

EQUIPAMENTO PARA MEDIDA DA TAXA DE DIFUSÃO DE OXIGÊNIO E POTENCIAL DE OXIRREDUÇÃO NO SOLO¹

PAULO SERGIO DE PAULA HERRMANN², MANOEL GOMES DE ANDRADE³,
LUIZ ALBERTO COLNAGO² e PEDRO MARQUES DA SILVEIRA⁴

RESUMO - Desenvolveu-se e testou-se um instrumento para medida da taxa de difusão de oxigênio (TDO) e potencial redox (PR) para caracterizar o estado de aeração do solo. Os circuitos analógicos foram baseados em amplificadores operacionais BiMOS, e os digitais, na tecnologia CMOS. O sistema possui seis eletrodos de platina, com 0,35 mm de diâmetro para medidas, e um eletrodo de calomelano como referência. A função TDO ou potencial redox é selecionada por uma chave simples, e os eletrodos, por uma chave thumbwhell. Os dados são mostrados em "display" de cristal líquido de 3 1/2 dígitos. O potencial redox pode ser medido de -1,999 V a +1,999 V, e a corrente que relaciona a TDO, de -19,99 μ A a +19,99 μ A. Os resultados foram similares aos obtidos com equipamentos individuais comerciais de TDO e redox.

Termos para indexação: taxa de difusão de oxigênio, potencial redox, aeração do solo.

EQUIPMENT TO MEASURE THE OXYGEN DIFFUSION RATE AND REDOX POTENTIAL IN SOIL

ABSTRACT - An instrument to measure the oxygen diffusion rate (ODR) and redox potential (RP) to characterize soil aeration with the same electrodes was developed and tested. The analogic circuits were based on BiMOS operational amplifiers, and the digital, on CMOS technology. The system has six platinum electrodes, 0.35 mm in diameter for measurements, and one calomel electrode for reference. The ODR or redox function is selected by a switch, and the electrode selection is made by a thumbwhell switch. The data are shown in a 3 1/2 liquid cristal display. The redox potential can be measured from -1.999 V to + 1.999 V, and the ODR, from -19.99 μ A to + 19.99 μ A. The results were similar to those obtained with the redox and ODR commercial equipments.

Index terms: oxygen diffusion rate, redox potential, soil aeration.

INTRODUÇÃO

Uma das principais dificuldades para o cultivo do feijão, do milho e do trigo em solos de várzea é o excesso de água, comum nesses solos. Esse excesso de água na região das raízes reduz a quantidade de oxigênio, o que pode afetar a produtividade e até causar a morte das plantas. Segundo Letey (1965), alguns índices têm sido propostos para descrever e

caracterizar a aeração do solo, tais como: o espaço poroso ocupado pelo ar, a permeabilidade ao ar, a composição gasosa e a taxa de difusão de oxigênio (TDO) nos meios gás, líquido, e sólido. Camargo (1971) relatou que, apesar do esforço de muitos pesquisadores em desenvolver técnicas para caracterizar o estado de aeração do solo, não existe técnica aceita de maneira generalizada. Segundo ele, um método que tem sido largamente usado pelos pesquisadores que se preocupam com o problema da aeração do solo é o da TDO.

O método para medir a TDO com auxílio de um eletrodo de platina foi descrito por Lemon & Erickson (1952) e Letey & Stolzy (1964b). Esses autores afirmaram que o eletrodo de platina inserto no solo reproduz condições semelhantes àquelas onde estão as raízes das plantas, ou seja: uma alta taxa de difusão de oxigênio medida pelo eletrodo indica que as raízes das plantas na mesma posição do eletrodo re-

¹ Aceito para publicação em 21 de novembro de 1996.

² Eng. Elét., M.Sc. e Farmacêutico, Dr., Embrapa-Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (CNPDIA), Caixa Postal 741, CEP 13560-970 São Carlos, SP.

³ Eng. Elét., Faculdade de Engenharia de Barretos (FEB), Caixa Postal 18, CEP 14783-226 Barretos, SP, Brasil.

