

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
QUÍMICA BACHARELADO

Cristian Kelling Pereira

**AVALIAÇÃO DE SENSOR DE TURBIDEZ COMERCIAL PARA A  
DETERMINAÇÃO DE K DISPONÍVEL EM SOLO**

Santa Maria, RS  
2023

Cristian Kelling Pereira

**AVALIAÇÃO DE SENSOR DE TURBIDEZ COMERCIAL PARA A  
DETERMINAÇÃO DE K DISPONÍVEL EM SOLO**

Trabalho de Conclusão apresentado ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler

Santa Maria  
2023

**Cristian Kelling Pereira**

**AVALIAÇÃO DE SENSOR DE TURBIDEZ COMERCIAL PARA DETERMINAÇÃO  
DE K DISPONÍVEL EM SOLO**

Trabalho de Conclusão apresentado ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

**Aprovado em 13 de janeiro de 2023:**

---

**Valderi Luiz Dressler, Dr (UFSM)**  
(Orientador)

---

**Daiana Kaminski de Oliveira, Me<sup>a</sup>.(UFSM)**

Santa Maria, RS  
2023

## AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal de Santa Maria**, ao curso de **Química Bacharelado** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais** por tornarem possível a execução deste trabalho.

Ao Prof. **Valderi L. Dressler**, pela orientação, apoio, conselhos, ensinamentos, incentivos, amizade, pelo exemplo de profissional e pela oportunidade de iniciação científica.

À **Daiana K. de Oliveira** por aceitar participar como membra da banca examinadora, pelo exemplo de profissional e pelas sugestões feitas para o aprimoramento deste trabalho.

À **Paula D. Vecchia** e **Renan Buque**, por contribuírem com o trabalho fornecendo as amostras, pelo exemplo de profissionais e por terem permitido conhecer e trabalhar com uma equipe de pessoas incríveis.

Aos colegas e amigos **Ana B. Viana**, **Arthur F. Burg**, **Cristiane Pappis** e **Dylan M. Hoffmann** pela convivência, risadas, ensinamentos e por todo o auxílio prestado.

Aos colegas e professores do **LAQIA/CEPETRO** pelo convívio e colaboração. Em especial a **Flavia B. Hanzel** por todo auxílio prestado e ensinamentos.

À minha família pelo apoio durante a graduação. Em especial a minha mãe, que sempre me incentivou e apoiou durante toda minha vida.

## RESUMO

### AVALIAÇÃO DE SENSOR DE TURBIDEZ COMERCIAL PARA A DETERMINAÇÃO DE K DISPONÍVEL EM SOLO

AUTOR: Cristian Kelling Pereira  
ORIENTADOR: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler

A disponibilidade de nutrientes no solo é de suma importância para que uma cultura alcance o máximo de eficiência. O potássio é um elemento que tem grande influência nesta questão, pois apresenta diversas funções nas plantas, principalmente, relacionadas ao controle da pressão osmótica. Além de também impactar atividades enzimáticas, sua deficiência acarreta uma maior geração de espécies reativas de oxigênio. A planta absorve o potássio do solo e, portanto, avaliar a quantidade deste nutriente disponível é de grande importância. Usualmente, o método mais utilizado para determinar a quantidade de potássio disponível é através de extração química, onde são aplicadas soluções extratoras que irão deslocar a fração de potássio que está fracamente adsorvida às superfícies negativas da argila e matéria orgânica presente no solo. Há diversas soluções extratoras disponíveis, que utilizam diferentes mecanismos para deslocar o potássio, entretanto, uma das soluções mais utilizadas no Brasil é a Mehlich-1. A determinação do potássio no extrato, geralmente, é realizada utilizando-se emissão atômica. Desta forma, este trabalho apresenta como objetivo avaliar um método turbidimétrico para a determinação de potássio, devido ao baixo custo dos sensores de turbidez disponíveis no mercado, além do seu tamanho reduzido e praticidade, permitindo que a análise seja feita *in situ*. Para isso, avaliou-se o tempo de extração, massa de solo utilizada, bem como a solução extratora. Já para o método turbidimétrico, avaliou-se o uso do reagente tetrafenilborato de sódio, seu volume aplicado e o tempo de precipitação. Assim, as condições encontradas para o método de extração foram: 10 minutos de extração, 0,5 g de solo e o uso da solução Mehlich-1 diluída. A aplicação do reagente precipitante foi feita utilizando 2 mL e tempo de precipitação ideal encontrado foi de 25 minutos. Os resultados provisórios indicam a possibilidade de se utilizar o sensor para a determinação de potássio em extratos de solo, foi possível obter uma curva de calibração com boa linearidade utilizando o turbidímetro avaliado, na faixa de 0 a 10 mg L<sup>-1</sup> de K. Além disso, o método turbidimétrico aplicado para a análise da amostra A, retornou um valor próximo das demais técnicas utilizadas, F AES e MIP OES. Entretanto, mais estudos são necessários para avaliar sua real aplicabilidade.

**Palavras-chave:** Solo. Extração. Potássio. K disponível. Turbidimetria.

## ABSTRACT

### COMMERCIAL TURBIDITY SENSOR EVALUATION FOR THE DETERMINATION OF AVAILABLE K IN SOIL

AUTHOR: Cristian Kelling Pereira  
ADVISOR: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler

Nutrient availability is essential so the crop can reach its maximum yield. Potassium is an element that has a great influence on this matter since it has several functions in the plant like regulation of osmotic pressure. Its deficiency leads to repercussions on enzymatic processes and an elevated concentration of oxygen-reactive species. Plants absorb potassium from soil, so it is important to assess if the quantity of this nutrient is enough for its growth. Usually, the determination of available potassium is done through chemical extraction where a solution is applied to displace the weakly adsorbed potassium in the electronegative surface of the clay minerals and organic matter present in the soil. Several extracting solutions are available that use different mechanisms to displace the potassium. In Brazil, one of the most employed reagents is the Mehlich-1. The determination of extracted potassium is usually achieved through atomic emission. Therefore, this work proposes a turbidimetric method for the determination of potassium, due to the lower costs of turbidimetric sensors available in the market, in addition to its reduced size and practicality which makes it more feasible *in situ* analysis. Extraction time, sample mass, and extracting solution were evaluated to achieve this. For the turbidimetric method, the use of sodium tetraphenylborate was assessed for the precipitation of potassium, its volume applied, and the time of precipitation. The ideal conditions found for the extraction were: 10 minutes of extraction, 0,5 g of soil, and diluted Mehlich-1 as extractant. The volume of tetraphenylborate applied was 2 mL and an ideal time of precipitation of 25 minutes. The provisory results indicate the possibility of using the sensor for the determination of available potassium in the soil. It was possible to achieve a calibration curve with good linearity in the range of 0 to 10 mg L<sup>-1</sup> of K with the turbidity sensor used. Furthermore, the result for sample A applying the turbidimetric method was near the results obtained by F AES and MIP OES. However, more results are necessary to consolidate its real applicability.

**Keywords:** Soil. Potassium. Extraction. Available K. Turbidimetry

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Esquema geral das interações entre as diferentes frações de K presente no solo..... 15
- Figura 2** - Esquema geral de um equipamento de espectrometria de absorção atômica.....21
- Figura 3** - Esquema geral de um turbidímetro. ....21
- Figura 4** - A) Esquema da montagem do sensor de turbidez com o módulo de leitura e a placa microcontroladora e B) suportes feitos para as análises turbidimétricas. ....25
- Figura 5** - Concentração de K extraído, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , nos três tempos avaliados ( $n = 3$ ). ....30
- Figura 6** - Comparação da concentração de K extraído entre a solução extratora M1 concentrada, M1 diluída e  $\text{H}_2\text{O}$ . Obtidos por F AES, utilizando razão 1:10. ....32
- Figura 7** - Absorbância de uma solução contendo 4 mL de M1 e 1 mL de NaTPB 3%. Leitura realizada em um espectrofotômetro a 420 nm, durante 25 minutos. ....33
- Figura 8** - Script utilizado para realizar os testes com o sensor de turbidez, em conjunto com o software Arduino IDE v. 2.0.3.....34
- Figura 9** - Sensor de turbidez encaixado no suporte para a realização da leitura. ...35
- Figura 10** - Curva de calibração obtida com pontos de 0, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0  $\text{mg L}^{-1}$  de K. Os pontos foram feitos em M1 diluído, com adição de 5 mL de boráx 0,1 M e 1 mL de NaTPB 3%. ....36
- Figura 11** - Sinal obtido pelo sensor ao longo de 30 minutos, após precipitação de KTPB. ....36
- Figura 12** - Comparação das leituras do sensor quando adicionado 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mL de NaTPB 3%. ....37
- Figura 13** - Curva de calibração utilizando os pontos de 0, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0  $\text{mg L}^{-1}$  de K. ....38

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Especificações técnicas do sensor de turbidez. ....	24
<b>Tabela 2</b> - Informações e propriedades físico-químicas das amostras. ....	26
<b>Tabela 3</b> - Valores de LOD e LOQ calculados para a técnica de F AES. ....	29
<b>Tabela 4</b> - Resultados das médias, em $\text{mg kg}^{-1}$ , das determinações de K extraídos pelos três extratores, analisadas por F AES e MIP OES. ....	31
<b>Tabela 5</b> - Concentração de K extraído, em $\text{mg kg}^{-1}$ , das amostras A, B e C. ....	32
<b>Tabela 6</b> - Comparação da concentração de K extraída, na amostra A, pelas diferentes técnicas. ....	38



**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

<b>AAS</b>	Espectrometria de absorção atômica, do inglês, <i>Atomic absorption spectrometry</i>
<b>AES</b>	Espectrometria de emissão atômica, do inglês, <i>Atomic emission spectrometry</i>
<b>F AES</b>	Espectrometria de emissão atômica por chama, do inglês, <i>Flame atomic emission spectrometry</i>
<b>IC</b>	Cromatografia de íons, do inglês, <i>Ion chromatography</i>
<b>ICP OES</b>	Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente, do inglês, <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
<b>KTPB</b>	Tetrafenilborato de potássio
<b>LOD</b>	Limite de detecção, do inglês, <i>Limit of detection</i>
<b>LOQ</b>	Limite de quantificação, do inglês, <i>Limit of quantification</i>
<b>M1</b>	Mehlich-1
<b>MIP OES</b>	Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por microondas, do inglês, <i>Microwave induced plasma optical emission spectrometry</i>
<b>NaTPB</b>	Tetrafenilborato de sódio
<b>TPB</b>	Tetrafenilborato

