

Determinação da porosidade do solo e obtenção das curvas de retenção de água do solo e suas propriedades correlatas utilizando a Ressonância Magnética Nuclear em baixo campo⁽¹⁾

Luiz Filipe Carvalho de Souza Alvarez⁽²⁾ e Etelvino Henrique Novotny⁽³⁾

⁽¹⁾ Trabalho realizado com recursos do CNPq. ⁽²⁾ Agrônomo, Doutor, Pesquisador, Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1024, Rio de Janeiro-RJ. ⁽³⁾ Graduando em Engenharia Química, UFRJ, localidade da instituição (Ilha do - Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Bloco A, 2 andar - Cidade Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 21941-909.

Resumo – A determinação do tamanho dos poros e da curva de retenção de água são dois atributos importantes da ciência dos solos. Entretanto, atualmente o método disponível para tal determinação é demorado, impreciso e oneroso. Como método alternativo ao presente, pode ser feito o uso da RMN em baixo campo. Porém, pelos métodos disponíveis, tem como resultado um problema com duas incógnitas. Isso porque, o decaimento é função do tamanho dos poros e da relaxatividade superficial. Sendo assim, Song et al (2000), propôs um método que acessa diretamente os eingenmodes superiores que depende somente do tamanho do poro. Porém, não é possível analisar amostras com alto teor de ferro. Então, propõem-se uma nova metodologia utilizando um eco de spins para a detecção do sinal, para superar esta limitação. Neste projeto, foram feitos experimentos com solos ricos em ferro e com rochas sintéticas porosas para a determinação de tamanho de poros. Foi possível a aquisição do sinal de RMN até mesmo para amostras com elevado ferromagnetismo e determinou-se com precisão e acurácia a porosidade das rochas sintéticas.

Palavras-Chave: distribuição do tamanho de poros, propriedades físico-hídricas de solos, DDIF, detecção de eigenmodes.

Introdução

A distribuição do tamanho dos poros e a curva de retenção de água no solo (CRAS) têm grande importância em diversos processos e possui uma ampla aplicação em diversas áreas da ciência. Com essa informação é possível determinar propriedades que influenciam as taxas de infiltração do solo, processos de escoamento e erosão, crescimento da planta entre outros. No entanto, tal determinação é realizada atualmente por um método oneroso, demorado e sujeito a resultados imprecisos, tornando este um método nada vantajoso.

As limitações desse método são muitas, porém sua principal está no fato da longa espera, que pode chegar a meses, para que as amostras atinjam o equilíbrio hidrostático necessário. Também, a metodologia atual é suscetível a erros, como perda de continuidade de drenagem do solo em baixos potenciais matriciais. Além disso, há uma alta demanda de compra e manutenção dos equipamentos, manutenção de funcionários, alto gasto de energia por um longo tempo entre outras coisas que tornam a técnica onerosa. Alto custo mais longo tempo para obtenção de resultados associado aos resultados potencialmente imprecisos é igual a uma metodologia que precisa ser atualizada.

Nessa equação surge o RMN em baixo campo. O uso desse equipamento para a determinação de tamanho de poros em solos seria um grande avanço. O equipamento tem baixo custo de manutenção, as medidas são rápidas e precisas. Entretanto, o grande desafio dessa técnica está numa limitação matemática. Isso porque, pelos métodos atuais utilizando a RMN, trata-se de um problema inverso mal posto, onde a relaxação observada depende da relaxatividade superficial e do tamanho do poro, transformando numa “equação de duas incógnitas”, que não tem solução única.

