**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Desenvolvimento de metodologia para a determinação da mobilidade
de água no solo**

Marcela Prada de Campos Engler

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de Concentração: Física do Ambiente
Agrícola

**Piracicaba
2007**

Marcela Prada de Campos Engler
Engenheiro Agrônomo

Desenvolvimento de metodologia para a determinação da mobilidade de água no solo

Orientador:
Prof. Dr. **QUIRIJN DE JONG VAN LIER**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de concentração: Física do Ambiente
Agrícola

**Piracicaba
2007**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Engler, Marcela Prada de Campos

Desenvolvimento de metodologia para a determinação da mobilidade de
água no solo / Marcela Prada de Campos Engler. - - Piracicaba, 2007.
69 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2007.
Bibliografia.

1. Condutividade hidráulica do solo 2. Metodologia da pesquisa 3. Solutos
4. Umidade do solo I. Título

CDD 631.432

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Aos meus pais,
“Paulo Soares de Campos” (*in memoriam*)
“Lúcia Prada Soares de Campos”

À minha querida irmã
“Daniela”

Pelo apoio, carinho, dedicação, incentivo e
toda minha formação

Ofereço

Ao meu querido esposo
“Juliano”

Pelo apoio, compreensão, incentivo
Em especial a seu carinho e amizade

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus por nos conceder a vida, a sabedoria. Pela força e coragem em todos os momentos.

Aos meus pais pelo incentivo e apoio em todas as escolhas da minha formação, de modo especial, a minha “mãe” pelo carinho, amor, amizade em todos os momentos desta realização profissional.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” pelos conhecimentos adquiridos durante a realização do curso.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo durante todo o período de realização desta pesquisa.

À Fapesp pelo auxílio concedido para a compra de placas porosas importadas da Alemanha – Processo 04/01769-7.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo para a realização do “estágio de doutorando no exterior” que contribuiu muito com a minha formação pessoal e profissional.

A todos do FAL – Federal Agricultural Research Centre, Institute of Soil Science and Plant Nutrition, pelo carinho, amizade e ensino durante o estágio no exterior. Em especial ao Dr. Ewald Schnug e Dra. Elke Bloem pela oportunidade de estudo, carinho e amizade.

À Nathalie pela amizade e contribuição na realização do trabalho e estágio no exterior.

Aos colegas Dra. Iris Vogeler, Dr. Nanthi Bolan e Rogério Cichota da Massey University pelas contribuições ao trabalho realizado.

Ao meu orientador Prof Dr. Quirijn de Jong van Lier pelo aprendizado e incentivo. Em especial ao seu apoio e amizade em todos os momentos de realização deste trabalho.

Ao Prof Dr. Gerd Sparovek da ESALQ/USP pela amizade e contribuição ao trabalho realizado.

A todos os professores do PPG em Física do Ambiente Agrícola e Departamento de Ciências Exatas, em especial, aos Professores Dr. Jarbas Honorio de Miranda, Dr. Paulo Leonel Libardi e Dr. Sergio de Oliveira Moraes pelo convívio, carinho, amizade, ensino e incentivo à pesquisa.

A todos os funcionários do Departamento de Ciências Exatas pela amizade, carinho e contribuição para a realização deste trabalho. Em especial a Francisco Bernardo Dias, Luiz Fernando Novello, Solange de Assis Paes Sabadin e Angela Márcia Derigi Silva.

Ao técnico Luiz Silva do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas pela grande amizade e contribuição na utilização dos equipamentos de laboratório.

Aos colegas Frederico, Flávio e Ricardo pela compreensão, amizade e ajuda nos trabalhos desenvolvidos em campo e laboratório.

A Cláudia Martins de Miranda, José Alves Júnior e Rogério Cichota pelo convívio e amizade durante o estágio no exterior e a Juliane Dettling por quem tenho imenso carinho e amizade.

Em especial a todos os colegas da pós-graduação Adriano, Alailson, Alexsander, Ana Lúcia, Bete, Derblai, Dolorice, Elias, Flávia, Francine, Genelício, Jaedson, Júlio, Laércio, Laura, Luciana, Luciana Castro, Monica, Pablo, Ricardo pelo convívio, carinho e amizade e também a Marta que mesmo de longe sempre esteve presente.

