o equipamento necessita de novo acionamento do ciclo de amostragem, o qual demanda alguns instantes para ser reiniciado, o que interferiu negativamente no número de amostras coletadas.

Estudos preliminares à execução do experimento mostraram que o amostrador do equipamento sensor não possui condições de trabalho em situações de solo úmido, tendo sido observado entupimento do coletor (Figura 7a). Já em solo seco, verificou-se que o pequeno diâmetro do amostrador calador, destituído de mecanismos de corte, impediu a amostragem nessas condições. Em condições ideais de amostragem, o conjunto sensor libera frações de solo em formato de tubo no decorrer da renovação de amostras no coletor (Figura 7b).

Figura 6 - Densidade de pontos obtidos via sensoriamento em tempo real e amostragem em grade convencional das áreas 1 (a), 2 (b) e 3 (c)

Figura 7 - Testes preliminares à execução do experimento - a. Situação de entupimento do amostrador devido alta umidade do solo. b. Condições ideais de amostragem, com frações do solo amostradas e deixadas no solo durante a operação do conjunto

Em síntese, a amostragem de solo em tempo real por meio do conjunto sensor de antimônio trouxe a geração de alta densidade de amostras como aspecto positivo, porém o desempenho operacional foi afetado por diferenças entre as características dos solos. Solos argilosos mostraram maiores limitações quanto à operação do sensor em campo, sobretudo no que condiz ao fator umidade dos mesmos. Sugere-se que alterações realizadas na estrutura amostradora, tal como o alargamento do seu diâmetro, possa facilitar o processo de amostragem tanto no caso de solos mais secos, quanto úmidos, podendo contribuir também para a melhor qualidade da amostra no decorrer do deslocamento do conjunto, por facilitar o fluxo de solo no interior do amostrador calador.

Os boxplots da Figura 08 apresentam o comportamento dos valores de pH obtidos para os conjuntos de dados provenientes do laboratório e do sensor sob os diferentes raios de alcance, observado-se homogeneidade de distribuição dos valores determinados pelo sensor nas áreas, sobretudo na Área 2, com valores de mediana mais próximos às respectivas médias.

No que condiz ao tipo de distribuição dos dados, verificou-se por meio da Tabela 4 uma leve assimetria à esquerda em relação à Área 2, enquanto as duas áreas restantes apresentaram coeficientes de simetria superiores a zero, caracterizando a presença de assimetria à direita na distribuição dos dados das áreas 1 e 3, com exceção dos valores de pH determinados em água em laboratório concatenados aos dados de pHs abrangidos no raio de 12m, que por motivo desconhecido apresentou maior simetria na distribuição.

O coeficiente de curtose mais próximo de zero, no caso da Área 2, mostrou tal área como sendo aquela que mais se aproximou da normalidade de distribuição dos dados, ainda que tenha se apresentado ligeiramente platicúrtica (curva de frequência mais aberta do que seria a curva normal). Os dados de pH da Área 1 foram aqueles com distribuição mais distinta à normal, apresentando tendência leptocúrtica, ou seja, a curva mostrou-se mais fechada, bem como na Área 3. O baixo número de outliers leva a considerar inexistência de erros de amostragem que tenham comprometido as análises subsequentes.

Figura 8 - Diagrama de distribuição dos dados de pH determinados em laboratório (pH_{LA} e pH_{LC}) e por sensoriamento em tempo real, sob buffers de 6,0 m (r₁), 9,0 m (r₂) e 12 m (r₃), para as áreas 1 (a), 2 (b) e 3 (c)

Tabela 4 - Análise descritiva dos dados de pH obtidos pelos diferentes métodos e distintos raios nas três áreas de estudo

Área	Parâmetro	Variáveis								
		r ₁ (6,0 m)			r ₂ (9,0 m)			r ₃ (12,0 m)		
		pHs	pH _{LA}	pH _{LC}	pHs	pH _{LA}	pH _{LC}	pHs	pH _{LA}	pH _{LC}
1	Média	5,82	4,77	4,10	5,76	4,85	4,14	5,79	4,87	4,19
	Mínimo	5,19	4,46	3,80	5,28	4,46	3,80	5,28	4,35	3,68
	Máximo	7,40	5,63	4,87	6,52	5,96	5,24	7,16	6,57	5,81
	Mediana	5,70	4,75	4,07	5,70	4,75	4,10	5,74	4,75	4,07
	Desvio Padrão	0,50	0,27	0,25	0,33	0,37	0,30	0,38	0,43	0,41
	CV%	8,66	5,56	6,11	5,81	7,61	7,29	6,51	8,9	9,67
	Simetria	1,87	1,91	1,69	0,59	1,57	1,89	1,38	1,99	2,05
	Curtose	0,32	0,35	0,29	-0,01	0,13	0,14	0,07	0,11	0,13
2	Média	6,22	5,38	4,74	6,15	5,59	4,99	6,07	5,45	4,86
	Mínimo	5,08	4,85	4,30	5,48	4,95	4,30	5,48	4,85	4,30
	Máximo	7,06	6,00	5,30	6,77	6,37	5,80	6,60	6,00	5,40
	Mediana	6,22	5,48	4,90	6,10	5,65	5,00	6,02	5,52	4,90
	Desvio Padrão	0,54	0,37	0,34	0,34	0,34	0,35	0,33	0,35	0,32
	CV%	8,65	6,94	7,18	5,58	6,11	7,1	5,41	6,44	6,66
	Simetria	-0,02	0,06	-0,05	-0,01	0,19	0,30	-0,33	-0,36	-0,21
	Curtose	0,00	-0,01	-0,03	0,04	0,16	0,17	0,00	-0,04	-0,03
3	Média	6,39	5,67	4,86	6,28	5,70	0,93	6,15	5,81	5,00
	Mínimo	6,00	5,20	4,40	5,90	5,20	4,40	5,60	5,20	4,50
	Máximo	6,97	6,20	5,60	7,00	6,20	5,60	7,00	6,40	5,60
	Mediana	6,33	5,60	4,90	6,20	5,70	4,90	6,20	5,80	4,95
	Desvio Padrão	0,29	0,31	0,35	0,31	0,31	0,32	0,30	0,32	0,33
	CV (%)	4,60	5,52	7,20	4,87	5,37	6,59	4,85	5,45	6,54
	Simetria	0,86	0,24	0,88	0,74	0,01	0,26	0,82	-0,12	0,15
	Curtose	0,10	0,03	0,19	0,03	-0,02	-0,01	0,18	-0,01	-0,03

pHs – Determinação do pH via sensoriamento em tempo real

pH_{LA} – Determinação laboratorial com base em águapH_{LC} – Determinação laboratorial com base em cloreto de cálcio (CaCl₂)

Os valores médios de mensuração do equipamento (pHs), assim como os correspondentes valores de pH máximos e mínimos, mostraram uma tendência de superestimação, para os três diferentes raios de busca dos buffers quando comparados aos valores de pH determinados em água e em cloreto de cálcio (pH_{LC}), tendo sido os valores de pH_{LC} os menores para uma mesma área, o que era esperado, dada a menor atividade iônica sob estas condições (Little, 1992). Essa tendência de superestimação dos dados de pH obtidos em tempo real foi amenizada

dada a diminuição dos valores referentes à média, e consequente aproximação aos valores obtidos em laboratório. A maior amplitude dos dados foi verificada nos dados de laboratório com adoção de raio de 12,0 m, o que pode ser explicado pelo maior número de pontos tomado nos buffers, e assim maior probabilidade da existência de valores diferentes entre si.

Para a Área 1, a diferença média entre os valores de pHs e pH_{LA} foi de 0,95 unidades de pH, enquanto a diferença entre pHs e pH_{LC} chegou a 1,65 unidades. A diferença média entre os valores de pHs e pH_{Lab} foi maior nos solos argilosos, tendo essa diferença diminuído com o aumento do raio do buffer. Para a Área 2, A diferença entre pHs e as amostras determinadas em água (pH_{LA}) variou entre 0,79 e 0,54 unidades de pH, correspondentes ao raio de 6,0 e 12,0 m, respectivamente. Já em relação aos valores de pH determinados em cloreto de cálcio (pH_{LC}), para os mesmos raios, a diferença variou entre 1,39 e 1,14 unidades. No solo arenoso característico da Área 03, essas diferenças foram inferiores, com uma faixa entre 0,54 - 0,4 em relação a pH_{LA} e 1,3 - 1,16 comparando-se a pH_{LC} , em raios crescentes.

Verificou-se que os Erros Médios Absolutos (MAE) foram maiores entre os solos argilosos, para as determinações laboratoriais realizadas em cloreto (Tabela 05). Para esses solos, os maiores erros corresponderam à Área 1, para os três raios de busca adotados. Nessa área, os erros variaram entre 0,91 e 1,72, comparando-se aos valores de pH_{LA} os valores determinados pelo sensor em raio de 12,0 m, e pH_{LC} em relação a pHs obtidos em raio de 6,0 m, respectivamente. A Área 3, caracterizada por solo arenoso, apresentou redução do MAE para raios crescentes, abrangendo as faixas de 1,53 a 1,15 e 0,74 a 0,34 em comparação aos valores de pH_{LC} e pH_{LA} , nessa ordem. Ainda que em menor escala, esteve presente nas áreas argilosas a tendência de decréscimo do MAE com aumento do raio de busca.