⁴ Eng. Agr., Dr., Embrapa-Centro Nacional de Pesquisa de Arroz e Feijão (CNPAP), Caixa Postal 179, CEP 74001-970 Goiânia, GO.

cebem grande quantidade de oxigênio por difusão; um baixo valor de TDO indica que o suprimento de oxigênio às raízes das plantas é relativamente baixo.

Letey & Stolzy (1964a) concluíram que as raízes de muitas plantas não crescem em solos com valores de TDO iguais ou inferiores a $20 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$. No tocante à germinação e emergência de plantas, são mencionados valores mínimos de TDO de 40 a $80 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Legarda (1972) encontrou que valores de TDO mínimos adequados à cultura do feijão oscilam entre 24 e $28 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$. Em condições de baixa TDO ou em ambientes de redução, há maior solubilidade de alguns elementos químicos que podem causar toxicidade às plantas.

O potencial redox é outro parâmetro usado na caracterização da aeração do solo, e é mais efetivo em ambientes pobres em oxigênio (Bohn, 1971; Callebaut et al., 1981). Esse parâmetro tem sido usado para estudar a aeração, crescimento de plantas e produção de metano em solos alagados (Wang et al., 1993; Kludze & Delaune, 1994, 1995, 1996) e também na disponibilidade de elementos tóxicos em diferentes condições de oxirredução do solo (Ponnamperuma, 1972; McGeehan & Naylor, 1994; Jayaweera & Biggar, 1996).

Os equipamentos usados nessas medidas têm sido construídos pelos próprios autores (Lemon & Erickson, 1952; Letey & Stolzy, 1964b; Phene, 1986; Silveira et al., 1987) ou adquiridos comercialmente (Kludze & Delaune, 1994, 1995, 1996). Em ambos os casos, os aparelhos são dedicados apenas a um tipo de medida, TDO ou potencial redox.

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver e testar um instrumento com capacidade de medir tanto a TDO como o potencial redox, usando os mesmos eletrodos e compartilhando os circuitos eletrônicos.

MATERIALE MÉTODOS

Característica do sistema desenvolvido

O circuito eletrônico foi construído em placa de circuito impresso, usando-se, na parte digital, circuitos integrados da família CMOS, conversor analógico/digital (A/D) 7106 de 3 1/2 dígitos, amplificadores operacionais BiMOS de alta impedância de entrada, do tipo CA 3140, microrrelés de alto desempenho, baixo consumo e

impedância com contato fechado de $50 \text{ m}\Omega$ e aberto $10 \text{ G}\Omega$ para comutação dos eletrodos, e uma chave lógica do tipo thumbwell para a seleção numérica desses eletrodos. Por uma chave "single pole single twig" (SPST) no painel do aparelho, pode-se estabelecer a função, isto é, decidir se será usada a leitura de TDO ou potencial de oxirredução.

Os eletrodos de platina (seis) foram construídos com um fio de $0,35 \text{ mm}$ de diâmetro e 10 mm de comprimento. Esse fio foi fundido eletrostaticamente a um fio de cobre (16 AWG), ultraflexível e com 1 m de comprimento. O eletrodo foi envolvido com uma resina acrílica de 120 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro, deixando expostos apenas 4 mm do fio de platina.

O diagrama em blocos para a medida da TDO e potencial redox em um mesmo equipamento está na Fig. 1, e o circuito básico, na Fig. 2. O eletrodo de referência usado foi o de calomelano, comumente utilizado em medidas com peagômetros.

Com o sistema desenvolvido é possível medir correntes na faixa de $\pm 19,99 \text{ } (\mu\text{A})$, usadas na medida da TDO, e tensão na faixa de $\pm 1,999 \text{ (V)}$, usadas na leitura da tensão de referência da TDO e do potencial redox.

Taxa de difusão de oxigênio (TDO)

Para a medida de TDO aplica-se um potencial de $0,65 \text{ V}$ entre os eletrodos de platina e o eletrodo de calomelano (Phene, 1986). Após um período mínimo de quatro minutos, a corrente se estabiliza e faz-se a leitura num microamperímetro.