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
2.1	POTÁSSIO NA PLANTA .....	13
2.2	POTÁSSIO NO SOLO .....	15
2.3	AVALIAÇÃO DO K NO SOLO .....	17
2.4	MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE K .....	20
2.4.1	<b>Espectrometria de emissão atômica por chama.....</b>	<b>20</b>
2.4.2	<b>Turbidimetria.....</b>	<b>21</b>
2.5	ARDUINO .....	23
3	<b>MATÉRIAS E MÉTODOS .....</b>	<b>24</b>
3.1	INSTRUMENTAÇÃO .....	24
3.2	REAGENTES E SOLUÇÕES .....	25
3.3	AMOSTRAS .....	26
3.4	AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO.....	26
3.5	AVALIAÇÃO DO MÉTODO TURBIDIMÉTRICO .....	27
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
4.1	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO.....	28
4.1.1	<b>Avaliação do tempo de extração .....</b>	<b>29</b>
4.1.2	<b>Avaliação da massa de amostra.....</b>	<b>30</b>
4.1.3	<b>Avaliação da solução extratora .....</b>	<b>31</b>
4.2	OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO TURBIDIMÉTRICO.....	33
4.2.1	<b>Avaliação do tempo de precipitação.....</b>	<b>36</b>
4.2.2	<b>Avaliação do volume de precipitante adicionado.....</b>	<b>37</b>
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>39</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As plantas, diferente dos animais, absorvem nutrientes unicamente inorgânicos. Dentre estes, o potássio (K) é o cátion essencial presente em maior concentração nas plantas e desempenha funções importantes, relacionadas, principalmente, a regulação da pressão osmótica das células (AMTMANN; BLATT, 2009; BROADLEY *et al.*, 2004; WATANABE *et al.*, 2007). Possui, também, participação na atividade de enzimas e sua deficiência pode acarretar em culturas com menor produção (COOPER; BLASER; BROWN, 1967; LEIGH; WYN JONES, 1984; PEOPLES; KOCH, 1979).

A sua absorção se dá pelas raízes da planta, através de dois mecanismos principais, um altamente seletivo e outro passivo. Ambos mecanismos dependem da quantidade de K disponível presente no solo (MAATHUIS; SANDERS, 1996). A absorção de K presente na fração solúvel depende do equilíbrio com outras frações do solo, que apresentam quantidades apreciáveis de K (REITEMEIER, 1951). A fração de K trocável é a primeira fonte de reposição de K retirado pelas culturas. Dessa forma, denomina-se a quantidade de K presente na fração solúvel mais a trocável, de K disponível às plantas (MARTIN; SPARKS, 1985; REITEMEIER, 1951).

O método de extração é o mais comumente utilizado para estimar a quantidade de K disponível às plantas. Este método normalmente se baseia na aplicação de soluções extratoras com diferentes mecanismos, para liberar o K adsorvido à superfície dos minerais argilosos e matéria orgânica (MARTIN; SPARKS, 1985; MURRELL *et al.*, 2021).

No Brasil, a solução extratora comumente aplicada é a Mehlich-1 (TEIXEIRA *et al.*, 2017). Esta solução é uma mistura de ácidos diluídos HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>, cujo mecanismo se baseia na substituição dos íons K<sup>+</sup> adsorvidos nos componentes do solo por íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Além disso, a solução ácida causa a solubilização parcial dos minerais, o que também leva a liberação de íons K<sup>+</sup> (MEHLICH, 1953; MURRELL *et al.*, 2021).

Devido ao seu baixo custo e boa sensibilidade para este analito, a técnica usualmente aplicada para determinação de K, posterior à sua extração do solo, é a Espectrometria de emissão atômica por chama (F AES) (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

O uso de tetrafenilborato (TPB), começou a ser mais explorado a partir de um estudo publicado por Witting *et al.* (1949), baseado na precipitação deste sal, que é insolúvel em água. Neste sentido, outras aplicações envolvendo o sal de

tetrafenilborato de potássio (KTPB) surgiram (PAUL; GIBSON, 1959). O trabalho desenvolvido por Tubino e Torres (1994) reporta um método turbidimétrico para a determinação de K em folhas de soja e café, aplicando TPB. Em outro estudo, publicado por Stahlberg, foi desenvolvido um método para a determinação de K em extratos de solo por turbidimetria, também aplicando TPB para precipitação de KTPB (STÄHLBERG, 1979).

A turbidimetria é uma técnica que se baseia na atenuação da luz devido ao espalhamento causado por partículas em suspensão. Comparado aos equipamentos de F AES comumente empregados na determinação de K, os turbidímetros utilizados para medição da turbidez são, geralmente, mais acessíveis e compactos, permitindo que sejam transportados com facilidade e abrindo a possibilidade do desenvolvimento de métodos que possam ser aplicados *in situ* (no local).

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade de aplicar o reagente TPB para precipitação de KTPB, para posterior determinação de K disponível em extratos de solo por método turbidimétrico, utilizando o sensor de turbidez comercial Arduíno TS-300B, com o intuito de se aplicar o método *in situ*.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentada a revisão bibliográfica, enfatizando as funções que o K desempenha nas plantas, as formas com que está presente no solo, a importância de se determinar sua disponibilidade às plantas e os métodos mais usuais com que esta avaliação é realizada. Também, será realizada uma breve revisão sobre a espectrometria de emissão atômica por chama e turbidimetria, métodos que serão aplicados neste trabalho para a determinação de K.

### 2.1 POTÁSSIO NA PLANTA

A quantidade de nutrientes essenciais requeridos para o crescimento e devido funcionamento de um organismo vivo, depende da espécie em questão. Uma característica que distingue as plantas terrestres dos animais é a necessidade de absorver nutrientes e exclusivamente inorgânicos, ou seja, sais minerais e água. Para que um elemento seja julgado como nutriente essencial, consideram-se três critérios: *i)* a deficiência deste impossibilita a planta de completar seu ciclo de vida; *ii)* a deficiência é específica deste elemento, e pode ser remediada apenas fornecendo maiores quantidades à planta; *iii)* o elemento está diretamente envolvido em processos metabólicos ou enzimáticos (ARNON; STOUT, 1939).

Os nutrientes minerais incorporados pelas plantas estão presentes na natureza de diversas formas, como gases na atmosfera, íons solúveis na fração solúvel do solo e adsorvidos ou associados às rochas presentes no solo (MARSCHNER; MARSCHNER, 2012). São 17 os elementos minerais necessários para que a planta cresça saudável, e estes podem ser divididos em dois grupos, quanto à sua concentração na planta, sendo eles os macronutrientes e micronutrientes. O primeiro grupo constituído por minerais encontrados em grandes quantidades (K, Ca, Mg, P, S e N) e o segundo grupo em baixas quantidades (Mn, Mo, Cu, Zn, Fe, Ni, B e Cl) (MARSCHNER; MARSCHNER, 2012).

O potássio é um macronutriente, sendo o cátion inorgânico mais abundante nas plantas e possuindo diversas funções fisiológicas importantes (BROADLEY *et al.*, 2004; WATANABE *et al.*, 2007). Sua concentração em diferentes compartimentos da célula de uma planta é um fator crítico, pois é necessária uma quantidade mínima a ser mantida para que a planta consiga crescer. A atividade do K no citosol está relacionada, principalmente, com a ativação de enzimas para diferentes processos

metabólicos e sua concentração varia de 100 a 200 mmol L<sup>-1</sup> em plantas glicófitas (intolerantes à alta salinidade) (LEIGH; WYN JONES, 1984).

Para conseguir manter a concentração mínima no citosol, a célula pode deslocar K do vacúolo, que possui uma necessidade menor deste, quando comparado ao citosol (LEIGH; WYN JONES, 1984). Isto se deve ao fato do K contido no vacúolo desempenhar função de regular o potencial osmótico da célula, estando presente na forma de sais. Assim, o K<sup>+</sup> pode ser substituído, até uma concentração mínima de 20 mmol L<sup>-1</sup>, por outros cátions que também possam desempenhar esta função, como Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> (LEIGH; WYN JONES, 1984). A regulagem da pressão osmótica, realizada pelo K, é de grande importância para diversos processos que dependem do turgor, inchaço da célula devido à pressão exercida pelo fluido interno, como, por exemplo, o funcionamento dos estômatos (AMTMANN; BLATT, 2009). Estes são poros encontrados na superfície das folhas e outros órgãos, que permitem à planta realizar a troca de gases, principalmente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, com a atmosfera. Assim, a absorção ou perda de soluto iônico (solução contendo íons) pela célula causa sua expansão ou deflação, o que, por consequência, causa a abertura ou fechamento dos estômatos. Devido a isto, o K impacta, indiretamente, em diversos processos importantes para a fisiologia da planta (AMTMANN; BLATT, 2009).

Foi observado em culturas, onde K estava disponível em maiores concentrações, que as plantas apresentaram maior absorção e assimilação de CO<sub>2</sub> e maior atividade fotossintética, sendo observado também maior rendimento, altura, raízes mais longas e quantidade de folhas (COOPER; BLASER; BROWN, 1967; PEOPLES; KOCH, 1979). Além disso, o K está envolvido no uso eficiente de água em situações onde há seca, em que a célula regula o potencial osmótico para manter o turgor, conseqüentemente, armazenando água no seu interior (MORGAN, 1984).

Outra consequência relacionada indiretamente às funções do K no organismo da planta, é na produção de espécies reativas de oxigênio (EROs). É observado aumento na atividade destas frente a deficiência de K, o que pode causar danos irreparáveis à célula, devido a oxidação dos fosfolipídios, ácidos nucleicos e proteínas. (HERNANDEZ *et al.*, 2012; SHIN; SCHACHTMAN, 2004).

Para obter a quantidade que precisa, a planta absorve o K do solo através de suas raízes, de acordo com dois mecanismos de transporte principais. O primeiro mecanismo será utilizado quando a concentração de K no solo for baixa, na faixa de µM, sendo um mecanismo altamente seletivo para K. Neste mecanismo, K<sup>+</sup> é

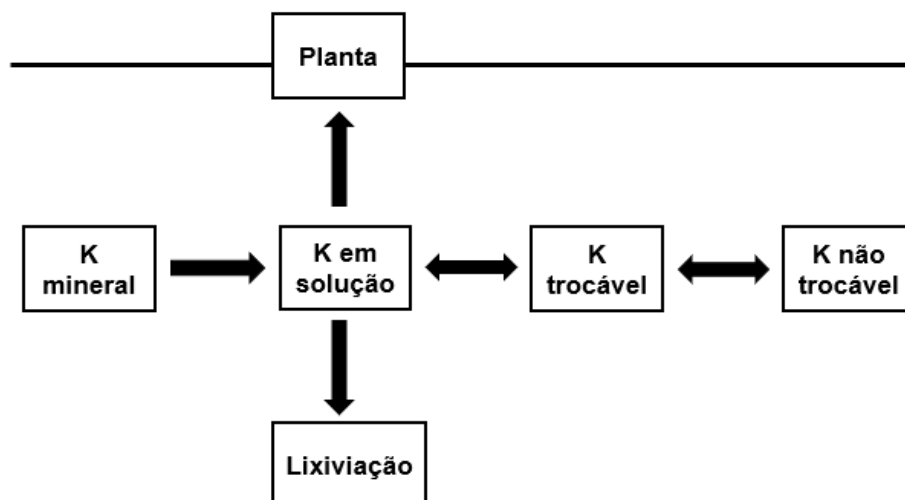
transportado juntamente com  $H_3O^+$  para o citosol, através de uma proteína simportadora (família HAK), presente na membrana celular. Já o segundo mecanismo se caracteriza pelo transporte passivo de K, sendo este menos seletivo e atuando em condições onde a concentração de K no solo está na faixa de  $mmol L^{-1}$  (MAATHUIS; SANDERS, 1996).

