

## DISPOSITIVO ELETRÔNICO PARA MEDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO EM SOLUÇÕES NUTRITIVAS

CONAN A. SALVADOR<sup>1</sup>, MARINALDO F. PINTO<sup>2</sup>, EZEQUIEL SARETTA<sup>3</sup>, ANTONIO P. DE CAMARGO<sup>4</sup>, TARLEI A. BOTREL<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Eng<sup>o</sup> Agrícola, Doutor em Irrigação e Drenagem, LEB – Depto. Engenharia de Biossistemas, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ/USP, Piracicaba - SP, Fone: (0XX19) 3447.8549, [conan@usp.br](mailto:conan@usp.br).

<sup>2</sup> Eng<sup>o</sup> Agrícola, Pesquisador, INCT-EI - ESALQ/USP, Piracicaba - SP.

<sup>3</sup> Eng<sup>o</sup> Agrônomo, Doutorando, LEB/ESALQ/USP, Piracicaba – SP.

<sup>4</sup> Eng<sup>o</sup> Agrônomo, Pesquisador, INCT-EI - ESALQ/USP, Piracicaba - SP.

<sup>5</sup> Eng<sup>o</sup> Agrícola, Prof. Titular, LEB/ESALQ/USP, Piracicaba – SP.

Apresentado no  
XLIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2014  
27 a 31 de julho de 2014- Campo Grande- MS, Brasil

**RESUMO:** Novas estratégias de controle de nutrientes em soluções nutritivas estão sendo estudadas com a disponibilidade de eletrodos de íons específicos. Diante desse cenário, os objetivos deste trabalho foram propor um Dispositivo Eletrônico (DE) para monitoramento da concentração de nitrato e avaliar sua resposta para diferentes concentrações. O DE foi constituído por um microcontrolador, um eletrodo para íon nitrato, circuito com filtro para condicionamento de sinal, display de exibição e comunicação serial. O software embarcado foi composto de duas rotinas: calibração e medição. Na primeira, uma rotina interativa guiava o usuário para leitura de soluções padrão. Quanto à medição, médias de 500 leituras, realizadas a cada 10 ms, eram exibidas no display ou transmitidas via serial. Realizaram-se ensaios buscando-se avaliar o tempo de estabilização do sinal do eletrodo e, a resposta do DE para soluções concentradas de 100 a 400 mg L<sup>-1</sup>, com incrementos de 50 mg L<sup>-1</sup>. Para as condições dos testes, o tempo de estabilização adotado foi de 240 s, pois conferia uma variação do sinal inferior a 2%. O coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) da equação de calibração foi maior que 0,997. Portanto, o DE apresentou confiabilidade nas leituras de nitrato em soluções e facilidade de utilização pelo usuário.

**PALAVRAS-CHAVE:** instrumentação, eletrodo de íon-seletivo, fertirrigação.

## DEVELOPMENT OF AN ELECTRONIC DEVICE FOR MEASURING NITRATE IN NUTRIENT SOLUTIONS

**ABSTRACT:** The recent progresses of ion-selective electrodes allow new developments of strategies for nutrient control in solutions. Given this scenario, the objective of this study was to obtain an Electronic Device (DE) for monitoring the concentration of nitrate and assess their response to different concentrations. The DE consisted of a microcontroller, of an electrode for nitrate ion, circuit filter for signal conditioning, view display and serial communication. The embedded software is composed of two routines: calibration and measurement. In the first, a routine interactively guiding the user to read standard solutions. For the measurement, averaging 500 readings taken every 10 ms, were displayed on the LCD or transmitted via serial. Assays were performed seeking to evaluate the settling time of the electrode signal, and the response to solutions of DE 100 and 400 mg L<sup>-1</sup> in increments of 50 mg L<sup>-1</sup>. For the test conditions, the stabilizing time was set at 240 s, for gave a variation of the analogue signal less than 2%. The coefficient of

determination ( $R^2$ ) of the calibration equation was greater than 0.997. Therefore, the reliability DE presented in the readings of nitrate solutions and ease of use by the user.

**KEYWORDS:** instrumentation, ion-selective electrode, fertigation.

## INTRODUÇÃO

A eletrônica possui papel primordial na modernização das atividades na agricultura, auxiliando o agricultor na tomada de decisões e tornando as atividades mais rápidas e precisas. A expansão crescente do mercado da eletrônica permitiu o acesso ao estado da arte de tecnologias e ferramentas de ponta que antes eram disponíveis em laboratórios bem equipados e centros de pesquisa (QUEIROZ, 2007). Com isso, a instrumentação e automação têm sido aplicadas em quase todos os campos da engenharia, embora o impacto na agricultura, em particular na fertirrigação de precisão, é limitado (ALENCAR et al., 2007; SOUZA e BOTREL, 2009; ROMERO et al., 2012).

Visando atender as necessidades atuais de aumento da produção e qualidade da cultura na horticultura moderna, técnicas de adubação estão sendo pesquisadas como uma estratégia para implementar sistemas de controle avançados (GUTIÉRREZ et al., 2007). Nesse aspecto, a hidroponia tem se destacado com a busca pelo gerenciamento de todos os processos envolvidos, principalmente, sob a forma de monitoramento e controle automático (DOMINGUES et al., 2012).

