

Determinação e validação de método da distribuição de tamanho de poro do solo e curva de retenção de água e suas propriedades utilizando Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo (RMN 1H)⁽¹⁾

Ágatha Ayra Araujo Borges ⁽³⁾ e Etelvino Henrique Novotny⁽²⁾

⁽¹⁾ Trabalho realizado com recursos do CNPq. ⁽²⁾ Agrônomo, Doutor, Pesquisador, Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1024, Rio de Janeiro-RJ. ⁽³⁾ Bacharelado em Química, Graduação, Bolsista PIBIC-CNPq, Instituto Federal do Rio de Janeiro, Nilópolis.

Resumo – A determinação da distribuição do tamanho dos poros do solo, curva de retenção de água e parâmetros correlatos, que controlam processos importantes, como o suprimento de água; infiltração; movimento de água e solutos; erosão; transporte de nutrientes e contaminantes etc., são desafiadores e os métodos disponíveis são onerosos, morosos e propensos a vieses e erros. O uso da relaxometria por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para caracterizar a porosidade do solo resulta em um problema mal posto devido a duas incógnitas correlacionadas, o tamanho dos poros e a relaxatividade superficial. Para superar essa limitação, propomos o uso de um método que acesse diretamente os modos de difusão de RMN governados apenas pelo tamanho dos poros e, portanto, independente da relaxatividade superficial. Destarte, será desenvolvida e validada uma metodologia inédita para obtenção da distribuição do tamanho dos poros de solos; suas curvas de retenção de água, e suas propriedades hidráulicas, de forma expedita e de baixo custo utilizando a RMN em baixo campo. Para isso serão utilizadas 21 amostras de solos indeformadas, cujas curvas de retenção de água serão determinadas pelo método proposto e o de referência (mesa de tensão, câmaras de Richards e eventualmente psicrômetro) e seus resultados comparados.

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

Introdução

A estrutura do solo é reconhecida por controlar muitos processos solo. Por exemplo, regula a retenção e infiltração de água, as trocas gasosas e dinâmica de alguns nutrientes, penetração de raízes e suscetibilidade à erosão (Rabot et al., 2018) sujeita a um grande número de variáveis que podem ser reunidas em ambientais (por exemplo, material de origem, topografia e clima), antrópicas (por exemplo, manejo e uso da terra, perturbação mecânica da estrutura do solo por preparo do solo, passagem de máquinas pesadas, etc.) e biológicas (por exemplo, deslocamento de partículas do solo e/ou estabilização da estrutura do solo pela macrofauna, raízes de plantas e atividades microbianas) (Bottinelli et al., 2015).

A distribuição do tamanho dos poros e a curva de retenção de água no solo (CRAS) são propriedades fundamentais dos solos e essenciais para a compreensão das taxas de transporte de fluidos e solutos dentro da zona vadosa com uma ampla gama de aplicações como agricultura, silvicultura, ecologia, ciências ambientais e engenharia civil (Stingaciu et al., 2010). Essas propriedades influenciam as taxas de infiltração do solo; processos de escoamento e erosão; crescimento da planta; desenvolvimento da microbiota; transporte de nutrientes e contaminantes; bem como a recarga de aquíferos e descarga em águas superficiais (Nimmo, 2009; Wang et al., 2015; Medici et al., 2019; Villarreal et al., 2020).

A estrutura dos poros, incluindo tamanhos de poros, conectividade e heterogeneidade espacial são muitas vezes os fatores importantes na determinação das suas funções hidráulicas (Song, 2003) e o fluxo de água e o transporte de solutos através do solo estão diretamente relacionados à geometria do espaço poroso disponível (Vogel et al., 2001). Uma curva de retenção de água no solo (CRAS) descreve a quantidade de água no solo em função do potencial mátrico (Wen-Jing Sun e Yu- Jun Cui., 2020). No entanto, a determinação das propriedades hidráulicas do solo é um desafio (Costabel e Hiller, 2021) e os métodos convencionais de determinação das CRAS são morosos, onerosos e passíveis de erros e vieses (Rieu e Sposito, 1991; Sun et al., 2020). A principal limitação

está relacionada ao longo tempo necessário para que as amostras atinjam o equilíbrio hidrostático, que leva de dias a vários meses (Hunt e Ewing, 2009). Além disso, essa metodologia é suscetível a erros, principalmente em potenciais mátricos, como a perda de contato hidráulico entre as amostras e as placas de pressão, e a incerteza na determinação do equilíbrio hidrostático (Campbell et al., 2007; Solone et al. al., 2012).