A todos meus familiares pelo carinho e incentivo aos estudos.

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 DESENVOLVIMENTO.....	16
2.1 Revisão Bibliográfica.....	16
2.1.1 Movimento da água no solo.....	16
2.1.2 Movimento de solutos no solo.....	19
2.1.3 Modelos para descrição do movimento de solutos no solo.....	20
2.1.4 O modelo bifásico “móvel-imóvel”.....	22
2.1.5 Métodos de determinação das frações de água móvel e imóvel.....	24
2.1.5.1 Métodos básicos.....	24
a) determinação em campo, com infiltrômetro de disco.....	24
b) determinação em laboratório, através de BTC.....	26
c) determinação em laboratório, com outras metodologias.....	27
2.1.5.2 Relatos da aplicação dos métodos e suas vantagens e desvantagens.....	27
2.2 Hipótese sobre correlação das funções mobilidade e condutividade.....	29
2.3 Material e Métodos.....	32
2.3.1 Determinação das frações de água móvel e imóvel no solo.....	32
2.3.1.1 Amostragem do solo e pré-tratamento.....	33
2.3.1.2 Equilíbrio à concentração inicial.....	35
2.3.1.3 Sucção e pulso hidráulico.....	36
2.3.1.4 Extração e análise da solução.....	39
2.3.1.5 Tratamento dos resultados.....	40
2.3.2 Retenção de água e determinação de $dK/d\theta$	41
2.3.3 Análises adicionais.....	42

	7
2.3.4 Análise estatística dos resultados.....	43
2.4 Resultados e Discussão.....	45
2.4.1 Tempo de equilíbrio da solução nas amostras com a solução de saturação.....	45
2.4.2 Retenção de água no solo.....	46
2.4.3 Mobilidade da água no solo.....	52
2.4.4 Correlação entre mobilidade e $K/(dK/d\theta)$	57
2.4.5 Correlação entre mobilidade e parâmetros da curva de retenção.....	59
3 CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS.....	63

RESUMO

Desenvolvimento de metodologia para a determinação da mobilidade de água no solo

As características hidráulicas do solo têm uma importância fundamental relacionada à disponibilidade de água para as plantas e ao transporte de solutos no solo. O modelo bifásico ou “móvel-imóvel” presume que o teor de água no solo (θ) pode ser dividido em duas frações: uma fração móvel (θ_m) e uma outra imóvel (θ_{im}). Define-se mobilidade μ da água no solo como a razão θ_m/θ . Correlações entre as funções $\theta(h)$, $K(h)$ e $\mu(h)$ são esperadas, uma vez que essas três propriedades são relacionadas com a mesma estrutura do sistema poroso do solo. O objetivo do presente trabalho foi apresentar uma hipótese correlacionando a função mobilidade com a de condutividade, e testá-la através de dados obtidos segundo uma metodologia de laboratório desenvolvida. O experimento foi realizado em Piracicaba, SP e em Braunschweig, Alemanha. Amostras indeformadas de cinco solos (Latossolo Vermelho-Amarelo, no Brasil e Orthic Luvisol, Stagno-gleyic Luvisol, Dystric Podzoluvisol e Gleyic Podzoluvisol, na Alemanha) foram coletadas para a determinação das propriedades hidráulicas de retenção e mobilidade da água no solo. O método utilizado para a determinação da mobilidade da água consistiu na aplicação de um volume de água contendo o íon Cl^- como traçador (um “pulso hidráulico”) à amostra de solo sob sucção com o objetivo de simular eventos de chuva ou irrigação, que promovem uma alteração hidráulica rápida no solo. A difusão do íon entre as frações móvel e imóvel foi considerada desprezível, uma vez que o pulso hidráulico foi aplicado em uma única parcela e diretamente no solo, tornando o processo relativamente rápido. Resultados obtidos nos cinco solos avaliados indicam a existência de uma correlação linear entre μ e o valor de $K/(dK/d\theta)$, conforme hipotetizado. Utilizando o sistema de equações de Van Genuchten – Mualem, $\mu(h)$ pode portanto ser estimado por parâmetros da curva de retenção. A metodologia proposta permitiu a determinação da mobilidade da água em amostras de solo sob condições laboratoriais. A mobilidade da água mostrou ser uma função do volume relativo (v) aplicado podendo a relação $\mu - v$ ser parametrizada pelo ajuste de uma equação simples, com apenas um parâmetro. Não foi possível averiguar a existência de uma relação empírica entre esse parâmetro e os parâmetros da equação de Van Genuchten, possivelmente em função do número pequeno de dados disponíveis.