As práticas atuais de gestão de nutrientes em solução nutritiva, aplicada na hidroponia, são geralmente baseados no controle da condutividade elétrica (CE) e do pH. Nesse método, a reposição de nutrientes é realizada por meio da aplicação de soluções concentradas proporcionalmente ao declínio da CE, resultante de absorção vegetal (BAILEY et al., 1988; DARTER et al., 2009). Entretanto, a leitura fornecida por esse instrumento não discrimina a concentração específica de cada nutriente, podendo causar desequilíbrios nutricionais. A determinação da concentração de nutrientes é realizada na análise laboratorial, causando um lapso temporal entre a amostragem e o reajuste da solução. Portanto, o emprego de sensores que possibilitem a medição e controle em tempo real dos nutrientes individuais na solução permitiria melhorar a eficiência de utilização dos fertilizantes (BAMSEY et al., 2012).

A necessidade por um manejo químico rápido e que possibilitasse o monitoramento dos nutrientes presentes na solução nutritiva pode ser suprida pela disponibilização dos eletrodos de íon-seletivo (ISE). As vantagens sobre os métodos analíticos convencionais, além da medição direta da substância analisada, incluem metodologia de utilização simplificada, a sensibilidade sobre uma ampla faixa de concentração, e portabilidade (HEINEN & HARMANNY, 1992). Existem atualmente ISE disponíveis para a maior parte dos nutrientes importantes para as plantas, como nitrato, potássio, cálcio, magnésio, entre outros (BÜHLMANN et al., 1998; KIM et al., 2013).

A maioria dos equipamentos de medida que utilizam ISE disponíveis comercialmente permite ao usuário apenas a obtenção de valores instantâneos de concentração, tendo algumas exceções, funções de transferência para computador e/ou memória para o armazenamento de poucos dados. Assim sendo, não possibilitam o acompanhamento da variação da concentração do fornecimento de íons específicos inviabilizando a implementação de sistema de controle.

No cenário mundial, o uso dos ISE tem se restringido a pesquisa (GUTIÉRREZ et al., 2007), e no Brasil ainda existe grande carência de difusão dessa tecnologia tanto nos centros de pesquisa como nos sistemas de produção comercial. Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver um Dispositivo Eletrônico (DE) para medição e monitoramento da concentração de nitrato e avaliar sua resposta para diferentes concentrações.

## MATERIAL E MÉTODOS

Buscando-se a funcionalidade prática do dispositivo, as seguintes fundamentações orientaram sua construção, a saber: funcionamento independente de um computador ou equipamentos adicionais; simplicidade na operação e na interface com o usuário; e, portabilidade.

Para compor o hardware do DE foram desenvolvidos dois circuitos eletrônicos: um de alimentação (fonte); e outro para o DE propriamente dito, o qual realizava o processamento do sinal de entrada (emitido pelo sensor) e a comunicação com o usuário, a qual era executada pela exibição dos dados pelo LCD e/ou envio para o computador.

Sabendo-se que o eletrodo de íon específico necessitaria de um amplificador de sinal para que se pudesse detectar e transcrever as variações de tensão elétrica pelo conversor analógico-digital (AD), integrado no microcontrolador, construiu-se uma fonte simétrica. De acordo com Balbinot e Brusamarello (2010) este tipo de fonte apresenta tensão estabilizada, além de ser robusta no que diz respeito a variações de temperatura, sendo recomendadas na implementação de amplificadores e de conversores AD. A fonte fornecia tensões de 24 Vca (volt em corrente alternada) e corrente máxima de 500 mA, possibilitando uma futura automação com válvulas solenoides, e de  $\pm 12$  Vcc (volt em corrente contínua) para o acionamento dos amplificadores operacionais. A tensão de 12 Vcc fornecida pela alimentação foi regulada para uma tensão de 5 Vcc no circuito do DE para alimentação dos demais componentes presentes nesse circuito.

O circuito eletrônico do DE pode ser descrito em três partes funcionais: amplificação do sinal dos sensores (amplificadores operacionais e resistores), aquisição e processamento das informações (microcontrolador), e interface com o usuário (LCD e computador). Adicionalmente, instalou-se nesse circuito componentes que possibilitassem, no futuro, o acionamento de atuadores (relés), o que não foi realizado nesse momento. O circuito e a montagem final do DE em caixa de proteção são apresentados na Figura 1.