Essas dificuldades têm motivado a busca por novas metodologias para determinar e prever as CRAS. O uso de RMN de baixo campo para determinar a porosidade e a distribuição do tamanho dos poros de rochas (Benavides et al., 2020), bem como a porosidade do solo e as propriedades hidráulicas do solo é um desafio atual (Sucre et al., 2011; Dlugosch et al., 2013; Costabel e Yaramanci, 2013; Costabel et al., 2018; Knight et al., 2016; Costabel e Hiller, 2021). A abordagem atual utiliza modos dependentes da relaxatividade superficial do meio poroso (Jaeger et al., 2009; Benavides et al., 2020). No entanto, como esses métodos dependem do tamanho dos poros, mas também da relaxatividade superficial (Luo et al., 2015), tem-se um problema inverso e mal posto. A relaxatividade superficial depende da composição e rugosidade da parede dos poros e dos teores de argila e matéria orgânica (Keating, 2014; Müller- Petke et al., 2015; Costabel et al., 2018; Keating et al., 2020). Consequentemente, essa variável deve ser estimada por métodos auxiliares (Costabel et al., 2018; Benavides et al., 2020), como a distribuição do tempo de relaxação calibrada para o tamanho dos poros (por exemplo, porosimetria de intrusão de mercúrio, análise de imagens 2D e 3D etc) ou calibrada para as propriedades hidráulicas (Costabel e Yaramanci, 2013).

Além disso, os modelos consideram a relaxatividade superficial uniforme e homogênea em todas as diferentes classes de tamanho de poros (Schaumann et al., 2005; Benavides et al., 2020), ou no máximo considerando dois parâmetros de relaxatividade superficial, um para poros grandes e outro para poros pequenos (Jaeger et al., 2009; Meyer et al., 2018), premissa dificilmente atendida para materiais porosos naturais (Liu et al., 2014; Benavides et al., 2017; 2020). De acordo com Jaeger et al. (2009), a determinação da relaxatividade superficial é um procedimento tedioso e demorado, consequentemente, o uso de modos de relaxatividade estimar a distribuição do tamanho dos poros e, em seguida, as propriedades hidráulicas do solo, pode não ter vantagem de economia de tempo em relação aos métodos convencionais utilizados para a determinação da CRAS. Para contornar isso, Costabel e Yaramanci (2013) propuseram a estimativa direta da 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 poro 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 na saturação 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 amostra arenosas.

Buscando superar essas limitações da relaxometria por RMN, Song e colaboradores (Song et al., 2000; Lisitza e Song, 2001; Song, 2003) propuseram um novo método para estudar materiais porosos. Este método acessa diretamente os modos de difusão em vez dos modos de relaxatividade, usando a não homogeneidade do campo (gradiente do campo magnético interno) produzido pelo contraste de suscetibilidade natural da amostra. Uma explicação elegante, clara e detalhada desse fenômeno, método e sua aplicação para determinar o tamanho dos poros de esferas de vidro empacotadas aleatoriamente e rochas naturais são apresentadas em 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 distribuições de tamanho de poro conhecidas, é dada em de Pierre et al. (2022).

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).

Para resolver essa questão, propõem-se uma modificação das sequências de pulsos propostas por Song. O objetivo deste trabalho Desenvolver e validar uma metodologia inédita para obtenção da distribuição do tamanho dos poros de solos; suas curvas de retenção de água, e suas propriedades hidráulicas, utilizando a RMN em baixo campo.