Palavras-chave: Movimento de solutos; Metodologia; Fração de água móvel e imóvel

ABSTRACT

Development of a method to determine water mobility in soil

Soil hydraulic properties are essential for the determination of plant water availability and solute transport into the soil. The biphasic or mobile-immobile model concept assumes the soil water content (θ) to be divided in two fractions: a mobile fraction (θ_m) and an immobile fraction (θ_{im}). Soil water mobility, μ is defined as the ratio θ_m/θ . Relationships between $\theta(h)$, $K(h)$ e $\mu(h)$ are probable since these properties are related to the same soil pore structure. The objective of this study was to test a hypothesis regarding a correlation between the mobility function and the hydraulic conductivity function, using a new developed laboratory method to determine soil water mobility. The experiments were conducted in Piracicaba, Brazil and in Braunschweig, Germany. Undisturbed soil samples were collected in five soils (Oxisol, in Brazil, Orthic Luvisol, Stagno-gleyic Luvisol, Dystric Podzoluvisol e Gleyic Podzoluvisol, in Germany) to determine hydraulic properties and soil water mobility. The method used to determine water mobility consists in a water volume with Cl^- ion as a tracer ("hydraulic pulse") applied to a soil sample under suction, simulating a rainfall or irrigation event leading to abrupt hydraulic changes. The ion diffusion between the mobile and immobile water fractions was negligible as the hydraulic pulse was applied directly to the soil in a relatively short process. Results of five evaluated soils indicate the existence of a linear correlation between μ and $K/(dK/d\theta)$, confirming the hypothesis. Using the Van Genuchten – Mualem equation system, $\mu(h)$ can therefore be estimated by retention curve parameters. The proposed laboratory method allowed determining soil water mobility in soil samples under laboratory. Soil water mobility showed to be a function of the applied relative volume (v), while the relationship $\mu - v$ could be modeled by a simple, one-parameter equation, however, it was not possible to verify the existence of an empirical relation between this parameter and parameters from the Van Genuchten equation, possibly due to small number of available data.

Keywords: Solute movement; Methodology; Mobile and immobile water fractions

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Condutividade hidráulica relativa (K/K_0) em função do teor de água do solo para dois solos hipotéticos A e B, ilustrando o significado da derivada das curvas para a mobilidade da água.....	31
Figura 2 -	Preparação da amostra de solo: (a) retirada do solo excedente, (b) amostra preparada com tecido de malha fina, (c) amostra pronta para aplicação do soluto com fixação do anel superior.....	34
Figura 3 -	Saturação e equilíbrio iônico em solução das (a) placas porosas e (b) amostras de solo.....	35
Figura 4 -	Conjunto experimental para a aplicação da sucção ao conjunto placa porosa-amostra.....	37
Figura 5 -	Desenho ilustrativo do experimento no laboratório.....	38
Figura 6 -	Visão laboratorial de equipamento para (a) agitação das amostras e (b) filtragem da solução.....	39
Figura 7 -	Concentração relativa de Cloreto na solução do solo em função do tempo decorrido.....	45
Figura 8 -	Curva de retenção de água para o solo Loam1.....	47
Figura 9 -	Curva de retenção de água para o solo Loam2.....	47
Figura 10 -	Curva de retenção de água para o solo Sand1.....	48