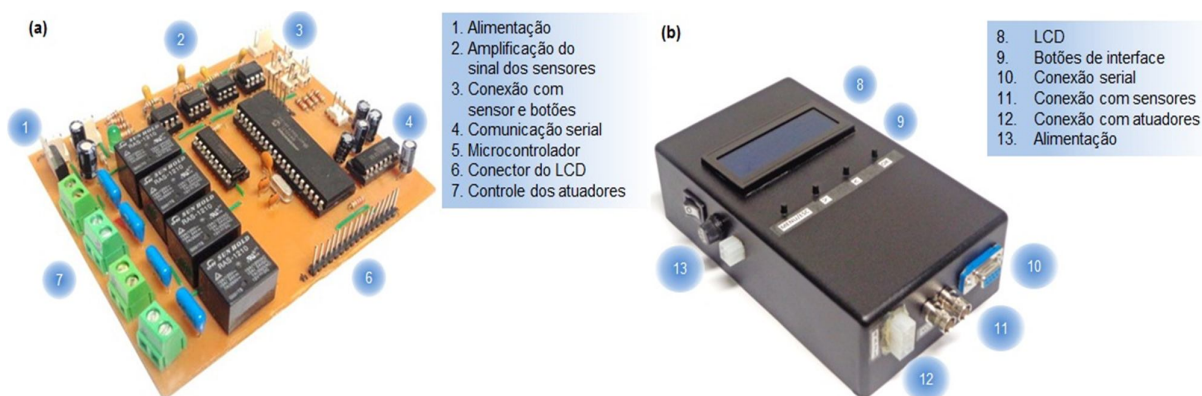


FIGURA 1. Hardware do dispositivo eletrônico: (a) circuito eletrônico e seus componentes principais; (b) montagem da caixa portátil de proteção.

Foi utilizado um microcontrolador PIC 18F4550d a Microchip Technology Inc., com encapsulamento DIP de 40 pinos, que possui em especial para esta aplicação, 13 canais de conversão de sinal analógico para digital (AD), e memória não volátil (EEPROM) de 256 bytes (Figura 1a). Alguns componentes fundamentais para o funcionamento do microcontrolador como cristal oscilador, capacitores e resistores foram inseridos no circuito. A interface com o usuário foi composta por um LCD de 20 colunas e quatro linhas e quatro botões de navegação (Figura 1b), com a finalidade de permitir a visualização dos dados em tempo real e acessar as rotinas do software embarcado. No caso da interface de comunicação com o computador empregou-se a serial RS-232. O circuito do DE também previa de circuito de interface de potência utilizando-se o ULN 2803, objetivando estudos futuros com o comando dos relés que acionam válvulas automaticamente.

Acerca da amplificação de sinal do sensor, utilizou-se o amplificador operacional OP07, para o qual se determinou o ganho desejado do sinal emitido pelo sensor, que é definido por dois resistores externos e que compõem o esquema de funcionamento do amplificador. De acordo com o fabricante do eletrodo de íon específico de nitrato, que se pretendia utilizar nesse trabalho, descrito adiante, constatou-se que o sinal de resposta variava de aproximadamente de 15 a 300 mV. Adicionalmente, salienta-se que a tensão de saída do amplificador operacional deve estar na mesma faixa de operação do microcontrolador, ou seja, 0 a 5 Vcc. A partir dessas informações, o ganho de

tensão calculado foi de aproximadamente 17 vezes. Em função da disponibilidade de materiais foram utilizados dois resistores, com valores de  $1\text{ M}\Omega \pm 5\%$  e  $67\text{ k}\Omega \pm 5\%$ , respectivamente, conferindo um ganho de 16 vezes. Como na idealização desse dispositivo pretendia-se no futuro avaliar a medição de outros elementos além do nitrato, foram disponibilizados no circuito mais três circuitos de amplificação.

Em seguida, os circuitos foram fixados em caixas portáteis de plástico para a proteção. Nessa caixa também se fixaram o LCD, interruptor de alimentação, botões de navegação e os conectores da fonte de alimentação, da comunicação serial e do eletrodo íon específico, além dos atuadores (válvulas solenoides) que iriam ser utilizados em estudos futuros (Figura 1b).

Elaborou-se o software embarcado no microcontrolador utilizando a linguagem de programação C que permitia: exibir e acessar os menus de navegação do LCD; acessar a rotina de medição instantânea; acessar a rotina de calibração do ISE; e, verificar os coeficientes atuais da equação de regressão utilizada na estimativa da concentração de nitrato, bem como o coeficiente de determinação da respectiva equação.

O esquema da rotina de inicialização do microcontrolador, assim como o menu principal e a rotina de verificação do coeficiente da equação da última calibração executada são apresentados, de maneira simplificada, na Figura 2. Nesta etapa também se definem alguns parâmetros necessários para o funcionamento do microcontrolador, tais como a habilitação dos conversores ADs. Para isso, na memória não volátil (EEPROM), eram salvos os dados necessários para a reinicialização do sistema.

