

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DO AR DO SOLO

Tese apresentada à Escola
Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz", da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do título
de "Magister Scientiae".

OTÁVIO ANTÔNIO DE CAMARGO
Engenheiro Agrônomo
Instituto Agronômico do Estado

Campinas - Estado de São Paulo

1971

A meus pais,
espôsa e filho

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Guido Ranzani, pela orientação dada a este trabalho.

Ao Dr. Eneas Salati, Dr. Eiichi Matsui e Dr. Francisco Grohmann por t \hat{o} da dedicada e despretenciosa colabora \tilde{c} o, proporcionada durante todo o caminho que percorremos.

Ao Dr. Bernardo Van Raij pelas cr \acute{i} ticas e sugere \tilde{c} oes apresentadas ao trabalho.

Ao Prof. Admar Cervellini, ao Engro. Agro. Francisco da Costa Verdade e ao Engo. Qu \acute{i} m. Alcyr Cesar do Nascimento, pelas facilidades oferecidas na execu \tilde{c} o d \hat{e} ste trabalho.

Ao Sr. Dirley Ducati, pelo aux \acute{i} lio na an \acute{a} lise das amostras; ao Sr. Raphael Pomp \hat{e} o de Camargo, pela composi \tilde{c} o das figuras; \grave{a} Prof. L \acute{i} gia Abramides Testa, pela revis \tilde{a} o do texto e \grave{a} s Senhoritas Roseli Rodrigues Destefano e Lina Vieira pelo trabalho datilogr \acute{a} fico.

Desejamos, ainda, estender nossos agradecimentos \grave{a} FAPESP, que atrav \acute{e} s de concess \tilde{a} o de uma b \acute{o} lsa de estudos permitiu-nos finalizar o Curso de P \acute{o} s-Gradua \tilde{c} o, e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura em cujos laborat \acute{o} rios foram feitas as an \acute{a} lises apresentadas neste trabalho.

CONTEÚDO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 - Espaço poroso ocupado pelo ar	3
2.2 - Permeabilidade ao ar	5
2.3 - Difusão na fase gasosa	7
2.4 - Difusão do oxigênio no meio sólido-líquido-gasoso..	9
2.5 - Composição gasosa da porosidade livre de água....	11
3 - TÉCNICAS EMPREGADAS	17
3.1 - Técnica de amostragem	17
3.1.1 - Testes de precisão dos amostradores	22
3.2 - Técnica de análise	26
3.2.1 - Sistema de admissão	26
3.2.2 - Fonte de ionização	28
3.2.3 - Sistema analisador	29
3.2.4 - Sistema de detecção	31
3.3 - Análise do ar do solo	32
3.3.1 - Precisão da análise	34
4 - APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DESCRITAS	36
4.1 - Experimento em casa de vegetação	36
4.1.1 - Descrição do experimento	36
4.1.2 - Resultados e discussão	38
4.2 - Experimento no campo	48
4.2.1 - Descrição do experimento	48
4.2.2 - Resultados e discussão	48
5 - CONCLUSÕES	50
6 - RESUMO	52
7 - SUMMARY	54
8 - LITERATURA CITADA	55

1 - INTRODUÇÃO

A aeração de um solo nada mais é que a renovação da composição do seu ar, tendendo a igualá-lo à composição do ar atmosférico, pois, devido à respiração radicular das plantas e dos microrganismos e à decomposição do material orgânico, a atmosfera livre e a do solo tendem a diferenciar-se quanto à sua composição, quantitativamente.

Esse movimento de troca gasosa ocorre devido a dois mecanismos: de um lado, o fluxo de massa, movimento que ocorre como resposta a gradientes de pressão total, e, de outro, a difusão, movimento que ocorre como resposta a gradientes na pressão parcial dos gases componentes do sistema. É aceito pela unanimidade dos pesquisadores que esse último mecanismo seja o principal responsável pelas trocas gasosas que ocorrem entre o ar atmosférico e o ar do solo.

Já de longa data se sabe que a aeração deficiente do solo afeta as atividades metabólicas tanto das raízes das plantas como dos microrganismos. Períodos curtos de anaerobismo no solo causam irreparáveis danos ao sistema radicular de muitas plantas, induzem os microrganismos a formar grandes quantidades de materiais tóxicos e podem causar consideráveis perdas de nitratos do solo (25, 14). Pode-se concluir daí que o suprimento adequado em oxigênio através do solo é condição essencial para o bom crescimento e desenvolvimento de muitas espécies de plantas.

Apesar do esforço de muitos pesquisadores em desenvolver técnicas para caracterizar o estado de aeração do solo, não existe ainda uma aceita de maneira generalizada, distanciando assim nossa habilidade para medir o estado de aeração do solo da nossa habilidade para explicar o comportamento das plantas em termos de aeração.

Embora várias limitações sejam impostas por essas técnicas, inúmeros trabalhos têm sido desenvolvidos, principalmente nos Estados Unidos, Rússia, Alemanha, Inglaterra e Austrália, com o intuito de, através de uma série grande de observações, tornar os cientistas capazes de criar meios adequados para estabelecer as condições de aeração limitantes na fase gasosa do solo. Infelizmente, são raríssimos no Brasil os trabalhos que procuram estudar êsse aspecto da Ciência do Solo. Vem dessa observação preocupação em desenvolver uma técnica para medir o estado de aeração do solo, abrindo mais um campo de pesquisa que, espera-se, possa ser efetivamente valioso para o desenvolvimento dêsse setor da Pedologia, em nossas condições.

O objetivo dêste trabalho é descrever uma técnica de amostragem e determinar o estado de aeração do solo, medindo a composição em nitrogênio, oxigênio, argônio e dióxido de carbono da sua fase gasosa, com o auxílio do espectrômetro de massa. As técnicas descritas foram aplicadas na determinação da composição do ar do solo em casa de vegetação e no campo.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

Vários índices têm sido propostos para descrever e caracterizar a aeração do solo. No presente trabalho, para melhor visualização dos métodos de medida usados para tal propósito, tentou-se classificá-los em:

a) espaço poroso ocupado pelo ar; b) permeabilidade ao ar; c) difusão na fase gasosa; d) difusão do oxigênio no meio gás-líquido-sólido; e) composição gasosa da porosidade livre de água.

2.1 - Espaço poroso ocupado pelo ar

Espaço poroso ocupado pelo ar ou, simplesmente, porosidade ao ar, representa a diferença entre a porosidade total e o conteúdo de água em volume.

RUSSEL (38) descreveu um picnômetro que pode ser usado para medir a porosidade ao ar. Basicamente, o método envolve a retirada de uma amostra de solo, de volume conhecido, em um sistema impermeável ao ar, dentro do qual a pressão do gás é conhecida; sabendo-se a mudança de volume provocada no sistema e medindo-se, novamente, a pressão resultante, pode-se determinar o espaço poroso ocupado pelo ar. Com auxílio da lei de Boyle, o autor deduziu, para temperatura constante, a seguinte equação:

$$S = 100 \left(1 - \frac{V}{V_s} + \frac{\Delta V}{V_s} + \frac{P_x}{P_x - P_o} \right)$$

onde S é a porosidade ao ar, V é o volume total do dispositivo sem amostra, V_s é o volume da amostra ΔV é a mudança de volume imposta ao sistema, P_x a pressão final no aparelho.

LYTAEV (27) sugeriu um método para determinação do espaço poroso em agregados de 0,05 a 1 mm de diâmetro. Usando querosene para impregnar os agregados e uma técnica especial com aplicação de sucção para remover o querosene da superfície desses agregados, determinou a densidade aparente dos agregados segundo a fórmula:

$$D_a = \frac{W_{ad}}{W_h + W_{ad}/d_s + W_k/d_k}$$

onde W_{ad} é o peso dos agregados absolutamente secos, W_h é a unidade higroscópica dos agregados, d_s é a densidade real do solo, d_k é a massa específica do querosene, W_k é o peso do querosene nos agregados, sendo as relações, W_{ad}/d_s o volume da fase sólida dos agregados e W_k/d_k o volume do querosene nos agregados. Sabendo a densidade aparente dos agregados, pôde determinar o espaço poroso P_a em porcentagem, da seguinte maneira:

$$P_a = \left(1 - \frac{D_a}{d_s}\right) 100$$

Esse método é bastante rápido e simples, podendo ser usado como auxílio na caracterização da aeração do solo.

PRIHAR e VERMA (33) proporcionaram, recentemente, um método bastante rápido para estimar o espaço poroso ocupado pelo ar, partindo do princípio de que, quando um volume conhecido de solo, V_t , é adicionado a um volume conhecido de líquido e o ar é expulso da massa do solo por agitação, o aumento de volume V_i , no volume de líquido, corresponde ao volume de sólidos mais a água do solo. Em trabalho anterior, PRIHAR e SANDHU (32)

descreveram uma técnica para boa estimativa de V_i . Procedendo como indicado por aquêles autores, pode-se determinar a porcentagem de porosidade ao ar P_a , pela simples aplicação da fórmula:

$$P_a = \frac{V_t - V_i}{V_t} \cdot 100$$

Êsse método, também bastante rápido, dá uma boa estimativa da porosidade ao ar, permitindo, ainda, avaliar conjuntamente o teor de umidade e a densidade aparente da amostra.

2.2 - Permeabilidade ao ar

O grande problema da mensuração da permeabilidade ao ar é ser ela uma característica que deve ser feita em amostras que não tenham sofrido nenhum distúrbio. Tendo isso em vista, uma das primeiras tentativas para a medida da permeabilidade ao ar no campo foi feita por EVANS e KIRKHAM (12). O aparelho por êles descrito consta de duas unidades: um tanque com termômetro, manômetro e bomba pneumática, e uma unidade composta por um tubo de vidro por onde flui o ar. Os autores mediram o fluxo no solo por observação da queda da coluna de água no manômetro do tanque e transformaram os dados encontrados em unidades-padrão de permeabilidade (darcy) empregando a fórmula:

$$k = \frac{2.30 \mu V}{A P_a t} \cdot \log_{10} \frac{Y_0}{Y_1}$$

onde k é a permeabilidade em darcys, μ a viscosidade do líquido em centipoise, V o volume do tanque em cm^3 , P_a a pressão atmosférica em atm, Y a altura do manômetro em mm de água no tempo t , Y_1 a altura da água no tempo t_1 , t o tempo de queda da coluna de água da altura y_0 até y_1 , A uma constante expressa em cm.

GROVER (15) descreveu três tipos de permeâmetros que constituem modificações no equipamento descrito por EVANS e KIRKHAN (12), modificações essas que se caracterizam , principalmente, por um tipo especial de câmara para o ar que não requer nenhum tipo de válvula ou equipamento para bombeamento do ar.

Com o objetivo de facilitar ainda mais o manejo no laboratório e no campo de um dos permeâmetros descritos por GROVER (15), TANNER e WENGEL (50) propuseram algumas modificações na câmara de fluxo, na válvula de saída do ar e no suporte do aparelhamento.

RID (35) também descreve um aparelho que opera a uma pressão constante do ar e possui também um manômetro e um tubo de amostragem. O aparelho é inserido no solo e a resistência à pressão do ar mostrada no manômetro indica o grau de aeração. Nesse trabalho, êle mostra os seguintes índices: valores médios das leituras de 0 a 0,3 kg/cm² para aeração muito boa a boa, de 0,3 a 0,45 kg/cm² para aeração suficiente e 0,45 a 0,60 kg/cm² para aeração pobre.

VAN GROENEWOUD (55) modificou, recentemente, alguns equipamentos descritos pelos autores citados, colocando, em vez de um regulador de pressão, um monostato cartesiano que é uma válvula de controle automático da pressão e que permite manter e fixar a pressão do ar a determinado nível e medir o fluxo de ar através da amostra. Estudou, nesse trabalho, o efeito da anisotropia do solo nas medidas de permeabilidade ao ar, concluindo que essa propriedade poderá influir muito no erro experimental, e aconselhando, para que êsse inconveniente não ocorra, retirar o tubo com a amostra do solo e não fazer as medidas no campo.

2.3 - Difusão na fase gasosa

BLAKE e PAGE (2), TAYLOR (52) e RANEY (34) propuseram a medida da difusão do oxigênio em meio poroso como índice de aeração do solo. TAYLOR (52) observou que o teor em água e a compactação do solo influenciavam a taxa de difusão do oxigênio em colunas estudadas em laboratório.