	11
Figura 11 - Curva de retenção de água para o solo Sand2.....	48
Figura 12 - Curva de retenção de água para o solo LVA.....	49
Figura 13 - Condutividade hidráulica relativa (K/K_0) em função do teor de água efetivo no solo (Θ).....	50
Figura 14 - Condutividade hidráulica relativa (K/K_0) em função do potencial matricial da água no solo (h).....	51
Figura 15 - Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo Loam1.....	52
Figura 16 - Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo Loam2.....	53
Figura 17 - Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo Sand1.....	53
Figura 18 - Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo Sand2.....	54
Figura 19 - Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo LVA.....	54
Figura 20 - Correlação entre a mobilidade, μ e $K/(dK/d\theta)$ para os cinco solos de estudo.....	57
Figura 21 - Correlação entre a mobilidade, μ e $K/(dK/d\theta)$ para o conjunto de observações nos solos Loam1, Loam2 e Sand2.....	58

Figura 22 - Correlação entre os parâmetros a e α 60

Figura 23 - Correlação entre os parâmetros a e n 60

Figura 24 - Correlação entre os parâmetros a e α^n , em escala logarítmica..... 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Correlação aproximada entre os diferentes sistemas de classificação de solos em alto nível categórico.....	34
Tabela 2 - Características químicas dos solos utilizados.....	43
Tabela 3 - Características físicas dos solos utilizados.....	43
Tabela 4 - Regressão linear para tempo de equilíbrio nos solos avaliados.....	46
Tabela 5 - Parâmetro de ajuste a da eq. (20) para os cinco solos de estudo.....	55

1 INTRODUÇÃO

O movimento da água no solo é um dos assuntos mais intensivamente estudados na física do solo, principalmente devido à sua importância relacionada à disponibilidade de água para as plantas e ao transporte de solutos no solo. Esse último fator recebeu uma atenção mais acentuada nas últimas décadas pela necessidade de se descrever e modelar os processos envolvidos na lixiviação de nutrientes, metais pesados, fertilizantes, pesticidas e conseqüente poluição do solo e aquíferos.

O movimento da água no solo é classicamente tratado com equações de fluxo de equilíbrio, especificamente as equações de Darcy e de Richards. Por outro lado, sabe-se que o movimento da água no solo, especialmente em transições rápidas não pode ser considerado como fluxo de equilíbrio. Nesse caso, a água desloca-se rapidamente por alguns macroporos do solo sem que tenha havido tempo para ela assumir um estado energético mínimo e ocupar os menores poros disponíveis.

O movimento de solutos no solo está intimamente ligado ao movimento da água. Assim, a existência de uma fração da solução do solo que não participa do movimento rápido enquanto uma outra fração, a móvel, pode atingir velocidades muito superiores à velocidade média expressa pela densidade de fluxo prevista pela equação de Darcy, leva a duas conseqüências:

(i) solutos, inclusive poluentes, podem se deslocar pelo perfil do solo a velocidades acima do previsto por modelos convencionais que se baseiam na equação de Darcy e;

(ii) solutos, inclusive nutrientes podem ser retidos em domínios não ou menos móveis, fazendo com que a lixiviação e conseqüente diluição da solução do solo seja mais lenta que a prevista pelos modelos convencionais.

Esses fatos evidenciam a grande importância da inclusão de um parâmetro que expressa a mobilidade em modelos para a descrição da dinâmica de solutos bem como a quantificação do teor de água móvel e imóvel no solo para a parametrização desse tipo de modelo.

A parametrização da mobilidade da água no solo pode ser feita pela introdução de uma divisão arbitrária da água presente no solo numa fração de água móvel e outra imóvel. Nesse caso, a mobilidade μ da água no solo é definida como a fração da água móvel, ou seja, a fração da água que participa do movimento. Possivelmente, μ apresente dependência do potencial matricial h (ou do teor de água θ), e correlações entre as funções $\theta(h)$, $K(h)$ e $\mu(h)$ são esperadas, uma vez que essas três propriedades são relacionadas com a estrutura do sistema poroso do solo, em que os raios dos poros influenciam mais especificamente o teor de água e que além dos raios, a continuidade e a conectividade dos poros determinam fortemente a condutividade e a mobilidade da água no solo. Correlações entre $\theta(h)$ e $K(h)$ têm sido estabelecidas e o estabelecimento de uma correlação com $\mu(h)$ aumentaria a aplicabilidade do conceito. Para isso, uma metodologia padrão de determinação seria desejável.