Segundo Letey & Stolzy (1964b), a corrente que circula entre os dois eletrodos é proporcional à TDO no solo e pode ser expressa pela equação (1), que é uma adaptação da lei de difusão de Fick:

$$i \times 10^{-6} = n F A f \quad (1)$$

onde i é a corrente elétrica em microampéres; n é o número de elétrons necessários para a redução de uma molécula de oxigênio, que é 4; F é a constante de Faraday (96.500 C); A é a área de superfície do eletrodo de platina (cm^2) e f é o fluxo ou a TDO para a superfície do eletrodo, em números de moles de oxigênio por segundo por cm^2 .

A TDO pode ser calculada em $\mu\text{g} \times \text{cm}^{-2} \times \text{min}^{-1}$, pela equação (2):

$$\text{TDO} = \frac{i \times 10^{-6} \times 60 \times 32 \times 10^8}{4 \times 96500 \times A} [\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (2)$$

onde os fatores 60×10^8 e 32×10^8 são usados para converter segundos e moles em minutos e microgramas (Letey & Stolzy, 1964b).

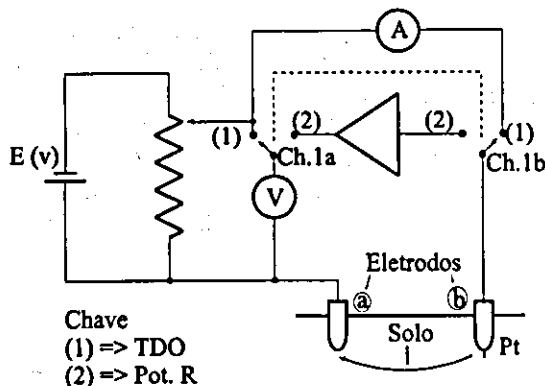


FIG. 1. Circuito básico para a medida de taxa de difusão de oxigênio (TDO) e potencial redox no solo, em campo.

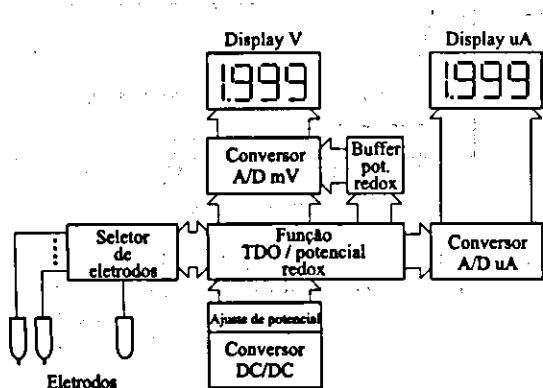


FIG. 2. Diagrama em blocos do sistema proposto e desenvolvido para obtenção da taxa de difusão de oxigênio e potencial de oxirredução.

Oxirredução

Nas medidas do potencial de oxirredução, a tensão dos eletrodos é desativada, e estes são ligados à entrada de amplificador operacional, na configuração de um não-inversor (Fig. 1). A saída do amplificador operacional é ligada a um voltímetro digital para leituras do potencial do eletrodo, que por definição da "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) é a disponibilidade do elétron ou o potencial eletroquímico do elétron em equilíbrio.

O potencial do eletrodo, cujo símbolo adotado é E_h , é relacionado para o estado de distribuição da oxidação do ion pela equação de Nernst:

$$E_h = E_h^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{(\text{Red})}{(\text{Ox}) \cdot (H^+)} \right) \quad (3)$$

onde E_h é o potencial da célula em Volts; F é a constante de Faraday 96.500 C; n é o número de elétrons transferidos em uma meia reação (é quando a equação química relacionada à reação da célula pode ser separada em duas porções) generalizada de um par redox; R é a constante universal dos gases, $\text{Red} = \text{Ox} + n e^- + a H^+$ (denominado meia-redução), e T é a temperatura em Kelvin. Na equação (3), "Red" e "Ox" se referem, respectivamente, às formas de redução e oxidação de substâncias, e E_h^0 é chamado de potencial-padrão para a meia-reação (Ewing, 1975).

Testes de laboratório

Foram realizados ensaios de laboratório para verificar se o equipamento desenvolvido apresenta resultados similares aos dos equipamentos comerciais. Para essa comparação, usou-se um equipamento da marca Kiya, modelo 344-B, para TDO, e um equipamento da marca Digimed, modelo DM-PV para o potencial redox.