A determinação da relaxatividade superficial não é vantajoso, pois é demorado e tedioso (Novotny et al., 2023). Logo, a eliminação desse parâmetro se faz necessária. Para contornar isso, Costabel e Yaramanci (2013) propuseram a estimativa direta das CRAS a partir de medidas de T_1 ou T_2 , evitando a determinação da distribuição do tamanho dos poros, porém, o método funciona satisfatoriamente apenas para amostras com teores de areia superiores a 90%. Por outro lado, Müller-Petke et al. (2015) e Costabel et al. (2018) propuseram um método numérico para acessar o primeiro eigenmode (o modo de difusão dos

experimentos T_1 e T_2), no entanto, este método é aplicável apenas para sistemas com uma distribuição de tamanho de poros única e estreita. Mais recentemente, Costabel e Hiller (2021) propuseram um método de inversão conjunta complicado e demorado para dados de relaxometria de RMN que requer os decaimentos de RMN das amostras saturadas com água e pelo menos um na saturação parcial. Além disso, o método depende fortemente do pressuposto sobre a geometria da seção transversal dos capilares do solo. Ademais, como os métodos anteriores, funcionou apenas para amostras arenosas.

Para mudar isso, um novo método foi proposto que acessa diretamente os eigenmodes superiores, que dependem apenas do tamanho do poro. Esse método foi proposto por Song e colaboradores (Song et al., 2000; Lisitsa e Song, 2001; Song, 2003). A formulação física e matemática desse método pode ser encontrada em Song (2003) e Liu et al. (2014). Além disso, a validação desse método, utilizando amostras porosas sintéticas, com distribuição de tamanho de poro conhecidas, é dada em de Pierre et al. (2022).

Apesar de elegante e ser um enorme avanço, o método proposto por Song não se aplica para amostras com alto teor de ferro. Isso porque, amostras nessas condições, resultam em decaimentos do sinal de RMN extremamente rápido, menor que o tempo morto do equipamento, sendo portanto, impossível de ser detectado.

Para resolver essa questão, propõem-se uma modificação das sequências de pulsos propostas por Song, incluindo um eco de spin a ser adquirido. Com isso ocorre a refocalização dos spins defasados devido ao efeito do ferro, possibilitando a aquisição do sinal da água saturante mesmo em solos extremamente ferromagnéticos. O objetivo deste trabalho é validar este novo método para amostras de rochas porosas sintéticas cuja distribuição do tamanho dos poros é conhecida, para posteriormente sem empregado em amostras de solos.

Material e Métodos

Nove amostras de solos com conteúdo variável de Fe_2O_3 (de 6 a 565 g kg^{-1}), incluindo duas ferromagnéticas (amostras atraídas por um magneto ordinário de ferrite), foram saturadas com água e analisadas pelas sequências de pulsos propostas, ou seja, cuja aquisição do sinal é através de um eco de spin. Rochas sintéticas com diferentes tamanhos de poros (Chencarek ??) foram saturadas com água e termalizadas a 30 °C.

Todas as análises foram realizados em um equipamento SpecFit com B_0 de 0,27 T (frequência de Larmor de 11,4 MHz). Determinou-se a relaxação longitudinal (spin-rede) utilizando-se a sequência de inversão e recuperação; a relaxação transversal (spin-spin) foi determinada pela sequência Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG); e após otimização do parâmetro tempo de codificação (te), as amostras de rochas porosas sintéticas foram analisadas pela sequência de pulsos modificada (DDIF com ecos de spins).

Todos os decaimentos foram ajustados por funções multi-exponenciais assim como utilizando a transformada inversa de Laplace.

Resultados e Discussão

O uso da sequência modificada possibilitou a aquisição de sinal de todas as amostras, com ganho de mais de duas vezes na intensidade do sinal (Figura 1), inclusive para aquelas com elevado ferromagnetismo, não detectadas pela sequência convencional (Figura 2).

Com a sequência modificada foi possível detectar a água saturando as amostras de forma inédita e sem precedentes. Isso possibilitará a utilização da metodologia proposta por Novotny et al. (2023) para um conjunto muito mais amplo de amostras, sem restrições.

A seguir, visando verificar a adequabilidade da nova sequência e validá-la, determinou-se a distribuição do tamanho dos poros de duas amostras de rochas porosas sintéticas, previamente analisadas por microtomografia, i.e., cuja distribuição do tamanho dos poros foi determinada por um método de referência.