Material e Métodos

Foram coletadas 21 amostras indeformadas de solos hidromórficos, coletadas pelo Dr. José Francisco Lumbreras, provenientes dos estados do Amazonas e Pará. Essas amostras são da XV Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos (XV RCC) a ser realizada este ano. A coleta foi em anéis de PVC de 48 mm de diâmetro interno e 55 mm de altura (volume de 100 cm³). As amostras foram saturadas com água em banho-maria (39 °C) e analisadas pelo método DDIF (Song, 2003; Novotny et al., 2023). Atualmente essas mesmas amostras estão sendo analisadas pelo método de referência, a saber: mesas de tensão, câmaras de Richards e utilizando o psicrômetro (WP-4). Como este é um processo moroso, a validação do método por RMN em baixo campo só será efetivado ao final da análise convencional, que demora meses.

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 foram analisadas pela sequência de pulsos modificada (DDIF).

Resultados e Discussão

As amostras selecionadas são interessantes pois elas ampliam o universo de tipos de solos analisáveis por RMN em baixo campo, visto que elas apresentam baixa susceptibilidade (alguns gleizados), alto teor de argila e algumas desafiadoras para o método convencional, por apresentarem argilas expansíveis.

Os resultados de RMN já foram obtidos, alguns exemplos são dados nas (figuras 1-9), porém a validação só será possível ao término das análises das mesmas amostras pelo método convencional, utilizando mesas de tensão, câmaras de Richards e psicrômetro (WP-4). Método extremamente moroso.

As amostras analisadas apresentaram uma ampla variação no tamanho de poros, com predominância de micro- (2,5-15 μm) e mesoporos (15-40 μm) nas primeiras amostras (Figura 1-5) e predominância de macroporos (> 40 μm) nas demais (Figura 5-9). Algumas amostras apresentaram volume considerável de ultramicroporos (< 2,5 μm), como as amostra AM 05 Ag (Figura 1) e AM 06 Ap (Figura 3). Isso se manifesta nas CRA, pois quanto menor os poros, menor o potencial matrício para drená-los, ou seja, uma considerável porção da água estará retida em potenciais matrícios mais negativos. Porém esses resultados terão que ser validados contra o método de referência, assim como a calibração do eixo x das CRA (potencial matrício) em função da forma dos poros, conectividade, tortuosidade e presença de gargalos, que desviam o potencial matrício de retenção de água do esperado pelo modelo simples de feixe de capilares, assumido nessa primeira estimativa das CRA a partir das distribuições dos tamanhos dos poros (Novotny et al., 2023).

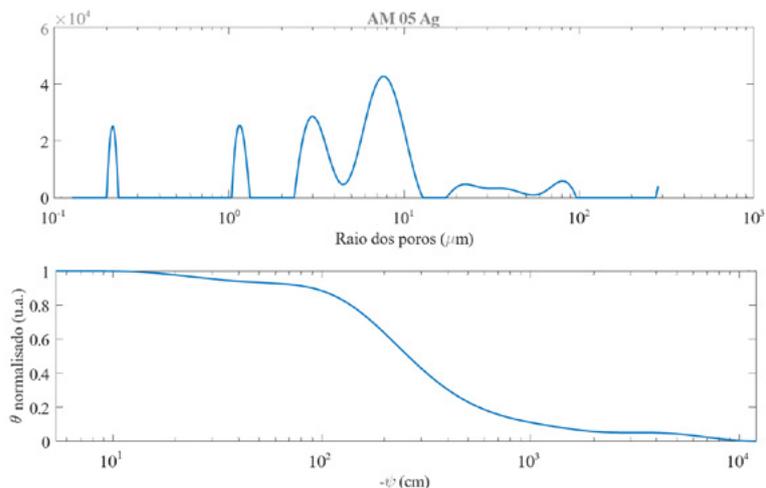


Figura 1. Gleissolo Háplico Ta Eutrófico (neofluvisólico), 0-4 cm de profundidade, Itacoatiara- AM. Superior: Distribuição do tamanho dos poros. Inferior: Curva de retenção de água.