A quantificação das frações móvel e imóvel tem sido, em sua maioria, realizada no campo, através de medições diretas do teor efetivamente móvel de água durante o transporte de solutos, utilizando-se instrumentos como permeâmetros de disco, com simplicidade e facilidade na realização das medidas não provocando grandes alterações na superfície do solo. Por outro lado, a determinação dessas frações em laboratório permite o uso de um menor volume de solo deformado ou indeformado, sob condições laboratoriais padronizadas e torna possível realizar as determinações em um menor período de tempo.

O objetivo do presente trabalho foi apresentar uma hipótese correlacionando a função mobilidade com a de condutividade, e testá-la pelo desenvolvimento de uma metodologia de laboratório para a determinação da fração móvel e imóvel de água no solo.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão Bibliográfica

2.1.1 Movimento da água no solo

O movimento da água no solo pode ocorrer em condições saturadas, situação em que todos os poros do solo estão preenchidos com água, e em condições não-saturadas, quando apenas parte dos seus poros está preenchido com ar. A quantificação do movimento da água no solo, tanto sob as condições de saturação como sob as de não saturação, tem sido feita pelas chamadas equações de fluxo para regime estacionário e para regime transiente. As características do fluxo de água em regime estacionário ou equilíbrio dinâmico (“steady-state”), não variam com o tempo, embora possam variar com a posição, enquanto que, em regime transiente, as características do fluxo variam com o tempo e com a posição. O assunto é extensivamente tratado em livros-texto como os de Radcliffe e Rasmussen (1999); Jury; Gardner; Gardner (1991); Reichardt e Timm (2004); Libardi (2005).

Considerando o solo como um meio poroso uniforme, saturado e em condições “steady-state”, a descrição do fluxo de água pode ser realizada pela equação de Darcy que mostra a proporcionalidade entre densidade de fluxo e gradiente de potencial total, sendo o fator de proporcionalidade denominado condutividade hidráulica, K .

Sob condições de não saturação quando, além dos potenciais gravitacionais e de pressão existe um potencial matricial, os processos de fluxo são mais difíceis de serem descritos quantitativamente, uma vez que podem promover mudanças no estado e teor de água durante o fluxo (HILLEL, 1971; JURY; GARDNER; GARDNER, 1991). O fluxo de água nessas condições, situação mais comum do solo agrícola, pode ser quantificado pela equação de Darcy-Buckingham que descreve a movimentação da água no solo, em escala macroscópica, resultante dos fluxos que ocorrem em cada um de seus poros. Esta equação é escrita como:

$$\vec{q} = -K \vec{\nabla} \psi_t \quad (1)$$

em que $\vec{q}$ é o vetor densidade de fluxo da solução (m s^{-1}); K é a condutividade hidráulica (m s^{-1}); $\vec{\nabla} \psi_t$ é o vetor gradiente de potencial total (adimensional).

Na equação de Darcy-Buckingham, a densidade de fluxo é função da condutividade hidráulica do solo, que expressa a facilidade com que um fluido é transportado através de um meio poroso. No caso do solo, o sistema poroso é constituído de poros de vários tamanhos, cuja distribuição geométrica é complexa, resultando em características de retenção de água e condutividade diferentes.

Assim como a mobilidade da água, a condutividade hidráulica é dependente das propriedades do meio poroso, entre estas a distribuição de tamanho e forma das partículas, a tortuosidade, a superfície específica, a porosidade e todas as outras propriedades que interferem na geometria porosa do solo. Adicionalmente, a condutividade hidráulica é afetada pelas propriedades do fluido, dentre as quais a viscosidade é considerada ser a mais relevante, como explicado em Libardi (2005).

A condutividade hidráulica é também altamente dependente do teor de água (θ) ou do potencial matricial da água no solo (h) e, para indicar essa dependência, ela pode ser representada como $K(\theta)$ ou $K(h)$. Quando o solo está saturado com água, a condutividade hidráulica está no seu valor máximo K_0 . À medida que o teor de água diminui e o potencial matricial se torna mais negativo, essa condutividade decresce rapidamente.