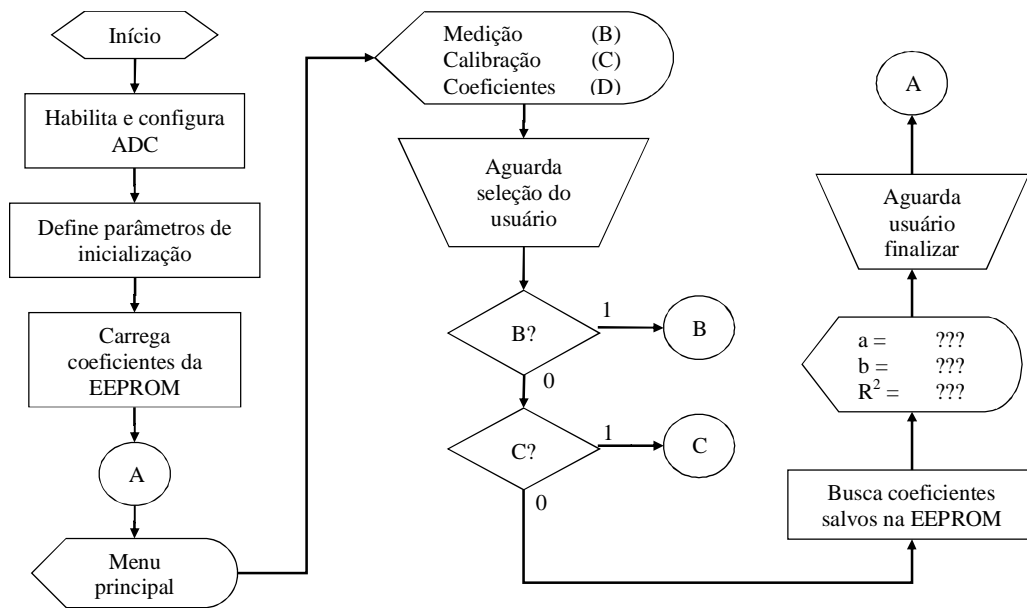


FIGURA 2. Fluxograma simplificado do algoritmo do menu principal desenvolvido para o microcontrolador.

Caso o usuário desejasse somente medir ou monitorar instantaneamente a concentração de nitrato na solução, bastava selecionar a opção *Medição* no menu principal. Nessa rotina realizava-se a aquisição de 500 leituras do canal AD específico, em intervalos de tempo de  $20\ \mu\text{s}$ . Em seguida calculava-se o valor médio, que era convertido para a grandeza medida, com a unidade apropriada ( $\text{mg L}^{-1}$ ), utilizando os coeficientes da equação de regressão da última calibração salva na EEPROM. Após devido processamento, os valores eram apresentados no LCD. A aquisição de um número elevado de sinais pode ser justificado pelo fato de que, de certa forma, tem-se um filtro digital, atenuando o efeito de eventuais ruídos. Essa rotina poderia ser executada por um longo período, ficando o usuário responsável pela sua interrupção e retorno ao menu principal. Também se disponibilizou a opção de transmissão de dados para o computador, permitindo ao usuário monitorar e salvar os dados.

O eletrodo de íon específico de nitrato utilizado se trata de um sensor potenciométrico combinado, composto de um eletrodo de referência e outro indicador. Quando imerso em uma solução que contém nitrato, o eletrodo indicador proporciona uma diferença de potencial com relação ao eletrodo de referência, que era medida pelo DEC e convertida em concentração, conforme a equação do sensor, obtida na realização da rotina de calibração. As principais características do eletrodo combinado de nitrato podem ser verificadas na Tabela 1.

TABELA 1. Características do sensor seletivo a íons de nitrato. **Selective sensor of nitrate ions characteristics.**

Parâmetro	Característica do sensor de nitrato	Íons interferentes
Dimensões	12 mm x 120 mm	Fluoreto (F <sup>-</sup> ) - maior ou igual a 300 mg L <sup>-1</sup>
Ligação	BNC	Cloreto (Cl <sup>-</sup> ) - maior ou igual a 100 mg L <sup>-1</sup>
Tipo químico	Membrana de PVC com permutador de íon orgânico	Carbonato (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) - maior ou igual a 4 mg L <sup>-1</sup> Nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) - maior ou igual a 2 mg L <sup>-1</sup>
Sistema de referência	Ag/AgCl + eletrolítico Cl em gel	Iodeto (I <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) - maior ou igual a 0,01 mg L <sup>-1</sup> Perclorato (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) - maior ou igual a 0,0045 mgL <sup>-1</sup>
Faixa de medição	0,1 mol L <sup>-1</sup> a 1x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> 0,62 a 6200 mg L <sup>-1</sup>	
Temperatura	0 a 40 °C	
pH	3 a 8	

Fonte: Adaptado de Hanna Instruments.

Devido à necessidade de calibração periódica do sensor utilizado (BAILEY et al, 1988; HEINEN & HARMANNY, 1992; KIM et al., 2013), o DE também dispunha da rotina de *Calibração*. Contudo necessitava-se verificar qual o modelo que melhor correlacionava o valor das concentrações padrão e com a leitura interna do microcontrolador (de 0 a 1023, pois foi utilizado o canal AD com 10 bits de resolução). Para isso realizou-se um ensaio obtendo-se o valor medido em bytes de soluções com concentrações conhecidas, as quais foram: água deionizada, 10, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000, 4000 e 6000 mg L<sup>-1</sup>. Foram obtidas 10 medidas para cada concentração avaliada, sendo cada média obtida da média de 1000 leituras do sensor, em intervalos de tempo de 20 µs. Os pontos avaliados foram selecionados dentro da faixa de medição do eletrodo de trabalho. Os resultados demonstraram que o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o exponencial (Equação 1), os quais serão apresentados e discutidos adiante.

$$C_{NO_3} = \alpha e^{\gamma(AD)} \quad (1)$$

em que,

$C_{NO_3}$  – concentração de nitrato, mg L<sup>-1</sup>;

$\alpha$  e  $\gamma$  – coeficientes de ajuste da equação;

$e$  – número de Euler;  $e$ ,

AD – valor da leitura interna do microcontrolador.