## 2.2 POTÁSSIO NO SOLO

O solo é o principal meio pelo qual a planta obtém a maior parte dos nutrientes que precisa. No caso do K, este é o único meio em que há a disponibilidade deste nutriente para a planta. Sua absorção se dá pelas raízes, porém, o K está presente em diversas formas ou frações no solo, de tal forma que nem todas estão disponíveis para serem absorvidas (REITEMEIER, 1951).

As formas em que o K pode ser encontrado variam desde solúveis até parte estrutural de minerais primários. Entretanto, nem todos os solos apresentam todas as formas, pois isso depende do tipo de solo e suas características (REITEMEIER, 1951). É difícil traçar uma distinção exata entre cada uma das frações em que o K pode ser encontrado. Este fator depende das interações entre cada uma, como pode ser observado na Figura 1. A variação na concentração de K em uma fração, será compensada pela variação nas demais. No entanto, isto depende da mobilidade do K em cada fração (REITEMEIER, 1951).

**Figura 1** - Esquema geral das interações entre as diferentes frações de K presente no solo.



Fonte: Adaptado de Martin e Sparks (1985).

A absorção de K pelas plantas pode ser impactada pela sua mobilidade nas diferentes frações que o solo apresenta. A única fração da qual a planta consegue absorver K é a solúvel, onde são captadas as espécies de  $K^+$ , que possuem alta mobilidade, pelas raízes. Esta forma está presente na fração solúvel do solo e é extremamente influenciada pela umidade, já que o aumento neste fator causa desorção de K trocável e a dissolução de minerais que contenham K (MARTIN; SPARKS, 1985; REITEMEIER, 1951).

A fração solúvel é a que contém a menor concentração de K, sendo, usualmente, inadequada como única fonte deste nutriente para um ciclo de produção da planta (uma safra). No entanto, a reposição de K pelas frações trocável e não-trocável podem compensar pela baixa concentração na forma solúvel (REITEMEIER, 1951).

A fração chamada trocável está intimamente relacionada à solúvel. Esta fração inclui o K que está fracamente adsorvido à matéria orgânica e minerais argilosos, devido a interações eletrostáticas com a superfície eletronegativa e a espécie  $K^+$ , e pode ser facilmente liberada à solução do solo (MARTIN; SPARKS, 1985).

O K também pode estar adsorvido no interior das estruturas de minerais, mesmo não fazendo parte da composição destes. Esta fração é chamada de não-trocável, e se refere ao K que não está imediatamente disponível para ser liberado à solução do solo. Isto ocorre, pois, está preso por interações eletrostáticas ou está fisicamente imobilizado no interior da estrutura de minerais (MARTIN; SPARKS, 1985).

A velocidade com que essa forma é disponibilizada à solução, ou seja, é convertida à forma trocável, depende das características do solo em que o K se encontra fixo. A sua liberação pode ocorrer pela troca do  $K^+$  por outras espécies catiônicas, como  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  e  $H_3O^+$ , pela diminuição na concentração de K das frações solúvel e trocável, pela degradação das estruturas em que se encontra fixo e pela atividade microbiana (MARTIN; SPARKS, 1985).

A fração trocável do K pode passar por um processo de fixação, onde essa forma é convertida em K não-trocável. Este processo depende de várias características do solo, como os tipos de minerais presentes, a estrutura destes minerais, a umidade, concentração de  $K^+$  e demais espécies catiônicas e o pH (REITEMEIER, 1951). Um dos principais fatores que rege o processo de fixação é a



interação eletrostática entre a espécie de  $K^+$  e as cargas negativas presentes na estrutura dos minerais (KITTRICK, 1966).

A redução na umidade do solo pode levar à contração da estrutura dos minerais, imobilizando as espécies de  $K^+$  entre elas. No entanto, mesmo após o aumento no conteúdo de água, a força de hidratação não é o suficiente para causar a expansão da estrutura, devido à interação eletrostática entre o  $K^+$  adsorvido e as cargas negativas do mineral (KITTRICK, 1966; REITEMEIER, 1951).

Dentre as formas em que o K está presente no solo, é na fração mineral onde se concentra a maior parte deste nutriente, possuindo mais de 90% do K total do solo (MARTIN; SPARKS, 1985). A fração mineral é a principal reserva natural de K para o solo, porém, a velocidade com que ele é liberado é muito baixa, sendo essa uma fonte pobre para as plantas à curto prazo (MARTIN; SPARKS, 1985; REITEMEIER, 1951).

O principal processo responsável pela liberação do K a partir da fração mineral é o intemperismo. Este processo, que ocorre ao longo do tempo, leva a alterações físico-químicas nas rochas e minerais, sendo uma de suas consequências a degradação destes (REITEMEIER, 1951). Tipos de ligações na estrutura, imperfeições e tamanho do cristal são características do mineral que vão influenciar na velocidade com que o processo de degradação ocorrerá e, conseqüentemente, a velocidade de liberação do K para formas trocáveis (RICH, 1968).

### 2.3 AVALIAÇÃO DO K NO SOLO

Por ser um elemento essencial para o crescimento da planta, é de grande importância, na agricultura, que o teor de K no solo possua níveis adequados para que o rendimento da plantação seja o máximo possível. Outro ponto importante é a questão econômica, pois, sabendo o teor de K, é possível determinar se há ou não a necessidade de aplicar fertilizantes e o quanto é necessário aplicar (SILVA *et al.*, 1998).

A análise química do solo é realizada para que os agricultores tenham uma estimativa do teor de K. Assim, metodologias, que avaliam este teor, foram desenvolvidos para conduzir os agricultores ao uso eficiente de medidas de correção (MURRELL *et al.*, 2021).

No entanto, nem todo K presente no solo está em uma forma imediatamente disponível para ser absorvido (REITEMEIER, 1951). Assim, considera-se o K

disponível às plantas aquele presente na fração solúvel do solo mais aquele presente na fração trocável (MARTIN; SPARKS, 1985).

Como, em ambas as frações solúvel e trocável o K está presente na forma do cátion  $K^+$ , é possível substituí-lo por outras espécies catiônicas. Desta forma, para estimar a quantidade de K no solo disponível às plantas, utiliza-se majoritariamente métodos de extração químicos, principalmente com soluções extratoras, que tem por objetivo simular a capacidade de extração das plantas (HELMKE; SPARKS, 1996; MURRELL *et al.*, 2021; SALOMON, 2008; SOLTANPOUR; SCHWAB, 2008).

Uma parte substancial destas soluções extratoras utilizam como mecanismo o deslocamento do K adsorvido. Essas soluções possuem alta concentração de um cátion, que irá substituir o K adsorvido, liberando-o em solução, esta que será analisada posteriormente (MURRELL *et al.*, 2021).

No Brasil, grande parte dos laboratórios utiliza a solução extratora Mehlich-1 para realizar a avaliação da disponibilidade de K no solo (SILVA *et al.*, 1998; TEIXEIRA *et al.*, 2017; VALLADARES *et al.*, 2001). A solução de Mehlich-1, também conhecida por ácido duplo, é composta por uma mistura de  $HCl$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  +  $H_2SO_4$   $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH entre 2 e 3 (MEHLICH, 1953). Esta solução extraí, além do K, o P e outros nutrientes. Assim como outros extratores ácidos, a solução de Mehlich-1 extrai o K pela solubilização parcial do mineral, pela troca do  $K^+$  adsorvido por espécies de  $H_3O^+$  e por hidrólise (MURRELL *et al.*, 2021).

Outra classe de extratores muito utilizada, especialmente em laboratórios da Europa, são extratores à base de amônio. Diferente dos extratores ácidos, este utiliza sais de amônio, como acetato de amônio, cloreto de amônio e lactato de amônio (BOEIRA *et al.*, 2004; MERWIN; PEECH, 1951; ZEBEC *et al.*, 2017). Um dos principais fatores que levam à utilização destes extratores, é devido à similaridade no tamanho, carga e energia de hidratação entre os íons  $NH_4^+$  e  $K^+$ , o que torna o  $NH_4^+$  um candidato provável de substituir o K adsorvido à superfície dos minerais (MURRELL *et al.*, 2021). Estes extratores, no entanto, apresentavam limitações quanto à sua aplicação. Dependendo do tipo de solo e suas características, como pH, quantidade de matéria orgânica, tipos de minerais presentes, a quantidade extraída poderia subestimar ou superestimar a disponibilidade do nutriente à planta (MURRELL *et al.*, 2021).

Na perspectiva de sua aprimoração, extratores que possuem mais de um mecanismo de ação foram desenvolvidos. Mehlich-1, mesmo ainda sendo muito

utilizado, tem sua eficiência reduzida quando aplicado em solos de caráter neutro e alcalino, especialmente na determinação de P (MEHLICH, 1984). Assim, para melhorar a eficiência de extração do P, assim como permitir a extração de mais elementos, foi desenvolvido o extrator Mehlich-2, que, eventualmente, sofreu alterações e chegou a sua versão atual denominada Mehlich-3. Este extrator emprega nitrato de amônio, que irá agir de forma similar a outros extratores de amônio, fluoreto de amônio que promoverá a extração de ânions de P, ácido acético e ácido nítrico que manterão o pH do meio abaixo de 2,9 e EDTA, complexante que será responsável pela extração de cobre (MEHLICH, 1984).

Grande parte destes testes conseguem determinar apenas o K que está imediatamente disponível às plantas. No entanto, plantas que exigem um longo tempo de plantio, podem adquirir uma quantidade de K maior que aquela inicialmente presente nas frações solúvel e trocável. Isso se deve a contribuição das frações não-trocável e mineral, que, lentamente, repõem o K absorvido do solo. Assim, outras metodologias foram desenvolvidas, de forma que as demais contribuições também pudessem ser avaliadas (COX; JOERN; ROTH, 1996; HELMKE; SPARKS, 1996; MURRELL *et al.*, 2021).

O método mais usual para determinar o K não-trocável é ferver a amostra de solo em  $\text{HNO}_3$  1 M (HELMKE; SPARKS, 1996). Assim, o mecanismo de ação é similar ao Mehlich-1, onde ocorre a solubilização do mineral e o K é substituído pelos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A solução é filtrada e o K quantificado por AES, espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou cromatografia de íons (IC) (HELMKE; SPARKS, 1996). Posteriormente, esta concentração é subtraída pela obtida por extração com acetato de amônio, para determinação do K não-trocável (MURRELL *et al.*, 2021).