Tabela 5 - MAE referentes aos valores de pH tidos como referência e aqueles determinados pelo conjunto sensor⁽¹⁾, para os diferentes raios adotados

	Área 1			Área 2			Área 3		
	r ₁	r ₂	r ₃	r ₁	r ₂	r ₃	r ₁	r ₂	r ₃
pH _{LA}	1,04 ^a	0,94 ^a	0,91 ^a	0,99 ^a	0,60 ^a	0,70 ^a	0,72 ^a	0,58 ^a	0,34 ^a
pH _{LC}	1,72 ^b	1,62 ^b	1,60 ^b	1,48 ^b	1,16 ^b	1,21 ^b	1,53 ^b	1,36 ^b	1,15 ^b

(1) Médias seguidas pela mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

4.2 Quantificação dos parâmetros de desempenho do conjunto – Modo manual de funcionamento

4.2.1 Tempo de Resposta

Assim como a determinação do pH sob acionamento automático do conjunto, o modo manual de acionamento apresentou como característica a superestimação dos valores de pH, por parte de ambos os eletrodos utilizados, para todos os tempos de resposta avaliados.

Para os tempos avaliados, os dez segundos iniciais corresponderam ao período de maior instabilidade das leituras, para ambos os eletrodos, apresentando uma variação média de 0,5 unidades de pH, no caso da Área 1 (Figura 9). Ainda que essa tendência tenha se mostrado para todas as amostras, os valores de pH determinados pelos eletrodos para uma mesma amostra não foram coincidentes entre si, corroborando com os resultados obtidos por Shirman et al. (2011).

Figura 9 - Desempenho dos eletrodos por amostra quanto à leitura nos diferentes tempos testados – Área 1

A diferença média de leitura entre eletrodos correspondeu a 0,24 unidades de pH, equivalente a 4% de variação. As outras duas áreas apresentaram esse mesmo percentual de variação. As variações de leitura, para um mesmo eletrodo, não diferiram significativamente para os tempos, ainda que tenha havido indícios de instabilidade na leitura do pH entre os 10 s iniciais de contato dos eletrodos com o solo.

Os gráficos correspondentes à Área 2 (Figura 10) não apresentam um patamar de estabilidade das leituras realizadas pelos eletrodos, uma vez que, mostraram nesse caso maior instabilidade nas mensurações. O eletrodo 1 apresentou valores de pH decrescentes no decorrer do tempo, inversamente ao eletrodo 2.

Diferentemente da Área 2, a área arenosa não apresentou grande instabilidade de leitura no decorrer do tempo, tendo a última apresentado melhor desempenho, com valores mais próximos entre eletrodos (Figura 11). Convém

salientar o fato de as amostras dessa área possuírem valores mais altos de pH, o que pode ter neutralizado o efeito de superestimação das leituras pelo sensor.

Figura 10.- Desempenho dos eletrodos quanto à leitura nos diferentes tempos testados – Área 2

Verificou-se que, com exceção da Área 2, após cerca de 10 s iniciou-se a estabilização das leituras de pH, e o período abrangido do décimo ao trigésimo segundo apresentou valores de leitura iguais estatisticamente. Após esse período, a mensuração por meio dos eletrodos apresentou queda nos valores de pH

determinados, igualando-se estatisticamente aos valores obtidos nos dez segundos iniciais de determinação. A Tabela 06 apresenta os valores de RMSE para cada tempo avaliado nas áreas de estudo. Tais resultados divergiram daqueles constatados por Adamchuck (2005), em que, os dez segundos iniciais não mostraram diferença significativa em relação aos demais tempos de resposta avaliados, criando-se um modelo para previsão do tempo de contato ideal.

Figura 11 - Desempenho dos eletrodos quanto à leitura nos diferentes tempos testados – Área 3

Tabela 6 - Comparativos de RMSE entre áreas e diferentes tempos de resposta ⁽²⁾

Área	Amostra	Eletrodo	Tempos (s) – RMSE				
			5	10	20	30	60
1 - São Marcos	01	1	0,657 ^b	0,911 ^c	0,996 ^c	0,996 ^c	0,916 ^c
		2	0,358 ^a	0,618 ^b	0,663 ^b	0,663 ^b	0,374 ^a
	02	1	0,923 ^b	1,081 ^b	1,122 ^b	1,122 ^b	1,006 ^b
		2	0,569 ^a	0,762 ^a	0,762 ^a	0,762 ^a	0,684 ^a
	03	1	0,668 ^a	0,764 ^a	0,781 ^a	0,762 ^a	0,700 ^a
		2	0,512 ^a	0,566 ^a	0,581 ^a	0,581 ^a	0,500 ^a
	04	1	0,621 ^a	0,721 ^a	0,742 ^a	0,703 ^a	0,621 ^a
		2	0,522 ^a	0,621 ^a	0,600 ^a	0,600 ^a	0,500 ^a
	05	1	0,546 ^a	0,662 ^a	0,681 ^a	0,642 ^a	0,585 ^a
		2	0,447 ^a	0,542 ^a	0,542 ^a	0,562 ^a	0,463 ^a
2 - Santa Maria	01	1	0,303 ^a	0,261 ^a	0,344 ^a	0,341 ^a	0,374 ^a
		2	0,447 ^b	0,525 ^b	0,504 ^b	0,422 ^b	0,397 ^a
	02	1	0,394 ^{ab}	0,453 ^{ab}	0,572 ^b	0,643 ^b	0,624 ^b
		2	0,278 ^a	0,378 ^{ab}	0,341 ^{ab}	0,311 ^{ab}	0,200 ^a
	03	1	0,504 ^a	0,681 ^a	0,841 ^{ab}	0,900 ^b	0,923 ^b
		2	0,841 ^{ab}	0,881 ^{ab}	0,800 ^{ab}	0,700 ^{ab}	0,482 ^a
	04	1	0,120 ^a	0,253 ^a	0,330 ^a	0,373 ^a	0,330 ^a
		2	0,293 ^a	0,216 ^a	0,293 ^a	0,392 ^a	0,573 ^b
	05	1	0,655 ^{ab}	0,811 ^b	0,992 ^b	1,031 ^b	1,051 ^b
		2	0,153 ^a	0,186 ^a	0,153 ^a	0,085 ^a	0,192 ^a
3 – Bambu	01	1	0,422 ^a	0,673 ^{ab}	0,852 ^b	0,877 ^b	0,861 ^b
		2	0,357 ^a	0,529 ^{ab}	0,670 ^{ab}	0,640 ^{ab}	0,618 ^{ab}
	02	1	0,291 ^a	0,516 ^b	0,657 ^b	0,673 ^b	0,694 ^b
		2	0,225 ^a	0,392 ^a	0,470 ^b	0,512 ^b	0,512 ^b
	03	1	0,733 ^{ab}	0,951 ^b	1,069 ^b	1,105 ^b	1,105 ^b
		2	0,690 ^a	0,843 ^b	0,923 ^b	0,962 ^b	0,862 ^b
	04	1	0,664 ^a	0,783 ^a	0,826 ^a	0,803 ^a	0,783 ^a
		2	0,628 ^a	0,744 ^a	0,801 ^a	0,801 ^a	0,764 ^a
	05	1	0,504 ^b	0,365 ^{ab}	0,397 ^{ab}	0,436 ^b	0,482 ^b
		2	0,613 ^b	0,259 ^a	0,202 ^a	0,202 ^a	0,147 ^a

(2) Médias seguidas pela mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

4.2.2 Precisão

As repetições das mensurações de pH em tempo real das amostras pertencentes à Área 1 mostraram o mesmo comportamento para ambos os eletrodos quanto ao grau de repetibilidade dos respectivos valores de pH determinados, verificando-se maior precisão das mensurações realizadas para as amostras de pH mais elevados, no caso as amostras 04 e 14. Uma possível explicação para esse comportamento é a tendência do conjunto sensor em superestimar os valores de pH, acarretando dessa maneira maiores desvios nas determinações de pH de amostras de maior acidez. As amostras de solo da Área 1 apresentaram desvios entre 0,1 e 0,8 unidades de pH.

Figura 12 - Comportamento dos eletrodos 1 (a) e 2 (b) na mensuração sucessiva do pH em modo manual de funcionamento – Área 1

A diferença das leituras de pH obtidas para uma mesma amostra mostrou-se mais presente no caso da Área 2 (Figura 13), com maior constância de diferentes leituras por ponto amostrado, ainda que os desvios de cada um não tenham se mostrado superiores àqueles verificados para a Área 01, sobretudo no caso do eletrodo 01, o qual apresentou melhor desempenho em relação ao eletrodo 02 na determinação do pH em tempo real na Área 2.

Figura 13 - Comportamento dos eletrodos 1 (a) e 2 (b) na mensuração sucessiva do pH em modo manual de funcionamento – Área 2

Na avaliação da precisão na Área 2 não foram encontrados comportamentos distintos para as leituras de amostras com pH mais elevado. Trata-se do fato de o intervalo de valor de pH abrangido pelas amostras ser menor, tendo a distribuição desses valores apresentado caráter mais homogêneo.

Quanto aos extremos de valores de pH correspondentes às amostras, a Área 3 caracterizou-se pela maior amplitude dos dados de pH, com amostras de pH variando entre 5,0 e 7,0 (Figura 14). Os eletrodos apresentaram nessa área maior desempenho em termos de precisão. Diferentes das outras áreas, essa foi constituída pela realização de leituras seguidas de amostras com valores próximos de pH.

Figura 14 - Comportamento dos eletrodos 1 (a) e 2 (b) na mensuração sucessiva do pH em modo manual de funcionamento – Área 3

Levanta-se como justificativa para os melhores resultados obtidos nessa última área o fato de que o solo de textura média apresenta em sua superfície baixo número de sítios de adsorção de partículas favorecedoras para a instabilidade das interações solo-eletrodo quando comparados a solos argilosos.

Avaliando-se o comportamento dos dois eletrodos separadamente por amostra, constatou-se na Área 1 a presença de sincronismo entre as determinações

realizadas pelos mesmos para a maioria das amostras, ou seja, ambos variaram seguindo tendência semelhante, com diferença média entre leituras de 0,4 unidades de pH. Para um mesmo eletrodo a variação média foi de 0,1 e 0,3, para as leituras realizadas pelo eletrodo 1 (e1) e eletrodo 2 (e2), respectivamente.