Após a definição do modelo de ajuste, a calibração foi programada para que o método fosse realizado de maneira rápida e fácil por parte do usuário, mas que também garantisse uma confiabilidade nas equações obtidas. Assim, em tempo de execução da rotina o usuário era conduzido por meio de mensagens no LCD, de forma que se procedesse a calibração num correto sequenciamento de imersão do sensor em soluções padrão, similar ao que se verifica nos medidores comerciais. Os valores dos padrões foram inseridos no algoritmo do software, de acordo com a faixa de medição do sensor de nitrato.

Realizava-se a calibração do eletrodo de nitrato segundo método de Lemos et al. (2007) adaptado e seguindo as recomendações do manual do sensor. Utilizou-se o nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) para o preparo dos padrões, os quais eram feitos no mesmo dia em que se realizavam as avaliações. Dessa maneira, utilizou-se seis soluções analíticas com concentrações conhecidas de nitrato, abrangendo a faixa de medição das amostras utilizadas nos testes em laboratórios. Adotou-

se a aquisição de 500 leituras do canal AD específico, em intervalos de tempo de 20  $\mu$ s, assim como na rotina de medição. O fabricante do eletrodo recomenda que: as soluções padrões e as amostras devem estar com temperaturas aproximadas ( $\leq 5^\circ\text{C}$ ), evitando-se erros na determinação; deve-se começar a calibração com as concentrações mais baixas, permitindo-se tempos de equilíbrio mais longos (3 ou 4 min) nos níveis de concentração mais baixos ( $\leq 85 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Como a calibração deve ser realizada de maneira criteriosa, foi necessário determinar o tempo para estabilização do sinal do sensor, a ser adotado na elaboração dessa rotina. Diante disso, priorizaram-se as concentrações mais baixas detectadas pelo sensor adotado: 50, 100, 200, 300, 400 e 500  $\text{mg L}^{-1}$ . Quanto aos tempos de equilíbrio, avaliaram-se: 1, 2,5, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e 270 s. Foram obtidas 10 medidas para cada concentração avaliada, sendo cada média obtida da média de 500 leituras do sensor, em intervalos de tempo de 20  $\mu$ s. De posse dos resultados, os quais serão apresentados e discutidos na sequência, inseriu-se na rotina de calibração o tempo de equilíbrio de 240 s. Assim, esse tempo era então aguardado após a inserção do sensor em cada uma das soluções padrões.

Após a execução da calibração se estimava os coeficientes da equação “ $\alpha$ ” e “ $\gamma$ ”, sendo implementado o procedimento de otimização matemática denominado Método dos Quadrados Mínimos. Seguiu-se o procedimento de cálculo descrito por Souza (2011) de maneira a obter o melhor ajuste dos dados, minimizando a soma do quadrado dos desvios entre o modelo e os dados. Buscando-se avaliar a qualidade do ajuste da equação com o conjunto de dados foi inserido na programação um procedimento de cálculo do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

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

Para verificar a resposta do DE realizou-se um ensaio com o objetivo de caracterizar o tempo que o eletrodo levava para detectar uma mudança de concentração de solução, e a possibilidade de monitoramento da concentração de nitrato. Desse modo, a calibração do sensor foi feita utilizando-se os padrões 50, 100, 200, 300, 400 e 500  $\text{mg L}^{-1}$ . Conforme o ensaio do tempo de equilíbrio, priorizou-se as concentrações mais baixas avaliando-se as concentrações 100, 150, 250, 350 e 400  $\text{mg L}^{-1}$ . O sensor foi imerso por cerca de 90 s em cada solução avaliada, sendo adquiridos as leituras a cada 670 ms por meio da comunicação serial.

A coleta de dados foi feita por meio da porta serial do DE e armazenado em um microcomputador com o auxílio de um programa para o computador desenvolvido em Linguagem Pascal. Era armazenado para cada teste um relatório no formato de arquivo “\*.txt” com as variáveis: tempo instantâneo (s), tempo acumulado (s) e concentrações atual ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Os dados eram enviados ao software pelo microcontrolador a uma taxa de transferência de 9600 bits  $\text{s}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Buscando-se obter o modelo de equação que correlacionava a concentração de nitrato com a diferença de potencial gerada no eletrodo de nitrato utilizado, realizou-se uma calibração inicial para toda sua faixa de medição. Durante esse ensaio a temperatura das amostras foi de 24,2  $^\circ\text{C}$ , a qual se manteve constante no decorrer do ensaio. Na Figura 3 verifica-se a resposta do eletrodo de nitrato sem a amplificação do sinal de saída.

Pode-se observar que o sinal de resposta do eletrodo de íon específico de nitrato possui relação inversa com a concentração desse ânion, conforme observado por Cattrall (1997) e Bianchi (2008). O modelo exponencial apresentou um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9917 para o teste realizado, sendo assim, apenas 0,83% da variância não é explicada pelo modelo de regressão. Ressalta-se que cada ponto do gráfico representava o valor médio de 10 repetições, cada qual obtida de um valor médio de 1000 leituras. Foi verificado adicionalmente uma maior variabilidade dos dados para valores de concentração inferiores a 250  $\text{mg L}^{-1}$ , apresentando um coeficiente de variação (CV) entre 0,5 e 1%. Para as demais concentrações avaliadas o CV foi inferior a 0,5%

(resultados não apresentados). Dessa forma, a variabilidade obtida foi considerada satisfatória para fins agrícola.