Um modelo clássico para modelar a dependência $K - \theta - h$ é o de Childs e Collis-George (1950). Esse modelo descreve o solo como um pacote de tubos capilares cilíndricos de diferentes diâmetros. Como a água em equilíbrio encontra-se nos menores poros disponíveis, pode-se estimar a condutividade hidráulica do solo pelo cálculo do fluxo através dos poros do solo que contêm água. O modelo quantifica o fluxo em cada capilar pela lei de Poiseuille, na qual o fluxo laminar de um fluido é descrito por:

$$Q = \frac{R^4 \Delta P}{8Lv} \quad (2)$$

em que Q é o volume de água fluindo por unidade de tempo ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$); ΔP representa uma diferença de pressão hidrostática (Pa) através do comprimento (L , m) de um capilar de raio R (m); v é a viscosidade do fluido (Pa s).

A equação de Poiseuille mostra a capacidade desproporcional que poros de diâmetro maior (macroporos) possuem em transmitir água. Como o fluxo de água nos poros é proporcional a R^4 e a área da seção transversal de um poro é proporcional a R^2 , um poro de diâmetro grande com a mesma área da seção transversal de vários poros pequenos transmitirá consideravelmente mais água devido ao menor atrito ao longo da parede do poro (RADCLIFFE; RASMUSSEN, 1999). Isso indica a importância do caminho percorrido pela água, e a inviabilidade de se determinar um valor de K válido para condições em que o fluxo ocorre por caminhos outros que os de equilíbrio. Sendo assim, a equação de Darcy, com valores de K determinados em condições de equilíbrio hidráulico se torna inadequada sob condições de “fluxo preferencial”, descrito, por exemplo, por Beven e Germann (1982).

Devido a não uniformidade dos poros e baseando-se nas características da retenção de água no solo, Mualem (1976) apresentou um modelo para prever a condutividade hidráulica de solo não saturado utilizando o modelo de Childs e Collis-George (1950) modificada por Marshall (1958); Millington e Quirk (1961) e Kunze; Uehara e Graham (1968) e uma configuração de poro, o qual consiste em um par de elementos capilares cujos comprimentos são proporcionais aos seus raios, significando que o poro maior (mais longo) tem uma maior influência, pois o seu comprimento também é considerado e não somente a sua seção transversal.

Para estabelecer uma correlação entre θ , h e K , Van Genuchten (1980) propôs a seguinte equação que relaciona o teor de água com o potencial matricial da água no solo:

$$\Theta = \left[1 + |\alpha h|^n \right]^m \quad (3)$$

com

$$\Theta = (\theta - \theta_r) / (\theta_s - \theta_r) \quad (4)$$

em que θ_r e θ_s são as umidades volumétricas residual e de saturação ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$), respectivamente; h é o potencial matricial da água no solo (m), α (m^{-1}) m e n são parâmetros empíricos dependentes; Θ é a saturação efetiva.

Para a estimativa de $K(\theta)$, a partir da combinação da eq. (3) com o modelo de Mualem (1976), considerando os parâmetros m e n dependentes, com $m = 1 - 1/n$, Van Genuchten (1980) demonstrou que:

$$K = K_0 \Theta^\lambda \left[1 - \left(1 - \Theta^{\frac{n}{n-1}} \right)^{1 - \frac{1}{n}} \right]^2 \quad (5)$$

em que K é a condutividade hidráulica de solo não saturado (m s^{-1}), K_0 é a condutividade hidráulica de solo saturado (m s^{-1}), λ é um parâmetro empírico (frequentemente considerado igual a 0,5, valor encontrado por Mualem (1976)); n é um parâmetro de ajuste da retenção de água no solo.

Através desse sistema de equações, a condutividade hidráulica pode ser estimada a partir dos dados de retenção de água e da condutividade hidráulica de solo saturado (K_0).