Figura 15 - Repetibilidade de leitura realizada pelo par de eletrodos em tempo real para cada uma das dez amostras utilizadas – Área 1

Nos gráficos da Figura 15, verificaram-se, para seis entre as dez amostras, maior sensibilidade do eletrodo 02 a variações. Entre as dez repetições de leitura por amostra realizadas por esse eletrodo, a média de variação correspondeu a 0,3 unidades de pH, tendo chegado a 0,9 no caso da amostra 04, enquanto que para a amostra 01 ambos os eletrodos apresentaram alta repetibilidade. No caso do eletrodo 01, a variação média de leitura não ultrapassou 0,1.

Na Área 2 a repetibilidade das leituras foi maior para ambos os eletrodos, tendo o e1 variado em média 0,1 em suas leituras (Figura 16). No caso de e2, a variação média foi de 0,2, não tendo oscilado para nenhuma das amostras um valor superior a 0,3. A amostra 05 comprova a similaridade de comportamento entre os eletrodos. Para essa amostra, entre as repetições 01 e 04, dada alguma

instabilidade do meio os eletrodos apresentaram, igualmente as maiores variações na leitura.

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

Figura 16 - Repetibilidade do par de eletrodos por amostra na mensuração do pH em tempo real – Área 2

Fenômenos acarretando instabilidade e maiores oscilações entre leituras também foram verificados na Área 3, a exemplo da amostra 08, em que foram observados os maiores desvios de valores de pH mensurados (Figura 17). Assim como nas demais áreas, ambos os eletrodos foram sensíveis a tais variações, refletindo nas respectivas leituras, as quais mostraram oscilação de 1 unidade de pH no caso do eletrodo 01, e 0,6 para o e2. Para essa mesma área novamente constatou-se o inferior desempenho de e2, responsável por variações médias de 0,3 entre leituras. Em contrapartida, as variações encontradas nas leituras de pH realizadas pelo e1 estiveram em torno de 0,1. A Tabela 07 apresenta a precisão calculada para cada uma das áreas e par de eletrodos.

Figura 17 - Repetibilidade do par de eletrodos por amostra na mensuração do pH em tempo real – Área 3

Tabela 7 - Raiz Quadrada do Erro Médio (RMSE), correspondente à precisão dos dois eletrodos constituintes do sensor MSPpH sob o modo manual de funcionamento⁽³⁾ nas três áreas de estudo

	Área Experimental					
	1		2		3	
	Eletrodo 1	Eletrodo 2	Eletrodo 1	Eletrodo 2	Eletrodo 1	Eletrodo 2
RMSE	0,121 ^a	0,173 ^a	0,091 ^a	0,106 ^a	0,123 ^a	0,147 ^a
Erro Relativo(%)	2,3	3,4	1,5	1,8	1,9	2,4

(3) Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

Constatou-se que o desempenho do sensor em modo manual de funcionamento, quanto ao atributo precisão, não diferiu dentro de cada par de

eletrodos e áreas de estudo. Os valores calculados não se encontram na faixa média de precisão ($\pm 0,03$) aceita por órgãos de normatização de análises químicas laboratoriais (INMETRO, 2009). No entanto, considerando-se que a determinação do pH do solo diretamente em campo é realizada sob menor rigor no que diz respeito à agitação e homogeneização da amostra, além de sofrer maior exposição a interferências externas, é possível encarar de maneira positiva a precisão obtida sob tais condições, para as três áreas.

4.2.3 Acurácia

Dentro de uma mesma área foi possível verificar diferentes valores de RMSE, independente dos eletrodos avaliados. Observando-se separadamente entre amostras, no caso da Área 1, o RMSE correspondente ao pH_{LA} apresentou-se entre 0,05 e 0,58 (Figura 18a). Em comparação ao pH determinado em cloreto de cálcio, o RMSE variou entre 0,30 e 1,17.

a.

b.

Figura 18 - Acurácia em relação ao pH determinado em água (a) e cloreto de cálcio (b) – Área 1

Para as três áreas de estudo, os eletrodos foram sensíveis aos íons H^+ das amostras, dado que as retas mantiveram-se sempre no mesmo sentido de aumento ou decréscimo dos valores numéricos das leituras de pH obtidas em laboratório, sobretudo no caso das amostras de pH mais elevados, como as amostras 04 e 14 da Fazenda São Marcos, para os quais os valores estiveram próximos à sobreposição dos pontos determinados em água e tidos como reais.

a.

b.

Figura 19 - Acurácia em relação ao pH determinado em água (a) e cloreto de cálcio (b) – Área 2

A variação de RMSE entre amostras manteve-se nas duas áreas subsequentes, ressaltando a hipótese de que os eletrodos podem sofrer interferências durante a determinação do pH, de acordo com as matrizes do solo, as quais são colocadas em contato. Verificou-se que os menores valores de RMSE corresponderam às amostras de solo menos ácidas. Na Figura 19 observa-se que os quatro pontos de mais altos erros correspondem aos mais baixos valores de pH, tidos como reais no conjunto de dados. A tendência de diminuição de RMSE com o

aumento do potencial hidrogeniônico das amostras também esteve presente para as amostras da Área 3 (Figura 20), porém, em ambas as áreas, tal observação foi encontrada somente em relação a pH_{LA} . Conforme já mencionado, a adição de cloreto de cálcio atenua a ação de elementos passíveis de instabilidade na mensuração por parte dos eletrodos. Porém, a determinação do pH em tempo real não dispõe desse artifício, e por essa razão, a operação do sensor MSPpH assemelha-se mais à determinação do pH em água.

Figura 20 - Acurácia em relação ao pH determinado em água (a) e cloreto de cálcio (b) – Área 3

Foi calculada para a Área 1 a acurácia de 0,44, em relação aos dados determinados em água no laboratório. Para as áreas 2 (argilosa) e 3 (média-arenosa), foram obtidas acurácias de 0,55 e 0,74, respectivamente. Em termos de determinação de pH em cloreto de cálcio, esse erro foi superior, correspondente a 1,1 para as duas primeiras áreas e 1,48 para a Área 3.

Realizando-se uma comparação entre os solos das áreas de estudo, os solos das áreas 1 e 2, com alto teor de argila e maior concentração de íons em solução na superfície amostrada, podem ter contribuído para a instabilidade e/ou interação no momento da leitura em tempo real, e conseqüentemente acarretando em maiores erros. Comparando-se os dois modos de acionamento do equipamento, o teste t de Student diagnosticou diferença significativa entre eles para o nível de 0,05 de probabilidade, para as duas áreas argilosas, tendo sido semelhantes os desempenhos do sensor para ambas. Os valores de pH determinados em modo manual e automático diferiram dos valores de laboratório, para as três áreas avaliadas.

A Área 3 apresentou comportamento distinto das duas demais áreas, não tendo havido diferença quanto ao desempenho do sensor sob os dois modos de funcionamento. A acurácia no modo automático de acionamento foi superior na área de textura média-arenosa, fato que pode ter sido influenciado pelas características do solo, com menor percentual de cargas adsorvidas. Ao contrário do que era esperado, não foi verificada alta acurácia para a Área 3, quando comparado às demais áreas sob o modo de acionamento manual. Considerando-se que previamente à determinação do pH em modo manual as amostras são padronizadas e deixadas em equilíbrio, as maiores instabilidades geradas entre cargas, reduzidas para as três amostras, favoreceram as leituras para os três conjuntos de leituras, e não apenas o solo com menor potencial de atração/repulsão.

Tabela 8 - Raiz Quadrada do Erro Médio (RMSE), correspondente à acurácia do sensor MSPpH sob o modo manual e automático de funcionamento⁽⁴⁾ nas três áreas de estudo

		Áreas experimentais						
Acionamento	Parâmetro	1		2		3		
		pH _{LA}	pH _{LC}	pH _{LA}	pH _{LC}	pH _{LA}	pH _{LC}	
Manual	RMSE	0,44 ^a	1,10 ^b	0,55 ^a	1,11 ^b	0,74 ^{ab}	1,48 ^c	
Automático	MAE	Raio (m)						
		6,0	1,04 ^b	1,72 ^c	0,99 ^b	1,48 ^c	0,69 ^{ab}	1,47 ^c
		9,0	0,94 ^b	1,62 ^c	0,64 ^{ab}	1,15 ^b	0,61 ^{ab}	1,39 ^c
		12,0	0,91 ^b	1,60 ^c	0,68 ^{ab}	1,18 ^b	0,48 ^a	1,27 ^{bc}

(4) Médias seguidas pela mesma letra, na linha e na coluna, não diferem entre si pelo Teste de Duncan, a 5% de probabilidade.

Ainda que tenham sido realizadas as etapas de calibração antes do início e ao término das leituras de cada conjunto de dados, constatou-se redução da qualidade das calibrações, por meio de informações do coletor de dados no decorrer do trabalho. A avaliação dos eletrodos sob modo manual foi a última etapa, tendo sido a Área 3 a última submetida à avaliação dos eletrodos.

Uma razão a ser considerada para o desempenho inferior do sensor, quando em comparação a trabalhos realizados fora do Brasil deve-se ao fato das diferentes características edáficas em questão, e peculiaridade do comportamento dos solos tropicais. Os solos brasileiros, diferentemente dos solos de regiões de climas temperados, são ácidos naturalmente, dado, sobretudo ao vasto período de tempo em que ficaram expostos à ação das chuvas e do sol, conferindo dessa forma menor capacidade de troca de cátions e baixo poder tampão. Tais características correspondem à menor capacidade dos solos tropicais em resistirem a mudanças de pH, comprometendo, assim, o funcionamento dos eletrodos nessas áreas. Diferentemente das áreas de avaliação da técnica de sensoriamento realizadas por Jonjak (2010) e Schirrmann et al (2011), entre outros, os quais obtiveram altas correlações entre os dados obtidos em laboratório e os correspondentes por meio de sensoriamento. As áreas de estudo desses autores, tipicamente temperadas, caracterizaram-se pela predominância da fração silte do solo, isenta de cargas variáveis. O fato de áreas apresentarem solos com pH próximos à neutralidade ou até mesmo acima desse valor, também contribui para a maior estabilidade das leituras e, maior efetividade das retas de calibração construídas.