RANEY (34) descreveu um aparelho e um método para possibilitar medidas de difusão do oxigênio na fase gasosa, no campo. O aparelho consiste numa câmara fechada inserida no solo por onde passa nitrogênio até que a concentração de oxigênio dentro dela aproxime-se de zero. Tal câmara é conectada a um analisador de oxigênio Beckman, onde são feitas as medidas. A parte inferior da câmara, inserida no solo, é aberta, e, a pressão parcial do oxigênio, registrada periodicamente, no monitor do analisador. A expressão $\log p_o/(p_o-p)$ é colocada em gráfico como função do tempo, resultando assim uma linha reta. A taxa de difusão é calculada a partir do coeficiente angular dessa reta comparado com o coeficiente angular da reta encontrado para difusão do oxigênio no ar atmosférico. Em trabalho posterior ao de RANEY (34), VAN BAVEL (54) descreve uma teoria baseada na difusão e propõe modificações na câmara descrita por aquele autor, tornando-a mais simples.

A difusão na fase gasosa tem sido relacionada com a porosidade ocupada pelo ar. PENMAN (31) foi o primeiro autor a relacionar essas duas grandezas, observando que $D_e/D_o = 0,66S$ para a difusão do vapor através de sólidos porosos, onde D_e é o coeficiente de difusão de vapor no ar, D_o é o coeficiente de difusão efetiva no meio poroso e S é a porosidade livre de água. Com o mesmo objetivo, MILLINGTON (29) e MARSHALL (28) sugeriram, respectivamente, $D_e/D_o = S^{4/3}$ e $D_e/D_o = S^{3/2}$.

CURRIE (6, 7) e VAN BAVEL (53) substituíram valores de D_e/D_o , da atividade radicular e da porosidade ao ar num modelo da equação da lei de Fick da difusão, encontrando valores bastante aproximados para a concentração de oxigênio calculada e medida para solos.

IMRE (17) usou radônio para medir o coeficiente de difusão de solos que não tinham sofrido distúrbios e com diferentes propriedades coloidais e estruturais, descrevendo nesse mesmo trabalho as variações dos valores observados para o coeficiente de difusão.

JENSEN (18), tendo em vista que a maioria dos autores estudam o efeito da aeração do solo na planta, tentou estudar o efeito da planta nas condições de aeração do solo. Usou ar enriquecido com O^{18} para estimar o coeficiente de difusão do solo e, para tal fim, descreve um aparelhamento todo especial. Para a mensuração da concentração em O^{18} , em suas amostras lançou mão de um espectrômetro de massa. Nesse trabalho dá toda metodologia por êle desenvolvida e descreve com riqueza de detalhes como os experimentos foram executados, os quais têm por conclusão mais interessante o fato de que a medida que a planta cresce em solo, barro argilo-limoso, o coeficiente de difusão do oxigênio aumentava, e que êsse aumento era quase inteiramente devido ao próprio solo, e muito pouco à difusão interna através das raízes das plantas.

SKRIPKIN (43) construiu e testou um aparelho para medir a quantidade de CO_2 produzida no solo e que difunde para fora dêle, tanto em condições de campo como em laboratório. Na metodologia usada por êsse autor, os valores de aeração A , são dados pela fórmula:

$$A = \frac{P_d}{Q} \cdot K$$

onde K é uma constante do aparelho, P_d é a quantidade de dióxido de carbono que se difunde para a atmosfera durante uma hora através de determinada área e Q é a quantidade de dióxido em miligramas por 1000 mililitros de atmosfera do solo. Esse método não deixa de ter sua importância com relação aos até aqui descritos, pois, com sua ajuda, podem-se descrever a porosidade total, a capacidade efetiva ao ar e as trocas gasosas no solo.

2.4 - Difusão do oxigênio no meio gás-líquido-sólido

Um método que tem sido largamente usado pelos pesquisadores que se preocupam com o problema da aeração do solo, é a taxa de difusão do oxigênio num meio composto das fases líquida, sólida e gasosa.

LEMON e ERICKSON (21, 22), LETEY e STOLZY (24) e STOLZY e LETEY (46, 47), descrevem toda uma metodologia para medir a taxa de difusão do oxigênio com auxílio de um microelétrodo de platina inserido no solo. Procedendo dessa maneira, acreditam que o fio de platina reproduza condições bastante semelhantes àquelas onde estão as raízes das plantas, ou seja, uma alta taxa de difusão medida pelo eletrodo poderá indicar que as raízes das plantas na mesma posição dos eletrodos recebem uma grande quantidade de oxigênio por difusão e, por outro lado, um baixo valor da taxa de difusão indicaria que o suprimento às raízes das plantas é, relativamente, baixo. Essa observação pode acontecer para um mesmo solo e para uma mesma planta, desde que haja diferentes condições de umidade, e a idéia da diferença no suprimento em oxigênio nessas condições está apoiada no fato de o coeficiente de difusão do oxigênio ser dez mil vezes menor na água que no ar. Como o oxigênio do solo precisa, geralmente, passar por um filme líquido que envolve a raiz antes de chegar ao local da respiração, o fator limitante no su -

primento em oxigênio é, provavelmente, a velocidade do movimento dêsse elemento através da fase líquida, muito mais que na fase gasosa, e é esse movimento, na opinião daqueles autores, que deve ser medido.

LETEY e STOLZY (24) descrevem com bastante detalhe a teoria e equipamentos para as medidas da taxa de difusão do oxigênio, ODR, e baseado nesse trabalho é que se fazem aqui breves considerações sobre tão importante método. De maneira geral, o método se baseia no fato de que quando certo potencial elétrico é aplicado entre o eletrodo de platina enfiado no solo e o eletrodo de referência, o oxigênio é reduzido na superfície do eletrodo de platina. A corrente que flui entre os dois eletrodos é proporcional à taxa de redução do oxigênio, na superfície do eletrodo.

Partindo da equação geral da difusão, em estado de equilíbrio dinâmico, num sistema de coordenadas cilíndricas, e fazendo uma série de considerações para certas condições de limite, LETEY e STOLZY (24) chegaram à seguinte fórmula para o cálculo da taxa de difusão de oxigênio:

$$\text{ODR} = \frac{D_o \Theta c_2 (L/L_e)^2}{a(\ln r_1 - \ln a)}$$

onde D_o é o coeficiente de difusão do oxigênio através do filme de água que envolve o eletrodo, Θ é a fração de área em torno do eletrodo não ocupada pelas partículas do solo e, por isso, disponível à difusão, r_1 é a distância do centro do eletrodo de platina ao ponto no qual a concentração inicial, c_2 , muda vagarosamente, a é o raio do eletrodo e a expressão $(L/L_e)^2$ é um fator de tortuosidade do caminho médio de difusão. Os fatores que influenciam a taxa de difusão do oxigênio, ODR, são aqueles que também influenciam o suprimento em oxigênio às raízes, quando situados no mesmo meio. As medidas de ODR como descritas

nesse trabalho são de bastante interêsse no estudo da aeração do solo, pois incluem os efeitos conjuntos da espessura do filme de água que envolve as raízes, o coeficiente de difusão do oxigênio na água e sua concentração nos espaços porosos ocupados pelo ar e a quantidade de sólidos que envolvem as raízes, reduzindo, por conseguinte, a superfície efetiva de respiração.

BIRKLE et alii (1) discutem uma série de fatores que podem influenciar os resultados das medidas feitas com o elétrodo de platina, e sugerem procedimentos padrões que podem evitar uma série de inconvenientes quando se usa o método.

Um dos problemas do método era a fragilidade do elétrodo. Esse inconveniente foi contornado por WIERSUM (58), que construiu um aparelho baseado no princípio estabelecido por LEMON e ERICKSON (21), propondo modificação nos elétrodos para adaptá-los e protegê-los em trabalhos grosseiros.

2.5 - Composição gasosa da porosidade livre de água

Na medida da composição gasosa do ar do solo, o interêsse fundamental recai sobre o oxigênio e sobre o dióxido de carbono. Essas medidas podem ser feitas, ou in situ, ou em amostras de ar removido do solo.

a. Composição gasosa in situ

Para medir a composição gasosa in situ, dois equipamentos têm sido propostos na literatura internacional:

a) o cátodo de oxigênio com membrana de cobertura e b) o elétrodo de dióxido de carbono com membrana de cobertura.

DAVIES (8) e CLARK et alii (5) discutem, detalhadamente, o princípio, fundamentos, construção, operação e

calibragem do cátodo de oxigênio. Basicamente, o método pode ser resumido no seguinte: quando um potencial negativo em relação a um eletrodo de referência é aplicado a cátodos metálicos, o oxigênio na superfície do metal sofre redução eletrolítica. À medida que o potencial aumenta, a velocidade da reação também aumenta, até um ponto no qual a velocidade da reação é suficientemente rápida, para baixar a concentração do oxigênio na superfície do eletrodo a zero. Em consequência disso, a redução fica na dependência da taxa de difusão do oxigênio até o cátodo e é independente do aumento do potencial, até que ele se torne suficientemente negativo para causar a redução de outra substância qualquer.

Uma membrana permeável ao oxigênio pode ser colocada em volta do cátodo, a qual o protege do ataque de substâncias químicas e proporciona uma camada fixa de difusão, adjacente ao cátodo.

Com a aplicação da equação geral da eletrólise e da difusão em equilíbrio dinâmico, encontra-se a relação entre a intensidade de corrente elétrica e a concentração do oxigênio, a qual é dada pela equação:

$$i = nFAD_m \frac{c_1}{L}$$

onde i é a intensidade da corrente elétrica, n é o número de elétrons envolvidos na redução de uma molécula de oxigênio, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, D_m é o coeficiente de difusão do oxigênio através da membrana que cobre o eletrodo, c_1 é a concentração do oxigênio no ar e L é a espessura da membrana. Desde que os termos da equação acima n , F , A , D_m e L possam ser mantidos constantes, pode-se notar que a intensidade da corrente é diretamente proporcional à concentração do oxigênio na mistura gasosa. Desde que a constante de calibração do eletrodo seja conhecida, os dados de corrente podem ser

fácilmente convertidos para porcentagem de oxigênio na amostra.

NEVILLE (30) descreve uma série de informações sobre a construção do eletrodo, assim como WILLEY e TANNER (59, 60) que descrevem também seu uso em solos.

LETEY (23) chama a atenção a fim de que água não fique na membrana, para a necessidade de ser feita uma calibragem periódica do eletrodo, e que, como o oxigênio é consumido na medida, tal fato poderia, possivelmente, modificar o meio no qual o eletrodo se encontra.

ENOCH e FALKENFLUG (11), recentemente, projetaram uma sonda que age como câmara de difusão, como modificação nos eletrodos que apresentam não apenas uma, mas duas membranas. Essas modificações asseguram, principalmente, o contato da fase gasosa com a membrana do eletrodo.

Os primeiros autores a relatar o uso e a propor melhorias ao eletrodo de dióxido de carbono com membrana de cobertura descrito por STOW et alii (48), foram SEVERINGHAUS e BRADLEY (42).

A descrição do eletrodo e o seu funcionamento foram feitos, detalhadamente, por SNELL (44). O princípio envolvido na medida de CO_2 por esse método é que o pH de uma solução de bicarbonato está relacionado com a pressão parcial do CO_2 na solução. O eletrodo consiste em uma combinação de um eletrodo de vidro e de um eletrodo de referência de calomelano ou de Ag-AgCl, os quais são imersos numa solução de bicarbonato e, o sistema todo, coberto com uma membrana relativamente permeável a gases. O pH da solução de bicarbonato em contato com o eletrodo é medido e, quando atingido o equilíbrio, a pressão parcial do CO_2 na solução é igual à pressão fora da membrana, ou seja, no meio em que se está efetuando a medida.

JENSEN et alii (19) foram os primeiros autores a discutir o uso do elétrodo de dióxido de carbono coberto com membrana para determinar a pressão parcial do CO_2 em solos. Nesse trabalho, comparam seus dados com cromatografia gasosa, encontrando um coeficiente de correlação bastante elevado ($r = 0,963$). Encontraram alguns problemas com a flutuação nas medidas, que era grande no início e diminuía em poucos dias, e encontraram também enormes dificuldades ao medir o dióxido de carbono, em baixas pressões parciais desse gás. A vantagem do uso do elétrodo, segundo esse autor, é que poderá proporcionar medidas de CO_2 no solo, intermitente ou continuamente, sem causar distúrbios na amostra.

b. Composição gasosa de amostras removidas do solo

As amostras de ar removidas podem ser analisadas por absorção de gás, por susceptibilidade paramagnética ou por cromatografia gasosa.