Para a comparação entre os dois medidores de TDO, foram feitas 18 observações, em nove dias consecutivos, com leituras realizadas na parte da manhã e da tarde de cada dia. O solo utilizado foi um Podzólico Vermelho-Amarelado com 35% de argila, 7% de silte e 58% de areia, e a umidade variou de 37,2% a 47,1% (umidade calculada à base de peso, não considerando a densidade do solo). Para a comparação do potencial redox, foram feitas cinco medidas, em cinco dias consecutivos.

Também foram feitas medidas correlacionando a medida da taxa de difusão de oxigênio desde a condição de solo seco até a sua saturação e o potencial matricial (ψ_m), obtido com tensiômetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O equipamento desenvolvido pode ser utilizado tanto em laboratório quanto no campo, com dimensões de 23,5 cm x 13,0 cm x 16,0 cm, peso total de 3,5 kg e usa uma bateria de 12,0 (V)/2,5 (A). O consumo máximo do sistema é de 220 mA, o que permite uma autonomia de dez horas para medidas de campo.

O sistema desenvolvido é uma versão mais avançada do que o proposto por Silveira et al. (1987) para TDO e incorporou a leitura do potencial redox. Os principais avanços no novo equipamento foram: a substituição do sistema analógico de leitura por um digital, com as duas leituras (TDO e redox) sendo apresentadas em mostrador de cristal líquido LCD (Liquid Crystal Displays) de 3 1/2 dígitos. A seleção dos sensores é feita por microrrelés de alto desem-

penho, acionados por chave thumbwell ao invés de chave de onda.

Os eletrodos foram construídos por solda eletrostática, processo similar ao usado na preparação de termopares, que funde o fio de platina (sensor) ao fio de cobre (ligação entre o sensor e o aparelho). Em seguida os eletrodos foram envolvidos com resina acrílica, que confere resistência mecânica e controla com precisão o comprimento do fio de platina exposto para a medida. O comprimento do eletrodo é um parâmetro importante, pois a TDO é dependente da área do sensor (equação 1 e 2). Esse processo de fabricação simplificou a construção dos sensores, se comparado ao proposto por Letey & Stolzy, (1964b) e usado por Silveira et al. (1987), que consiste da fusão de um tubo de vidro juntamente com o fio de platina e o fio de cobre. Este processo pode causar problemas de contato, e é difícil controlar com exatidão o comprimento do fio de platina exposto.

A escolha do eletrodo de platina de 0,35 mm se deve a dois aspectos de ordem experimental: 1) caracterização das condições da TDO para espessura de raízes com a mesma dimensão do eletrodo, e 2) rigidez do fio, para evitar sua quebra quando da sua inserção no solo.

As dimensões do fio de platina alteram a geometria do estado sólido-líquido-gasoso do meio ao redor do eletrodo, o que pode não caracterizar apropriadamente a difusão de oxigênio que uma raiz necessita. A quantificação correta da TDO, juntamente com outros parâmetros, possibilita correlacionar o grau de crescimento da raiz a seu ambiente (Letey & Stolzy, 1964a; Glinski & Stepniewski, 1985).

A Fig. 3 mostra a comparação entre os valores de TDO obtidos com o medidor Kiya e o equipamento desenvolvido. Este experimento foi realizado no campo, e a diferença existente entre as duas curvas se deve: à dificuldade de medir, com precisão, a área dos eletrodos (Phene, 1986); à possível oxidação parcial dos eletrodos (Phene, 1986), e à variabilidade espacial existente no solo, uma vez que as medidas são pontuais (Silveira et al., 1987).

A Fig. 4 mostra a correlação ($R^2 = 0,937$) entre os resultados obtidos em cinco medidas com o medidor de potencial redox desenvolvido e o Digimed DM-PV. As diferenças entre esses resultados po-

dem ser explicadas pela variação espacial do potencial redox que ocorre no campo (medidas pontuais), e por isso a análise de potencial redox, no campo, é mais de caráter qualitativo que quantitativo. As leituras com valores maiores que +200 mV (pH 7) denotam condições oxidadas, e valores menores que esse demonstram condições de redução no solo (Patrick & Delaune, 1972).