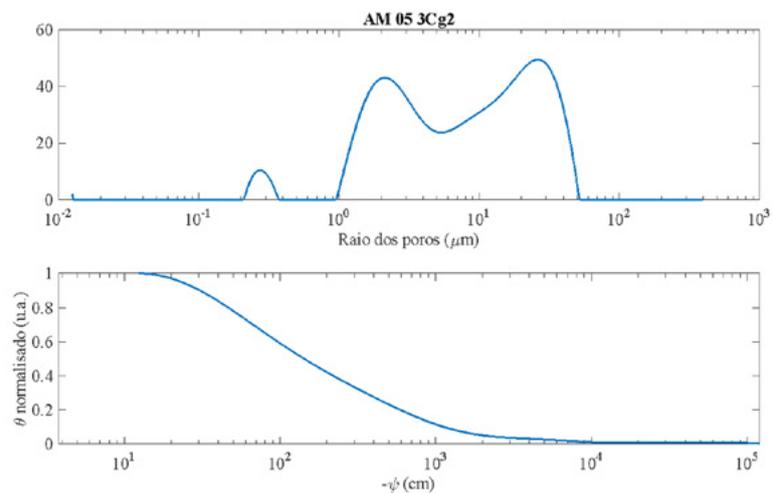


Figura 2. Gleissolo Háplico Ta Eutrófico (neofluvisólico), 33-65 cm de profundidade, Itacoatiara- AM. Superior: Distribuição do tamanho dos poros. Inferior: Curva de retenção de água

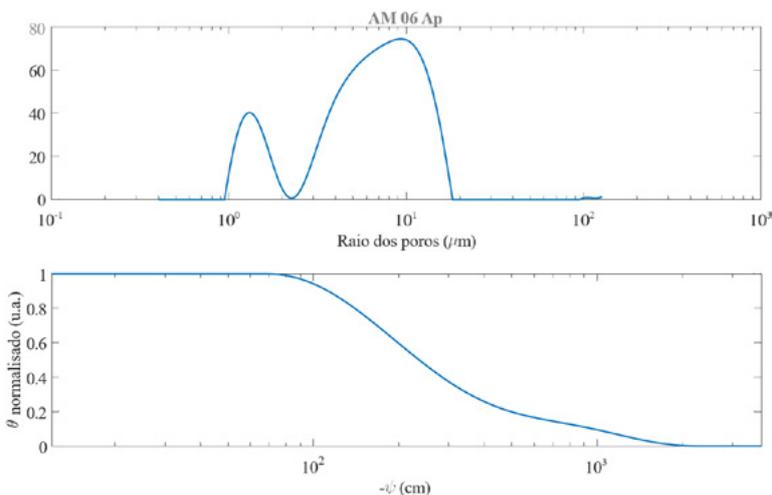


Figura 3. Gleissolo Háplico Ta Eutrófico (cambissólico), 0-5 cm de profundidade, Itacoatiara-AM. Superior: Distribuição do tamanho dos poros. Inferior: Curva de retenção de água.

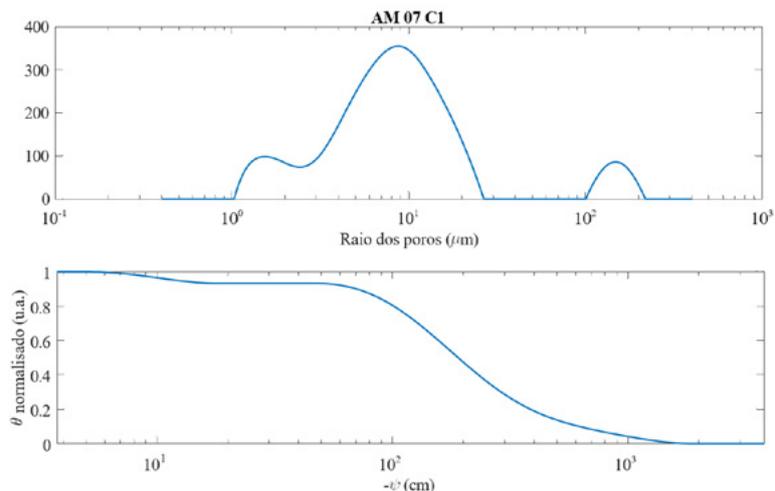


Figura 4. Neossolo Flúvico Ta Eutrófico, 35-87 cm de profundidade, Manaus-AM. Superior: Distribuição do tamanho dos poros. Inferior: Curva de retenção de água.