Os gases podem ser analisados, quantitativamente, por absorção em várias soluções, sendo usadas, principalmente, solução de hidróxido de potássio para a análise do dióxido de carbono e pirogalol alcalino para o oxigênio (23). As amostras usadas por esse método são normalmente grandes, variando de 10 a 100 ml. Essa desvantagem foi suprida por SCHOLANDER e EVANS (41), que descreveram um método para medir a composição de amostras menores que 1 ml. A grande limitação da medida da composição por absorção de gás é ser essa técnica extremamente trabalhosa e demorada.

A susceptibilidade paramagnética do oxigênio tem sido usada com sucesso. SOMMERFELDT e KNUTSON (45) descreveram uma técnica para usar o analisador de oxigênio para fazer medidas em amostras de 20 ml, melhorando, dessa maneira, a

técnica recomendada pelos fabricantes do aparelho, a qual exige amostras de 500 a 600 ml.

Uma técnica que tem sido usada, ultimamente, com bastante sucesso, é a cromatografia gasosa, pois tem como grande vantagem o uso de amostras bem pequenas (menos de 1 ml), e permite analisar conjuntamente o dióxido de carbono e o oxigênio na mesma amostra.

LYONS et alii (26), VILAIN (56) e TACKETT (49), descreveram com bastante detalhe uma técnica de análise do ar do solo por cromatografia gasosa, que pode ser esboçada como se passa a descrever.

A amostra é injetada numa corrente de hélio, usado como gás carreador, que passa por uma coluna de sílica gel, a qual diminui a velocidade do dióxido de carbono e causa a separação desse gás do oxigênio e do nitrogênio. Quando o gás deixa a coluna de sílica gel, ele passa através do detector, o qual indica inicialmente a concentração conjunta do oxigênio e nitrogênio e, depois, a concentração do dióxido de carbono, à medida que ele flui através do detector. Daqui o gás flui para uma coluna de malha molecular que separa o oxigênio do nitrogênio, passando primeiro este depois aquele, e absorve o dióxido de carbono. O gás passa, então, para outro lado do detector para análise do nitrogênio e do oxigênio, sendo em seguida exaurido do aparelhamento.

Como pode ser observado pela literatura consultada, têm sido desenvolvidos pelos pesquisadores métodos de análise do estado de aeração do solo. Todos esses métodos têm sido testados com relação à resposta das plantas e os resultados ainda são relativamente contraditórios para especificar com segurança qual deles é, definitivamente, o melhor.

Maiores pesquisas no assunto talvez determinem que não existe um método melhor e sim uma boa combinação

entre alguns índices de aeração, para que se possa ter boas correlações entre o estado de aeração do solo e o crescimento das plantas que nêle vegetam. Acreditamos ainda que além da combinação dos vários índices, a expressão homogênea dos resultados em cada técnica de mensuração poderá trazer interpretações bastante satisfatórias para o problema da aeração do solo, detalhadamente discutido por RUSSEL (37), RUSSEL (39), VILAIN (56) e GRABLE (13).

3 - TÉCNICAS EMPREGADAS

No presente capítulo discutir-se-á, com detalhes, a técnica de amostragem empregada e o uso do espectrômetro de massa para a análise do ar do solo.

3.1 - Técnica de amostragem

RUSSEL (39), na sua extensa revisão da literatura sobre aeração do solo e crescimento de plantas, afirma: "... o uso das concentrações em oxigênio e dióxido de carbono, como meio para caracterizar a aeração do solo para crescimento das plantas, não tem sido inteiramente satisfatório".

Atualmente, sabe-se que a falta de correlação existente entre a resposta das plantas e a concentração naquelas dois componentes, era causada por erros na extração de amostras do ar do solo, pois os métodos na época exigiam, normalmente, grande quantidade de ar para a análise. Desses métodos, os que mais se destacaram foram os descritos por RUSSEL e APPELARD (36) e o de BOYTON et alii (3), nos quais as amostras eram coletadas através de tubos metálicos inseridos no solo, sendo mais de 25 cm³ de gás desprezado antes da obtenção da amostra a ser analisada.

Procedendo da maneira referida, os pesquisadores, por ocasião da tomada das amostras, introduziam um fluxo de massa muito grande no sistema, coletando o ar que se encontrava não apenas em torno das raízes mas, também, nas fendas ou canais do solo, acessíveis a uma renovação e equilíbrio muito rápidos com a atmosfera livre.

HACK (16), comparando as técnicas de micro e macro-amostragens, constatou que existe considerável diferença entre êsses dois procedimentos, concluindo pela adoção da micro

amostragem por revelar maior sensibilidade à variação percentual do oxigênio e do dióxido de carbono.

YAMAGUCHI et alii (61) descreveram uma técnica para retirada de pequenas amostras de ar do solo que, com ligeiras modificações, foi utilizada no presente trabalho.

TACKETT (49) também desenvolveu um amostrador microvolumétrico que pode ser usado numa larga faixa de condições texturais, de umidade e a diferentes profundidades no solo. O desenho do segundo dispositivo de amostragem usado neste trabalho foi, parcialmente, baseado no modelo descrito por esse autor.

O dispositivo que se encontra esquematizado na Fig. 1 compõe-se de uma pequena câmara de difusão com 5 cm de altura e 0,6 cm de diâmetro interno, representada por um conta-gôtas invertido, ligado por meio de Araldite a um tubo de vidro neutro com 0,28 cm de diâmetro interno, o qual tem uma extremidade dobrada em ângulo reto para facilitar a conexão ao funil de separação. O tubo e a câmara de difusão, apresentadas neste trabalho, têm um volume total médio de $3,0 \text{ cm}^3$. Escolheu-se tubo de vidro neutro devido à facilidade de ser obturado pela chama. O comprimento desse tubo é função da profundidade de amostragem no solo. Duas pequenas constricções são previamente feitas no ramo maior do tubo de vidro, para delimitar uma ampola que deve amostrar um volume aproximado de $0,5 \text{ cm}^3$ de ar do solo. Essas constricções facilitam o fechamento da ampola de amostragem na chama, evitando a turbulência do gás provocada pelo aquecimento prolongado.

Para instalar o dispositivo nos vasos e garantir sua imobilidade, foi aplicada pequena camada de asfalto e areia grossa na região de conexão do tubo com a câmara de difusão. A conexão desse conjunto com o aparelho de sucção é feita por meio de um pequeno tubo de borracha, colocado na extremidade

recurvada do tubo de vidro neutro, vedado com um pequeno bastão de vidro.

O segundo amostrador, que se encontra esquematizado na Fig. 2, é constituído de um tubo de cobre com 0,2 cm de diâmetro interno, com uma das extremidades vedada por meio de solda e afilada para facilitar sua penetração no solo. A um centímetro da porção afilada, fizeram-se duas fendas, uma de cada lado do tubo, por meio de cortes dirigidos a 60-70° em relação à normal ao eixo do tubo.

No tubo de cobre, uma rôlha de borracha perfurada serve como cursor de referência da profundidade de amostragem. Uma vez que tal rôlha se adapta à superfície do terreno, ela apresenta uma vedação ao livre acesso do ar exterior, corrigindo possíveis defeitos de contato entre o tubo e o solo. A outra extremidade do tubo de cobre é ligada a um tubo de vidro neutro, semelhante ao descrito para o primeiro amostrador, por meio de conexão de borracha.

O amostrador esquematizado na Fig. 1 foi utilizado nos ensaios de vaso em casa de vegetação, devido a sua relativa fragilidade. O segundo tipo de amostrador, esquematizado na Fig. 2, deve ser, preferivelmente, utilizado em trabalho de campo devido a sua grande resistência e facilidade para ser introduzido no solo.

Uma vez instalados êsses dois tipos de amostradores, a coleta de amostras é feita com auxílio de um aparelho de sucção, representado por um funil de separação com capacidade de 25 cm³, ou menor, conectado à extremidade livre do tubo de vidro neutro.

A sucção de ar do solo através das fendas do tubo de cobre e da câmara de difusão é feita, conectando-se a êsses dispositivos, como mostram as Figs. 1 e 2, o aparelho de sucção cheio com água destilada. Para êsse fim, fecha-se o tubo de borracha do amostrador com uma pinça de Hoffman e retira-se