4.3 Calibrações

4.3.1 Calibrações específicas

Aplicando-se regressão linear simples para os valores de pH obtidos nas três áreas contra os correspondentes mensurados em água e em cloreto de cálcio, observou-se um comportamento de distribuição de dados não estritamente linear. A dispersão dos pontos foi semelhante para ambas as regressões envolvendo os métodos laboratoriais. O aumento do raio do buffer foi diretamente proporcional à correlação com os dados de laboratório correspondentes às áreas 1 e 3, tendo as retas correspondentes aos valores de pH_{LC} , para um mesmo raio, apresentado R^2 superior àquela referente ao pH_{LA} . Devido à maior abrangência de dados com o

aumento do diâmetro dos buffers, verificou-se para raios crescentes, um número crescente de pontos constituintes das retas de correlação, juntamente a coeficientes de determinação superiores.

As retas de correlação envolvendo os dados de pH para os diferentes raios não garantiram um bom ajuste, tendo apresentado coeficientes de determinação sempre inferiores a 0,4 para r_1 e r_2 na Área 1 (Figura 21).

Figura 21- Retas de correlação referentes a valores de pH determinados em laboratório e em tempo real - Área 1

Dentre os coeficientes, o maior valor encontrado foi 0,5436, referente ao raio de 12,0 m. No entanto, o coeficiente de correlação simples (r) apresentou, em alguns casos, maior grau de associação entre as variáveis pH_s e pH mensurados em laboratório, tendo sido diretamente proporcional ao raio de buffer adotado, variando entre 0,4099 e 0,7373, respectivamente na associação a pH_{LA} no buffer de 6,0 m, e pH_{LC} em 12,0 m de raio.

Os dados de pH determinados na área caracterizada por latossolo eutrófico não geraram regressões significativas, para as quais foram constatadas comportamentos distintos, com R^2 inversamente proporcionais ao diâmetro dos buffers (Figura 22). Contrariamente, verificou-se na Área 3 comportamento semelhante entre as regressões (Figura 23). Diretamente proporcional ao aumento dos raios, os respectivos coeficientes de determinação foram superiores. Porém, houve correlação apenas entre a relação pH_s e pH_{LC} em buffer de 12,0m de raio, com R^2 correspondente a 0,6343.

a. Buffer de 6.0m

b. Buffer de 9.0m

c. Buffer de 12,0 m

Figura 22 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados em laboratório e em tempo real - Área 2

a. Buffer de 6.0m

b. Buffer de 9.0m

c. Buffer de 12,0 m

Figura 23 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados em laboratório e em tempo real - Área 3

* Significativo ($p < 0,05$)

^{ns} Não significativo ($p < 0,05$)

As regressões foram avaliadas por meio da análise de variância empregando-se a distribuição F de Fisher Snedecor, considerando-se como hipótese nula a não significância das regressões. Ao nível de significância de 0,05 a hipótese nula foi rejeitada apenas para duas das nove regressões, envolvendo o pH abrangido em raio de 12 m e os correspondentes pH_{LA} e pH_{LC} , nas áreas 01 e 03, respectivamente. Sendo assim, para as demais regressões, não houve evidência para afirmar que existiu uma relação linear entre os valores de pH determinados pelo conjunto sensor e os respectivos valores de laboratório.

Verificou-se para todas as retas a presença de diferentes valores de pH para uma mesmo valor de pH referência, com coeficientes de determinação que indicam um desempenho inferior dos eletrodos nos solo das áreas experimentais, divergindo de resultados obtidos por Adamchuck et al. (2007). Sendo assim, as retas de regressão geradas para as três áreas, envolvendo os dados de pH_s para os diferentes raios, e correspondentes ao acionamento automático do MSPpH, não forneceram suporte para aceitação da hipótese inicial. Como justificativa para esse comportamento está a interferência do percentual de água no solo para a determinação do pH (SCHIRRMAN et al., 2011), visto que as determinações de pH em laboratório são realizadas para quantidades e proporções padronizadas de solo

e água, o que não ocorre na mensuração via sensoriamento em tempo real, dada a variabilidade da umidade no campo.

A determinação do pH fazendo-se uso do conjunto sensor posteriormente ao preparo de amostras em água destilada, em proporções solo-água padrão de laboratório, apresentou curvas de correlação sempre significantes no intervalo de 95% de confiança e superiores a 0,65 para as três áreas (Figuras 24 a 26). Assim como em termos do parâmetro acurácia, a Área 3 apresentou os melhores resultados entre as retas de correlação.

Figura 24 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados pelo conjunto sensor em modo manual e em laboratório – Área 1

Figura 25 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados pelo conjunto sensor em modo manual e em laboratório – Área 2

Figura 26 - Retas de correlação referentes a valores de pH determinados pelo conjunto sensor em modo manual e em laboratório – Área 3

* Significativo ($p < 0,05$)

^{ns} Não significativo ($p < 0,05$)

Os quadrados de correlação, bem como os valores de RMSE, refletiram o melhor desempenho do sensor em condições de bancada, conforme esperado, dada a maior homogeneização e padronização das amostras submetidas à determinação do pH. Não obstante, para ambos os modos de funcionamento avaliados, os erros obtidos ultrapassaram sobremaneira os valores de precisão e acurácia exigidos pelos órgãos regulamentadores de procedimentos de análises de solo vigentes, para as três áreas em questão, ainda que solos argilosos e com maior percentual de cargas ofereceram maior impedimento para o alcance da estabilidade dos eletrodos durante as leituras.

Os menores erros constatados no modo manual de funcionamento trazem como alternativa o desenvolvimento de utensílios para padronização das amostras, semelhante à realizada em laboratório, porém diretamente em campo. O fato de as determinações de pH em tempo real terem se assemelhado mais às determinações laboratoriais de pH do solo em água, tornam mais simples os mecanismos de padronização, que exigiria simplesmente o acréscimo de água às amostras em campo.

4.3.2 Calibração Universal

As retas de calibração universal proporcionaram melhoria na qualidade dos dados de pH finais, obtidos tanto sob o modo de acionamento manual quanto automático.

Os dados de pH obtidos em modo manual apresentaram bons índices de correlação a partir das calibrações específicas. Contudo, as figuras 28 (a) e 28 (b) mostram que as retas de calibração universal para o modo de acionamento automático, ainda que consideradas como de mediano a baixo poder explicativo, elevaram significativamente a qualidade dos dados de saída, quando comparadas às retas específicas das áreas.

Figura 27 - Retas de calibração universal, referentes à determinação em água (a) e cloreto de cálcio (b) em laboratório, construídas para o sensor MSPpH em modo manual de operação

Figura 28 - Retas de calibração universal, referentes à determinação em água (a) e cloreto de cálcio (b) em laboratório, construídas para o sensor MSPpH em modo automático de operação

Os resultados referentes aos cálculos de validação, apresentados na Tabela 09, mostram que as retas de calibração não reduziram a níveis significativos os erros iniciais das leituras de pH obtidos em modo automático. Entretanto, as calibrações, tanto específicas quanto universais, favoreceram a redução tanto dos desvios dos erros quanto da presença de valores extremos de pH, atenuando, dessa maneira, a distribuição dos erros. A calibração das leituras acionadas manualmente, não apenas suavizaram a distribuição dos erros, quanto contribuíram significativamente

para a redução dos erros, como é possível constatar pelos dados apresentados na Tabela 10.

Tabela 9 - Erro Médio Absoluto (MAE) calculado para validação da etapa de calibração correspondente ao modo automático de acionamento

Etapa	Raio (m)	Áreas Experimentais					
		1		2		3	
		pH _{LA}	pH _{LC}	pH _{LA}	pH _{LC}	pH _{LA}	pH _{LC}
Pré-calibração	-	0,72	1,45	0,31	0,68	0,67	1,34
Pós-calibração específica	6,0	0,98	1,71	0,63	0,58	0,71	1,50
	9,0	0,89	1,61	0,33	0,90	0,68	1,46
	12,0	0,89	1,61	0,43	0,59	0,38	1,18
Pós-calibração universal	-	0,85	1,56	0,25	0,85	0,4	1,13

Tabela 10 - Erro Médio Absoluto (MAE) calculado para validação da etapa de calibração correspondente ao modo manual de acionamento

Etapa	Áreas Experimentais					
	1		2		3	
	pH _{LA}	pH _{LC}	pH _{LA}	pH _{LC}	pH _{LA}	pH _{LC}
Pré calibração	0,51	1,20	0,61	1,08	0,81	1,49
Pós calibração específica	0,39	0,52	0,45	0,69	0,74	0,88
Pós calibração universal	0,11	0,65	0,18	0,47	0,24	0,29

4.4 Análises comparativas e confecção dos mapas

Os semivariogramas direcionais construídos foram avaliados e, como não foi detectada anisotropia, ou seja, variabilidade diferenciada de acordo com a direção, foram tomados os semivariogramas isotrópicos, ajustando-os aos modelos esférico e exponencial pelo método da tentativa e erro.

Baseando-se no melhor coeficiente de determinação (R^2) e na menor soma de quadrados do resíduo (SQR), adotou-se o modelo esférico, o qual apresentou melhores parâmetros, convergindo, assim, com resultados encontrados em estudos

de variabilidade abrangendo os atributos do solo, para esse modelo (Bertolani e Vieira, 2001; Souza et al., 2004).

Na Tabela 11 são apresentados os estimadores dos parâmetros dos semivariogramas e os coeficientes de determinação dos modelos ajustados. A variável pH apresentou dependência espacial nas três áreas de estudo, expressa pelos modelos ilustrados na Figura 29.

a.

b.