Outro método utilizado para determinação de K não-trocável, é pelo emprego do sal tetrafenilborato de sódio ( $\text{NaBPh}_4$ ). Desenvolvido para extração de  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  em amostras de solo e minerais, este método se baseia na combinação do ânion  $\text{BPh}_4^-$  com  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  para formação de sais de baixa solubilidade em água (SCOTT; HUNZIKER; HANWAY, 1960). Este método foi, posteriormente, modificado para substituir o  $\text{Hg}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  na recuperação dos elementos e apresenta uma boa correlação com o mecanismo de extração destes nutrientes pelas plantas (COX; JOERN; ROTH, 1996).

## 2.4 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE K

Além da escolha do teste mais adequado a ser realizado, outro aspecto importante a ser considerado é a escolha da técnica a ser aplicada para determinar a concentração de K nas amostras de solo. Diversos aspectos devem ser levados em consideração ao se escolher a técnica, como a quantidade de amostras a ser analisada, a quantidade de amostra disponível, o intervalo de concentração em que o analito se encontra, a exatidão da técnica, as propriedades físicas e químicas da matriz e suas possíveis interferências (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Entretanto, na prática, geralmente estamos limitados às técnicas que estão disponíveis no laboratório.

Na análise de extratos de solo, a técnica de ICP-OES vem se popularizando, devido, principalmente, a possibilidade de determinar diversos elementos em uma amostra simultaneamente (BORTOLON; GIANELLO, 2010). Todavia, no que diz respeito a determinação de K, a técnica de emissão atômica ainda é muito utilizada e recomendada para a avaliação da disponibilidade deste nutriente em solo (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Uma das principais vantagens da AES é o seu baixo custo, quando comparada a ICP OES, a tornando uma técnica mais acessível e, também, ideal quando a análise é monoelementar. Entretanto, outra técnica disponível e de baixo custo, que também pode ser aplicada, porém, não é popularizada para a determinação de K, é a turbidimetria, a qual será discutida juntamente com a AES.

### 2.4.1 Espectrometria de emissão atômica por chama

Atualmente, a espectrometria de emissão atômica é aplicada utilizando, principalmente, fontes de plasma. No entanto, ao longo de muitos anos, a chama foi utilizada como principal fonte para esta técnica. Com o advento e popularização da absorção atômica, devido a melhores limites de detecção, precisão e conveniência para determinações monoelementares, a técnica de emissão utilizando chama como fonte de excitação ficou limitada a aplicações pontuais, como metais alcalinos e cálcio (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Os equipamentos de absorção atômica mais modernos, entretanto, possuem a possibilidade de se trabalhar com emissão atômica na chama, e um esquema do arranjo de um equipamento está representado na Figura 2 (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). A técnica de emissão atômica se baseia na capacidade do

atomizador, neste caso a chama, de fornecer energia suficiente para *i)* levar os átomos do analito ao estado fundamental e gasoso e *ii)* levá-los a um estado excitado. Ao retornarem para a condição de menor energia, os átomos do analito emitirão radiação eletromagnética com comprimento de onda ( $\lambda$ ) característico, que será proporcional a concentração do elemento (LAJUNEN, 2004).

**Figura 2** - Esquema geral de um equipamento de espectrometria de absorção atômica.



Fonte: Adaptado de Welz e Sperling (1999).

Como a chama desempenha a função de atomizar e excitar os elementos, a técnica de emissão atômica dispensa o uso de lâmpadas de cátodo oco. Como a energia de ionização do K é baixa, comumente emprega-se chamas mais frias para a sua determinação, como a mistura de ar/acetileno, com caráter oxidante. Além disso, é usual a adição de um supressor de ionização, cuja função será adicionar ao meio um elemento, geralmente Cs ou Na, que possua energia de ionização mais baixa que o analito, permitindo que este permaneça no estado fundamental (WELZ; SPERLING, 1999).

#### 2.4.2 Turbidimetria

A turbidimetria se baseia na medição da intensidade da luz que é atenuada, devido a presença de partículas em suspensão na solução (MARMER; HURTUBISE, 1996). Um equipamento que mede a turbidez possui, como componentes básicos, uma fonte luminosa e um fotodetector, posicionados à um ângulo de 180° entre si, e um sistema de leitura, como está representado na Figura 3 (MARMER; HURTUBISE, 1996).

**Figura 3** - Esquema geral de um turbidímetro.



Fonte: Adaptado de Marmer e Hurtubise (1996).

A amostra é posicionada entre a fonte e o fotodetector, na forma de solução. Assim, as partículas em suspensão causarão o espalhamento da luz, proveniente da fonte, alcançando o fotodetector uma radiação de menor intensidade. A turbidez da solução será determinada pela diferença entre a intensidade da radiação atenuada, que chega ao fotodetector, e a intensidade da radiação incidente (MARMER; HURTUBISE, 1996).

Em 1949, Witting *et al.*, reportaram o uso do tetrafenilborato (TPB) para a formação de sais insolúveis (WITTIG *et al.*, 1949). Desde então, métodos, principalmente titulométricos, que utilizam da precipitação destes sais foram desenvolvidos para a determinação de cátions, como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  entre outros (TUBINO; TORRES, 1992).

Não há muitos trabalhos que reportam o uso do TPB para formar uma suspensão contendo K e posterior determinação por turbidimetria. Neste sentido, Karrman *et al.*, (1959) reportaram método para determinação de K onde, após adição de uma quantidade conhecida de TPB, o excesso deste é precipitado com  $\text{NH}_4^+$  e a solução medida num turbidímetro (KARRMAN; BLADH; GEDDA, 1959). Outro método, desenvolvido por Gregorowicz e Buhl (1961) reportou a determinação simultânea de  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  por turbidimetria utilizando TBP (GREGOROWICZ; BUHL, 1961). Cerca de 30 anos mais tarde, Tubino e Torres (1992) reportaram a aplicação do TPB para determinação de  $\text{K}^+$  em folhas de soja e café por turbidimetria (TUBINO; TORRES, 1992). Os mesmos autores também reportaram um método de análise por injeção em fluxo para a determinação de  $\text{K}^+$ , aplicando TPB (TORRES; TUBINO, 1994). Por fim, Tubino *et al.*, (2004) reportaram *spot-test* para determinação de  $\text{K}^+$  em soro sanguíneo utilizando TPB (TUBINO; SOUZA; HOEHR, 2004).

No que diz respeito a determinação de K em amostras de extração de solo, Ståhlberg reportou um método aplicando TPB e realizando a leitura por turbidimetria. A extração de  $\text{K}^+$  foi feita utilizando acetato de sódio 2 M e uma razão solo:extrator de 25:100 (massa:volume) para todas as amostras. Foi encontrado uma boa correlação para a maioria das amostras, quando comparado ao método de referência (KNICKMANN, 1958). Entretanto, em amostras com alto teor de argila, o método utilizando TPB subestimou a quantidade de K disponível, comparado ao método padrão (STÄHLBERG, 1979).

## 2.5 ARDUINO

A plataforma Arduino teve seu início em 2005, em um programa de pós-graduação, na área de Design Interativo, ocorrido na Itália. Arduino é uma plataforma de eletrônicos de código aberto, baseada em hardwares e softwares intuitivos. Suas placas conseguem ler *inputs*, conjunto de instruções enviadas ao microcontrolador localizado na placa, e transformá-los em *outputs*. Essas instruções são escritas no Arduino Software IDE. As principais vantagens da Arduino incluem: *i)* uma plataforma de código aberto, onde programadores experientes podem desenvolver suas próprias versões do módulo, expandi-las e melhorá-las; *ii)* possuem uma interface simples e intuitiva; *iii)* possuem suporte a diferentes sistemas operacionais e *iv)* são de baixo custo, comparado a outras plataformas disponíveis (Arduino, 2018).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção será apresentada a instrumentação, reagentes e amostras utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Será reportado os procedimentos utilizados para a extração das amostras, sua análise por F AES e, por fim, seu preparo para determinação por turbidimetria.

#### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

O equipamento utilizado para análise das amostras foi um sensor de turbidez comercial Arduíno (TS-300B, série KIE, Arduíno), cujas especificações podem ser observadas na Tabela 1. Este sensor está conectado a um módulo de leitura e a uma placa microcontroladora (Rev3, série UNO, Arduíno), que é alimentada por conexão USB. Um esquema ilustrativo da montagem pode ser observado na Figura 4A. Para a análise utilizando o turbidímetro, suportes para as soluções foram adaptados a partir de frascos de polipropileno de 50 mL. Como está representado na Figura 4B, a parte superior dos frascos foi cortada e, com a tampa, suas paredes foram cobertas com fita isolante.

**Tabela 1** - Especificações técnicas do sensor de turbidez.

Especificações referentes ao sensor TS-300B	
Tensão de operação	5.00 V DC
Corrente de trabalho	40 mA
Tempo de resposta	< 500 ms
Saída analógica	0 – 4.5 V
Saída digital	Sinal alto/baixo
Temperatura de operação	-20 a 90 °C
Comprimento de onda da fonte	940 nm

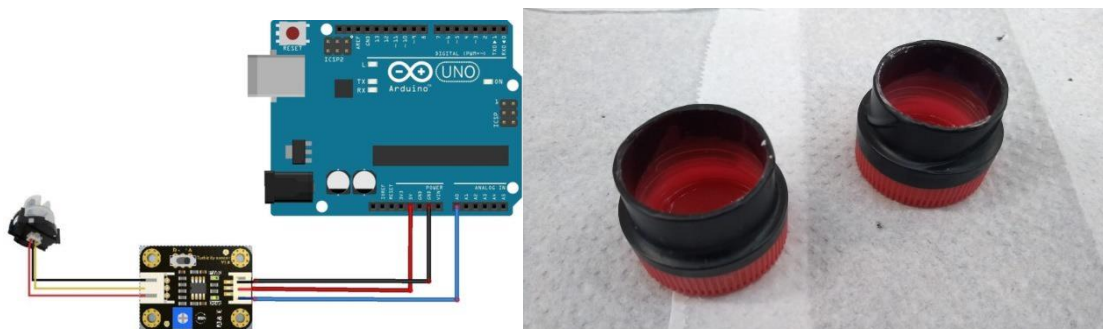
DC: Corrente direta  
 mA: miliampere  
 ms: milissegundo  
 nm: nanometro

Para comparação dos resultados, as extrações foram analisadas por espectrômetro de absorção atômica da Analytik Jena (modelo AAS Vario 6, Jena, Alemanha, Analytik Jena) no modo emissão, equipado com atomizador do tipo monofenda (100 mm de comprimento) para chama ar/acetileno. O comprimento de



onda selecionado foi de 766,5 nm e a largura de fenda espectral foi de 0,2 nm. As medições de K foram realizadas em absorbância integrada, sem que tenha sido aplicado algoritmo para aprimoramento do sinal. Todas as amostras foram pesadas em balança analítica Shimadzu (modelo AY220, Filipinas, Shimadzu).