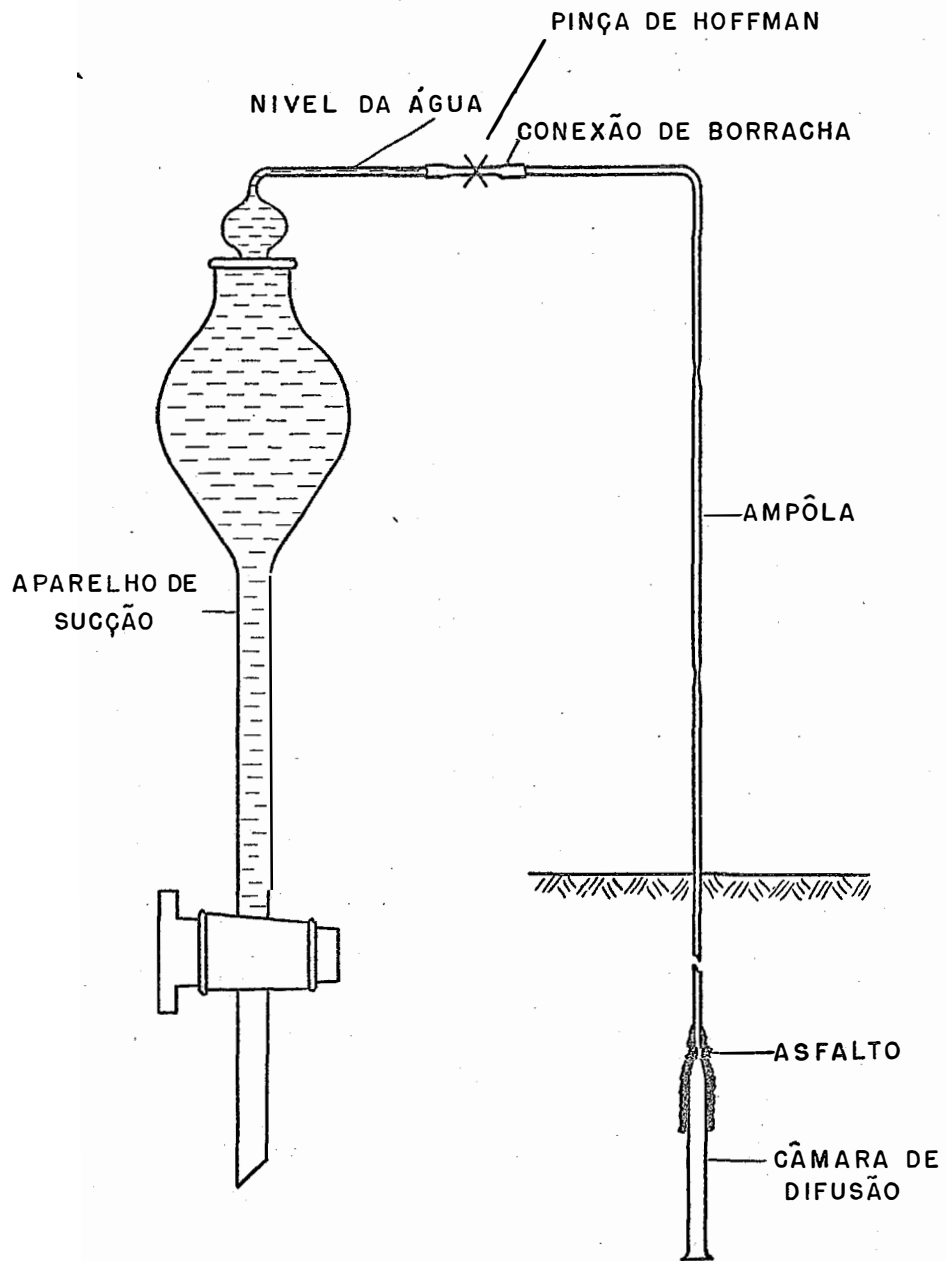


Fig. 1 - Amostrador do ar do solo para experimentos em casa de vegetação

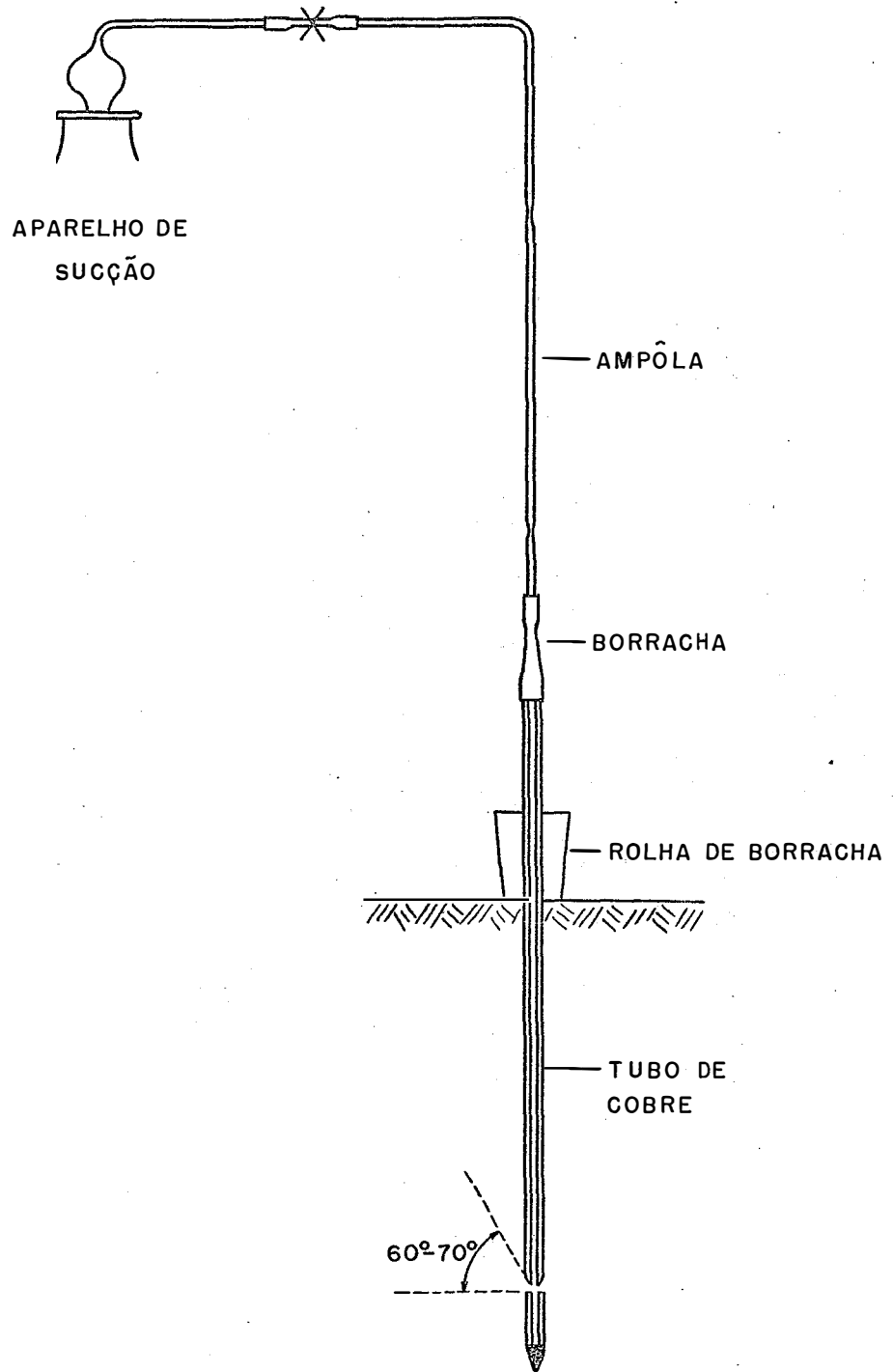


Fig. 2 - Amostrador do ar do solo para experimentos no campo

o bastonete de vidro que sela a extremidade superior do sistema, inserindo-se aí o tubo de vidro da tampa do funil de separação. Abre-se a torneira do funil de maneira a formar um pequeno gradiente de pressão no espaço existente entre a superfície da água e a pinça, evitando, dessa maneira, a contaminação da amostra por "back-diffusion". Em seguida, abre-se a pinça e deixam-se escoar, aproximadamente, 3 ml da água do funil. Esse procedimento permite eliminar qualquer possibilidade de contaminação na amostragem do ar do solo. Deve-se abrir a torneira de maneira que a água se escoe gota a gota, para que não se introduza um fluxo de massa violento no sistema.

As constricções que demarcam os limites da ampola são então seladas, com auxílio da chama de maçarico alimentado a gás engarrafado comum. A ampola contendo a amostra de ar do solo a ser analisado é em seguida destacada do resto do sistema.

3.1.1 - Testes de precisão dos amostradores

Ao construir êsse tipo de equipamento para estudo do ar do solo, assumiu-se que a difusão mantém a composição do gás uniforme em todo o conjunto do aparelho, constituindo o pequeno descarte, referido anteriormente, uma medida de precaução. Matematicamente, as condições de equilíbrio do sistema podem ser avaliadas, por analogia com o fluxo de calor numa barra de metal (49), de acôrdo com a seguinte equação:

$$= 1 - \frac{4}{\pi^{2n+1}} \exp \left(- (2n+1)^2 \frac{\pi^2 T}{4} \right)$$

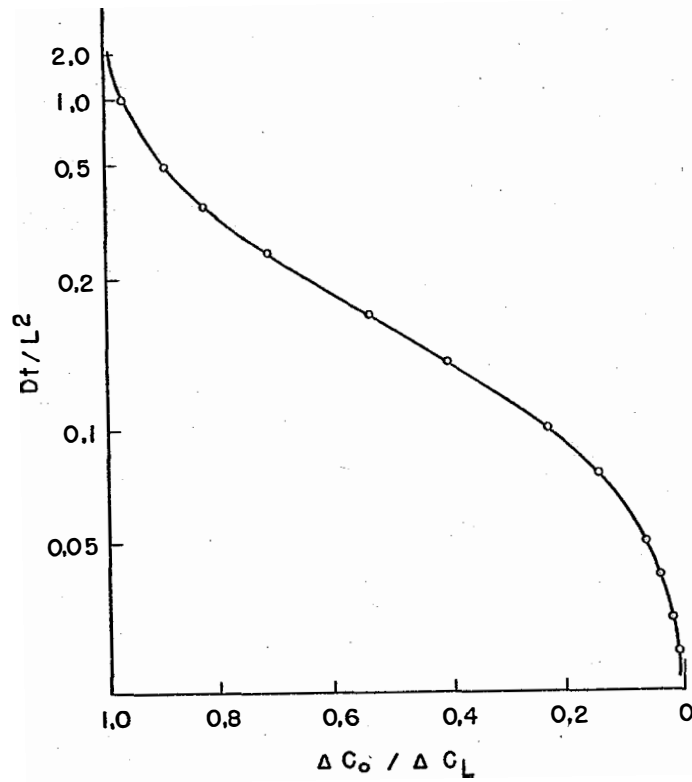


Fig. 3 - Relação entre o estado de equilíbrio $\Delta C_0 / \Delta C_L$ e o termo Dt/L^2 num amostrador de gás, segundo TACKETT (49).

onde ΔC_L é a variação na concentração do gás, imposta no tempo zero na base inferior do amostrador com L cm de comprimento. Quando a variação na concentração ΔC_0 na parte superior se tornar igual a ΔC_L , atingiu-se o equilíbrio.

No termo $T = Dt/L^2$, D é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, t é o tempo em segundo e L é o comprimento do amostrador em centímetros.

Da análise da Fig. 3, conclui-se que ΔC_0 é essencialmente igual a ΔC_L quando $Dt/L^2 \geq 2$. Conseqüentemente, a condição de equilíbrio será alcançada quando $t \geq 2L^2/D$. Se considerar-se, por exemplo, o coeficiente de difusão de um gás sendo $0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e empregando-se um tubo amostrador com 25 cm de comprimento, o tempo para alcançar o equilíbrio deve ser aproximadamente duas horas.

Com a finalidade de determinar a precisão dos amostradores, efetuaram-se três experimentos. No caso do primeiro tipo de amostrador, tomaram-se dois vasos com amostras de Latossolo Roxo, um com terra fina sem estêrco e outro com terra fina mais estêrco. Procedeu-se dessa maneira para que se pudesse testar o amostrador com quantidades diferentes dos gases constituintes da mistura. Dêsse experimento, tiraram-se cinco amostras em cada vaso e analisaram-se os gases.

No caso do segundo tipo de amostrador, cinco dêles foram instalados a 20 cm de profundidade, distando entre si 25 cm, em campo (próximo aos vasos) com vegetação de gramínea, sendo tiradas, nesse local, cinco amostras para análise. Os resultados obtidos para os três experimentos com os dois tipos de amostradores encontram-se no Quadro 1.

Como se pode notar, à vista dos resultados apresentados nesse Quadro, a precisão para os dois tipos de amostradores foi bastante satisfatória para todos os gases analisados, dentro da faixa de variação estudada para os constituintes da mistura.

Quadro 1. - Precisão dos amostradores de campo, representados pelo gramado, e de casa de vegetação, representados por solo e solo mais estêrco, para as diferentes substâncias analisadas.

Tratamento	Média de 5 Repetições	Coefficiente de Variação
Nitrogênio		
GRAMADO	79,4 + 0,0	0,1 %
SOLO	79,9 + 0,1	0,2 %
SOLO + M.O.	80,0 + 0,1	0,2 %
Oxigênio		
GRAMADO	16,9 + 0,0	0,6 %
SOLO	18,5 + 0,0	0,4 %
SOLO + M.O.	18,3 ± 0,1	1,0 %
Argônio		
GRAMADO	1,32 + 0,00	0,5 %
SOLO	1,34 + 0,00	0,7 %
SOLO + M.O.	1,33 + 0,00	0,7 %
Dióxido de Carbono		
GRAMADO	2,270 + 0,033	3,2 %
SOLO	0,194 + 0,007	7,7 %
SOLO + M.O.	0,318 + 0,006	4,1 %

Como vantagens no emprêgo dos amostradores aqui propostos, sôbre outros referidos na literatura, pode-se mencionar que, além de permitirem tirar pequenas amostras ($0,5 \text{ cm}^3$), a ampola, sendo hermêticamente fechada, pode ser guardada por longo tempo sem sofrer contaminação, podendo ser manipulada em ocasião conveniente e transportada muito fàcilmente.

3.2 - Técnica de análise

Para as análises de ar do solo empregou-se um espectrômetro de massa, modelo CH-4 da Varian-Mat, constituído de quatro componentes básicos que serão abordados com certo detalhe, para melhor exposição da técnica analítica utilizada.

3.2.1 - Sistema de admissão

O sistema de admissão é aquêle através do qual a amostra a ser analisada é introduzida na câmara de ionização. A amostra pode ser introduzida de diversas maneiras (4). Para o caso do presente trabalho, a ampola contendo a amostra de ar é colocada no tubo A do balão de preparação da amostra, esquemàticamente representado na Fig. 4. Coloca-se a torneira B untada com silicone e o dispositivo é levado a um sistema onde se faz vácuo melhor que 10^{-4} torr. Fecha-se a torneira, desconecta-se o balão do sistema e, com um movimento suficientemente enérgico, provoca-se a ruptura da ampola contra o fundo do tubo A. Em seguida, o balão é acoplado pela parte terminal C a uma das ligações, com juntas apropriadas, do sistema de admissão do espectrômetro. O dispositivo é mergulhado em gelo sêco para evitar que o vapor de água da amostra penetre no sistema de admissão,