Figura 1. Comparação entre a sequência proposta por Song (2003) e a modificação utilizando detecção por eco de spin. Nessa comparação utilizou-se apenas as amostras ferri- e diamagnéticas (sem atração magnética) visto que estas não são detectadas pela sequência original.

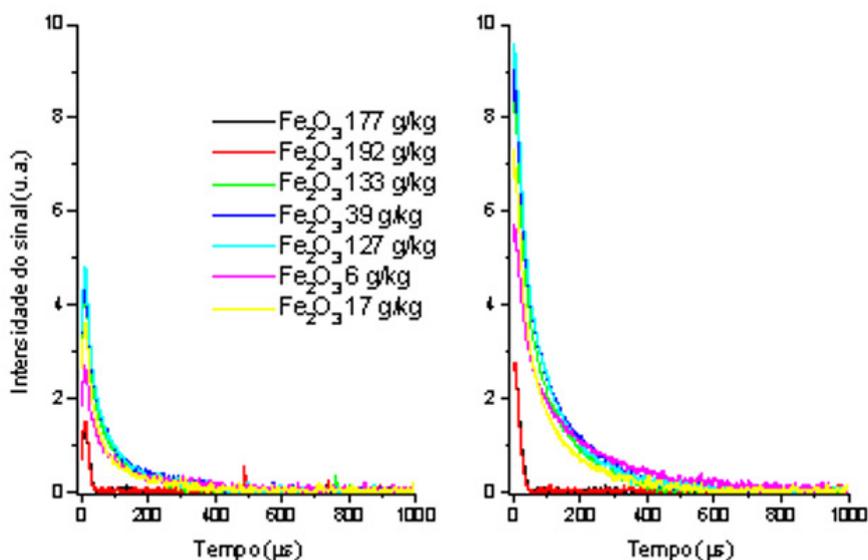
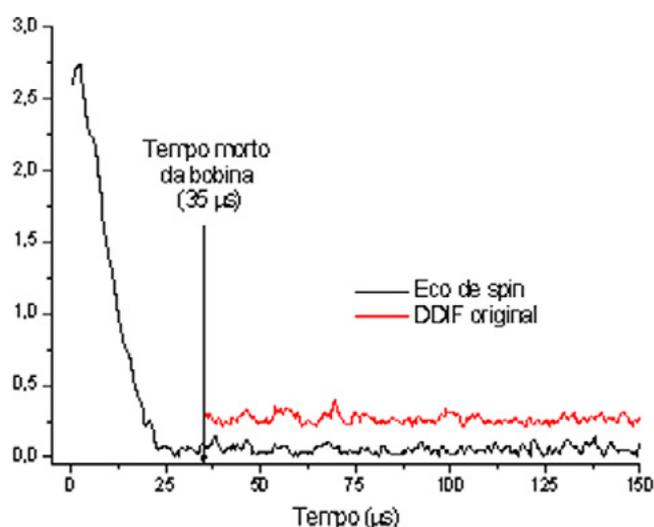


Figura 2. Detecção do sinal em amostra com elevado ferromagnetismo, amostra com 565 g/kg de Fe₂O₃ e fortemente atraída por um pequeno magneto de ferrite.



Para isso primeiro é necessário determinar o tempo de relaxação spin-rede (T_1) pelo método consagrado: inversão recuperação (Figura 3), visto que nos experimentos de RMN é necessário aguardar ao menos $5 T_1$ para repetir-se os experimentos, portanto esse parâmetro deve ser conhecido para os experimentos seguintes. Além disso, a distribuição de T_1 também pode ser utilizada para determinar-se a distribuição do tamanho dos poros, desde que se conheça a relaxatividade superficial, o mesmo sendo válido para a relaxação transversal (T_2), cuja determinação é muito mais rápida (Figura 4).