Área 1

b.

Área 2

a.

b.

Área 3

Figura 29 - Semivariogramas das três áreas de estudo, obtidos por meio da determinação do pH em água (a) e amostragem em tempo real fazendo uso do MSPpH (b)

Na análise de semivariogramas, o efeito pepita (C_0) representa a descontinuidade do semivariograma atribuída a erros de amostragens ou variações locais, não explicados pela variabilidade dos dados para distâncias amostradas. No caso da Área 1, o presente parâmetro apresentou-se igual estatisticamente para ambos os métodos de determinação do pH. Para as outras duas áreas, os valores de C_0 correspondentes aos dados de pHs mostraram-se superiores. Considerando-se a porcentagem desse parâmetro em relação ao patamar (Cambardella et al., 1994) foi possível avaliar o grau de dependência espacial do pH em cada área.

O estudo da relação $C_0/(C_0+C_1)$ apresentou a variável pH em grau moderado de dependência espacial para as áreas 1 e 2, correspondente a 0,3 no caso da primeira área, ou seja, dependência moderada tendendo à forte, para ambos os conjuntos de dados. Para a Área 2 a dependência foi mais baixa, correspondente a 0.68 no caso do semivariograma experimental dos dados de pH obtidos via sensoriamento. Os dados de pH determinados em laboratório, referentes à mesma área, não atingiram o número mínimo de 30 pares de pontos necessários para o cálculo da semivariância (Landim, 2006), o que impossibilitou a construção do semivariograma. No caso dos dados obtidos em tempo real, esses forneceram, por área, mais de 1000 pares de pontos para o cálculo da semivariância. Para o mesmo método de amostragem, a área 3 apresentou baixo grau de dependência espacial, com efeito pepita correspondente a 79% do patamar, diferentemente do semivariograma construído com dados de laboratório, para o qual essa porcentagem equivaleu a 23%, correspondendo à mais forte relação de dependência entre as áreas.

Em termos de variância dos dados, descrita aproximadamente pelo ponto em que o modelo do semivariograma se estabiliza, ou patamar, verificou-se semelhança no caso das três áreas, independente das fontes de dados de pH.

O alcance, parâmetro que representa a distância em que os pontos amostrais estão correlacionados entre si, apontou heterogeneidade das áreas no que condiz aos valores de pH, tendo o atributo em questão apresentado alcances que variaram de 67 a 214 m, nos variogramas ajustados de pH, correspondentes às áreas 3 e 1, respectivamente. Para as mesmas áreas, nessa ordem, os conjunto de dados de pH determinados em laboratório apresentaram alcances de 216 e 157 m. O variograma experimental da Área 2 mostrou alcance de 95 m.

Tabela 11 - Parâmetros dos semivariogramas ajustados e coeficientes de determinação dos modelos obtidos para as três diferentes áreas de estudo

Variável	Modelo	C_0	C_0+C_1	$C_0/(C_0+C_1)$	A	R^2	SQR
Área 1	pH _{LA} Esférico	0,0325	0,1063	0,305648	157,32	0,839	3,10E ⁻⁰⁴
	pH _S Esférico	0,047	0,14	0,335714	214,17	0,96	3,57E ⁻⁰⁴
Área 2	pH _{LA} EPP	-	-	-	-	-	-
	pH _S Esférico	0,109	0,1599	0,681547	95,179	0,812	3,55E ⁻⁰⁴
Área 3	pH _{LA} Esférico	0,0329	0,1428	0,230392	216,1	0,92	3,77E ⁻⁰⁴
	pH _S Esférico	0,1281	0,1619	0,791283	67,815	0,683	2,03E ⁻⁰⁴

Comparando-se os variogramas atribuídos para cada conjunto de dados, constatou-se que os diferentes métodos de amostragem levaram a diferentes valores de continuidade espacial, convergindo com resultados encontrados por Jonjak (2011). Esperava-se que para as áreas o alcance encontrado fosse inversamente proporcional à densidade de amostras utilizadas na construção do semivariograma experimental, dado o maior número de pares de pontos fornecidos. No entanto, verificou-se o contrário na Área 1, fenômeno o qual, segundo Corá et al., (2004), pode ocorrer, sem desconsiderar que amostragens mais intensivas podem revelar maior continuidade espacial dos atributos do solo. Em suma, constatou-se que os parâmetros fornecidos pelos cálculos geoestatísticos comprovam que a amostragem de solo realizada em baixa densidade não é capaz de fornecer total conhecimento da variabilidade do pH das áreas.

Inicialmente, objetivou-se a construção dos mapas de superfície contínua com base nos parâmetros de ajuste da Tabela 11, porém, dado o fato de as amostras coletadas convencionalmente na Área 2 não terem garantido o número mínimo de pares de pontos para a análise da semivariância, os mapas de pH das áreas foram construídos baseando-se no método do inverso do quadrado da distância, o que não prejudica os objetivos do trabalho.

Mesmo tendo contribuído para as reduções dos erros, as calibrações não foram satisfatórias de modo a garantir semelhança entre os mapas (Figuras 30, 31 e 32). Convém salientar que tais erros calculados corresponderam a valores médios, e que os mesmos não apresentaram comportamento similar no decorrer das mensurações. Dessa forma, a alta oscilação dos erros calculados individualmente por amostra, não permitiu a equiparação dos mesmos ao valor médio de cada área.

Como resultado, os mapas de pH originados da mensuração em tempo real foram diferentes daqueles construídos com dados obtidos em laboratório, conforme apresentado pelas Tabelas 12 a 14.

As maiores correlações entre os mapas foram observadas na Área 1, sendo essas classificadas como moderadas positivas, apresentando $0,5 < r < 0,8$ (LIRA, 2004). No entanto, os mapas anteriores e posteriores às calibrações específicas e universais não apresentaram diferença significativa entre correlações, ou seja, as calibrações são dispensáveis para essa área. As maiores correlações encontradas podem ser explicadas pelo melhor desempenho do equipamento em áreas de maior estabilidade química, distróficas, com baixa atividade iônica na solução do solo.

As duas demais áreas, caracterizadas pelo eutrofismo de seus solos, possuem maior percentual de bases em sua fração coloidal, fator que pode acarretar em instabilidade das leituras. Levanta-se tal hipótese pela ínfima ($0 < r < -0,1$) e fraca ($0,1 < r < 0,5$) correlação verificada entre MpHs e os mapas derivados de dados laboratoriais, para as áreas 2 e 3, respectivamente. Para ambas as áreas as calibrações contribuíram para o aumento dessas relações. No caso da Área 2 os mapas calibrados apresentaram de moderada a forte correlação em relação aos mapas referência, no entanto, é importante mencionar que as correlações deram-se negativas, provenientes originariamente das equações de calibração e, diferentes do esperado, por tratar-se de variáveis diretamente proporcionais. Para a Área 3, ainda que as calibrações tenham contribuído para aumento da correlação, essas permaneceram inferiores a 0,5.

Tabela 12 - Correlação de Pearson (r) entre os mapas* correspondentes à Área 1

	M _{pHs-auto}	M _{pHLA}	M _{pHLC}	M _{cal-EA}	M _{cal-EC}	M _{cal-UA}	M _{cal-UC}
M _{pHs-auto}	1,00 ^b	0,56 ^a	0,55 ^a	0,54 ^a	0,56 ^a	0,56 ^a	0,56 ^a
M _{pHLA}	0,56 ^a	1,00 ^b	0,96 ^b	0,90 ^b	0,90 ^b	0,90 ^b	0,90 ^b
M _{pHLC}	0,55 ^a	0,96 ^b	1,00 ^b	0,86 ^b	0,88 ^b	0,88 ^b	0,88 ^b
M _{cal-EA}	0,54 ^a	0,90 ^b	0,86 ^b	1,00 ^b	0,99 ^b	0,99 ^b	0,99 ^b
M _{cal-EC}	0,56 ^a	0,90 ^b	0,88 ^b	0,99 ^b	1,00 ^b	1,00 ^b	1,00 ^b
M _{cal-UA}	0,56 ^a	0,90 ^b	0,88 ^b	0,99 ^b	1,00 ^b	1,00 ^b	1,00 ^b
M _{cal-UC}	0,56 ^a	0,90 ^b	0,88 ^b	0,99 ^b	1,00 ^b	1,00 ^b	1,00 ^b

Tabela 13 - Correlação de Pearson (r) entre os mapas** correspondentes à Área 2

	M _{pHs-auto}	M _{pHLA}	M _{pHLC}	M _{cal-EA}	M _{cal-EC}	M _{cal-UA}	M _{cal-UC}
M _{pHs-auto}	1,00 ^a	0,09 ^b	0,06 ^b	0,15 ^b	0,08 ^b	-0,15 ^c	-0,08 ^c
M _{pHLA}	0,09 ^b	1,00 ^a	0,99 ^b	-0,75 ^d	-0,76 ^d	0,75 ^{ab}	0,76 ^{ab}
M _{pHLC}	0,06 ^b	0,99 ^a	1,00 ^a	-0,77 ^d	-0,80 ^d	0,77 ^d	0,80 ^{ab}
M _{cal-EA}	0,15 ^b	-0,75 ^d	-0,77 ^d	1,00 ^a	0,98 ^a	-1,00 ^e	-0,98 ^e
M _{cal-EC}	0,08 ^b	-0,76 ^d	-0,80 ^{de}	0,98 ^a	1,00 ^a	-0,98 ^e	-1,00 ^e
M _{cal-UA}	-0,15 ^c	0,75 ^{ab}	0,77 ^{ab}	-1,00 ^e	-0,98 ^e	1,00 ^a	0,98 ^a
M _{cal-UC}	-0,08 ^c	0,76 ^{ab}	0,80 ^{ab}	-0,98 ^a	-1,00 ^e	0,98 ^a	1,00 ^a