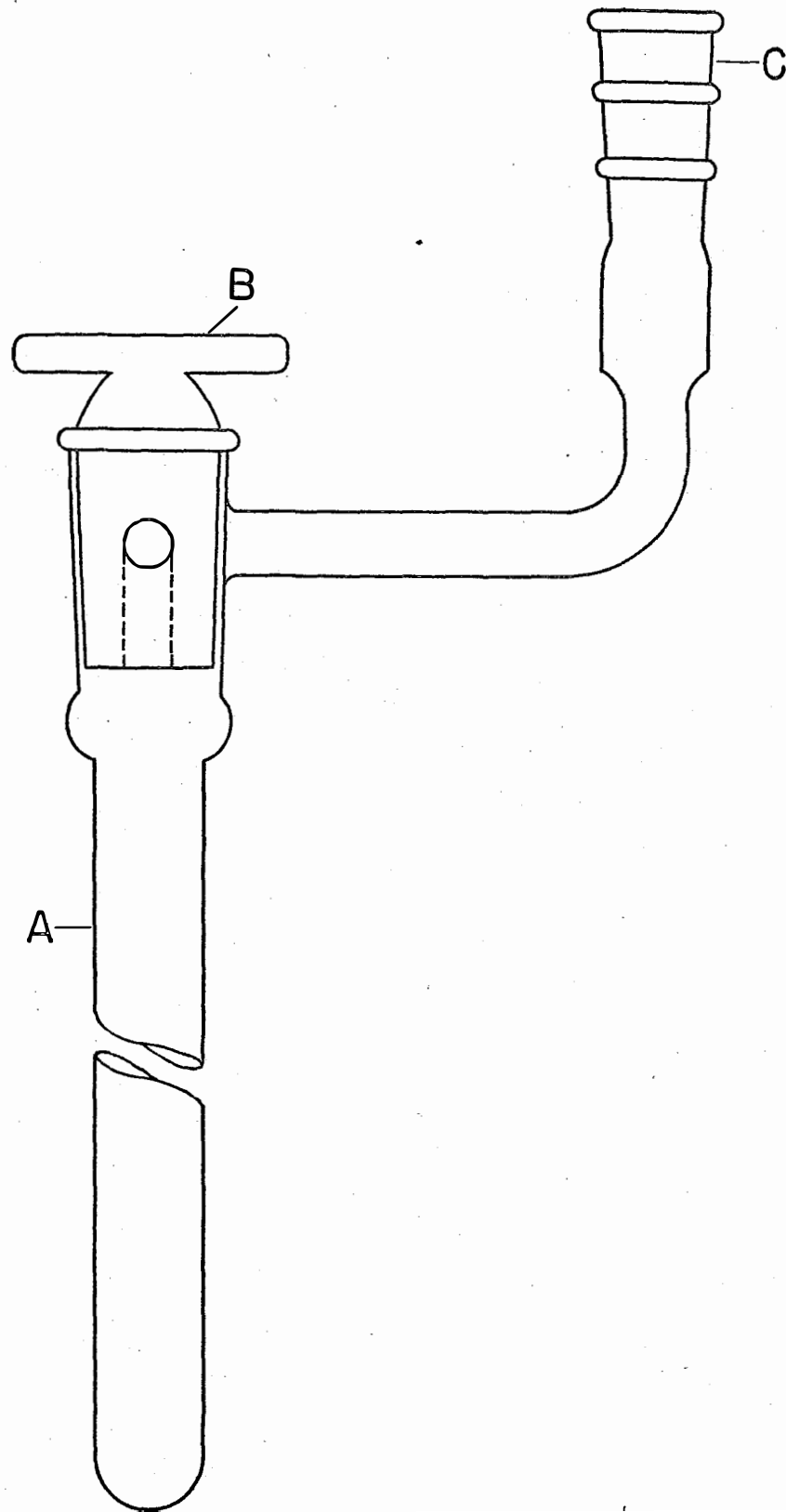


Fig. 4 - Balão de preparação da amostra a ser analisada no espectrômetro de massa

condensando-se nas paredes das tubulações do aparelho. Em seguida, a amostra é expandida em reservatório especial desse sistema.

3.2.2 - Fonte de ionização

As fontes de íons positivos tomam diferentes formas, dependendo do elemento a ser estudado e da natureza do estudo (9). No presente estudo, analisar-se-á, apenas, a fonte de ionização por impacto de elétrons.

Nas fontes de íons por impacto de elétrons, as moléculas na fase gasosa são ionizadas por colisão com elétrons energéticos emitidos por um filamento aquecido, os quais, acelerados, penetram na câmara de ionização. As moléculas ou átomos dos gases que sofrem ionização são aceleradas por uma série de placas, com potencial negativo em relação à câmara de ionização. Os íons positivos formados dentro da câmara e acelerados por essas placas são introduzidos no sistema de análise.

A quantidade de íons formados na fonte e com diferentes cargas elétricas, depende da energia do feixe de elétrons. Curvas de eficiência de ionização podem ser obtidas, representando, graficamente, a energia dos elétrons em relação ao número de íons de determinada carga, formados. Para grande número de substâncias (10), o máximo dessas curvas ocorre entre 50 e 90 volts. O potencial de 80 volts é em geral escolhido, porquanto a êle corresponde uma secção máxima de choque, para ionização provocando apenas uma carga. Como o número de íons produzidos depende da intensidade da corrente como da energia dos elétrons, essas duas grandezas devem ser reguladas cuidadosamente, empregando, para tanto, uma corrente estabilizada para aquecer o filamento e um potencial estabilizado para acelerar os elétrons (40).

Coloca-se na região da fonte um pequeno imã permanente, com campo de algumas centenas de gauss, que faz os elétrons percorrer uma trajetória helicoidal dentro da câmara. Esse cuidado aumenta a eficiência de ionização. Deve-se salientar que os elétrons produzem ionização em todas as espécies de moléculas contidas na câmara.

Acoplado à câmara de ionização, existe um sistema de alto vácuo usado para prevenir espalhamento e recombinação iônicos, devido a colisões entre as partículas, o que dificultaria a perfeita coleta e detecção dos íons. O alto vácuo provoca, também, um abaixamento do "back-ground" através da exaustão de gases residuais, o que, em alguns casos é de extrema importância (51).

3.2.3 - Sistema analisador

Os íons positivos formados na fonte de ionização são repelidos pelo ânodo e se movem rapidamente para o cátodo, o qual possui uma fenda que os deixa passar para o sistema analisador. Esses íons, entrando normalmente às linhas de indução do campo magnético uniforme H do sistema, descrevem uma trajetória circular. Duas forças em perfeito equilíbrio atuam, então, sobre a partícula: uma força de origem magnética que atrai a partícula na sua trajetória no sistema, representada por:

$$F_m = H \cdot q \cdot v$$

onde:

F_m = fôrça magnética

H = campo magnético

q = carga do íon

v = velocidade do íon

e uma fôrça centrífuga, que atua na partícula que está descrevendo a trajetória circular, expressa por

$$F_c = \frac{m \cdot v^2}{r}$$

onde:

F_c = fôrça centrífuga

m = massa da partícula

r = raio de curvatura dos feixes defletidos

v = velocidade do íon

Essas duas fôrças, F_m e F_c , se equivalem, portanto:

$$H \cdot q \cdot v = \frac{m \cdot v^2}{r}$$

ou

$$r = \frac{m \cdot v}{H \cdot q} \dots \dots \dots (I)$$

Por sua vez, a velocidade da partícula carregada está relacionada com a diferença de potencial V , através da qual o íon é acelerado a partir do repouso, segundo a relação:

$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = q \cdot V \dots \dots \dots (II)$$

Combinando-se as duas equações (I) e (II), tem-se:

$$\frac{m}{q} = \frac{r^2 \cdot H^2}{2 \cdot V}$$

que é a equação básica da espectrometria de massa.

Pode-se notar por essa equação que se q , H e V forem mantidos constantes, o raio da curvatura será proporcional à raiz quadrada da massa da partícula. Se os campos elétrico e magnético são ajustados, convenientemente, pode-se fazer com que qualquer partícula de qualquer massa descreva um raio de curvatura definido r , no sistema analisador, e penetre no sistema de detecção.

Herzog, citado por SALATI (40), demonstrou que um setor magnético, além de separar íons em função da razão m/q , promove ainda uma focalização desses íons, num sistema que funciona como uma combinação de um prisma e uma lente cilíndrica.

3.2.4 - Sistema de detecção

Os íons são focalizados para um detector que pode ser constituído de instrumentos de medida de diferentes tipos (9, 20), sendo, no caso, constituído de amplificadores de corrente contínua acoplados a um sistema registrador. Dessa maneira, a intensidade da corrente elétrica, que é proporcional à corrente de íons que chega ao detector, é amplificada, medida e registrada.

Com a finalidade de obter focalização dos íons de diferentes massas, o campo magnético ou o campo elétrico deve variar. Conforme um campo varie, o outro deve ser mantido fixo a um valor adequado de trabalho. Os pontos desejados da esca

la de massa podem ser determinados independente e automaticamente. No presente estudo, variou-se a intensidade do campo magnético, focalizando-se os números de massa 28, 32, 40 e 44, correspondentes aos íons $(N^{14}N^{14})^+$, $(O^{16}O^{16})^+$, $(A^{40})^+$, $(C^{12}O^{16}O^{16})^+$, respectivamente.

Cabe ressaltar aqui que o monóxido de carbono, de número de massa 28, contribui na formação do pico de massa 28. Levou-se em consideração esse detalhe na determinação do fator de correção que é descrito mais adiante. Para tanto, tomou-se uma amostra de composição conhecida em dióxido de carbono e argônio e calculou-se a contribuição relativa do CO_2 no fornecimento de CO. Essa quantidade do monóxido foi descontada na altura do pico de massa 28, registrado na análise de uma mistura de composição conhecida de nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono.

O registro do espectro foi feito com registrador Speedomax, podendo-se observar na Fig. 5 um exemplo de um espectrograma das várias substâncias analisadas e respectivas sensibilidades.

3.3 - Análise do ar do solo

A análise do espectro de massa dos constituintes das misturas gasosas é descrito em seguida.

Mede-se em milímetros a altura do pico que corresponde ao componente gasoso e multiplica-se esse valor pela sensibilidade usada para cada caso. Para cada amostra analisada, efetuam-se três varreduras, achando-se a média das três leituras, subtraindo-a do "back-ground" médio, feito no começo e no fim das varreduras. Somam-se os resultados encontrados para

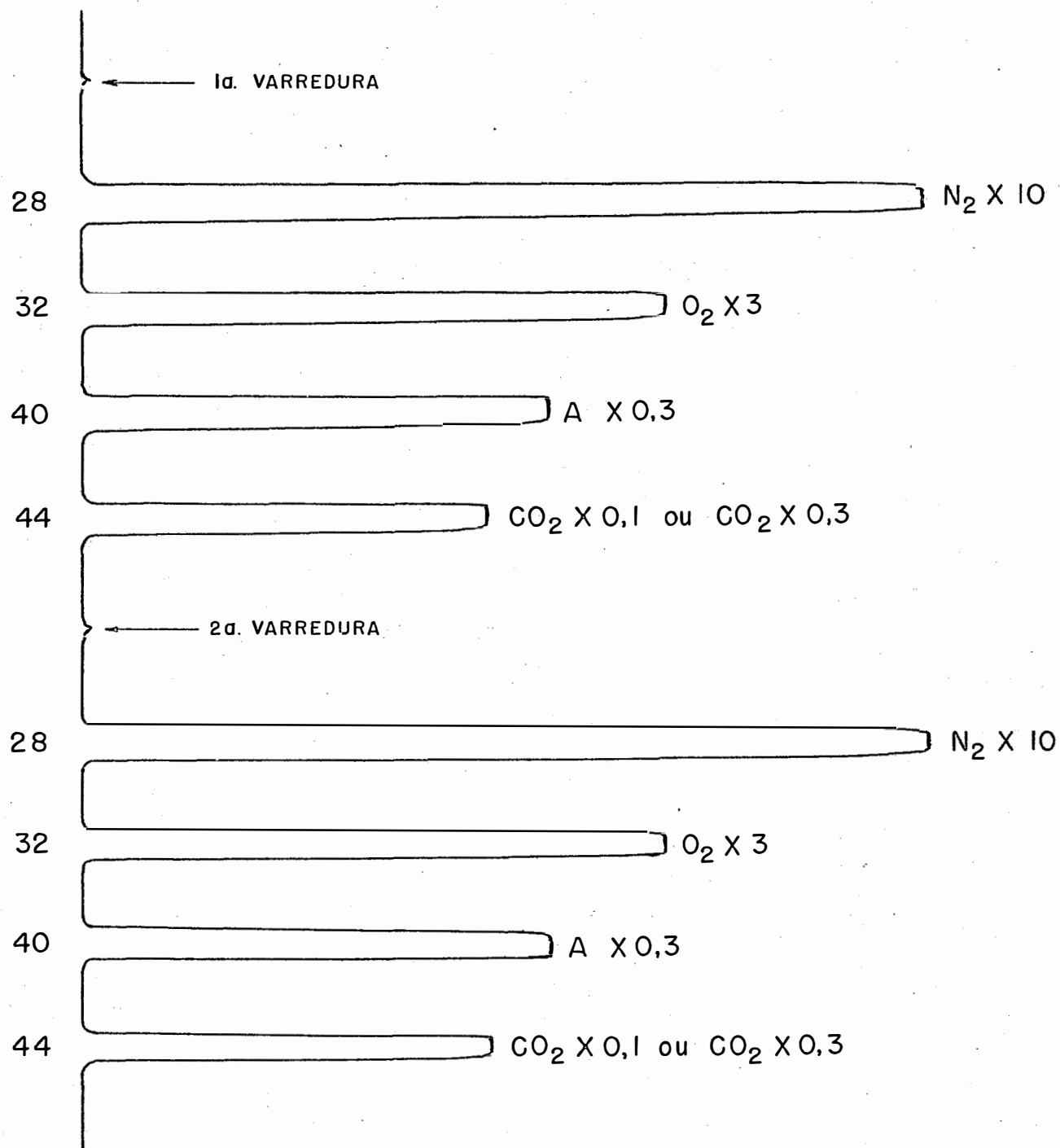


Fig. 5 - Espectrograma de massa das várias substâncias analisadas e respectivas sensibilidades usadas para cada caso

tôdas as espécies analisadas, calculando-se, dessa maneira, a porcentagem de distribuição de cada constituinte na amostra.

