

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE PROTÓTIPO EMPREGANDO SENSORES POTENCIOMÉTRICOS NA DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM SOLO

S. G. Lemos (PG)^{1,2*}, A. R. A. Nogueira (PQ)¹, A. Torre Neto (PQ)³,
M. M. C. Ferreira (PQ)⁴, J. Artigas (PG)⁵ e J. Alonso (PQ)⁵.

1. Grupo de Análise Instrumental Aplicada - EMBRAPA Pecuária Sudeste, 13560-970, CP 339 São Carlos, SP.
 2. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.
 3. EMBRAPA Instrumentação Agropecuária.
 4. Universidade Estadual de Campinas.
 5. Grup de Sensors i Biosensors, Depart. Química Universitat Autònoma de Barcelona, Espanha.
- * e-mail: sherlan@dq.ufscar.br

Projeto financiado pela FAPESP e Generalitat de Catalunya (GENCAT)

INTRODUÇÃO

Na agricultura, a informação de maior interesse é a relativa ao que se denomina quantidade de nutrientes assimiláveis pelo cultivo. Para a obtenção desse tipo de informação, verifica-se em análises de solos um complexo processo que incorpora numerosas etapas (tomada da amostra, extração, separação de interferentes etc.). Sua complexidade limita o número de amostras a analisar, proporciona um custo maior por análise e impede um monitoramento em tempo real dos processos relacionados à fertilização, assimilação ou empobrecimento que ocorrem em solos cultivados. Em vista disso, o controle em tempo real está se tornando parte integrante dos modernos sistemas para uma produção agropecuária de alta qualidade como complementação aos métodos clássicos de análise. Os sistemas de sensoriamento e controle podem reduzir o número de amostras analisadas em laboratório, além de permitir uma rápida avaliação dos estados físico-químicos variantes do solo. Com este enfoque, o presente trabalho tem como objetivos o desenvolvimento de sensores químicos e sua instrumentação associada e avaliação destes sensores para análises de nitrato em tempo real e “in situ”.

MATERIAL E MÉTODOS

Os sensores foram confeccionados com a tecnologia “screen-printing” ou serigrafia, comumente utilizada na confecção de placas de circuito impresso. A Figura 1 demonstra o desenho utilizado na confecção deste tipo de sensor, formado por uma placa de fibra de vidro na qual estão designadas áreas específicas para o eletrodo de trabalho (o qual comporta uma fina camada de transdutor grafite-epóxi), onde é depositada a membrana sensória, e para o eletrodo de referência, que pode ser de prata ou de cobre, neste caso empregando uma área da própria trilha existente na placa. A preparação da membrana sensível a nitrato foi feita pela pesagem dos reagentes, de acordo com a composição expressa em Davies et al. (1972) de modo a se obter a proporção 0,1 g de membrana e mistura dos componentes em 1,0 ml de tetrahidrofurano.

A sonda desenvolvida é formada por um tubo de PVC de 1 metro de comprimento possuindo os sensores fixados a três alturas distintas (15, 30 e 60 cm), com a instrumentação contendo os sistemas de amplificação dos sinais gerados pelos sensores e de transmissão dos dados em uma pequena caixa situada na parte superior da sonda (Figura 2). A avaliação da sonda incluiu a observação do comportamento de sua resposta no solo, da instrumentação eletrônica e do perfil do nitrato após a adição de soluções contendo esse analito ao solo. O esquema para a

avaliação está demonstrado na Figura 3, onde se pode observar a sonda instalada dentro de um tubo de PVC preenchido com solo. O tubo possui três saídas laterais (conexões em T), situadas nas mesmas alturas dos sensores, possibilitando a coleta de amostras de solo para a determinação de nitrato em laboratório, para efeito de comparação. A sonda está interligada a um sistema de conversão e transmissão dos dados, o qual é alimentado por uma bateria de 12 V. Tem-se também um sistema de recepção e aquisição acoplado a um computador para o tratamento dos dados obtidos. Os dados são visualizados em programa de aquisição desenvolvido no ambiente gráfico de programação LabVIEW™ (National Instruments) e armazenados em planilha eletrônica EXCEL® (Microsoft).

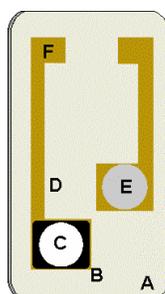


Figura 1. Desenho esquemático do sensor utilizado no estudo. (A) placa suporte do sensor – placa de circuito impresso (fibra de vidro); (B) camada de transdutor grafite-epóxi; (C) membrana íon-seletiva de PVC; (D) eletrodo de trabalho; (E) eletrodo de referência (Cu ou Ag); (F) trilha metálica de Cu e contato elétrico.