A presença de mais de uma distribuição (4 ou 3 máximos para T_1 e T_2 , respectivamente), sendo o esperado apenas um máximo baseado nos resultados da microtomografia, indicam que o sistema estudado não atende à premissa do regime de difusão rápida necessária para o uso dessas distribuições para determinação da distribuição do tamanho dos poros (Novotny et al., 2023).

Figura 3. Determinação da distribuição de T_1 de uma amostra de rocha porosa sintética utilizando a sequência de Inversão Recuperação.

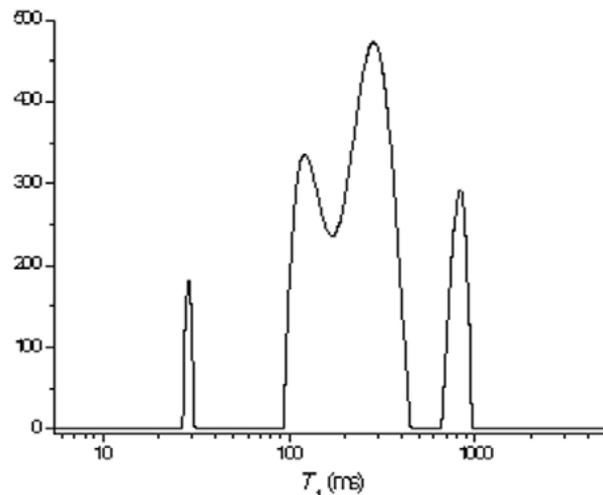
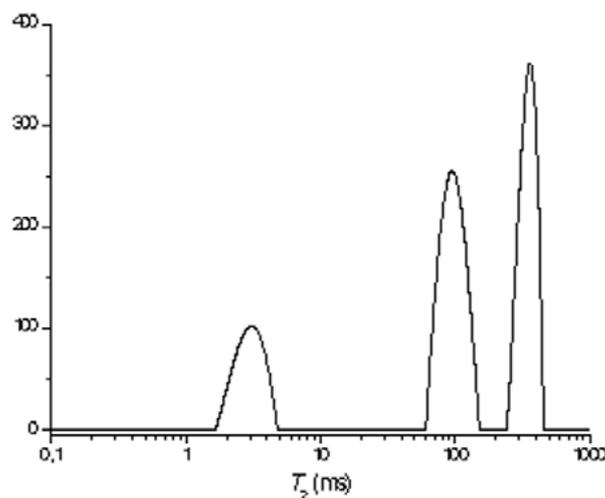


Figura 4. Determinação da distribuição de T_1 de uma amostra de rocha porosa sintética utilizando a sequência CPMG.



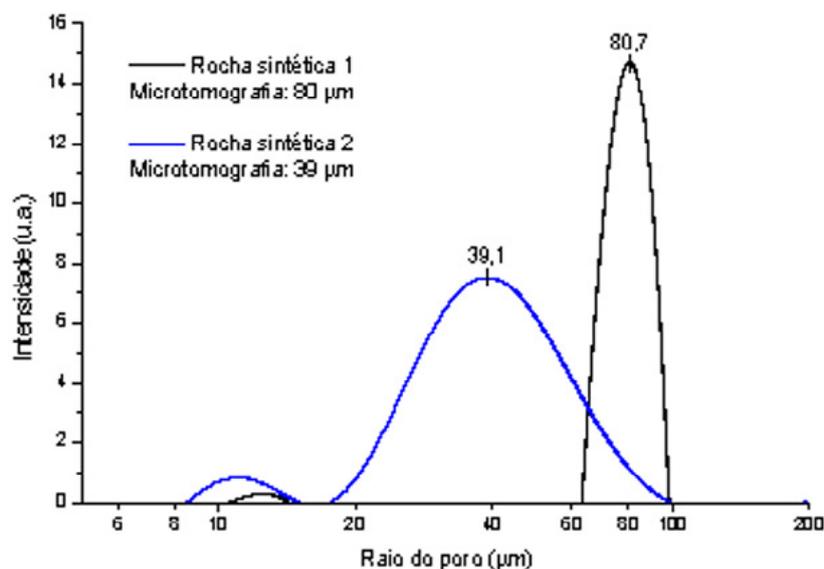
Conhecendo-se T_1 , otimizou-se te , variando-se linearmente este parâmetro, o valor otimizado é aquele que produz o máximo de intensidade na região linear da curva. Utilizando-se a sequência proposta o valor ótimo foi de apenas $1 \mu\text{s}$, valor impossível de ser utilizado com a sequência original, pois te precisa ser \geq que o tempo morto da bobina, que para o equipamento utilizado é de $35 \mu\text{s}$. Ou seja, além de possibilitar a análise de amostras ricas em ferro, a modificação possibilita a aquisição de dados com valores ótimos de te .