Para a análise quantitativa, necessita-se de uma padronização, que depende da sensibilidade do espectrômetro para cada espécie molecular ou atômica. Com êsse fim, tomaram-se amostras de composição conhecida, preparadas sinteticamente, e calcularam-se os fatores de correção para cada substância analisada, os quais foram multiplicados pelos resultados encontrados da maneira descrita no parágrafo anterior, sendo expressos em porcentagem de volume da amostra.

Os fatores de correção encontrados para as espécies analisadas foram os seguintes:

Nitrogênio	0,980
Oxigênio	1,100
Argônio	0,950
Dióxido de carbono	0,995

Para as determinações desses fatores, tomaram-se duas amostras, uma com 33,33% em nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono e, outra, contendo 50,00% de argônio e de dióxido. Essa última amostra possibilitou a correção para o cálculo do nitrogênio devida à interferência do monóxido de carbono, descrita anteriormente.

3.3.1 - Precisão da análise

Com a finalidade de determinar a precisão da análise tomou-se uma ampola de cada um dos três experimentos descritos em 3.1.1 e efetuaram-se oito varreduras para a amostra do gramado e dez para cada amostra dos outros dois experimentos. Os resultados encontram-se no Quadro 2. Pode-se verificar que a precisão da análise foi bastante satisfatória para todos os constituintes das misturas analisadas.

Quadro 2.- Precisão da análise para os diferentes constituintes da amostra do ar do solo, em três diferentes tratamentos.

Gás Analisado	Média	Coeficiente de Variação	
GRAMADO			
N ₂	79,4	± 0,0	0,1 %
O ₂	16,9	± 0,0	0,6 %
A	1,31	± 0,00	0,7 %
CO ₂	2,260	± 0,035	4,4 %
SOLO			
N ₂	79,9	± 0,0	0,1 %
O ₂	18,6	± 0,0	0,4 %
A	1,34	± 0,00	0,7 %
CO ₂	0,181	± 0,003	4,4 %
SOLO + M.O.			
N ₂	80,1	± 0,0	0,1 %
O ₂	18,3	± 0,0	0,7 %
A	1,32	± 0,00	0,7 %
CO ₂	0,314	± 0,004	3,8 %

4 - APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DESCRITAS

Foram feitos dois experimentos para estudar a aplicação das técnicas descritas, um em casa de vegetação e outro no campo.

4.1 - Experimento em casa de vegetação

Com a finalidade de aplicar as técnicas de amostragem e de análise descritas nesse trabalho, montou-se um experimento em casa de vegetação com os seguintes objetivos:

a - estudar a diferença na composição do ar do solo em diferentes tratamentos;

b - estudar a diferença entre a composição do ar do solo e da atmosfera da casa de vegetação;

c - verificar a evolução do dióxido de carbono em diferentes temperaturas do solo;

d - relacionar o teor de dióxido de carbono e de oxigênio no experimento.

4.1.1 - Descrição do experimento

Escolheu-se para o experimento em casa de vegetação a camada Ap de uma Terra Roxa Estruturada, colhida na Estação Experimental de Ribeirão Preto, com as seguintes características:

Físicas		Químicas	
Argila (%).....	49	pH em água	6,0
Limo (%)	26	pH em KCl	5,0
Areia fina (%)	24	C (%)	1,59
Areia grossa (%)	1	N (%)	0,13
Densidade ap. (g/cm ³)	1,05	S (e.mg/100 g TFSA)....	4,8
Densidade real (g/cm ³)	3,00	T (e.mg/100 g TFSA)....	10,9
Umidade a 1/3 atm (%)	31,0	V (%)	44,0
Umidade a 1 atm (%)	26,0	PO ₄ ³⁻ (e.mg/100 g TFSA)	0,01
Umidade a 15 atm (%)	17,0		

A planta utilizada foi o feijoeiro (Phaseolus vulgaris var. Carioca), cujas sementes foram gentilmente cedidas pela Seção de Leguminosas do I.A.C.

O experimento foi conduzido num delineamento inteiramente ao acaso, com 4 tratamentos, especificados abaixo:

A - vasos com planta e com cobertura de parafina, com 6 repetições.

B - vasos com planta e sem cobertura de parafina, com 6 repetições.

C - vasos sem planta e com cobertura de parafina, com 3 repetições.

D - vasos sem planta e sem cobertura de parafina, com 3 repetições.

Os vasos de Mitscherlich foram montados com terra fina seca ao ar. Determinou-se a umidade atual dessa terra, corrigindo-se assim para terra fina seca em estufa, colocando-se, então, uma quantidade suficiente de TFSE até um volume tal que a densidade aparente média de todos os vasos fôsse 1,05gcm⁻³. Cinco amostradores de ar foram colocados a 10 cm de profundidade em cada vaso, por ocasião de sua preparação, para que se

pudesse tirar uma amostra em cada época de amostragem. Cobriu-se 95% da superfície dos vasos dos tratamentos A e C com papel manteiga untado com parafina. Deixaram-se, aqui, apenas orifícios para o plantio das sementes e para irrigação dos vasos. Todos os vasos assim preparados foram levados ao teor de umidade de 31% em peso ($1/3$ atm), repetindo-se essa operação diariamente, por pesagem direta. Montaram-se à parte do experimento alguns vasos onde as plantas pudessem ser sacrificadas, o que permitiu se fizesse um controle da irrigação no experimento.

Plantaram-se três sementes de feijão pré-germinadas em caixa de Petri, em cada vaso dos tratamentos A e B, e colheram-se amostras do ar do solo e do ar atmosférico durante cinco épocas diferentes. A primeira amostragem foi feita doze dias após a instalação do experimento e, as outras quatro, com um intervalo de sete dias uma da outra.

Instalou-se um termoigrógrafo, da Seção de Climatologia do I.A.C., na casa de vegetação, para registrar as variações de temperatura e de umidade relativa do ar no decorrer do experimento. A temperatura máxima do ar registrada foi 34° C e, a mínima, 6° C, estando, porém, a variação diária na faixa de 18 a 30° C. A umidade relativa máxima registrada foi 100% e, a mínima, 5%, ocorrendo essa última apenas uma vez.

Por ocasião da amostragem dos vasos, colocaram-se dois termômetros de solo a 10 cm de profundidade para que se pudesse registrar a temperatura na hora da amostragem.

4.1.2 - Resultados e discussão

Como já se descreveu, anteriormente, o ar do solo nos diferentes tratamentos e nas cinco épocas de amostragem, foi analisado quanto à porcentagem em volume de nitrogênio, oxigênio, argônio e dióxido de carbono, com auxílio do espectrôme-

tro de massa. Os Quadros 3, 4, 5, 6 e 7 mostram os resultados obtidos, sendo que cada valor é média de três varreduras, como mostrou-se em 3.3.

Procedeu-se à análise estatística dos resultados encontrados para os gases analisados, sendo não-significativo tanto o efeito da planta como o da cobertura com parafina na composição do ar do solo, ao nível escolhido de 5%. Explica-se essa semelhança estatística entre tratamentos pelo pequeno desenvolvimento radicular apresentado pelas plantas, tendo como consequência uma atividade biológica que não foi suficiente para modificar a composição da atmosfera do solo. Em vista disso, pode-se considerar que a evolução do dióxido de carbono no experimento foi devida, em grande parte, à atividade dos microrganismos do solo. Por outro lado, o obstáculo à troca livre, causado pela parafina colocada na superfície dos vasos, não teve nenhum efeito nas trocas gasosas entre o ar do solo e o ar da atmosfera.

Durante o decorrer do experimento, nas cinco épocas de amostragem, tiraram-se amostras do ar atmosférico. Nas três primeiras épocas, notou-se que os resultados dos teores em dióxido de carbono eram muito elevados em comparação com os do ar do solo. Durante a quarta época de amostragem, observou-se que o procedimento seguido na retirada da amostra do ar atmosférico não era satisfatório. Nas três primeiras épocas, amostrou-se em primeiro lugar o ar do solo nos vasos, para depois tirar amostras do ar atmosférico da casa de vegetação que já se encontrava contaminado com dióxido de carbono da chama do maçarico, o qual ficava aceso durante toda a operação de amostragem. Esse efeito pôde ser observado, tirando-se amostras no começo e no final da operação de amostragem, encontrando-se, respectivamente, 0,176 e 1,835% em volume de dióxido de carbono. Devido a essa contaminação, os três primeiros resultados analíticos do ar atmosférico foram abandonados.

Quadro 3. - Porcentagem em volume de nitrogênio, oxigênio, argônio e dióxido de carbono, na primeira época de amostragem do ar do solo, nos tratamentos A, B, C, e D, do experimento conduzido em casa de vegetação

Gás analisado	Repetições	Tratamentos			
		A	B	C	D
N ₂	1	79,7	79,9	80,3	80,1
	2	80,3	80,1	79,9	80,0
	3	80,3	79,8	80,0	79,6
	4	80,0	80,1		-
	5	79,9	80,4	-	-
	6	80,2	80,3	-	-
O ₂	1	18,6	18,4	18,0	18,1
	2	18,4	18,1	18,5	18,4
	3	18,6	18,3	18,4	18,8
	4	18,4	18,1		
	5	18,1	17,9		
	6	17,9	18,0		
A	1	1,31	1,41	1,31	1,32
	2	1,32	1,32	1,31	1,32
	3	1,31	1,28	1,32	1,32
	4	1,33	1,32		
	5	1,36	1,31		
	6	1,37	1,27		
CO ₂	1	0,347	0,277	0,287	0,394
	2	0,354	0,375	0,366	0,382
	3	0,318	0,629	0,272	0,286
	4	0,410	0,375		
	5	0,590	0,309		
	6	0,438	0,285		

Quadro 4. - Porcentagem em volume de nitrogênio, oxigênio, argônio e dióxido de carbono, na segunda época de amostragem do ar do solo, nos tratamentos A, B, C e D, do experimento conduzido em casa de vegetação

Gás analisado	Repetições	Tratamentos			
		A	B	C	D
N ₂	1	80,2	80,2	80,9	80,2
	2	80,2	80,1	80,1	80,1
	3	80,0	80,1	80,1	80,1
	4	80,4	80,1		
	5	80,0	80,1		
	6	80,0	80,1		
O ₂	1	18,1	18,1	17,4	18,3
	2	18,1	18,1	18,3	18,3
	3	18,4	18,4	18,4	18,4
	4	18,0	18,3		
	5	18,5	18,5		
	6	18,4	18,4		
A	1	1,31	1,35	1,35	1,34
	2	1,31	1,33	1,33	1,33
	3	1,31	1,32	1,32	1,32
	4	1,30	1,32		
	5	1,32	1,32		
	6	1,33	1,32		
CO ₂	1	0,251	0,253	0,281	0,256
	2	0,255	0,307	0,254	0,240
	3	0,256	0,200	0,247	0,224
	4	0,248	0,262		
	5	0,277	0,253		
	6	0,251	0,230		

Quadro 5. - Porcentagem em volume de nitrogênio, oxigênio, argônio e dióxido de carbono, na terceira época de amostragem do ar do solo nos tratamentos A, B, C e D, do experimento conduzido em casa de vegetação

Gás analisado	Repetições	Tratamentos			
		A	B	C	D
N ₂	1	80,0	80,0	80,0	80,3
	2	80,0	80,1	79,8	80,1
	3	80,0	79,8	79,6	80,0
	4	79,8	79,9		
	5	79,8	79,9		
	6	80,2	79,9		
CO ₂	1	18,4	18,5	18,5	17,8
	2	18,5	18,4	18,7	18,1
	3	18,5	18,6	18,7	18,5
	4	18,6	18,5		
	5	18,6	18,6		
	6	18,3	18,5		
A	1	1,32	1,32	1,38	1,33
	2	1,29	1,30	1,33	1,33
	3	1,32	1,33	1,33	1,33
	4	1,33	1,33		
	5	1,42	1,31		
	6	1,33	1,31		
CO ₂	1	0,275	0,256	0,235	0,220
	2	0,228	0,288	0,231	0,221
	3	0,235	0,214	0,339	0,219
	4	0,238	0,260		
	5	0,250	0,200		
	6	0,222	0,264		