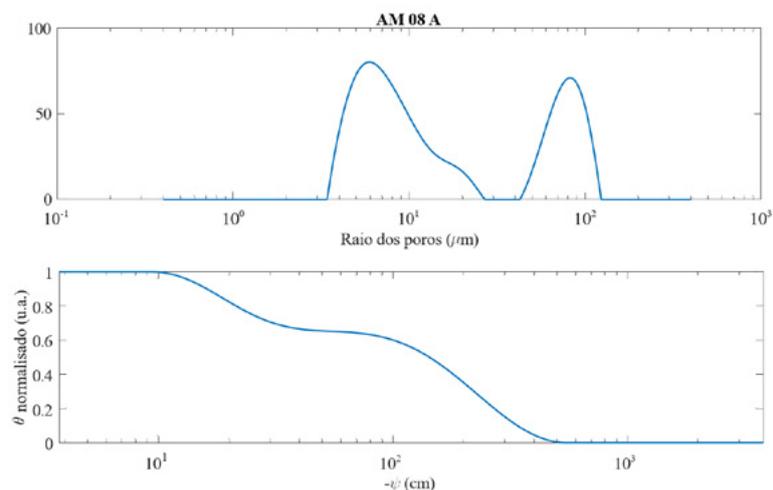


Figura 5. Plintossolo Argilúvico Distrófico, 0-6 cm de profundidade, Iranduba-AM. Superior: Distribuição do tamanho dos poros. Inferior: Curva de retenção de água

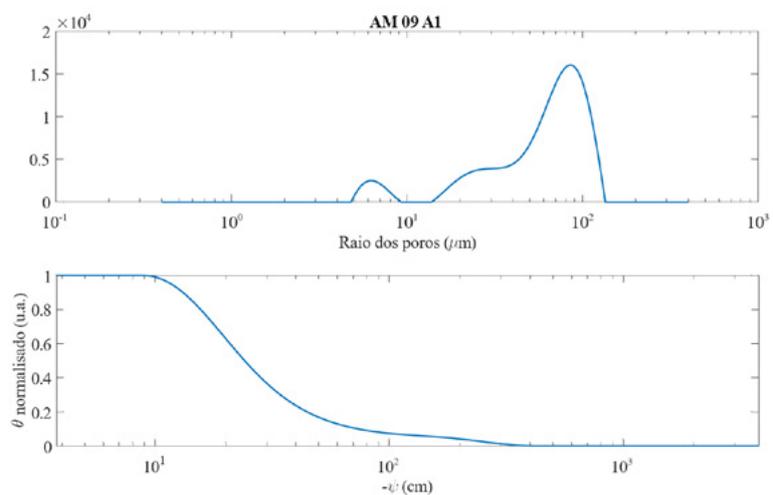


Figura 6. Espodosolo Ferri-humilúvico Hiperespesso, 0-8 cm de profundidade, Manaus-AM. Superior: Distribuição do tamanho dos poros. Inferior: Curva de retenção de água.