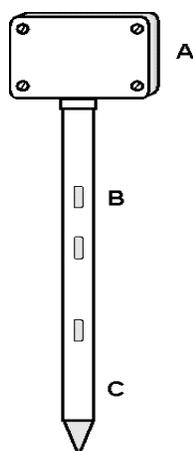


Figura 2. Desenho da sonda construída. (A) Caixa contendo a instrumentação eletrônica de controle dos sensores químicos (screen-printing) e físicos (temperatura); (B) um dos sensores adaptados ao corpo da sonda e; (C) tubo de PVC.

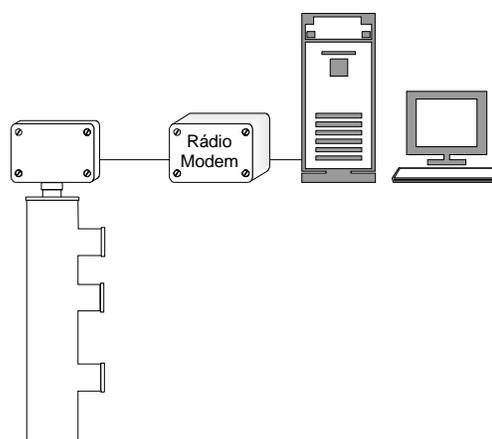


Figura 3. Esquema de montagem para a avaliação da sonda em laboratório. (A) Sonda de análise; (B) Sistema de aquisição e tratamento dos dados; (C) Tubo de PVC com aberturas a 15, 30 e 60 cm de altura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 4 temos um gráfico da resposta dos sensores dentro e fora do solo frente às variações de concentração do íon nitrato. As possibilidades disponíveis de calibração direta com padrões de nitrato (adição do padrão sobre os sensores com o auxílio de mangueiras introduzidas no corpo da sonda ou adição diretamente ao solo dos padrões) possuem várias dificuldades inerentes a este tipo de calibração (dependência de uma região linear de calibração, necessidade de nova calibração a cada modificação da matriz do solo, morosidade no processo de calibração,

entre outras). Sendo assim, optou-se pela utilização de métodos não-lineares para o desenvolvimento de um modelo para a calibração para os sensores. Os resultados foram validados com métodos clássicos de laboratório realizados em paralelo (método de Berthelot adaptado em fluxo, como descrito em Lemos et al., 2002).

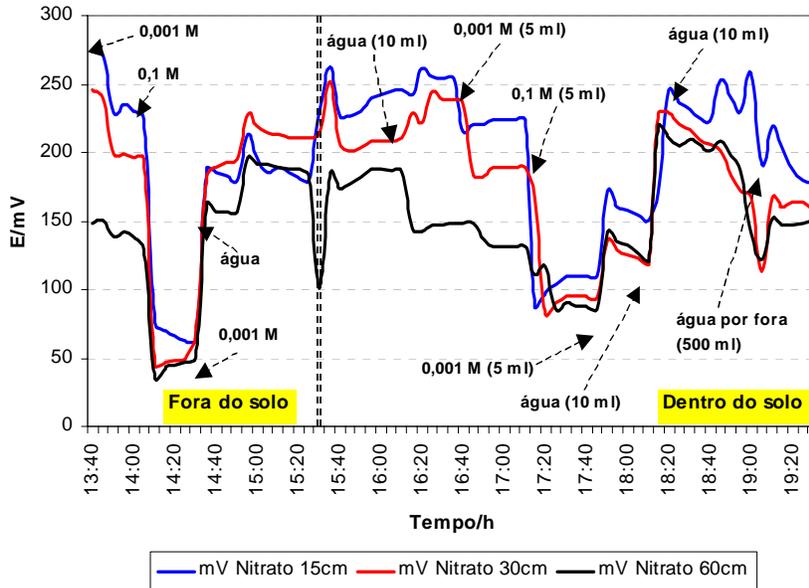


Figura 4. Comportamento dos sensores frente à variação da concentração de nitrato. As regiões demarcadas representam o instante em que a concentração foi variada e qual solução foi adicionada. “Fora do solo” refere-se a adição através de algodão embebido em solução de nitrato, antes da introdução da sonda no tubo de PVC.