Quadro 6. - Porcentagem em volume de nitrogênio, oxigênio, argônio e dióxido de carbono, na quarta época de amostragem do ar do solo nos tratamentos A, B, C e D, do experimento conduzido em casa de vegetação

Gás analisado	Repetições	Tratamentos			
		A	B	C	D
N ₂	1	79,8	79,9	80,1	80,1
	2	80,0	80,0	80,2	80,0
	3	79,9	79,9	80,0	80,1
	4	79,9	79,9		
	5	79,9	79,9		
	6	80,0	79,9		
CO ₂	1	18,6	18,6	18,4	18,4
	2	18,5	18,5	18,3	18,6
	3	18,6	18,6	18,6	18,4
	4	18,6	18,6		
	5	18,4	18,6		
	6	18,5	18,6		
A	1	1,32	1,31	1,32	1,33
	2	1,31	1,30	1,33	1,31
	3	1,31	1,32	1,31	1,30
	4	1,31	1,32		
	5	1,31	1,31		
	6	1,27	1,32		
CO ₂	1	0,242	0,267	0,212	0,240
	2	0,226	0,185	0,222	0,204
	3	0,216	0,213	0,203	0,189
	4	0,220	0,201		
	5	0,209	0,258		
	6	0,200	0,219		

Quadro 7. - Porcentagem em volume de nitrogênio, oxigênio, argônio e dióxido de carbono, na quinta época de amostragem do ar do solo, nos tratamentos A, B, C, e D, do experimento conduzido em casa de vegetação

Gás analisado	Repetições	Tratamentos			
		A	B	C	D
N ₂	1	79,9	79,9	79,9	80,0
	2	79,9	80,1	79,9	80,1
	3	80,0	80,1	79,9	79,8
	4	80,1	79,9		
	5	79,9	79,9		
	6	80,0	79,9		
O ₂	1	18,6	18,7	18,7	18,5
	2	18,6	18,5	18,6	18,5
	3	18,5	18,5	18,6	18,7
	4	18,4	18,5		
	5	18,6	18,7		
	6	18,4	18,5		
A	1	1,31	1,30	1,31	1,33
	2	1,32	1,32	1,31	1,32
	3	1,31	1,32	1,31	1,31
	4	1,32	1,30		
	5	1,31	1,30		
	6	1,35	1,31		
CO ₂	1	0,227	0,198	0,193	0,228
	2	0,200	0,237	0,213	0,201
	3	0,210	0,237	0,213	0,195
	4	0,231	0,250		
	5	0,210	0,212		
	6	0,281	0,250		

Na quarta e quinta épocas de amostragem, tomaram-se amostras do ar atmosférico e da atmosfera do solo dos vasos, encontrando-se os resultados analíticos, média de três amostras, no Quadro 8.

Quadro 8 - Variação entre os constituintes gasosos do ar do solo e do ar atmosférico em duas épocas diferentes, em porcentagem de volume

Gás analisado	Ar atmosférico	Tratamentos			
		A	B	C	D
<u>Quarta época</u>					
N ₂	80,3	79,9	79,9	80,1	80,1
O ₂	18,3	18,5	18,6	18,4	18,5
Ar	1,31	1,30	1,31	1,32	1,31
CO ₂	0,176	0,219	0,224	0,212	0,211
<u>Quinta época</u>					
N ₂	80,1	80,0	79,9	79,9	80,0
O ₂	18,5	18,5	18,6	18,6	18,6
Ar	1,31	1,32	1,31	1,31	1,32
CO ₂	0,170	0,227	0,222	0,207	0,208

Os dados obtidos mostram que a porcentagem de dióxido de carbono no ar do solo é mais elevada que a do ar atmosférico, enquanto a dos demais componente permanece mais ou menos constante, em condições de boa aeração.

Com os dados de temperatura do solo na hora da amostragem a 10 cm de profundidade e a média dos teores em dióxido de carbono nas cinco épocas, elaboraram-se os gráficos representados na Fig. 6.

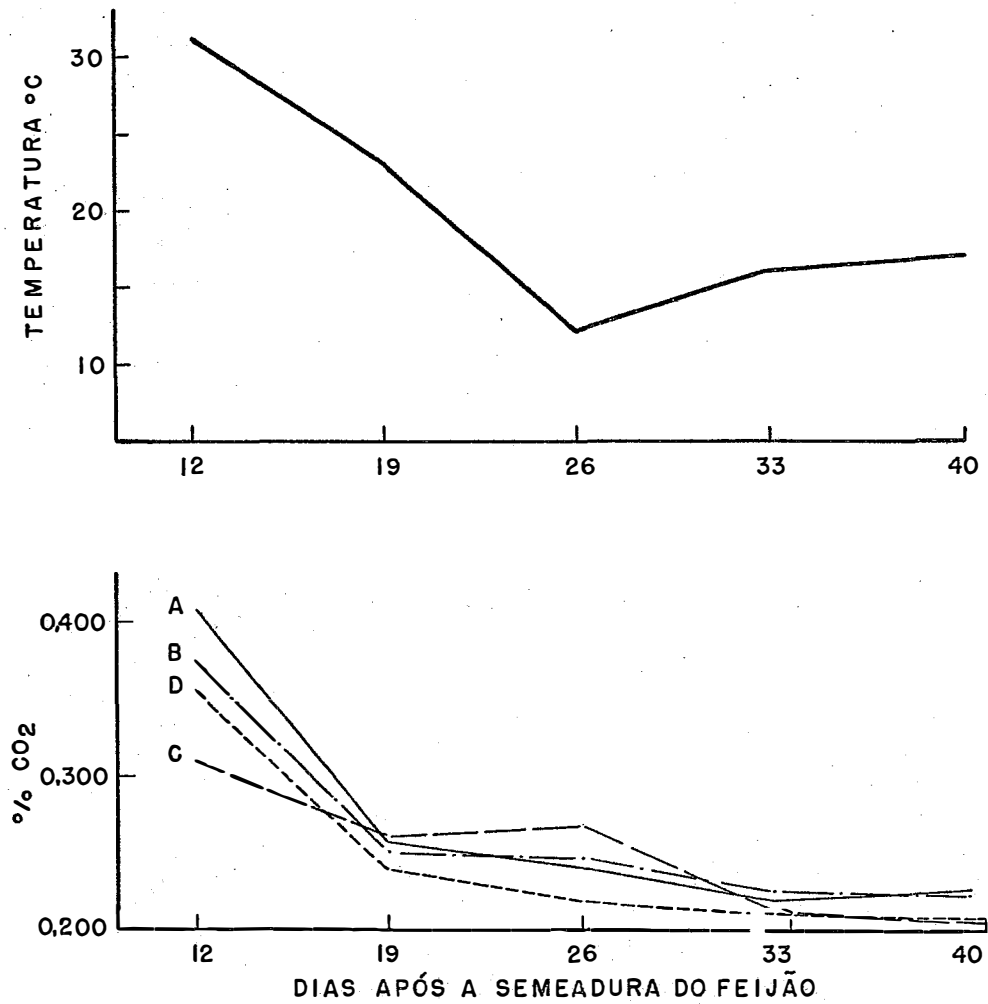


Fig. 6 - Variação do teor de CO₂ em porcentagem de volume, com a temperatura do solo nos quatro tratamentos e nas cinco épocas de amostragem

No Quadro 9 encontram-se os dados de temperatura e concentrações de dióxido de carbono, como média dos tratamentos.

Pela observação da Fig. 6 e do Quadro 9, pode-se notar que a atividade biológica, em termos de desprendimento de dióxido de carbono, como o fez VILAIN et al. (57), acompanha bem de perto as variações de temperatura.

Quadro 9 - Temperatura do solo e concentração em CO₂ nos quatro tratamentos do experimento conduzido em casa de vegetação

Temperatura do solo	Concentração de CO ₂			
	A	B	C	D
31	0,409	0,375	0,308	0,354
23	0,256	0,251	0,261	0,240
12	0,242	0,247	0,268	0,219
16	0,219	0,224	0,212	0,211
17	0,227	0,222	0,207	0,208

Com o objetivo de verificar o comportamento do dióxido de carbono em relação ao oxigênio, nesse experimento, foram correlacionados os valores médios de ambos os componentes, tirados dos resultados dos Quadros 3, 4, 5, 6 e 7, verificando-se ser $r = -0,47$, significativo ao nível de 5%, o que vem concordar com os mais diversos autores (37), que a cada consumo de oxigênio corresponde uma liberação de dióxido de carbono pelas raízes e pelos microrganismos do solo.

4.2 - Experimento de campo

Com a finalidade de verificar a variação na composição da atmosfera do solo em profundidade e acompanhar essa variação durante determinado período de tempo, instalou-se um experimento no campo, com auxílio de amostradores descritos em 3.1.

4.2.1 - Descrição do experimento

Utilizando-se dos amostradores de campo, um a 10 e outro a 20 cm de profundidade, colocados num solo com vegetação de gramínea, amostrou-se o ar nessas duas profundidades em quatro períodos diferentes: 4 h , 8 h , 12 h e 16 h.

Dois termômetros foram instalados no solo, um a 10 e outro a 20 cm, para registrar a temperatura na hora da amostragem.

Amostrou-se, também, no período estudado, o ar atmosférico, para se ter uma base para comparação da variação dos diversos constituintes das amostras gasosas coletadas do solo.

4.2.2 - Resultados e discussão

Os resultados analíticos do experimento encontram-se no Quadro 10. Pode-se notar uma variação bastante grande do teor em dióxido de carbono e oxigênio em profundidade no solo, e uma variação ainda maior quando os resultados são confrontados com a composição do ar atmosférico.

Tais resultados, além de concordar com os obtidos por outros autores (36), (37), (57), levam a concluir que a metodologia utilizada possibilita caracterizar a atmosfera de diferentes camadas do solo, pondo em evidência heterogeneidades locais, que são de bastante importância no estudo da dinâmica da aeração do solo.

A variação da composição do ar do solo durante os diferentes períodos não foi pronunciada, talvez por ter sido muito pequena a variação da temperatura durante o dia, que foi de 18,4 a 22,6° C aos 10 cm de profundidade, e 19,8° C aos 20cm.

Quadro 10 . - Variação na composição da atmosfera do solo a duas profundidades e em quatro períodos diferentes, em solo com gramínea.

Gás analisado	Hora			
	4	8	12	16
	<u>ar atmosférico</u>			
N ₂	80,1	80,2	80,4	80,1
O ₂	18,5	18,4	18,1	18,4
A	1,34	1,34	1,34	1,33
CO ₂	0,101	0,100	0,094	0,102
	<u>ar do solo - 10 cm de profundidade</u>			
N ₂	79,0	79,4	79,6	79,5
O ₂	18,5	18,4	18,1	18,3
A	1,35	1,36	1,30	1,33
CO ₂	1,130	0,962	0,939	0,953
	<u>ar do solo - 20 cm de profundidade</u>			
N ₂	79,4	79,5	79,3	79,5
O ₂	17,7	17,7	17,9	17,7
A	1,31	1,31	1,31	1,29
CO ₂	1,471	1,403	1,410	1,458

5 - CONCLUSÕES

Para as condições em que foi realizado o presente trabalho, podem-se destacar as seguintes conclusões:

1. O amostrador proposto permite, além de tirar amostras microvolumétricas, que elas sejam guardadas por longo tempo.

2. O tipo de amostrador descrito para experimentos em casa de vegetação permite retiradas de amostras sem perturbar a unidade em estudo.

3. O tipo de amostrador descrito para experimentos de campo pode ser inserido com facilidade no terreno, permitindo fazer amostragens a diversas profundidades do solo.

4. O emprêgo do espectrômetro de massa na determinação do ar do solo oferece uma série de vantagens, como necessidade de pequeno volume de amostra, rapidez e precisão na análise, e permite a análise conjunta dos diversos constituintes de uma mesma amostra.

5. Deve-se tomar cuidado na amostragem do ar atmosférico, evitando sempre a sua contaminação com o CO_2 da chama do maçarico.

6. O teor de CO_2 no ar do solo nos vasos mostrou-se sempre maior que na atmosfera.

7. A evolução do CO_2 no experimento em casa de vegetação acompanhou, aproximadamente, as variações da temperatura do solo.

8. O resultado da correlação entre CO_2 e O_2 ($r = -0,47$), significativo ao nível de 5%, mostra que existe um consumo de O_2 e uma liberação de CO_2 pelas raízes e microrganismos do solo.

9. Observou-se no experimento de campo que a concentração do CO_2 e do O_2 variou bastante nas profundidades de 10 e 20 cm.