E por fim, utilizando $5 T_1$ e o te otimizado, obteve-se a distribuição do tamanho dos poros das duas amostras de referência. A concordância dos valores obtidos, por RMN e microtomografia, é excelente (Figura 5).

Conclusões

A modificação do método possibilitou a aquisição de sinal de RMN até mesmo de amostras com elevado ferromagnetismo.

Figura 5. Determinação da distribuição do tamanho dos poros de uma amostra de rocha porosa sintética utilizando a sequência DDIF modificada e tempo de codificação (te) de apenas 1 μ s.



O método modificado determinou com precisão e acurácia a distribuição do tamanho dos poros de duas amostras de referência.

Agradecimentos

Um agradecimento a todos que participaram dessa jornada. Dr Colnago, que pacientemente me apresentou a Embrapa de São Carlos e me deu diversas explicações sobre suas competências. Bianca, técnica de laboratório da Embrapa, pelo seu tempo de laboratório, onde me ajudou e me passou muito conhecimento sobre como agir e fazer trabalhos em laboratórios, além de sua orientação em procedimentos experimentais. Aline, pesquisadora da Embrapa, pelos seus ensinamentos valiosos sobre solos. Agatha, bolsista PIBIC, que me ajudou em diversos experimentos e agregou com seus conhecimentos sobre química. Etelvino e para esse um agradecimento especial. Ele me forneceu a oportunidade de aprender sobre RMN de baixo campo e praticar de forma ampla e irrestrita. Entre tantas broncas e conversas para meu desenvolvimento, houve muita transmissão de conhecimento e crescimento pessoal. Cresci muito como ser humano e no mundo científico. Tenho a oportunidade não usual de trabalhar e aprender com um pesquisador referência que ama a ciência e o que faz. Ele se tornou um exemplo de profissional para mim. Sempre muito ético, trabalhador e com um altíssimo conhecimento em diversas áreas. Espero um dia ser algo perto do grande pesquisador e acima de tudo ser humano que o professor, pesquisador e meu orientador Etelvino é.

Referências

- NOVOTNY, E. H.; DEAZEVEDO, E. R.; DE GODOY, G.; CONSALTER, D. M.; COOPER, M. Determination of soil pore size distribution and water retention curve by internal magnetic field modulation at low field ^1H NMR. **Geoderma**, v. 431, p. 116363, 2023.
- COSTABEL, S.; YARAMANCI, U. Estimation of water retention parameters from nuclear magnetic resonance relaxation time distributions. **Water Resources Research**, v. 49, p. 2068-2079, 2013.
- MÜLLER-PETKE, M.; DLUGOSCH, R.; LEHMANN-HORN, J.; RONCZKA, M. Nuclear magnetic resonance average pore-size estimations outside the fast-diffusion regime. **Geophysics**, v. 80, p. D195-D206, 2015.
- COSTABEL S.; HILLER T.; VADOSE ZONES J. 20:e20104, 2021. SONG Y. **Nature**. 406, p. 178–181, 2000.
- SONG Y. Concepts in magnetic resonance Part A Bridg. **Educational Research and Reviews**, 18A, p. 97–110, 2023.