Tabela 14 - Correlação de Pearson (r) entre os mapas*** correspondentes à Área 3

	M _{pHs-auto}	M _{pHLA}	M _{pHLC}	M _{cal-EA}	M _{cal-EC}	M _{cal-UA}	M _{cal-UC}
M _{pHs-auto}	1,00 ^b	0,17 ^a	0,17 ^a	0,34 ^a	0,36 ^a	0,29 ^a	0,36 ^a
M _{pHLA}	0,17 ^a	1,00 ^b	0,92 ^b	0,34 ^a	0,47 ^{ab}	0,48 ^{ab}	0,47 ^{ab}
M _{pHLC}	0,17 ^a	0,92 ^b	1,00 ^b	0,34 ^a	0,45 ^{ab}	0,43 ^{ab}	0,45 ^{ab}
M _{cal-EA}	0,34 ^a	0,34 ^a	0,34 ^a	1,00 ^b	0,77 ^{ba}	0,76 ^{ba}	0,77 ^{ba}
M _{cal-EC}	0,36 ^a	0,47 ^{ab}	0,45 ^{ab}	0,77 ^{ba}	1,00 ^b	0,97 ^b	1,00 ^b
M _{cal-UA}	0,29 ^a	0,48 ^{ab}	0,43 ^{ab}	0,76 ^{ba}	0,97 ^b	1,00 ^b	0,97 ^b
M _{cal-UC}	0,36 ^a	0,47 ^{ab}	0,45 ^{ab}	0,77 ^{ba}	1,00 ^b	0,97 ^b	1,00 ^b

*, **, *** Médias seguidas pela mesma letra, na linha e na coluna, não diferem entre si a 5% de significância

a. MpHLA

b. MpHLC

Figura 30 - Mapas de superfície construídos com as diferentes fontes de dados - Área 1. a. pH determinado em água, em laboratório; b. pH determinado em cloreto de cálcio, em laboratório; c. pH resultante da calibração específica em água; d. pH resultante da calibração específica em cloreto de cálcio; e. pH resultante da calibração universal em água; f. pH resultante da calibração universal em cloreto de cálcio; g. pH obtido com o sensoriamento e tempo real, em modo automático de acionamento

a. MpH_{LA}

b. MpH_{LC}

c. MpH_{s-auto}

d. M_{cal-EA}

e. M_{cal-EC}

Figura 31 - Mapas construídos com dados de laboratório, dados do sensoriamento em tempo real brutos e calibrados - Área 2. a. pH determinado em água, em laboratório; b. pH determinado em cloreto de cálcio, em laboratório; c. pH obtido com o sensoriamento e tempo real, em modo automático de acionamento; d. pH resultante da calibração específica em água; e. pH resultante da calibração específica em cloreto de cálcio; f. pH resultante da calibração universal em água; g. pH resultante da calibração universal em cloreto de cálcio

Figura 32 - Mapas construídos com dados de laboratório, dados do sensoriamento em tempo real brutos e calibrados - Área 3. a. pH determinado em água, em laboratório; b. pH determinado em cloreto de cálcio, em laboratório; c. pH resultante da calibração específica em água; d. pH resultante da calibração específica em cloreto de cálcio; e. pH resultante da calibração universal em água; f. pH resultante da calibração universal em cloreto de cálcio; g. pH obtido com o sensoriamento e tempo real, em modo automático de acionamento

4.5 A determinação do pH em tempo real para diferentes condições de umidade do solo.

A avaliação da submissão das amostras de solo a diferentes umidades durante a mensuração do pH, comprovou a hipótese de que as leituras variam com o teor de água no solo, obtendo-se, para as três umidades testadas, diferenças entre as respectivas médias e variâncias a 95% de probabilidade (Figura 33).

Figura 33 - Variação do pH determinado em tempo real pelo eletrodo 1 (a) e 2 (b) para as mesmas amostras em função de diferentes umidades

Os valores de pH foram proporcionalmente crescentes com o aumento do teor de água, variando em até 0,9 unidades de pH com a mudança da faixa de umidade. Buscando-se na tabela de correlação entre pH e saturação por bases proposta por Catani E Gallo (1955), os valores de pH obtidos a diferentes umidades para uma

mesma amostra fariam com que essa fosse classificada em distintos níveis de fertilidade. Tomando-se como exemplo uma das amostras avaliadas, com pH 4,9, 5,5 e 6,1, determinados para as umidades de 10%, 20% e 40%, respectivamente, essa seria enquadrada em diferentes níveis de eutrofismo, com baixa ($V=24\%$), média ($V=48\%$) ou alta ($V=71\%$) saturação por bases (EMBRAPA, 2006), dependendo da umidade do solo da área no momento da coleta. Dessa maneira, uma ausência do conhecimento entre a relação do teor de água e interferência no processo de mensuração do pH pode acarretar na compreensão errônea das características químicas dos solos, e, conseqüentemente, na subutilização do potencial das áreas.

Os resultados obtidos nessa etapa, levam a crer na importância do fator água como interferente no que condiz à atividade hidrogeniônica da solução do solo, sugerindo-se o acoplamento de um sensor de umidade ao MSPpH para a determinação do pH em tempo real, e, divergindo dos resultados obtidos por ADAMCHUK et al., 1999, em investigação do efeito da umidade do solo nas medições de pH, para a qual não foram encontradas diferenças entre leituras de pH realizadas para amostras com teores de água entre 15 e 30%. Dada a importância da concentração da solução do solo no decorrer da determinação do pH, acredita-se que seja de grande valia o acréscimo de um sensor de umidade ao conjunto como maneira de auxiliar para a diminuição dos erros de leitura.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo como base os resultados obtidos e discutidos para as áreas do presente estudo, constatou-se que, sob tais condições, a determinação do pH em tempo real por meio de eletrodos de antimônio íon-seletivos não apresentou desempenho equivalente à correspondente determinação em laboratório.

O tempo mínimo indicado pelo fabricante para contato dos eletrodos com o solo, equivalente a vinte segundos, convergiu com os resultados encontrados. No entanto, acurácia e precisão mostraram-se fora do intervalo de erro permitido por órgãos de normatização e validação de métodos de análises de solo.

As calibrações específicas e universais não garantiram o ajuste ideal dos dados de pH, porém, tendo sido observados resultados mais promissores no caso da determinação do pH em tempo real sob modo manual de acionamento. Os mapas de dados obtidos em laboratório apresentaram baixos índices de correlação em relação ao modo automático de acionamento.

Os melhores resultados foram constatados no solo com menor percentual de argila e maior estabilidade química. Tais fatores reforçam o fato da obtenção de resultados positivos da determinação do pH do solo fora do Brasil, uma vez que solos de clima temperado são constituídos por baixo percentual de argila 1:1, com predominância de minerais com cargas fixas. Os contrastes entre os solos mantêm-se presentes em relação ao poder tampão. Os solos tropicais, com menor resistência a mudanças de pH, torna-se, conseqüentemente, mais suscetível à instabilidade do meio.

Em termos de umidade do solo como interferente no processo de mensuração do pH, os resultados sugerem o uso de sensores de umidade durante a mensuração do atributo em tempo real e como auxiliar no processo de calibração.

A tecnologia avaliada, com potencial para fornecimento adensado de dados de pH do solo, necessita de maiores investigações concernentes às interações existentes entre a solução do solo e interface dos eletrodos durante as leituras.

REFERÊNCIAS

- ADAMCHUK, V.I.; MORGAN, M.T.; ESS, D.R. An automated sampling system for measuring soil pH. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 42, n.4, p. 885-891, 1999.
- ADAMCHUK, V.I. ; LUND, E.D. ; SETHURAMASAMYRAJA, B. ; MORGAN, M. T. ; DOBERMANN, A. ; MARX, D.B. Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion selective electrodes. **Computers and Electronics in Agriculture**, New York, v. 48, n.3, 272–294, 2005.
- ADAMCHUK, V.I. ; LUND, E.D. ; REED, T.M. ; FERGUSON, R.B. Evaluation of on-the-go technology for soil pH mapping. **Precision Agriculture**, Wageningen, The Netherlands, v.8, n.3, p. 139-149, 2007.
- ADAMCHUK, V.I.; HUMMEL, J.W.; MORGAN. On-the-go soil sensors for precision agriculture. **Computers and Electronics in Agriculture**, New York, n.44, p. 71–91, 2004.
- ADAMCHUK, V.I.; MORGAN, M.T.; LOWENBERG-DEBOER, J.M. A Model for agro-economic analisys of soil pH mapping. **Precision Agriculture**, Dordrecht, The Netherlands, v.5, n. 2, p.111-129, 2004.
- ALLRED, B.J; EHSANI, M.R ; SARASWAT, D. Comparison of Eletromagnetic Induction Capacitively-Coupled Resistivty and Galvanic Contact Resistivty Methods of Soil Electrical Conduktivty Measurement. **Applied Engineering in Agriculture**, St. Joseph, Michigan, United States, v. 22, n.2, p.215-230, 2006.
- ANDERSSON, S.I; NILSSON, P.S. Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford,, v.32, n.1, p. 1-10, 2000.
- ARTIGAS, J. ; BELTRAN, A. ; JIMENEZ, C. ; BALDI, A. ; MAS, R. ; DOMINGUEZ, C; ALONSO, J. Application of ion sensitive field effect transistor based sensors to soil analysis. **Computers and Electronics in Agriculture**, New York, v. 31, n.3, p. 281–293, 2001.
- BERTOLANI, F.C.; VIEIRA, S.R. Variabilidade espacial da taxa de infiltração de água e da espessura do horizonte A, em um Argissolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes usos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 987-995, 2001.
- BIRRELL, S.J.; HUMMEL, J.W. Multi-sensor ISFET system for soil analysis. Technology, IT and management. In:EUROPEAN CONFERENCE ON PRECISION AGRICULTURE, 1.,1997. Warwick **Paper...** Warwick University, United Kingdom, 1997, p. 45-67.