**Figura 4** - A) Esquema da montagem do sensor de turbidez com o módulo de leitura e a placa microcontroladora e B) suportes feitos para as análises turbidimétricas.



Fontes: A) <https://www.how2electronics.com> (2022) e B) Autor (2023)

### 3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Em todos os procedimentos, a água utilizada foi previamente destilada, deionizada em coluna de troca iônica e, posteriormente, purificada em sistema Milli-Q (Ultrapure Water Purification Systems, Millipore, Estados Unidos) cuja resistividade final era superior a 18,2 MΩ. O ácido nítrico (65%, Merck, Alemanha) e o ácido clorídrico (37%, Merck, Alemanha) foram purificados em sistema de destilação por sub-ebulição (duoPUR, Subboiling Distillation Systems, Milestone, Itália).

No método F AES, foi utilizado acetileno comercial com pureza de 99,5% (White Martins, Brasil, White Martins) e ar comprimido para a composição da chama.

A curva de calibração (0,05 a 1,0 mg L<sup>-1</sup> de K), para determinação de K por F AES, foi preparada a partir de uma solução estoque 1000 mg L<sup>-1</sup> deste elemento, com adição de 500 μL de solução de Schinkel (Merck, Alemanha) e diluída em HNO<sub>3</sub> 1%.

A solução extratora Mehlich-1 (M1) foi preparada seguindo a metodologia descrita por Mehlich (1953), que consiste na diluição e mistura de HCl destilado e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-98%, Sigma-Aldrich, Estados Unidos) até concentração de, respectivamente, 0,05 mol L<sup>-1</sup> e 0,0125 mol L<sup>-1</sup>. Foi também preparado uma solução extratora diluída, onde a concentração final de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram de 0,025 mol L<sup>-1</sup> e 0,00625 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para a determinação por turbidimetria, foram adaptados os métodos de Tubino e Torres (1992) e Ståhlberg (1979). Pata tal, foram utilizados os reagentes cloreto de potássio P.A. (Merck, Alemanha), tetrafenilborato de sódio P.A. (Vetec, Brasil) e tetraborato de sódio decahidratado P.A. (Vetec, Brasil). Foi preparada uma curva de calibração (0,1 a 10 mg L<sup>-1</sup> de K) a partir de uma solução de 150 mg L<sup>-1</sup> de KCl, com adição de solução 0,1 M de boráx e solução 3% de NaTPB. A diluição foi realizada com solução M1 diluída.

### 3.3 AMOSTRAS

No presente trabalho, foram utilizadas 3 amostras de solo, identificadas como A, B e C, provenientes do Paraná (PR), Maranhão (MA) e Rio Grande do Sul (RS), e estão descritas na Tabela 2. As amostras recebidas, foram previamente secas e maceradas e, portanto, as extrações foram realizadas sem nenhum preparo adicional.

**Tabela 2** - Informações e propriedades físico-químicas das amostras.

Amostra	Solo	Local	Profundidade (cm)	pH (H <sub>2</sub> O)	Argila (%)	Matéria Orgânica (%)	CTC (pH 7)
A	Latossolo vermelho	PR	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
B	Gleissolo melânico	MA	0-30	5,4	24	1,5	6,2
C	Planossolo háplico	RS	0-30	4,9	30	1,8	10,7

n.i.: não informado

CTC: Capacidade de troca catiônica

### 3.4 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

Devido a pequena quantidade disponível das amostras B e C, utilizou-se a amostra A para a otimização das condições. Inicialmente, adaptou-se o procedimento de Teixeira *et al.*, (2017), o qual indica pesar 10 g de solo e adicionar 100 mL de solução extratora Mehlich-1, agitar durante 5 minutos e decantar durante uma noite. Assim, a quantidade de solo utilizada para extração foi reduzida, mantendo-se a proporção solo:extrator de 1:10 (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Como o objetivo é avaliar a possibilidade de se determinar a concentração de K disponível *in situ*, testou-se tempos de extração de 10, 20 e 30 minutos, mantendo a massa de amostra em 1 g e o volume de extrator em 10 mL. Posteriormente, avaliou-se, também, utilizar 0,5 g de amostra. Por fim, foi avaliada a possibilidade de se utilizar

a solução extratora diluída, com concentração de 0,025 M e 0,00625 M para o HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, assim como H<sub>2</sub>O. Em todos os casos, após cada extração, a solução foi filtrada utilizando filtros de seringa Minsart NY25 de 0,45 µm (Sartorius, Alemanha).

### 3.5 AVALIAÇÃO DO MÉTODO TURBIDIMÉTRICO

A fim de avaliar a influência do tempo após a adição do precipitante, utilizou-se o padrão de 2,5 mg L<sup>-1</sup> de K, fixou-se o volume de NaTPB 3% adicionado em 1 mL e observou-se o sinal do sensor ao longo de 30 minutos.

Após escolha do tempo de precipitação, avaliou-se o volume de NaTPB 3% adicionado, em uma faixa de 0,5 a 4 mL, utilizando o padrão de 2,5 mg L<sup>-1</sup> de K.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentado e discutido os resultados referentes à determinação do K extraído, pelo método de F AES, assim como pelo método turbidimétrico.

### 4.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

A quantidade de K disponível para extração está diretamente relacionadas às propriedades físico-químicas dos solo (LALITHA; DHAKSHINAMOORTHY, 2014). A concentração de K na fração solúvel possui uma correlação positiva com a quantidade de argila e matéria orgânica presentes no solo, e negativa com a quantidade de areia (LALITHA; DHAKSHINAMOORTHY, 2014). Isto ocorre, devido à superfície mais eletronegativa das partículas de argila e matéria orgânica, mantendo maiores quantidades de K adsorvidos à sua superfície e diminuindo a probabilidade da perda deste por lixiviação (LALITHA; DHAKSHINAMOORTHY, 2014).

Outra propriedade, que está intimamente relacionada ao conteúdo de argila e matéria orgânica, é a capacidade de troca catiônica do solo (CTC). Esta propriedade se refere à capacidade do solo de reter os cátions, os mantendo adsorvidos à superfície eletronegativa. Estes cátions são facilmente trocáveis e, portanto, estão prontamente disponíveis para serem absorvidos pelas plantas (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

A influência do pH sobre o solo possui consequências diversas, dependendo do nutriente a se considerar. Em relação ao K, um solo mais ácido tende a degradar mais os minerais presentes e, portanto, solubilizar mais este elemento. No entanto, isto torna o K mais suscetível a perdas por lixiviação (MURRELL *et al.*, 2021). Em outro caso, em solos neutros e básicos, o cátion que predomina é o  $\text{Ca}^{2+}$ , o tornando o cátion mais provável de realizar a troca com o  $\text{K}^+$  adsorvido (LALITHA; DHAKSHINAMOORTHY, 2014).

Todas as características acima mencionadas devem ser levadas em consideração, durante a escolha da solução extratora, que deve ser ideal para o tipo de solo a ser analisado. Assim, diferentes soluções extratoras apresentarão resultados diferentes, ao serem aplicadas para a avaliação da quantidade de nutriente disponível. O tempo de extração, naturalmente, também irá influenciar no resultado final (ZEBEC *et al.*, 2017).

A otimização da condição de extração foi realizada utilizando-se, principalmente, a técnica de F AES. Assim, determinou-se os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) obtidos para esta técnica. Para o cálculo do LOD, realizou-se 10 leituras do branco da curva e multiplicou-se o desvio padrão das leituras por 3,33. Já para o cálculo do LOQ, o desvio padrão das 10 leituras foi multiplicado por 10, conforme pode ser visto nas Equações 1 e 2. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.

$$\text{LOD} = 3,33 \times \sigma \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \sigma \quad (2)$$

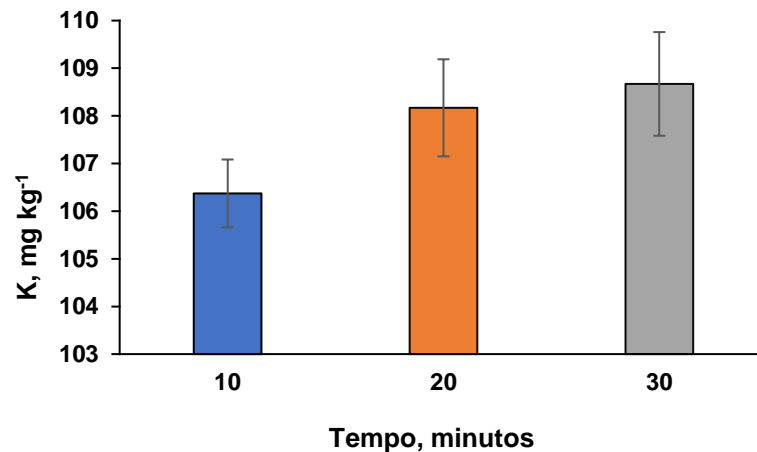
**Tabela 3** - Valores de LOD e LOQ calculados para a técnica de F AES.

Analito	Limites, mg L <sup>-1</sup>	
	LOD	LOQ
K	0,009	0,026

#### 4.1.1 Avaliação do tempo de extração

Na Figura 5, é possível verificar a quantidade de K extraído, em mg kg<sup>-1</sup>, nos tempos de extração avaliados de 10, 20 e 30 minutos, determinado por F AES, utilizando a solução M1 como extratora. Como pode ser observado, a quantidade de K aumentou juntamente com o tempo de extração, sendo observado valores de 104,7, 108,2 e 108,7 mg kg<sup>-1</sup>, para os tempos de 10 minutos, 20 minutos e 30 minutos, respectivamente. Entretanto, não houve diferença estatística significativa entre os valores obtidos das três extrações (One-Way ANOVA,  $p \leq 0,05$ ). Tempos de extração menores não foram avaliados, pois, a decantação era demasiada lenta, o que dificultava o processo de filtração. Portanto, o tempo de extração foi fixado em 10 minutos para os demais testes.

**Figura 5** - Concentração de K extraído, em mg kg<sup>-1</sup>, nos três tempos avaliados (n = 3).



Fonte: Autor (2023)

Após a escolha do tempo de extração, foram realizados mais estudos, a fim de avaliar a massa de amostra para melhorar a eficiência de extração do K.

#### 4.1.2 Avaliação da massa de amostra

Em seguida, foi avaliado a possibilidade de utilizar 0,5 g de amostra, em contrapartida ao 1,0 g, recomendado por Teixeira *et al.*, (2017). Neste caso, foram comparados os valores obtidos por F AES com valores obtidos por MIP OES. As determinações pela técnica de F AES foram feitas utilizando proporção solo:extrator de 1:10, já os resultados por MIP OES foram obtidos utilizando razão 0,5:10. Um resumo destes resultados pode ser visto na Tabela 4.