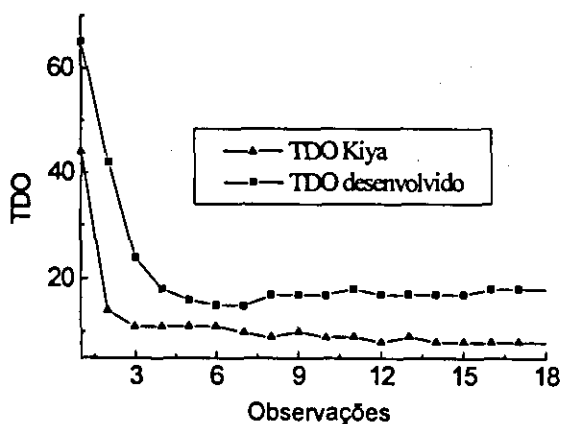


FIG. 3. Resultados de um experimento realizado nas mesmas condições com o aparelho de medida da taxa de difusão de oxigênio ($\times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) desenvolvido, e o medidor produzido pela Kiya.

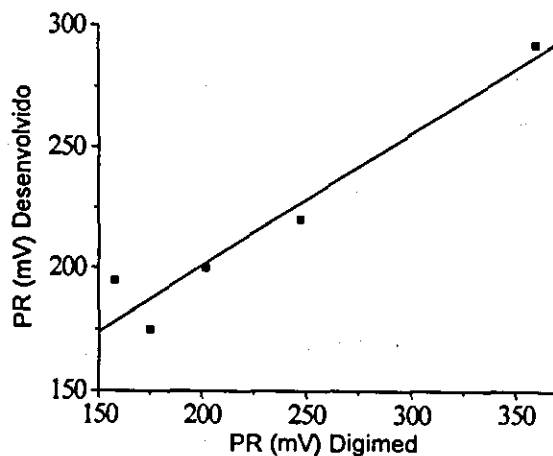


FIG. 4. Correlação dos dados obtidos em campo ($R^2 = 0,937$) com o medidor de potencial de oxirredução, desenvolvido e o produzido pela Digimed.

A Fig. 5 mostra a relação do potencial matricial no solo, e a variação da TDO. Esse tipo de resultado, com aumento e posterior redução da TDO com a variação da umidade, tem sido observado por outros autores (Phene, 1986; Silveira et al., 1987) e é um artefato da técnica de TDO (Phene, 1986). Como o método de TDO se baseia na movimentação do oxigênio na fase líquida do solo, isso tem sido explicado pela ruptura do filme de água em torno do eletrodo, em baixos valores de umidade (Silveira et al., 1987). Assim sendo, somente as medidas de TDO em altos teores de umidade são mais adequadas.

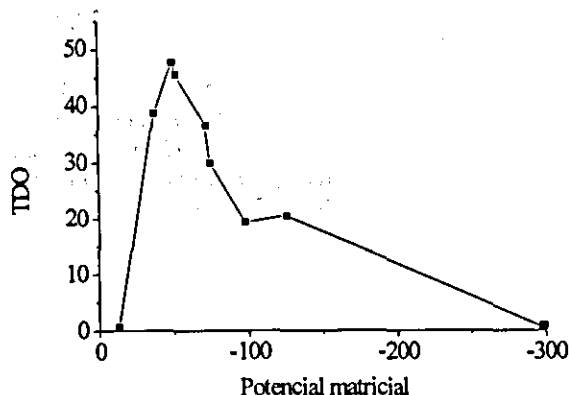


FIG. 5. Variação da TDO ($\times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) em função de potencial matricial da água no solo ($\text{cm de H}_2\text{O}$).

CONCLUSÕES

1. É viável construir um equipamento com as funções TDO e redox em um único módulo, compartilhando eletrodos e circuitos eletrônicos.
2. O equipamento apresenta leituras semelhantes às obtidas com aparelhos comerciais de mesma função.
3. O equipamento é de fácil ajuste, calibração e leitura.
4. Com baixo peso e pequeno volume, o equipamento pode ser usado no laboratório e no campo.
5. A confecção de sensores por solda eletrostática é um processo rápido e seguro.