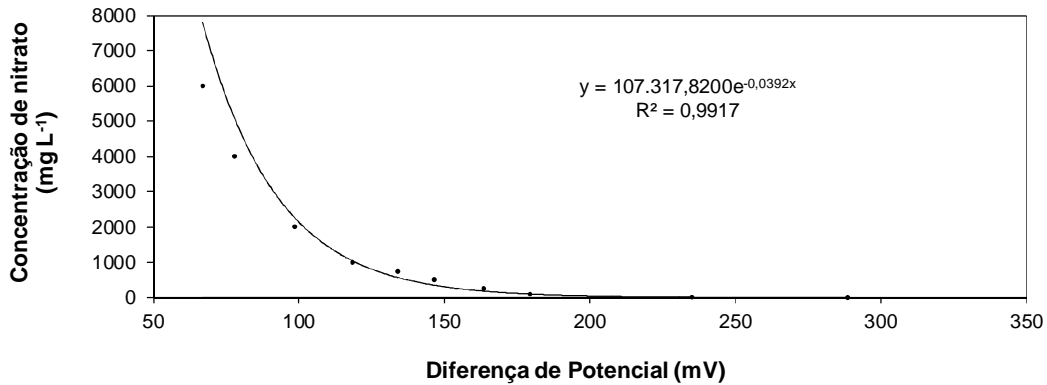


FIGURA 3. Resposta do sensor de nitrato para as concentrações padrão, sem a amplificação do sinal elétrico.

A calibração realizada em medidores comerciais consideram cinco pontos de solução padrão conhecida, as quais devem estar na faixa de concentração dos desconhecidos (amostras). Assim, optou-se por uma calibração com seis soluções padrões, seguindo o modelo exponencial.

Na Figura 4 observa-se o CV do sinal de resposta médio do sensor de nitrato para diferentes tempos de equilíbrio, tanto entre as repetições, quanto entre as 500 leituras que compunham cada valor médio obtido na rotina de medição.

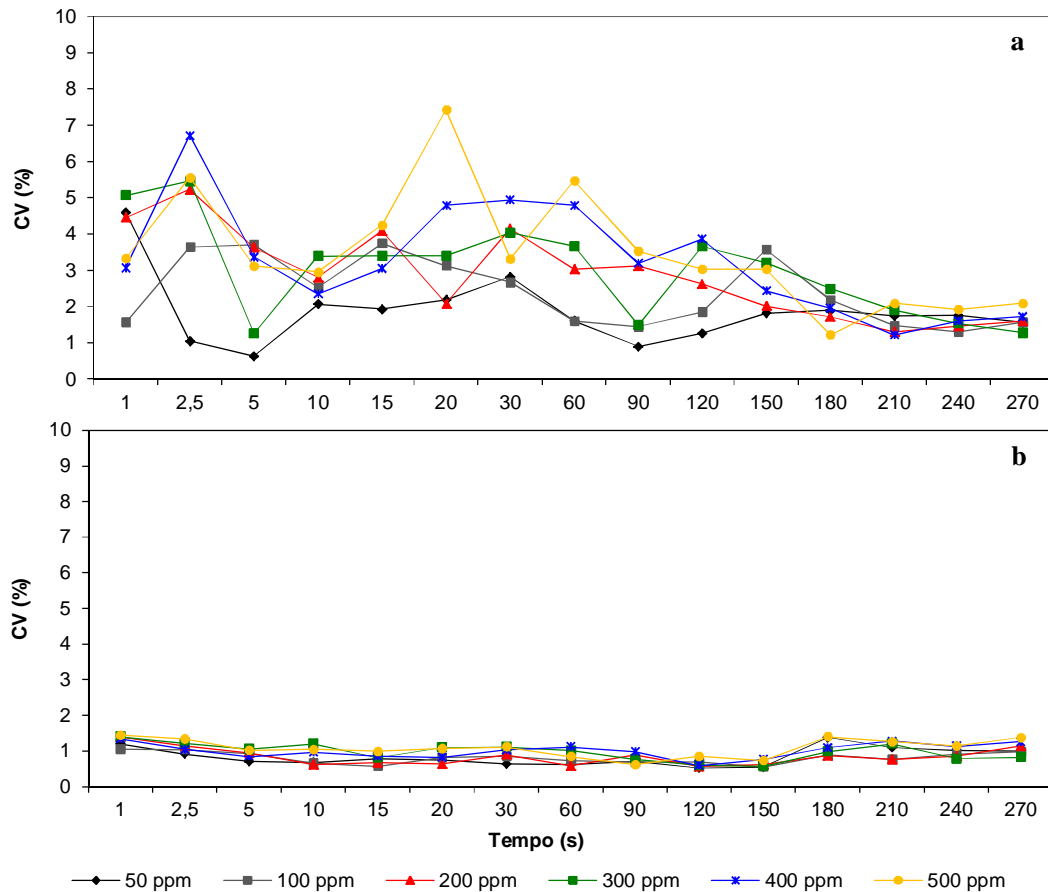


FIGURA 4. Variação do sinal de resposta médio do sensor de nitrato para diferentes tempos de equilíbrio: (a) entre repetições; (b) entre as 500 leituras que compunham o valor médio de cada repetição.