É possível perceber que os valores obtidos pela análise aplicando a técnica de MIP OES, foi superior aos obtidos por F AES. Outros autores compararam as técnicas de F AES e ICP OES para a determinação de K em solo e encontraram valores concordantes (150 mg L<sup>-1</sup> e 170 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) com os resultados encontrados neste trabalho (BORTOLON; GIANELLO, 2010). Em ambos os casos, pela técnica de F AES foi obtido, aproximadamente, um valor 13% menor, comparado ao obtido pela técnica com plasma, para a extração utilizando Mehlich-1 concentrado. Neste caso, para as extrações com a solução de M1 diluída e H<sub>2</sub>O, foram alcançados valores de, aproximadamente, 11% e 25% superiores, respectivamente, aplicando a técnica de MIP OES. Desta forma, considerou-se os valores obtidos satisfatórios e optou-se pelo uso de 0,5 g de amostra para as demais análises.

**Tabela 4** - Resultados das médias, em mg kg<sup>-1</sup>, das determinações de K extraídos pelos três extratores, analisadas por F AES e MIP OES.

Métodos		Potássio (mg kg <sup>-1</sup> )
Extrator	Determinação	
Mehlich-1	F AES	105,65*
Mehlich-1	MIP OES	121,24**
Mehlich-1 diluído	F AES	109,41*
Mehlich-1 diluído	MIP OES	122,37**
H <sub>2</sub> O	F AES	29,86*
H <sub>2</sub> O	MIP OES	39,61**

\*: Resultados por F AES obtidos utilizando razão solo:extrator de 1:10

\*\* : Resultados por MIP OES obtidos utilizando razão solo extrator 0,5:10

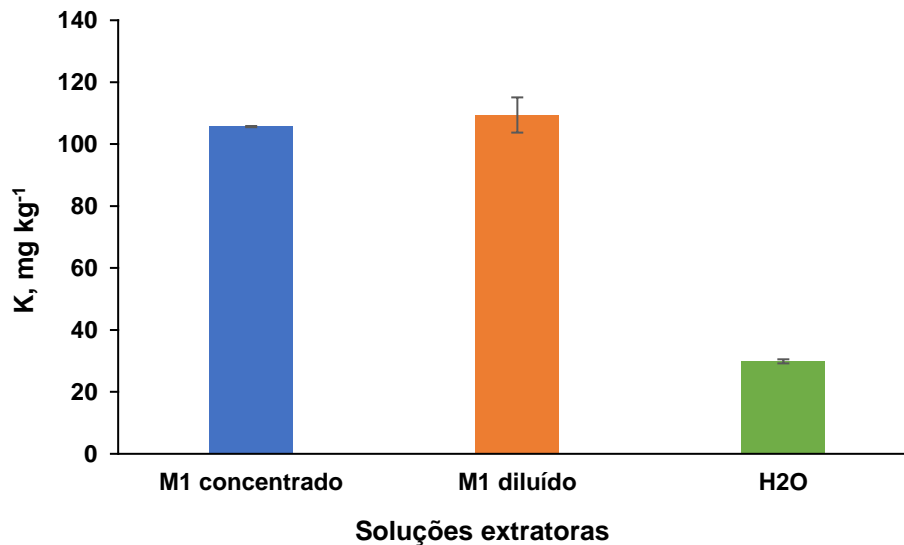
#### 4.1.3 Avaliação da solução extratora

Devido a dificuldades que surgiram para determinar o K extraído com solução M1 por turbidimetria, que serão discutidas nas próximas seções, optou-se por avaliar a possibilidade de utilizar a solução M1 diluída ou, se cabível, água, para extrair o K do solo.

Os resultados obtidos para extração de K, utilizando a solução de M1 concentrado (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>), M1 diluído (HCl 0,025 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,00625 mol L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O, por F AES podem ser vistos na Figura 6. Assim como foi para os valores obtidos pelo MIP OES, utilizando razão 0,5:10, os resultados para as extrações aplicando M1 e M1 diluído não apresentaram diferença estatística significativa (teste-t *student*,  $p \leq 0,05$ ).

Como é perceptível, a concentração de K extraído, quando utilizado apenas H<sub>2</sub>O, apresentou um valor baixo comparado às demais soluções. Em ambas as técnicas, F AES e MIP OES, os resultados encontrados para a extração com H<sub>2</sub>O foram, aproximadamente, 70% abaixo daqueles com a extração utilizando M1 diluída. Desta forma, foi escolhida a solução M1 diluída para realizar as extrações das amostras.

**Figura 6** - Comparação da concentração de K extraído entre a solução extratora M1 concentrada, M1 diluída e H<sub>2</sub>O. Obtidos por F AES, utilizando razão 1:10.



Fonte: Autor (2023)

Na Tabela 4 é possível visualizar a concentração de K extraído, nas três amostras estudadas. Para a extração nas amostras B e C, aplicou-se o método otimizado, pesando-se 0,5 g de solo e adicionando-se 10 mL de solução M1 diluída, com tempo de extração de 10 minutos. Como não foi observado diferença significativa nos resultados obtidos utilizando 0,5 e 1,0 g, manteve-se o valor obtido para a amostra A com 1,0 g de solo.

**Tabela 5** - Concentração de K extraído, em mg kg<sup>-1</sup>, das amostras A, B e C.

Amostra	Concentração de K extraído (mg kg <sup>-1</sup> )
A	109,41*
B	37,69
C	106,85

\*: Valor obtido utilizando 1,0 g de amostra.

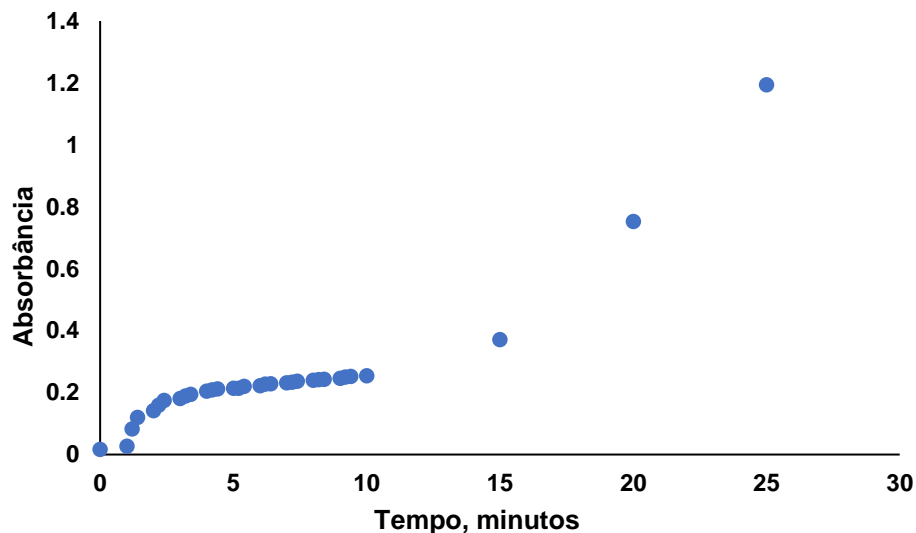
Os três resultados foram obtidos por F AES. Foi avaliado, também, a possibilidade de utilizar 5 mL de solução extratora, entretanto, o sobrenadante apresentava uma quantidade consideravelmente maior de particulado, dificultando a filtração.



## 4.2 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO TURBIDIMÉTRICO

Como mencionado previamente, com o uso da solução M1 não foi possível a determinação de K pelo método turbidimétrico. Isto se deve ao pH da solução extratora, uma vez que, em meio ácido, ao adicionar o agente precipitante NaTPB, além de KTPB, ocorre também a precipitação de HTPB (WITTIG *et al.*, 1949). Para confirmar a formação do precipitado, pode ser observado na Figura 7, a relação tempo x absorbância de uma solução contendo TPB em meio ácido.

**Figura 7** - Absorbância de uma solução contendo 4 mL de M1 e 1 mL de NaTPB 3%. Leitura realizada em um espectrofotômetro a 420 nm, durante 25 minutos.



Fonte: Autor (2023).

Adaptando-se o procedimento de Tubino e Torres (1992), foi adicionado solução de boráx 0,1 M para neutralizar a solução após extração, e elevar o pH na faixa de 9 a 10. Assim, tanto para a confecção da curva de calibração, quanto para a determinação de K nas extrações, a ordem de adição dos reagentes é de grande importância. Como, primeiramente, deve-se neutralizar a solução, o agente precipitante é o último reagente a ser adicionado.

Para a operação do sensor de turbidez, se faz necessária a utilização do software Arduino IDE. No caso deste trabalho, foi utilizada a versão 2.0.3 (<http://www.arduino.cc/en/software>). Desta forma, faz-se necessário o uso de um *script* que irá fornecer as instruções para que se possa utilizar o equipamento. Como isso está fora do escopo deste trabalho, pouco será discutido sobre, entretanto, o

script utilizado para realizar os testes está representado na Figura 8 e foi fornecido por Wagner Rambo (<https://wrkits.com.br>).

**Figura 8** - Script utilizado para realizar os testes com o sensor de turbidez, em conjunto com o software Arduino IDE v. 2.0.3.

```
double calc_NTU(double volt);

double NTU = 0.0;

void setup()
{
  Serial.begin(9600);
}

void loop()
{
  int sensorValue = analogRead(A0);
  float voltage = sensorValue * (5.0 / 1024.0);

  NTU = calc_NTU(voltage);

  Serial.print(voltage);
  Serial.print(" | ");
  Serial.println(NTU);

  delay(741);
}

double calc_NTU(double volt)
{
  double NTU_val;

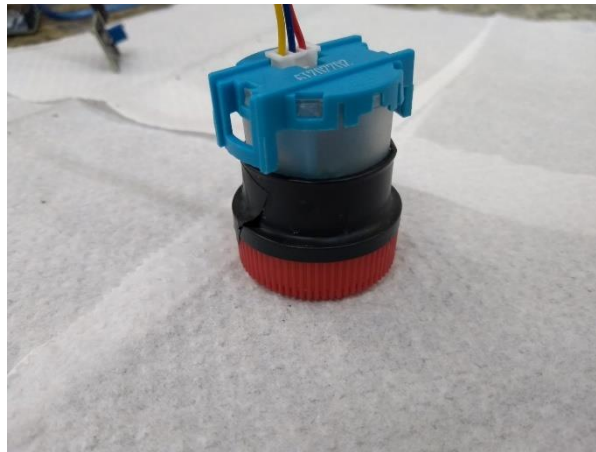
  NTU_val = -(1120.4*volt*volt)+(5742.3*volt)-4352.9;

  return NTU_val;
}
```

Fonte: Wagner Rambo (<https://wrkits.com.br>, 2018)

Foram feitos, provisoriamente, suportes para a realização das medidas. Isto foi realizado, devido à alta variação que foi observada na leitura do sensor, devido a variações na luz ambiente. Assim, como pode ser observado na Figura 9, a parte do sensor que deve ser mergulhada na solução para a realização da leitura, permanece completamente coberta. Para todos os testes, 7 mL da solução a ser analisada foi transferida ao suporte.