AGRADECIMENTOS

À Embrapa-CNPDIA, pelo suporte financeiro e institucional, e ao Dr. Paulo Estevão Cruvinel, pelas sugestões e pela revisão deste artigo.

REFERÊNCIAS

- BOHN, H.L. Redox potentials. *Soil Science*, Baltimore, v.112, n.1, p.39-45, Jan. 1971.
- CALLEBAUT, F.; GABRIELS, D.; DE BOODT, M. Times responses of sugar beet germination, oxygen diffusion and redox potential to crust formation, polycrylamide stabilization and peroxide fertilization. *Geoderma*, Amsterdam, v.25, p.275-283, 1981.
- CAMARGO, O.A. Contribuição ao estudo da composição do ar do solo. Piracicaba: USP-ESALQ, 1971. 61p. Tese de Mestrado.
- EWING, G.W. *Instrumental methods of chemical analysis*. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 1975. 560p.
- GLINSKI, J.; STEPNIIEWSKI, W. *Soil aeration and its role for plants*. Boca Raton: CRC Press, 1985. 229p.
- JAYAWEERA, G.R.; BIGGAR, J.W. Role of redox potential in chemical transformations of selenium in soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.60, n.4, p.1056-1063, 1996.
- KLUDZE, H.K.; DELAUNE, R.D. Methane emissions and growth of spartina patens in response to soil redox intensity. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.58, n.6, p.1838-1845, 1994.
- KLUDZE, H.K.; DELAUNE, R.D. Gaseous exchange and wetland plant response to soil redox intensity and capacity. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.59, n.3, p.939-945, 1995.
- KLUDZE, H.K.; DELAUNE, R.D. Soil redox intensity effects on oxygen exchange and growth of cattail and sawgrass. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.60, n.2, p.616-621, 1996.
- LEGARDA, L. Influencia de la succión máxima del agua e del espacio aéreo del suelo sobre la producción de la variedad 27-R de frijol. Turrialba: IICA, 1972. 120p. Tese de Mestrado.

- LEMON, E.R.; ERICKSON, A.E. The measurement of oxygen diffusion in the soil with a platinum microelectrode. *Soil Science Society of America. Proceedings*, Madison, v.16, p.160-163, 1952.
- LETEY, J. Measuring aeration. In: *DRAINAGE FOR EFFICIENT CROP PRODUCTION CONFERENCE*, 1965, Chicago, IL. *Proceedings...* St. Joseph: ASAE, 1965. p.6-10.
- LETEY, J.; STOLZY, L.H. Measurement of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode: correlation of plant response to soil oxygen diffusion rate. *Hilgardia*, Berkeley, v.35, n.20, p.567-576, Oct. 1964a.
- LETEY, J.; STOLZY, L.H. Measurement of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode: theory and equipments. *Hilgardia*, Berkeley, v.35, n.20, p.545-554, Oct. 1964b.
- McGEEHAN, S.L.; NAYLOR, D.V. Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soils. *Soil Science Society of America. Journal*, Madison, v.58, n.2, p.337-342, 1994.
- PATRICK, W.H.; DELAUNE, R.D. Characterization of the oxidized and reduced zones in flooded soil. *Soil Science Society of America. Proceedings*, Madison, v.36, p.573-576, 1972.
- PHENE, C.J. Oxygen electrode measurement. In: *METHODS of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods*. St. Joseph: ASA/SSSA, 1986. p.1137-1159. (ASA. Agronomy, 9).
- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, San Diego, v.24, p.274-309, 1972.
- SILVEIRA, P.M. da; FERNANDES, B.; HENRIQUES, P.H. Montagem do medidor e avaliação da taxa de difusão de oxigênio (TDO) no solo. *ITEM - Irrigação e Tecnologia Moderna*, Brasília, n.29, p.37-39, 1987.
- WANG, Z.P.; DE LAUNE, R.D.; MASSACHELEYN, P.H.; PATRICK JUNIOR, W.H. Soil redox and pH effects on methane production in a flooded rice soil. *Soil Science Society of America. Journal*, Madison, v.57, p.382-385, 1993.