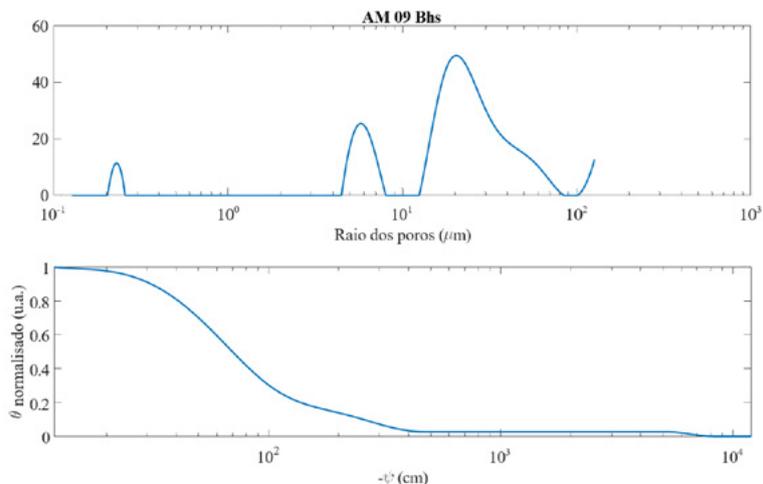


Figura 7. Espodossolo Ferri-humilúvico Hiperespesso, 352-380 cm de profundidade, Manaus-AM. Superior: Distribuição do tamanho dos poros. Inferior: Curva de retenção de água

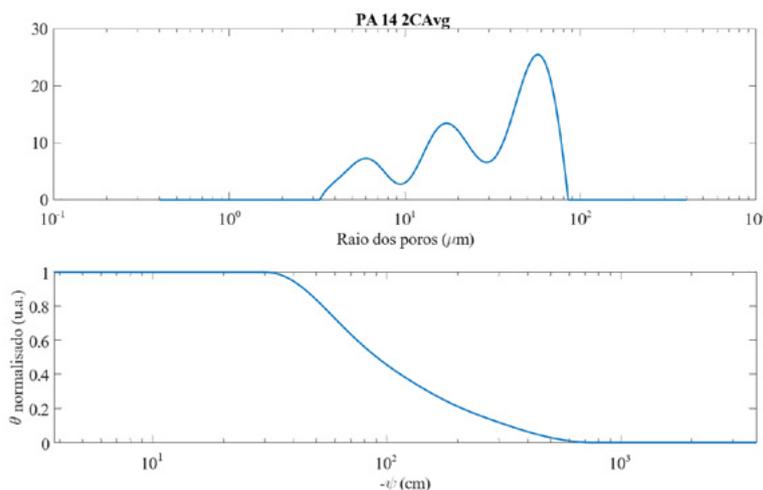


Figura 8. Vertissolos Hidromórficos Órticos, 3-20 cm de profundidade, Parintins-PA. Superior: Distribuição do tamanho dos poros. Inferior: Curva de retenção de água.

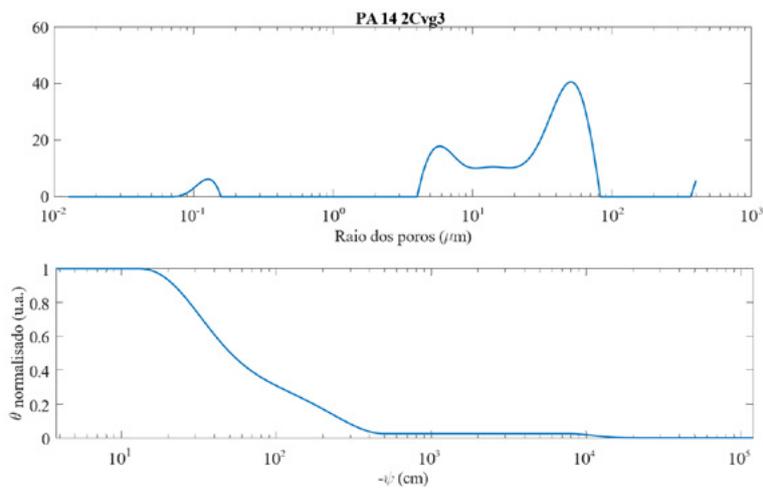


Figura 9. Vertissolos Hidromórficos Órticos, 71-113 cm de profundidade, Parintins-PA. Superior: Distribuição do tamanho dos poros. Inferior: Curva de retenção de água.