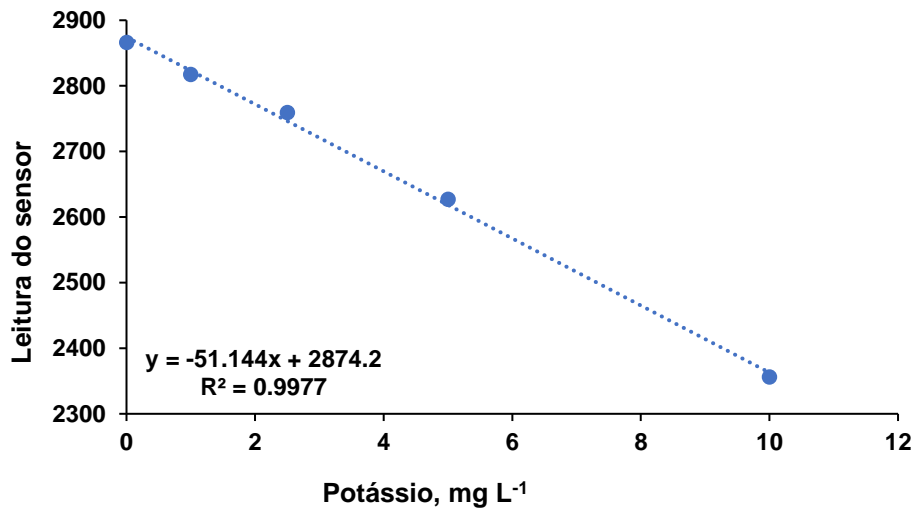
**Figura 9** - Sensor de turbidez encaixado no suporte para a realização da leitura.



Fonte: Autor (2023).

A resposta do sensor é inversamente proporcional à turbidez da solução. Desta forma, as curvas de calibração obtidas apresentam coeficiente angular negativo, e um exemplo pode ser observado na Figura 10. Além disso, como não foi possível encontrar uma relação entre a resposta do sensor com a unidade usual de turbidez, NTU, optou-se por manter a leitura sem unidade.

**Figura 10** - Curva de calibração obtida com pontos de 0, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup> de K. Os pontos foram feitos em M1 diluído, com adição de 5 mL de borax 0,1 M e 1 mL de NaTPB 3%.

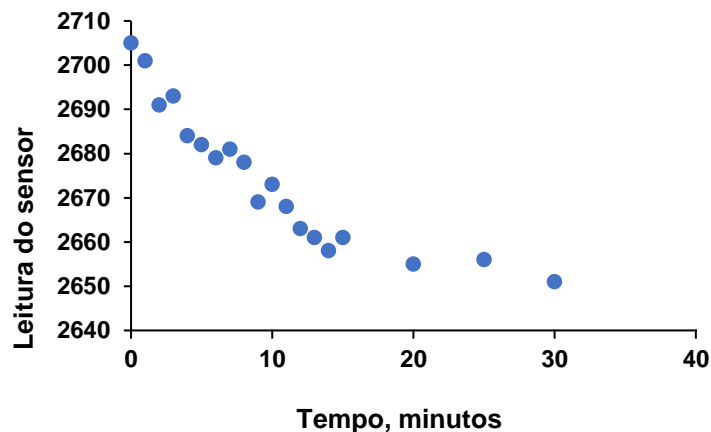


Fonte: Autor (2023).

#### 4.2.1 Avaliação do tempo de precipitação

A avaliação da influência do tempo na resposta do sensor, após a precipitação de KTPB, foi feita utilizando o padrão de 2,5 mg L<sup>-1</sup> e adicionando-se 1 mL de NaTPB 3%. Como pode ser observado na Figura 11, a leitura apresenta um comportamento irregular, entretanto, é possível perceber uma tendência decrescente no sinal.

**Figura 11** - Sinal obtido pelo sensor ao longo de 30 minutos, após precipitação de KTPB.



Fonte: Autor (2023).

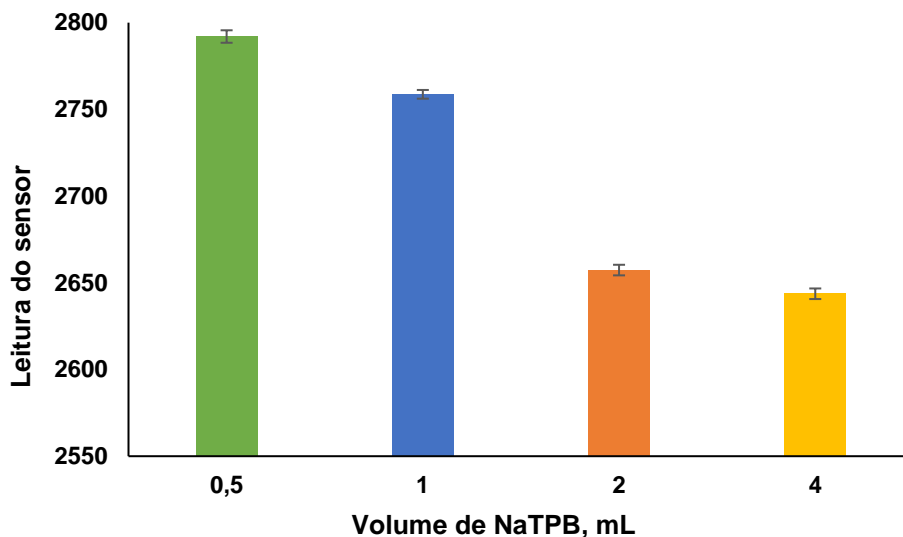
Observa-se que o sinal ganha estabilidade após 25 minutos de precipitação, o que seria o tempo ideal para se realizar a leitura, pois, apresentaria as melhores repetibilidades e reprodutibilidades. Notou-se que, apesar de não representado na Figura 11, tempos longos de leitura após a precipitação levam à um aumento na leitura

do sensor, indicando uma redução na turbidez da solução. Isto provavelmente se deve a decantação do precipitado.

#### 4.2.2 Avaliação do volume de precipitante adicionado

O volume de precipitante foi avaliado, obtendo-se a leitura de uma solução  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  de K, após 5 minutos de precipitação. Foram avaliados 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mL de NaTPB, como pode ser visto na Figura 12. Foi observado diferença estatística significativa entre todos os valores (teste de *Tukey*,  $p \leq 0,01$ ). Entretanto, o ponto de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  saturava a resposta do sensor, retornando uma leitura negativa, quando utilizado 4 mL. Assim, optou-se por fixar o volume de NaTPB em 2 mL.

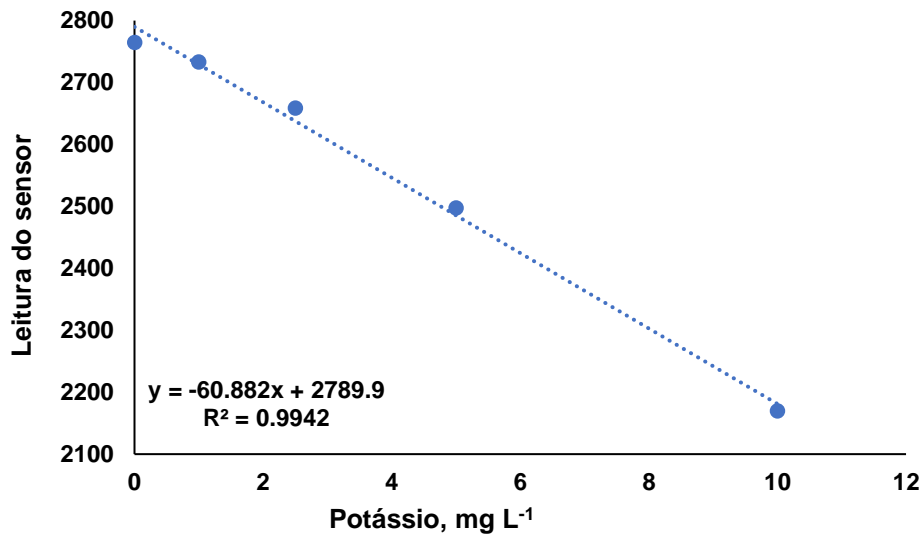
**Figura 12** - Comparação das leituras do sensor quando adicionado 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mL de NaTPB 3%.



Fonte: Autor (2023).

Foi realizada uma análise prévia, utilizando-se a amostra A e aplicando-se as condições otimizadas de extração. Para a precipitação, aguardou-se o tempo de 5 minutos, com adição de 2 mL de NaTPB 3%. A curva de calibração pode ser observada na Figura 13. Assim como na Figura 10, obteve-se uma curva com boa linearidade.

**Figura 13** - Curva de calibração utilizando os pontos de 0, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup> de K.



Fonte: Autor (2023).

Na Tabela 5 está indicado o resultado obtido, comparado com os valores encontrados pelas técnicas de F AES e MIP OES. Foi encontrado diferença estatística significativa entre os valores encontrados pelo sensor e pela técnica de F AES. Entretanto, comparando os resultados do sensor com MIP OES, não foi encontrado diferença estatística significativa (teste-t *student*,  $p \leq 0,05$ ).

**Tabela 6** - Comparação da concentração de K extraída, na amostra A, pelas diferentes técnicas.

Método	Concentração de K extraída, mg kg <sup>-1</sup>
Turbidimétrico	132,98a
F AES	109,41b
MIP OES	122,37a

Valores seguidos da mesma letra, não apresentaram diferença estatística significativa pelo Teste-t *student* ( $p \leq 0,05$ ).

Mesmo quando comparado ao resultado obtido por MIP OES, com o método turbidimétrico obteve-se uma concentração de K extraído mais elevada. Devido à falta de uma maior otimização do funcionamento do sensor, além de mais resultados, é difícil apontar quais poderiam ser as causas disso. Entretanto, um possível motivo para este resultado é a coloração final do extrato que, mesmo após filtragem, não era incolor. Outros possíveis motivos poderiam ser a concentração de NaTPB na solução final, assim como a presença de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nos extratos de solo, já que este cátion forma o precipitado tetrafenilborato de amônio (NH<sub>4</sub>TPB) (PAUL; GIBSON, 1959).