10. A técnica proposta possibilita a caracterização de heterogeneidades locais, aspecto importante no estudo da dinâmica da aeração do solo.

11. A metodologia adotada nesse trabalho, apesar de nova, conduz a resultados semelhantes a outros apresentados na literatura.

6 - RESUMO

Foi feito um estudo da composição do ar do solo, utilizando-se dois tipos de amostradores e fazendo-se as análises com espectrômetro de massa.

Os dois amostradores foram feitos visando-se mínima perturbação no sistema em estudo durante a amostragem, e para possibilitar a coleta de uma amostra pequena (0,5 ml). Um dos amostradores, para ser usado em experimentos em casa de vegetação, consiste de um tubo de vidro, que não precisa ser retirado do vaso após a amostragem. O outro amostrador, para ser usado no campo, consiste de um tubo de cobre, provido de ponta para facilitar a introdução no solo. Em ambos os casos, a amostra foi aspirada lentamente para dentro de uma ampola de vidro, a qual foi hermêticamente fechada e guardada para análise por espectrometria de massa.

Descreveram-se também, de maneira geral, os componentes básicos do espectrômetro de massa utilizado na análise do ar do solo, e mostrou-se o emprêgo do aparelho para êsse fim.

Como aplicação da metodologia descrita e com a finalidade de obtenção de dados sôbre a composição do ar do solo, realizaram-se dois experimentos, sendo um em casa de vegetação e outro no campo.

No experimento em casa de vegetação, pôde-se constatar, através de análise estatística, que nem a planta nem a cobertura de parafina nos vasos influenciaram na composição do ar do solo, nas condições estudadas. Em duas épocas diferentes, pôde-se observar a diferença entre o ar atmosférico e o do solo quanto ao teor em dióxido de carbono. Mostrou-se, também, uma flutuação no teor em CO_2 , com a variação da temperatura. Verificou-se a existência de correlação entre os teores de dióxido de

carbono e do oxigênio no decorrer do experimento, encontrando-se um $r = -0,47$, significativo a 5%.

No experimento de campo, mostrou-se a variação da composição da atmosfera do solo em profundidade. A pequena variação da temperatura durante os períodos de amostragem fêz com que não houvesse uma variação pronunciada da composição gasosa entre êsses períodos, nas profundidades estudadas.

7 - SUMMARY

The composition of the gaseous phase was studied using two types of samplers and a mass spectrometer.

The two samplers were made so as to cause minimum disturbance in the system during the sampling procedure, as well as to permit the obtention of a small sample for analysis. One of the sampler, to be used in greenhouse, was made of a glass tube that did not have to be removed from the soil after sampling. The other sampler, to be used in the field, was made of a copper tube. In both cases, the soil air sample was sucked into a glass ampoule which was sealed and kept for analysis by the mass spectrometer.

The basic components of the mass spectrometer and the utilization of the apparatus for the determination of the soil air composition were described.

Two experiments were conducted, one in the greenhouse and another in the field, as an application of the method described to study the soil air composition.

Statistical analysis showed that, in the greenhouse experiment, neither the plant nor the covering of the soil with paraffin, had any influence on the composition of the soil atmosphere, under the conditions of the experiment. The difference of carbon dioxide content between the air and the soil atmosphere was evaluated in two different sampling periods. Also, the variation of CO₂ content with temperature was demonstrated.

In the field experiment the composition of the soil atmosphere was determined at two depths. Only small changes in the composition of the soil air were detected, what was attributed to the small change in temperature.

8 - LITERATURA CITADA

1. BIRKLE, D. E.; LETEY, J.; STOLZY, L. H. & SZUSZKIEWICZ, T. E.
Measurement of oxygen diffusion rates with the platinum microelectrode. II. Factor influencing measurement. *Hilgardia* 35:555-566, 1964.
2. BLAKE, G. R. & PAGE, J. B. Direct measurement of gaseous diffusion in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 13:37-42, 1948.
3. BOYTON, D.; DEVILLERS, J. & REUTHER, W. Are the different oxygen concentrations critical for the different phases of root activity? *Science* 88:569-570, 1938.
4. BRYCE, W. A. Mass spectrometry in research. In: Mass spectrometry. N.York, McGraw-Hill, 1963. p.45-69.
5. CLARK JR.; L. C. Wolf, R.; GRANGER, D. & TAYLOR, Z.
Continuous recording of blood oxygen tensions by polarography. *J. appl. Physiol.* 6:89-193, 1953.
6. CURRIE, D. C. Gaseous diffusion in the aeration of aggregated soils. *Soil Sci.* 92:40-45, 1961.
7. ----- . The importance of aeration in providing the right conditions for plant growth. *J. Sci. Fd Agric.* 13:380-385, 1962.
8. DAVIES, P. W. Physical techniques in biological research. N. York, Academic Press, 1962. v. 4.
9. DUCKWORTH, H. E. Mass spectroscopy. Cambridge, University Press, 1958 206p.
10. ELLIOT, R. M. Ion sources. In: Mass spectrometry. N. York, McGraw-Hill, 1963 p.69-104.

11. ENOCH, H. & FALKENFLUG, U. An improved membrane systems for oxygen probes. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 32: 445-446, 1968.
12. EVANS, D. D. & KIRKHAM, D. Measurement of the air permeability of soil in situ. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 14:65-72, 1949.
13. GRABLE, A. R. Soil aeration and plant growth. Adv. Agron. 18:58-106, 1966.
14. GREENWOOD, D. J. Effect of oxygen distribution in the soil on plant growth. In: Proceedings of the Fifteenth Easter School in Agricultural Science. Nottingham, W. J. Whittington, 1968. p.202-203.
15. GROVER, B. L. Simplified air permeameters for soil in place. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 19:414-418, 1955.
16. HACK, H. R. B. An application of a method of gas micro-analysis to the study of soil air. Soil Sci. 82:217-231, 1956.
17. IMRE, J. Experiments on the air permeability of forest soils by radium-emanation method. Can. J. Earth Sci. 3:419-429, 1966.
18. JENSEN, C. R. Oxygen diffusion through soil and roots measured with oxygen-18. Ames, Iowa State University of Science and Technology, 1961. 116p. (PhD. Thesis)
19. -----; VAN GUNDY, S. D. & STOLZY, L. H. Recording CO₂ in soil root systems with a potentiometric membrane electrode. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 29:631-633, 1965.

20. KERVIN, L. Ion optics. In: Mass spectrometry. N.York, McGraw Hill, 1963. p.104-179.
21. LEMON, E. R. & ERICKSON, A. E. The measurement of oxygen diffusion in the soil with a platinum microeletrode. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 16:160-163, 1952.
22. ----- & ----- . Principle of the platinum Microeletrode as a method of characterizing soil aeration. Soil Sci. 79:383-392, 1955.
23. LETEY, J. Measuring aeration. In: Drainage for efficient crop production conference. American Society for Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan, 1965. p.6-10.
24. LETEY, J. & STOLZY, L. H. Measurement of oxygen diffusion rates with the platinum microeletrode. I. Theory and equipaments. Hilgardia 35:545-554, 1964.
25. -----; ----- & BLANCK, G. B. Effect of duration and timing of low oxygen content on shoot and root growth. Agron. J. 54:34-37, 1962.
26. LYONS, J. M.; McGLASSON, W. B. & PRATT, H. K. Ethylene production, respiration, and internal gas concentrations in cantaloupe fruits at various stages of maturity. Pl. Physiol. 37:31-36, 1962.
27. LYTAEV, I. A. Rapid method for determining porosity of soil aggregates in a vacuum. Soviet Soil Sci. 1:98-103, 1966.
28. MARSHALL, T. J. The diffusion of gases through porous media. J. Soil Sci. 10:79-82, 1959.

29. MILLINGTON, R. J. Gas diffusion in porous media. Science 130:100-102, 1959.
30. NEVILLE, J. R. Electrochemical device for measuring oxygen. Rev. scient. Instrum. 33:51-55, 1962.
31. PENMAN, H. L. Gas and vapor movements in the soil. I. The diffusion of vapours through porous solids. J. agric. Sci. 30:437-461, 1940.
32. PRIHAR, S. S. & SANDHU, B. S. A rapid method for soil moisture determination. Soil Sci. 105:142-144, 1968.
33. PRIHAR, S.S. & VERMA, K. S. A rapid method for direct determination of air porosity on soil. Soil Sci. 107:145-147, 1969.
34. RANEY, W. A. Field measurement of oxygen diffusion through soil. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 14:61-65, 1949.
35. RID, H. Uber eine Feldmethode zur Messung der Bodendurchluftung. S. Pfl-Ernahr. ["]Dung. Bodenk. 88:227-231, 1960.
36. RUSSEL, E. J. & APPLEBYARD, A. The atmosphere of the soil: its composition and the causes of variation. J. agric. Sci. 7:1-48, 1915.
37. RUSSEL, E. W. Soil conditions and plant growth. 9th ed. Londres, Longmans, 1961. 688p.
38. RUSSEL, M. B. A simplified air-pycnometer for field use. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 14:73-75, 1949.
39. ----- Soil aeration and plant growth. In: Soil physical conditions and plant growth. N. York, Academic Press, 1952. p.253-302.

40. SALATI, E. Noções sôbre espectrometria de massa. Piracicaba, E. S. A. "Luiz de Queiroz", 1970. 9p. (Mimeografado)
41. SCHOLANDER, P. F. & EVANS, H. J. Micro-analysis of fractions of a cubic millimeter of gas. J. biol. Chem. 169:551-560, 1947.
42. SEVERINGHAUS, J. W. & BRADLEY, A. F. Electrodes for blood pO_2 and pCO_2 determination. J. appl. Physiol. 13:515-520, 1958.
43. SKRIPKIN, A. A. Apparatus for determining the amount of carbon dioxide from soil. Soviet Soil Sci. 4:485-493, 1959.
44. SNELL, F. M. Eletrometric measurement of CO_2 and bicarbonate ion. J. appl. Physiol. 15:729-732, 1960.
45. SOMMERFELDT, T. G. & KNUTSON, K. W. A semi micro technique for studying the oxygen content of gases. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 29:224-225, 1965.
46. STOLZY, L. H. & LETEY, J. Characterizing soil oxygen with a platinum microeletrode. Adv. Agron. 16:249-279, 1964.
47. -----;----- . Measurements of oxygen diffusion rates with the platinum microeletrode. III. Correlation of plant response to soil oxygen rates. Hilgardia 35:567-576, 1964.
48. STOW, R. W.; BAER, R. F. & RANDALL, B. F. Rapid measurement of the tension of carbon dioxide in blood. Archs. phys. Med. Rehabil. 38:646-650, 1957.

49. TACKETT, J. L. Theory and application of gaseous chromatography in soil aeration research. Proc. Soil. Sci. Soc. Am. 32:346-350. 1968.
50. TANNER, C. B. & WENGEL, R. W. An air permeameter for field and laboratory use. Proc. Soil. Sci. Soc. Am. 21:663-664, 1957.
51. TASMAN, H. A.; BOERBOOM, A. J. H. & KISTEMAKER, J. Vacuum techniques. In: Mass spectrometry. N.York, McGraw Hill, 1963. p.275-334.
52. TAYLOR, S. A. Oxygen diffusion in porous media as a measure of soil aeration. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 14:55-61, 1949.
53. VAN BAVEL, C. H. M. Soil aeration theory based on diffusion. Soil Sci. 72:33-46, 1951.
54. ----- . Simple diffusion well for measuring soil specific diffusion impedance and soil air composition. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 18:229-234, 1954.
55. VAN GROENEWOUD, H. Methods and apparatus for measuring air permeability of the soil. Soil Sci. 106:275-280, 1968.
56. VILAIN, M. Aeration du sol. Annls agron. 14:967-998, 1963.
57. ----- & DRUELLE, J. P. Extraction des petits échantillons de gaz du sol. Dosage par chromatographie. Annls agron. 18:507-528, 1967.
58. WIERSUM, L. K. Some experiences in soil aeration measurement and relationships to depth of rooting. Neth. J. agric. Sci. 8:245-252, 1960.

59. WILLEY, C. R. & TANNER, C. B. Membrane-covered electrode for oxygen measurement in soils. Madison, University of Wisconsin, 1961. 6p. (Soil Bull. 3)
60. ----- & ----- . Membrane-covered electrode for measurement of oxygen concentration in soil. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 27:511-515, 1963.
61. YAMAGUCHI, M.; HOWARD, F. D.; HUGHES, D. L. & FLOCKER, W. J. An improved technique for sampling and analysis of soil atmosphere. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 26:512-513, 1962.