A Figura 5 demonstra o resultado da avaliação da umidade através de um gráfico de Pareto. Esse teste equivale a um teste T para cada efeito a um nível de confiança de 95%. Nesse caso, somente a umidade e a interação desta com a concentração de nitrato são estatisticamente significantes na resposta do sensor de nitrato. Como estamos trabalhando em uma matriz descontínua como o solo, a mobilidade dos íons em seu interior é extremamente dependente do teor de umidade volumétrica disponível. Dessa forma, a quantidade de umidade presente influencia nos processos de transporte dos analitos em direção ao sensor, influenciando negativamente em casos de umidade muito baixa, ou seja, com umidade abaixo de 6% o sensor não “enxerga” o analito de interesse, apresentando sinal transiente com bastante ruídos e sem estabilização. Por outro lado, com valores de umidade acima 30%, a resposta do sensor se assemelha à resposta em condições de solução aquosa, ou seja, como se o solo não estivesse presente (Figura 4).

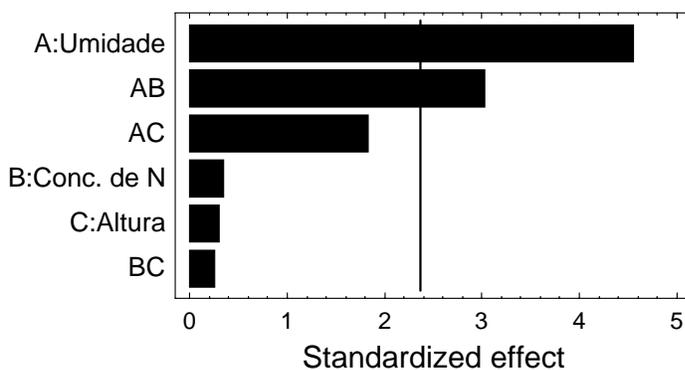


Figura 5. Gráfico de Pareto para avaliação de variáveis com significância estatística na resposta do sensor de nitrato (Conc. de N) a um nível de confiança de 95%.

No desenvolvimento do modelo de calibração, para o sensor a 15 cm, a seguinte equação foi encontrada: $\text{Conc. NO}_3^{2-} = 318,724 + 1,81332 * \text{Pot} - 37,6305 * \text{Um} + 0,00586959 * \text{Pot}^2 - 0,139148 * \text{Pot} * \text{Um} + 1,20276 * \text{Um}^2$. Para o sensor a 30 cm, a equação encontrada foi: $\text{Conc. NO}_3^{2-} = 42,788 + 3,76842 * \text{Pot} - 14,2068 * \text{Um} - 0,00284212 * \text{Pot}^2 - 0,150239 * \text{Pot} * \text{Um} + 0,594364 * \text{Um}^2$ (Pot–potencial; Um–umidade). Na Tabela 1 estão demonstrados os resultados obtidos com a aplicação do modelo matemático em amostras desconhecidas a partir do potencial lido pelo sensor no solo e coleta da fração para a análise da umidade e concentração de nitrato para comparação (método padrão). Observam-se resultados satisfatórios, não sendo estatisticamente diferentes a um nível de confiança de 95% empregando-se teste T pareado.

Tabela 1. Resultados obtidos com a aplicação do modelo matemático aplicado aos resultados obtidos com os sensores de nitrato fixados na sonda em amostras desconhecidas.

Concentração de Nitrato (mg N-NO₃⁻ / kg de solo)			
15 cm		30 cm	
<i>Experimental</i>	<i>Modelado</i>	<i>Experimental</i>	<i>Modelado</i>
7,45	9,90	7,68	7,67
65,9	65,9	44,3	41,2
40,9	30,5	27,8	28,4
25,5	30,3	13,0	12,5
10,2	9,50	24,6	26,2

CONCLUSÕES

Os resultados observados sugerem como promissor o emprego dos sensores como um sistema alternativo de análise. Verificou-se a viabilidade da introdução dos mesmos no solo e a influência significativa que a variável umidade do solo possui sobre a resposta dos sensores, influência essa demonstrada em geral por uma diminuição do potencial da amostra com o aumento do teor de umidade volumétrica do solo. Realizou-se uma primeira tentativa de calibração utilizando-se modelos não-lineares, obtendo-se resultados satisfatórios a um nível de 95% de confiança, quando comparados aos resultados obtidos por método de análise padrão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DAVIES, J. E. W., MOODY, G. J. & THOMAS, J. D. R. Nitrate ion-selective electrodes based on poly (vinyl chloride) matrix membranes. *Analyst*, 97, 1972, p.87-94.
- LEMOS, S. G., NOGUEIRA, A. R. A. & SOUZA, G. B. Determinações de formas inorgânicas de nitrogênio por análise em fluxo. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, Embrapa CPPSE: São Carlos, 2002. 23p.