## 5 CONCLUSÃO

O principal objetivo do trabalho é avaliar a possibilidade de se utilizar um sensor de turbidez comercial e barato, para determinar a disponibilidade de K às plantas *in situ*. Para isto, foram avaliadas as etapas do procedimento de extração. Os resultados obtidos indicam que o tempo de extração e a massa de amostra avaliados, não afetaram significativamente a concentração de K extraída do solo. A escolha da solução extratora, no entanto, tem um grande impacto na quantidade do K extraída. Utilizando apenas H<sub>2</sub>O levou a baixas concentrações extraídas, podendo comprometer a análise de amostras que possuam baixo teor de K. Entretanto, como o método foi aplicado à poucas amostras, não é possível confirmar sua real aplicabilidade. A otimização do método turbidimétrico avaliou a possibilidade de aplicar o reagente TPB para a precipitação do K. Devido a precipitação com H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, a análise não pode ser realizada em ácido, além disso, observou-se que o reagente, quando preparado em água e sem filtração, aumenta a turbidez do branco da curva. Este fator, além da possível precipitação de NH<sub>4</sub>TPB e a coloração do extrato final, podem ter contribuído para a superestimação de K encontrado pelo método turbidimétrico. Assim, a ordem de adição dos reagentes é um aspecto a ser considerado durante o procedimento.

De acordo com os resultados obtidos, o uso da solução M1 pode ser substituído por uma versão desta diluída, diminuindo a quantidade de reagentes a ser gasta. Devido a isto, o extrato final é menos ácido, facilitando a aplicação do método turbidimétrico. Ademais, mesmo apresentando um valor superior, o resultado obtido pelo método turbidimétrico estava próximo daqueles obtidos por F AES e MIP OES, sendo possível obter curvas de calibração com boa linearidade até 10 mg L<sup>-1</sup> de K. Assim, no que diz respeito ao uso de sensor de turbidez, este demonstrou potencial para a aplicação proposta deste trabalho. No entanto, o aspecto relacionado a programação, que permita realizar as leituras em campo, é algo que deverá ser abordado futuramente.

Devido à problemas enfrentados com o sensor e a falta de tempo, não foi possível chegar em um método otimizado para a utilização do mesmo. Todavia, o sensor apresentou potencial para ser utilizado como turbidímetro portátil, possibilitando o desenvolvimento de trabalhos futuros que consigam estabelecer um método para a determinação de K e, possivelmente, para outras aplicações.

## REFERÊNCIAS

- AMTMANN, A.; BLATT, M. R. Regulation of macronutrient transport. **New Phytologist**, v. 181, n. 1, p. 35–52, jan. 2009.
- ARNON, D. I.; STOUT, P. R. THE ESSENTIALITY OF CERTAIN ELEMENTS IN MINUTE QUANTITY FOR PLANTS WITH SPECIAL REFERENCE TO COPPER. **Plant Physiology**, v. 14, n. 2, p. 371–375, 1 abr. 1939.
- BOEIRA, R. C. et al. Simultaneous extraction of aluminum, calcium, magnesium, potassium, and sodium with ammonium chloride solution. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 28, n. 5, p. 929–936, 1 out. 2004.
- BORTOLON, L.; GIANELLO, C. Simultaneous multielement extraction with the Mehlich-1 solution for Southern Brazilian soils determined by ICP-OES and the effects on the nutrients recommendations to crops. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 34, n. 1, p. 125–132, fev. 2010.
- BROADLEY, M. R. et al. Phylogenetic variation in the shoot mineral concentration of angiosperms. **Journal of Experimental Botany**, v. 55, n. 396, p. 321–336, 1 fev. 2004.
- COOPER, R. B.; BLASER, R. E.; BROWN, R. H. Potassium Nutrition Effects on Net Photosynthesis and Morphology of Alfalfa. **Soil Science Society of America Journal**, v. 31, n. 2, p. 231–235, mar. 1967.
- COX, A. E.; JOERN, B. C.; ROTH, C. B. Nonexchangeable Ammonium and Potassium Determination in Soils with a Modified Sodium Tetraphenylboron Method. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, n. 1, p. 114–120, 1996.
- GREGOROWICZ, Z.; BUHL, F. Turbidimetrische Bestimmung von Kalium und Ammonium nebeneinander mit Natriumtetraphenylborat. **Mikrochimica Acta**, v. 49, n. 1, p. 129–133, jan. 1961.
- HELMKE, P. A.; SPARKS, D. L. Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, and Cesium. Em: **Methods of Soil Analysis**. Madison, WI, USA: John Wiley & Sons, Ltd, 1996. p. 551–574.
- HERNANDEZ, M. et al. Potassium starvation induces oxidative stress in L. roots. **Journal of Plant Physiology**, v. 169, n. 14, p. 1366–1374, set. 2012.
- KARRMAN, K. J.; BLADH, E.; GEDDA, P.-O. Turbidimetric ultramicro titration of potassium. **Mikrochimica Acta**, v. 47, n. 5, p. 779–785, set. 1959.
- KITTRICK, J. A. Forces Involved in Ion Fixation by Vermiculite. **Soil Science Society of America Journal**, v. 30, n. 6, p. 801–803, 1966.



- KNICKMANN, E. **Kleines Praktikum der Bodenkunde und Düngerlehre für Fachschule und Beruf**. Stuttgart: Ver. E. Ulmer, 1958.
- LAJUNEN, L. H. J. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. Britain: Royal Society of Chemistry, 2004.
- LALITHA, M.; DHAKSHINAMOORTHY, M. Forms of soil potassium-A review. **Agricultural Reviews**, v. 35, n. 1, p. 64, 2014.
- LEIGH, R. A.; WYN JONES, R. G. A HYPOTHESIS RELATING CRITICAL POTASSIUM CONCENTRATIONS FOR GROWTH TO THE DISTRIBUTION AND FUNCTIONS OF THIS ION IN THE PLANT CELL. **New Phytologist**, v. 97, n. 1, p. 1–13, maio 1984.
- MAATHUIS, F. J. M.; SANDERS, D. Mechanisms of potassium absorption by higher plant roots. **Physiologia Plantarum**, v. 96, n. 1, p. 158–168, jan. 1996.
- MARMER, D. J.; HURTUBISE, P. E. 17 - NEPHELOMETRIC AND TURBIDIMETRIC IMMUNOASSAY. Em: DIAMANDIS, E. P.; CHRISTOPOULOS, T. K. (Eds.). **Immunoassay**. San Diego: Academic Press, 1996. p. 363–387.
- MARSCHNER, H.; MARSCHNER, P. (EDS.). **Marschner's mineral nutrition of higher plants**. 3rd ed ed. London ; Waltham, MA: Elsevier/Academic Press, 2012.
- MARTIN, H. W.; SPARKS, D. L. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 16, n. 2, p. 133–162, fev. 1985.
- MEHLICH, A. New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 9, n. 6, p. 477–492, 1953.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 15, n. 12, p. 1409–1416, 1984.
- MERWIN, H. D.; PEECH, M. Exchangeability of Soil Potassium in the Sand, Silt, and Clay Fractions as Influenced by the Nature of the Complementary Exchangeable Cation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 15, n. C, p. 125–128, 1951.
- MORGAN, J. M. Osmoregulation and Water Stress in Higher Plants. **Annual Review of Plant Physiology**, v. 35, n. 1, p. 299–319, jun. 1984.
- MURRELL, T. S. et al. (EDS.). **Improving Potassium Recommendations for Agricultural Crops**. Cham: Springer International Publishing, 2021.

- PAUL, A. D.; GIBSON, J. A. Qualitative test for potassium using sodium tetraphenylboron. **Journal of Chemical Education**, v. 36, n. 8, p. 380, ago. 1959.
- PEOPLES, T. R.; KOCH, D. W. Role of Potassium in Carbon Dioxide Assimilation in *Medicago sativa* L 1. **Plant Physiology**, v. 63, n. 5, p. 878–881, maio 1979.
- REITEMEIER, R. F. Soil Potassium. Em: **Advances in Agronomy**. Elsevier, 1951. v. 3p. 113–164.
- RICH, C. I. Mineralogy of Soil Potassium. Em: **The Role of Potassium in Agriculture**. Madison, WI, USA: John Wiley & Sons, Ltd, 1968. p. 79–108.
- SALOMON, E. Extraction of soil potassium with 0.01M calcium chloride compared to official Swedish methods. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 11 nov. 2008.
- SCOTT, A. D.; HUNZIKER, R. R.; HANWAY, J. J. Chemical Extraction of Potassium from Soils and Micaceous Minerals With Solutions Containing Sodium Tetraphenylboron. I. Preliminary Experiments. **Soil Science Society of America Journal**, v. 24, n. 3, p. 191–194, 1 maio 1960.
- SHIN, R.; SCHACHTMAN, D. P. Hydrogen peroxide mediates plant root cell response to nutrient deprivation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 101, n. 23, p. 8827–8832, 8 jun. 2004.
- SILVA, F. C. DA et al. **Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo**. EMBRAPA-CNPS. Documentos, 3, , 1998. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/335210/manual-de-metodos-de-analises-quimicas-para-avaliacao-da-fertilidade-do-solo>>. Acesso em: 23 jan. 2023
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SOLTANPOUR, P. N.; SCHWAB, A. P. A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micro-nutrients in alkaline soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 11 nov. 2008.
- STÄHLBERG, S. A simple turbidimetric method for determination of exchangeable soil potassium. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 10, n. 10, p. 1345–1353, 1 jan. 1979.
- TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2017.

- TORRES, J. R. DE O.; TUBINO, M. Turbidimetric Determination of Potassium by Flow Injection Analysis\*. **Analytical Letters**, v. 27, n. 8, p. 1625–1636, jun. 1994.
- TUBINO, M.; SOUZA, R. L. DE; HOEHR, N. F. Rapid quantitative turbidimetric spot test analysis of potassium in blood serum. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 635–639, out. 2004.
- TUBINO, M.; TORRES, J. R. DE O. Turbidimetric determination of potassium in leaf tissues with sodium tetraphenylboron. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 23, n. 1–2, p. 123–128, jan. 1992.
- VALLADARES, G. et al. COMPARAÇÃO ENTRE OS TEORES DE NUTRIENTES EXTRAÍDOS POR TRÊS MÉTODOS EM AMOSTRAS DE SOLOS DO RIO DE JANEIRO. **Rev. Bras. de Agrociência**, v. 7, n. 2, p. 137–141, 2001.
- WATANABE, T. et al. Evolutionary control of leaf element composition in plants: Rapid report. **New Phytologist**, v. 174, n. 3, p. 516–523, maio 2007.
- WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 1999.
- What is Arduino?** Disponível em: <<https://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction>>. Acesso em: 5 fev. 2023.
- WITTIG, G. et al. Über Bor-alkalimetall-organische Komplexverbindungen. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 563, n. 1, p. 110–126, 5 maio 1949.
- ZEBEC, V. et al. Comparison of Chemical Extraction Methods for Determination of Soil Potassium in Different Soil Types. **Eurasian Soil Science**, v. 50, n. 12, p. 1420–1427, 1 dez. 2017.