BISCARO, A.S.; GARZELLA, T.C. Agricultura de precisão: uma valiosa ferramenta para redução de contaminação ambiental decorrente do uso de fertilizantes minerais nitrogenados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGRICULTURA DE PRECISÃO, 2006, São Pedro-SP. **Anais...** Piracicaba: Esalq, 2006. 1 CD-ROM.

BROUDER, S.M.; HOFMANN, B.S.; MORRIS, D.K. Mapping soil pH: Accuracy of common soil sampling strategies and estimation techniques. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.69, n.2, 427-442, 2005.

CAIRES, E.F. ; ALLEONI, L.R.F. ; CAMBRI, M.A. ; BARTH, G. Surface application of lime for crop grain production under a no-till system. **Agronomy Journal**, Madison, v. 97, n.3, p. 791-798, 2005.

CAMARGO, M.N; KLAMT, E; KAUFFMAN, J.H. Classificação de solos usada em levantamento pedológico no Brasil. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.12, n.1, p.11-33, 1987.

CATANI, R.A.; GALLO, J.R. Avaliação da exigência em calcário dos solos do estado de São Paulo mediante correlação entre o pH e a porcentagem de saturação em bases. **Revista de Agricultura**, Piracicaba. v.30, p.49-60, 1955.

COLEMAN, N.T; MEHLICH, A. The chemistry of soil pH. In: **Soil: The 1957 yearbook of agriculture**. Washington:Dep. Agriculture, 1957, p.72-79.

COLLINS, K. ; CHRISTY, C. ; LUND, E. ; DRUMMOND, E. **Developing an automated soil pH mapping system**. St. Joseph: ASAE , 2003.(Paper, MC03-205)

CORÁ, J.E.; ARAUJO, A.V.; PEREIRA, G.T. BERALDO, J.M.G. Variabilidade espacial de atributos do solo para adoção do sistema de agricultura de precisão na cultura de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, n.6, p.1013-1021, 2004.

CORREIA, J.C. Limites de consistência de solos da Amazônia Central e sua importância agrícola. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Rio de Janeiro, v. 17, n.1, p.917-921, 1982.

DOBERMANN, A; BLACKMORE, S; COOK, S; ADAMCHUK, V.I. Precision farming: challenges and future directions. In: FISCHER, T; TURNER, N; ANGUS, J; MCINTYRE, L; ROBERTSON, M; BORRELL, A.; LLOYD, D (Ed.). **New Directions for a Diverse Planet**. INTERNATIONAL CROP SCIENCE CONGRESS, 4., Brisbane, Australia, 2004.September 26th–October Brisbane, Australia, 2004. p. 1–19,

EMBRAPA. Centro de Pesquisa Agropecuária do Cerrado. **Amostragem de solos para análise química**. Planaltina, 1982. (Circular Técnica, 11).

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro, 2006. 2. Ed. 412p.

ERNANI, P.R.; RIBEIRO, M.F.S. ; Bayer. Chemical modifications caused by liming below the limed layer in apredominantly variable charge acid soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.35, n.5/6, p.889–901, 2004.

FARINA, M.P.W.; CHANNON, P. ; THIBAUD, G.R. A comparison of strategies for ameliorating subsoil acidity: II. Longterm soil effects. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.64, n.2, p.652–658, 2000.

FERNANDES, J.C.B; KUBOTA, L.T; OLIVEIRA NETO, G. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v.24, p.120-130, 2001.

FERREIRA, E.C ; MILORI, D.M.B.P ; FERREIRA, J.E ; SILVA,M.R. ;NETO, L. M. Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v.63, n.10, p. 1216–1220, 2008.

GEBBERS, R.; ADAMCHUK, V.I. Precision agriculture and food security. **Science**, Washington, v.327, n. 5967, p. 828-831, 2010.

GEBBERS, R.; HERBST, R.; WENKELI, K. O. **Sensitivity analysis of soil nutrient mapping**. In EFITA CONFERENCE 09. JOINT INTERNATIONAL AGRICULTURAL CONFERENCE (JIAC 2009). A., WOLFERT, S.; Wien, J.E.; Lokhorst, C. Wageningen, The Netherlands: Wageningen Academic Publishers: 2009. p. 513-519.

GROTE, K ; ANGER,C, K, BRIDGET, HUBBARD, S, RUBIN,Y. Characterization of Soil Water Content Variability and Soil Texture using GPR Groundwave Techniques. **Journal of Environmental & Engineering Geophysics**, Castelnau-le-Lez, v. 15, p. 93-110, 2010.

HALING, R.E ; SIMPSON. R.R ; DELHAISE. E ; HOCKING. P. J ; RICHARDSON. A.E. Effect of lime on root growth, morphology and the rhizosheath of cereal seedlings growing in a acid soil. **Plant Soil**, Dordrecht, v. 327, n.1, p.199-212, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11104-009-0047-5#page-1>. Acesso em: 08 nov. 2012.

IAC - INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**, 2.ed, por B.van Raij, H.Cantarella, J.A. Quaggio, A.M.C. Furlani. Campinas, v.100, 285p, 1997.

IHAKA, R.; GENTLEMAN, R. A language for data analysis and graphics. **Journal of Computational and Graphical Statistics**, São Paulo, v. 5, n. 3, p. 229-314, 1996.

JIANHAN, L. ; MAOHUA, W. ; MAO,Z. Development and modeling of a soil nitrate and potassium simultaneous rapid detection system based on ion selective electrodes. **Neo Zealand Journal of Agricultural Research**, v. 50, n. 5, p. 635–640, 2007. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00288230709510332#.Ud2CL0EU-fU>. Acesso: 4 jul. 2012.

JOO,S ; BROWN, R.B. Chemical sensors with integrated electronics. **Chemical Reviews**, Washington, v.108, n.2, p.638-651, 2008.

KHOSLA, R.; WESTFALL, D.G.; REICH, R.M.; MAHAL, J.S.; GANGLOFF, W. Spatial variation and site-specific management zones. In: Oliver, M.A.(Ed.). **Geostatistical Applications for Precision Agriculture**; Dordrecht, The Netherlands:Springer: 2010. p. 195-219.

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

KREUTZER. K. Effects of forest liming on soil processes. **Plant and Soil**, The Hague, v. 168, n.1, p.168-169 ,1995.

LANDIM, P.M.B. **Sobre geoestatística e mapas**. Rio Claro: Terra e Didática, 2006. v.2, n.1, p.19-33.

LINSLEY, C.M.; BAUER, F.C. **Test your soil for acidity**.; Illinois: College of Agriculture and Agricultural Experiment Station, 1929. Circular 346, 16p.

LITTLE, I.P. The relationship between soil pH measurements in calcium-chloride and water suspensions. **Australian Journal of Agricultural Research**, Victoria, v.30, n.5, p. 587-592, 1992.

LIU, W.T.H. **Aplicações de sensoriamento remoto**. Campo Grande: Editora Uniderp. 2007. 908p.

MAGUIRE, R.O; HESTERBERG, D; GERNAT, A; ANDERSON, K; WINELAND, M; GRIMES, J. Liming poultry manures to decrease soluble phosphorus and suppress the bacteria population. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.35, n.3, p. 849-857, 2006.

MALAVOLTA, E. **Manual of mineral nutrition of plants**. Piracicaba: Editora Ceres, 2006. 638p.

MILLER, R.O.; KISSEL, D.E. Comparison of soil pH methods on soil of North America. **Nutrient Management Soil & Plant Analysis**, v. 74, n.1, p. 310-316, 2010. Disponível em: <https://dl.sciencesocieties.org/publications/sssaj/abstracts/74/1/310>. Acesso em: 12 maio 2012.

MOLIN, J.P. **Agricultura de precisão: o gerenciamento da variabilidade**. Piracicaba, 2001. 83p.

MUELLER, T.G.; PIERCE, F.J.; SCHABENBERGER, O.; WARMCKE, D.D. Soil sampling for pH and variable-rate liming. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 65, n.1, p.1547-1558, 2001.

MURPHY, P.N.C. Lime and cow slurry application temporarily increases organic phosphorus mobility in a acidic soil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.58, n.3, p. 794-801, 2007.

MURPHY, P. N.C.; STEVENS, R.J. Lime and Gypsum as Source Measures to Decrease Phosphorus Loss from Soils to Water. **Water, Air & Soil Pollution**, v.212, n.1-4, p. 101–111, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11270-010-0325-0#page-1>. Acesso em: 21 maio 2013.

PETRI, S.; PIRES, F A. Subgrupo Itararé (Permocarbonífero) na região do médio Tietê, Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.22, n.3, p. 301-310, set 1992.

QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H. ; RAIJ, B. van. Evolution of the analytical quality of soil testing laboratories integrated in a sample exchange program. **Communications in Soil Science & Plant Analysis**, New York, v.25, n.7/8, p.1007-1014, 1994.

RAIJ, B.V; SACHETTO, T.D; IGUE, T. Correlações entre o pH e o grau de saturação em bases nos solos com horizonte B textural e horizonte B latossólico. **Boletim Científico do Instituto Agrônomo de São Paulo**, Campinas, n.27, p.193-200, 1968.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. ; CANTARELLA, H. ; ABREU, C.A. **Os métodos de análise química do sistema IAC de análise de solo no contexto nacional**. In: **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. cap. 1, p. 5-39.

RAIJ, B. van; SILVA, N.M.; BATAGLIA, O.C.; QUAGGIO, J.A.; HIROCE, R.; CANTARELLA, H.; BELLINAZZI Jr., R.; DECHEN, A.R. ; TRANI, P.E. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. Campinas, 1985. 107p.

RICHTER A.K. ; HIRANO, Y. ; LUSTER J.; FROSSARD, E.; BRUNNER, I. Soil base saturation affects root growth of European beech seedlings. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, New York, v.174, n. 3, p. 408–419, 2011.