Conclusões

A modificação do método possibilitou a aquisição de sinal de RMN de todas as amostras analisadas. É importante frisar que as análises de todas as amostras pelo método proposto demoraram apenas uma semana, enquanto que o método de referência já se estende por meses, destacando novamente a enorme vantagem do método proposto quanto ao tempo e custo laboratorial, além de ser mais preciso; acurado e apresentar uma resolução muito superior e não ter as limitações do método de referência, em especial para solos arenosos nos potenciais mais baixos

O método modificado determinou com precisão e acurácia a distribuição do tamanho dos poros e curva de retenção de água.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientado, Etelvino Novotny, pelos ensinamentos, broncas e pela paciência em laboratório. E agradeço a Embrapa pelos recursos oferecidos.

Referências

Benavides F. et al., 2017. *Comput. Geosci.* 106,200–208. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2017.06.016>

Benavides F. et al., 2020. *J. Pet. Sci. Eng.* 184, 106321. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106321>

Campbell G.S. et al., 2007. Application of a dew point method to obtain the soil water characteristic, in: Schanz T. (Ed.), *Experimental Unsaturated Soil Mechanics*. Springer Proceedings in Physics, vol 112. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 71-77. https://doi.org/10.1007/3-540-69873-6_7

Costabel S. et al., 2018. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 22, 1713–1729. <https://doi.org/10.5194/hess-22-1713-2018>

Costabel S., Hiller T., 2021. *Vadose Zone J.* 20:e20104. <https://doi.org/10.1002/vzj2.20104>

Costabel S., Yaramanci U., 2013. *Water Resour. Res.* 49, 2068–2079. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20207>

Dlugosch R. et al., 2013. *Geophysics*, 78, EN55–EN64. <https://doi.org/10.1190/geo2012-0187.1>

Hunt A., Ewing R., 2009. *Percolation Theory for Flow in Porous Media*, second ed., *Lect. Notes Phys.* 771. Springer, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-89790-3>

Jaeger F. et al., 2009. *Eur. J. Soil Sci.* 60, 1052–1064. <https://doi.org/10.1111/j.13652389.2009.01192.x>

Keating K. et al., 2020. *J. Appl. Geophys.* 179, 104096. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2020.104096>

Keating K., 2014. *Near Surf. Geophys.* 12, 243-254. <https://doi.org/10.3997/1873-0604.2013064>.

Knight R. et al., 2016. *Groundwater*, 54, 104–114, <https://doi.org/10.1111/gwat.12324>

Liu H. et al., 2014. *J. Magn. Reson.* 246, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2014.07.005>

Luo Z-X. et al., 2015. *J. Magn. Reson.*, 259, 146-152. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2015.08.002>

Medici G. et al., 2019. *J. Contam. Hydrol.* 222, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.02.001>

Meyer M. et al., 2018. *Eur. J. Soil Sci.* 69, 393–406. <https://doi.org/10.1111/ejss.12548>

Müller-Petke M. et al., 2015. *Geophysics*. 80, D195–D206. <https://doi.org/10.1190/GEO2014-0167.1>

Nimmo J.R., 2009. *Vadose Water*, in: Likens G.E. (Ed.), *Encyclopedia of Inland Waters*. Volume 1, pp. 766-777.

Rieu M., Sposito G., 1991. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1231-1238. <https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500050006x>

Schaumann G.E. et al., 2005. *Plant Soil.* 275, 1–20. <https://doi.org/10.1007/s11104-005-1708-7>

- Solone R. et al., 2012. *J. Hydrol.* 470–471, 65– 74. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.08.017>
- Song Y.-Q., 2003. *Concepts Magn. Reson. Part A Bridg. Educ. Res.* 18A, 97–110. <https://doi.org/10.1002/cmr.a.10072>
- Stingaciu L.R. et al., 2010. *Water Resour. Res.* 46,1–11. <https://doi.org/10.1029/2009WR008686>
- Sucre O. et al., 2011. *J. Hydrol.* 406, 30–38, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.045>, 2011
- Sun H. et al., 2020. *Sci. Rep.* 10, 16666. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73890-8>
- Villarreal R. et al., 2020. *Geoderma.* 376, 114566. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114566>
- Wang T. et al., 2015. *J. Hydrol.* 521, 470–481. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.12.040>