Com o aumento do tempo de equilíbrio houve uma redução na variabilidade do sinal de resposta do sensor entre as repetições (Figura 4a). A partir do tempo 210 s todas as concentrações avaliadas apresentaram um CV entre 1,2% e 2,1%. O CV observado para as concentrações estudadas após esse tempo de equilíbrio apresentou uma tendência à estabilidade, indicando que o equilíbrio entre o módulo sensitivo e a solução padrão havia sido atingido.

Por meio da Figura 4b verifica-se que as próprias características do princípio químico de medição do sensor, aliando ao número de dados coletados em cada rotina de medição (500 leituras), contribuíram para um CV médio de 0,92% para todos os dados avaliados. Desse modo a variabilidade existente entre as repetições de cada uma das concentrações recebem contribuição direta da variabilidade intrínseca ao princípio químico de medição, e da rotina de medição elaborada. Entretanto, os dados coletados a partir do ponto de equilíbrio (240 s) foram considerados aceitáveis para a precisão necessária para aplicação na agricultura.

Diante do exposto, manteve-se a rotina de medição com aquisição de 500 observações e adotou-se o tempo de equilíbrio nas calibrações de 240 s. Esse valor foi escolhido visando à segurança nos processos de calibração e do próprio dispositivo eletrônico desenvolvido, tendo em vista que segundo o fabricante do sensor, para concentrações elevadas os tempos de equilíbrio poderiam ser inferiores.

Como o manual elaborado pelo fabricante não informava sobre o tempo de estabilização da resposta do sensor para uma variação na concentração do analito, realizou-se o ensaio com o objetivo de caracterizar esse tempo e a possibilidade de monitoramento. Verificou-se que o sensor apresentava um aumento do sinal ao ser retirado da solução, que foi possível de ser detectado pelo DE. Na Figura 5 essas elevações do valor do sinal são representadas pelos picos de leitura após se aumentar as concentrações, nos tempos 92, 193, 293 e 394 s, respectivamente, mas não detectado na diminuição da concentração, no tempo 490 s. Porém, foram leituras pontuais, que tendiam à estabilização transcorrido 1 s da mudança.

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

Considerou-se que o tempo de estabilização nesses ensaios era aquele que correspondesse a 95% do valor médio do sinal do sensor, lido pelo DE. Salienta-se que nessa análise foram excluídos os dados referentes aquele 1 s de aquisição após a troca de solução. Foram obtidos os tempos de 1, 3, 4, 4, e 5 s, respectivamente, para as trocas de solução de 100 para 150 mg L<sup>-1</sup>, 150-250, 250-350, 350-400, e de 400 para 200 mg L<sup>-1</sup>. Pode-se observar que este tempo estava ligado à amplitude da diferença de concentração entre as soluções lidas em sequência. Somente para a troca de soluções de 350-400 mg L<sup>-1</sup> houve perturbação inesperada, o que conferiu um tempo de estabilização de 4 s para uma diferença de apenas 50 mg L<sup>-1</sup>. Constatou-se ainda que quando se diminuiu a concentração da solução um tempo de detecção maior deve ser esperado, como ocorreu entre a troca de soluções de 400 para 200 mg L<sup>-1</sup>. Isso pode ser explicado pelo processo de troca de íons nitrato, que anteriormente estavam presos na gaiola polar do transportador ionóforo presente membrana polimérica, com a solução nutritiva de menor concentração.

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

Tendo em vista que não foi realizada a determinação da concentração de nitrato pelo método do espectrofotômetro, para cada um dos padrões, não se pôde fazer uma análise da diferença de



leitura por parte do sensor. Contudo, pôde-se determinar o CV das leituras realizadas, os quais foram de 0,26, 1,86, 3,43, 1,48, 2,07, e 7,18%, para as concentrações de 100, 150, 250, 350, 400, e 200 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (resultados não apresentados). Do mesmo modo que no cálculo anterior foram excluídos os dados de 1s após a troca da solução.

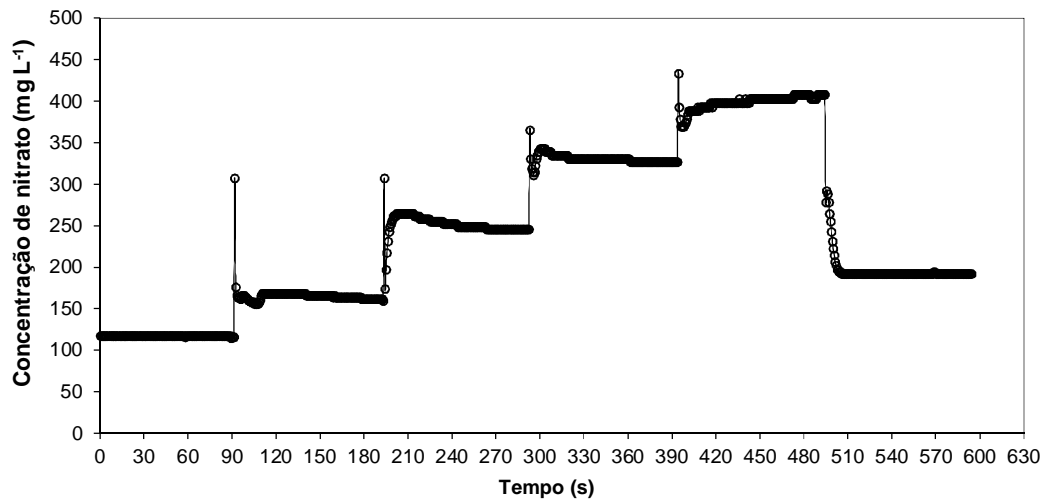


FIGURA 5. Variação do sinal de resposta médio do sensor de nitrato para diferentes tempos de equilíbrio: (a) entre repetições; (b) entre as 500 leituras que compunham o valor médio de cada repetição.