SAULYS, V; BASTIENE, N. The impact of lime admixture into trench backfill on the variation of phosphorus in drainage outflow. **Irrigation and Drainage**, Slough, v. 56, n.1, p. 99-105. 2007.

SENTELHAS, P.C.; PEREIRA, A.R.; MARIN, F.R.; ANGELOCCI, L.R.; ALFONSI, R.R.; CARAMORI, P.H.; SWART, S. **Balanços Hídricos Climatológicos do Brasil - 500 balanços hídricos de localidades brasileiras**. Piracicaba: ESALQ, 1999. 1 CD-ROM.

SETHURAMASAMYRAJA. Evaluation of Ion Selective Electrode Methodology for Integrated On-the-go Mapping of Soil Chemical Properties (pH, K & NO₃), **ASAE**, St. Joseph, MI, USA. ASAE Paper No. 05-1036, 2005.

SETHURAMASAMYRAJA, B.; ADAMCHUK, V.I.; DOBERMANN, A.; Marx, D.B.; Jones, D.D.; Meyer, G. E. Agitated soil measurement method for integrated on-the-go mapping of soil pH, potassium and nitrate contents. **Computers and Electronics in Agriculture**, New York, v.60, n.2, p. 212-225, 2008.

SHIBUSAWA, S.W. ; ANOM, S.W.I.M.; HACHE, C. ; SASAO, A. ; HIRAKO, S. Site-specific crop response to temporal trend of soil variability determined by the real-time soil spectrophotometer. Precision agriculture. In: EUROPEAN CONFERENCE ON PRECISION AGRICULTURE, 4., 2003. Berlin, Germany, 15-19 June 2003. **Paper...** Wageningen, The Netherlands:Wageningen Academic Publishers, 2003. p. 639–643.

SHIRRMAN, M.; GEBBERS, R.; KRAMER, E.; SEIDEL, J. Soil pH Mapping with an On-the-Go Sensor. **Sensors**, v.11, n.1, p. 573-598, 2011. Disponível em: http://scholar.google.com.br/scholar?q=Soil+pH+Mapping+with+an+On-the+Go+Sensor&btnG=&hl=fr&as_sdt=0%2C5. Acesso em: 04 abril 2012.

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

SIQUEIRA, G.M.; VIEIRA, S R.; GONZÁLEZ, A.P. Análise da hipótese intrínseca da geostatística. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGRICULTURA DE PRECISÃO, 2006, São Pedro-SP. **Anais...** Piracicaba: Esalq, 2006. 1 CD-ROM.

SIRTOLI, A.E.; MOTTA, A.C.V.; OLIVEIRA, A.C.; SERRAT, B.M.; WISNIEWSKI, C.; FERREIRA, F.V.; ALMEIDA, L. S.; ALMEIDA, L.; KRIEGER, K. I.; MACHADO, .A.M.; FAVARETTO, N.; COGO, N.P.; BERTOL, O.J.; MARQUES, R. Diagnóstico e recomendações de manejo do solo: aspectos teóricos e metodológicos. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2006. 341p.

SONKA, S.T.; BAUER, M.E; CHERRY, E.T; COLBURN, J.W; HEIMLICH, R.E; JOSEPH, D.A; LEBOEUF, J.B; LICHTENBERG, E; MORTENSEN, D.A; SEARCY, S.W; USTIN, S.L; VENTURA, S.J. **Precision agriculture in the 21st century. Geospatial and information technologies in crop management.** Committee on Assessing Crop Yield: Site-Specific Farming, Information Systems, and Research Opportunities, Board of Agriculture, National Research Council. National Academy Press, Washington, DC. 1997.

SORATTO, R.P; CRUSCIOL, C.A.C. Dolomite and phosphogypsum surface application effects on annual crops nutrition and yield. **Agronomy Journal**, Madison, v.100, n.2, p. 261-270, 2008.

SOUZA, Z.M.; JUNIOR, M; PEREIRA, G.T. Variabilidade espacial de atributos físicos do solo em diferentes formas do relevo sob cultivo de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 6, p. 937-944, 2004.

VASCONCELOS, R.F.B; CANTALICE, J.R.B ; SILVA, A.J.N; OLIVEIRA, V.S ; SILVA, Y.J.A.B. Limites de consistência e propriedades químicas de um Latossolo amarelo distrocoeso sob aplicação de diferentes resíduos de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.34, n.3, p. 639-648, 2010.

VISCARRA ROSSEL, R.A. ; GILBERTSON, M. ; THYLEN, L. ; HANSEN, O. ; McVEY, S. ; McBratney, A.B. Field measurements of soil pH and lime requirement using an on-the-go soil pH and lime requirement measurement system. In: Stafford J (ed) Precision agriculture 05: **In: EUROPEAN CONFERENCE ON PRECISION AGRICULTURE.**, 5.,2005. **Proceedings...** Wageningen, The Netherlands: Academic Publishers,, p.511–520, 2005. p.511–520.

VISCARA ROSSEL, R.A. ; WALVOORT, D.J.J. ; MCBRATNEY, A.B. ; JANIK L.J. ; SKJEMSTAD J.O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v.131, n. 1/2, p. 59–75, 2006.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A.; CAIRES, E.F. Acidity and aluminum speciation as affected by surface liming in tropical no-till soils. **Journal Soil Science**, Madison, v.74, n.3, p.1010-1017, 2010.

CAIRES, E.F; GARBUIO, F.J; CHURKA, S; BARTH, G. & Corrêa, J.C.L. Effects of soil acidity amelioration by surface liming on no-till corn, soybean, and wheat root growth and yield. **European Journal of Agronomy**, Montpellier, v.28, n.1, 57- 64, 2008.

CAIRES, E.F; PEREIRA FILHO, P.R.S; ZARDO FILHO, R. ;FELDHAUS, I.C. Soil acidity and aluminium toxicity as affected by surfaceliming and cover oat residues under a no-till system. **Soil Use and Management**, Oxford, v.24, n.3, p. 302–309, 2008.

CAMARGO, M.B.P.; CAMARGO, A.P. Representação gráfica informatizada do extrato do balanço hídrico de Thornthwaite & Mather. **Bragantia**, Campinas, v.52, n.2, p.169-172, 1993.

CONYERS, M.K; MULLEN,C.L; SCOTT, B.J; POILE, G.J; Braysher, B.D. Long-term benefits of limestone applications to soil properties and to cereal crop yields in southern and central New South Wales. **Animal Production Science**, Bletchley, v.43, n.1, p.71–78, 2003.

CORÁ, J.E. ; BERALDO, J.M.G. Variabilidade espacial de atributos do solo antes e após calagem e fosfatagem em doses variadas na cultura de cana-de-açúcar. **Engenharia Agrícola**, Sorocaba, v.26, n.2, p. 374-387, 2006.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

LEITHOLD, T.; WAGNER, P.; SCHNEIDER, M. Improvement of the quality of “on-the-go” recorded soil pH. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PRECISION AGRICULTURE,11., 2012. Indianapolis, Indiana, USA, 2012. **Proceedings...** Indianapolis, Indiana, USA, 2012.

LUND, E.D.; ADAMCHUK,V.I.; COLLINGS, K.L.; DRUMMOND, P.E.; CHRISTY, C.D. Development of soil pH and lime requirement maps using on-the-go soil sensors. In: STAFFORD, J.V. (Ed.), **In: EUROPEAN CONFERENCE ON PRECISION AGRICULTURE**,5., 2005. **Proceedings...**Uppsala, Sweden, Wageningen Academic Publishers, The Netherlands, 2005. p. 457 – 464.

MCBRATNEY, A.B.; WEBSTER, R. Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. **Journal Soil Science**, Madison, v. 3, n.3 , p. 617-639, 1986.

MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e Mineralogia do Solo – Conceitos básicos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 695p.

MOUAZEN, A.M ; KAROUI, R ; BAERDEMAEKER, J ; RAMON, H. Classification of soil texture classes by using soil visual near infrared spectroscopy and factorial discriminant analysis techniques. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, England, v. 13, n.4, pp. 231-240, 2005.

PEDRO Jr., M.J.; MELLO, M.H.A.; ORTOLANI, A.A.; ALFONSI, R.R.; SENTELHAS, P.C. **Estimativa das temperaturas médias mensais das máximas e das mínimas para o Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1991. 11p.

SALVIANO, A.A.C.; VIEIRA, S.R.; SPAROVEK, G. Variabilidade espacial de atributos de solo e de *Crotalaria juncea* (L.) em área severamente erodida. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 1, p.115-122, 1998.

SORATTO, R.P ; CRUSCIOL, C.A.C. Nutrition and grain yield of black oat as affected by surface application of lime and phosphogypsum at the establishment of no-tillage system. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, n.2, p. 715–725, 2008.

SOUZA, Z.M; JUNIOR, M; PEREIRA, J.T. Geoestatística e atributos de solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.40, n.1, p. 40-48, 2010.

SUMNER ,M.E. ; NOBLE, A.D. **Soil acidification: the world story**. RENGEL, Z. (Ed.), Handbook of Soil Acidity, Marcel Dekker, New York, p. 1–28, 2003.

VIEIRA, S.R. **Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo**. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.1. p.1-54, 2000.

VISCARRA ROSSEL, R.A., MCBRATNEY, A.B. Modeling the kinetics of buffer reactions or rapid field predictions of lime requirements. **Geoderma**, Amsterdam, v.114, n.1, p. 49–63, 2003.

VISCARRA ROSSEL, R.A.; GILBERTSON, M.; THYLEN, L.; HANSEN, O.; MCVEY, S.; MCBRATNEY, A.B. 2005. Field measurements of soil pH and lime requirement using an on-the-go soil pH and lime requirement measurement system. In: STAFFORD, J.V. (Ed.). **European Conference on Precision Agriculture**, 5., 2005. Uppsala, Sweden. **Proceedings...** Wageningen The Netherlands: Academic Publishers, 2005. p. 511 – 519.