Diante dos dados obtidos nos ensaios verifica-se que o dispositivo apresentou confiabilidade nas leituras e facilidade de utilização pelo usuário, tornando-o ideal para as aplicações nas quais necessitem medir e monitorar a concentração de nitrato em solução. Porém, se faz necessário a continuidade da pesquisa com a validação da exatidão das medidas do sensor quando comparado com o método de padrão de determinação da concentração de nitrato.

## CONCLUSÕES

O dispositivo eletrônico proposto foi capaz de medir e monitorar as concentrações de nitrato em solução nutritiva. A confiabilidade da leitura, a facilidade de utilização pelo usuário, a portabilidade do equipamento, a aquisição de dados por meio de um computador e a fácil adaptação a um sistema de controle evidenciam o potencial desse dispositivo para contribuir no desenvolvimento de um sistema de automação aplicado a sistemas de cultivo hidropônico e que utilizem a fertirrigação.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), pelo apoio financeiro a essa pesquisa, por meio do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Engenharia da Irrigação (INCTEI). Também, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos.

## REFERÊNCIAS

ALENCAR, C.A.B.; CUNHA, F.F.; RAMOS, M.M.; SOARES, A.A.; PIZZIOLLO, T.A.; OLIVEIRA, R.A. Análise da automação em um sistema de irrigação convencional fixo por miniaspersão. *Engenharia na Agricultura*, Viçosa, v.15, n.2, p.109-118, 2007.

BAILEY, B.J.; HAGGETT, B.G.D.; HUNTER, A.; ALBERY, W.J.; SVANBERG, L.R. Monitoring nutrient film solutions using ion-selective electrodes. *Journal of Agricultural Engineering Research*, London, v.40, p.129-142, 1988.

BALBINOT, A.; BRUSAMARELLO, V.J. *Instrumentação e Fundamentos de Medidas*. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2010. 404p.

BAMSEY, M.; BERINSTAIN, A.; DIXON, M. Development of a potassium-selective optode for hydroponic nutrient solution monitoring. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v.737, p.72-82, 2012.

BIANCHI, S.R. Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa. 2008. 124p. Dissertação de Mestrado.

BÜHLMANN, P.; PRETSCH, E.; BAKKER, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes.2. Ionophores for potentiometric and optical sensors. *Chemical Reviews*, Washington, v. 98, p. 1593, 1998.

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

DARTER, M.; VALERA, A.; NIETO, E.; COLILLA, M.; FERNÁNDEZ, C.J.; ROMERO-ARANDA, R.; CUARTERO, J.; RUIZ-HITZKY, E. Multisensor device based on Case-Based Reasoning (CBR) for monitoring nutrient solutions in fertigation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Lausanne, v.135, p.530-536, 2009.

DOMINGUES, D.S.; TAKAHASHI, H.W.; CAMARA, C.A.P.; NIXDORF, S.L. Automated system developed to control pH and concentration of nutrient solution evaluated in hydroponic lettuce production. *Computers and Electronics in Agriculture*, New York, v.84, p.53-61, 2012.

GUTIÉRREZ, M.; ALEGRET, S.; CÁCERES, R.; CASADESÚS, J.; MARFÀ, O.; DEL VALLE, M. Application of a potentiometric electronic tongue to fertigation strategy in greenhouse cultivation. *Computers and Electronics in Agriculture*, New York, v.57, p.12-22, 2007.

HEINEN, M.; HARMANNY, K. Evaluation of the performance of ion-selective electrodes in na automated NFT system. *Acta Horticulturae*. The Hague, v.304, p.273-280, 1992.

KIM, H.J.; KIM, W.K.; ROH, M.Y.; KANG, C.I.; PARK, J.M.; SUDDTH, K.A. Automated sensing of hydroponic macronutrients using a computer-controlled system with an array of ion-selective electrodes. *Computers and Electronics in Agriculture*, New York, v.93, p.46-54, 2013.

LEMOS, S.G.; NOGUEIRA, A.R A.; TORRE-NETO, A.; PARRA, A.; ALONSO, J. Soil calcium and pH monitoring sensor system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, California, v.55, n.12, p. 4658-4663, 2007.

QUEIROZ, T.M. *Desenvolvimento de um sistema automático para irrigação de precisão em pivô central*. Piracicaba, 2007. 142p. Tese de Doutorado.

ROMERO, R.; MURIEL, J.L.; GARCÍA, I.; MUÑOZ DE LA PEÑA, D. Research on automatic irrigation control: state of the art and recent results. *Agricultural Water Management*, Amsterdam, v.114, p.59-66, 2012.

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

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