2.1.2 Movimento de solutos no solo

A quantificação do movimento da água é de fundamental importância para a predição do movimento de fertilizantes, nitratos, metais pesados e outros elementos

dentro do solo, portanto, o movimento de íons solúveis no solo está altamente dependente do movimento da água.

Através do estudo do movimento de solutos obtêm-se importantes informações sobre o comportamento que esses elementos podem exercer em um meio poroso e, ainda, os solutos podem estar sujeito à sorção e modificações químicas e/ou biológicas e a uma série de outros fatores que devem ser levados em consideração (VAN GENUCHTEN; WIERENGA, 1976; SELIM, 1992; MIRANDA; DUARTE, 2002).

O movimento de solutos no solo envolve alguns mecanismos de transporte como os processos de convecção (fluxo de massa), difusão e dispersão. O transporte de solutos por convecção ocorre em virtude do movimento de água em que os sais dissolvidos na solução do solo tendem a mover-se com a água.

O processo de difusão iônica ou molecular é caracterizado pela transferência de um determinado soluto que ocorre de regiões de maior concentração a regiões de menor concentração. A dispersão é um fenômeno em que o soluto se movimenta devido às variações de velocidade do fluido dentro do meio poroso. A dispersão resulta, numa escala microscópica, de mecanismos básicos como o desenvolvimento de um perfil de velocidade dentro de um poro individual, devido à rugosidade da superfície dos poros; velocidade de fluxo média diferente em poros de diferentes tamanhos e à tortuosidade ou o comprimento da trajetória de fluxo como explicado em Leij e Van Genuchten (1999).

2.1.3 Modelos para descrição do movimento de solutos no solo

A equação de Richards e a equação clássica da convecção-dispersão, também conhecida como CDE, são geralmente utilizadas para a descrição do movimento de solutos em solo homogêneo, para condições de fluxo de água “steady-state”. Essas equações tornam-se válidas quando não existem interações físicas ou químicas entre o fluido e o meio poroso e quando se presume que todos os fluidos participam do processo de fluxo (GAUDET et al., 1977). Nesse caso, o movimento de solutos pode ser descrito pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_0 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (6)$$

em que C é a concentração do soluto (mol L^{-1}); D_{ap} é o coeficiente de difusão aparente ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); v_0 é a velocidade de água no poro (m s^{-1}), igual à densidade de fluxo q , dividido pela umidade volumétrica do solo θ ; z é a distância (m) e t é o tempo (s).

As predições do movimento de solutos baseadas na CDE são limitadas uma vez que os solutos podem sofrer alterações no solo como, por exemplo, serem adsorvidos ao solo, excluídos por adsorção negativa, ou até mesmo não participarem do processo de fluxo como relatado em Gaudet et al. (1977).

O fenômeno do fluxo preferencial definido como o movimento rápido dos nutrientes e poluentes, aplicados ou contidos no solo, ao longo dos macroporos formados devido à presença de minhocas, rachaduras, animais ou raízes, influencia a distribuição de solutos no solo (BOND; WIERENGA, 1990). Os solos estruturados, em geral, podem conter grandes macroporos contínuos contribuindo com a formação de canais. A presença desses grandes canais no solo permite o movimento rápido e a interação de fertilizantes ou outros produtos químicos com a matriz do solo limitando a utilização da CDE, pois a mesma não contempla as interações que podem ocorrer na matriz (VAN GENUCHTEN; DALTON, 1986; GERKE, 2006).

Uma implicação prática do movimento preferencial dos solutos, do ponto de vista do manejo do solo quanto às fertilizações, é que os solutos tendem a ser lixiviados mais rapidamente do que previsto pelo movimento médio da solução, especialmente em áreas caracterizadas pelo não cultivo, lençol freático pouco profundo e com alto índice de chuvas, como observado por Li e Ghodrati (1997).

Os fatores limitantes na utilização da CDE ressaltaram a necessidade de introduzir um modelo, baseado no conceito de duplo domínio, considerando no solo a presença de dois sistemas de poros, um sistema composto por poros de diâmetro grande e bem conectados, e um outro sistema composto por poros pequenos relativamente isolados e a interação entre os dois sistemas (BEVEN; GERMANN, 1982). A detecção de produtos químicos aplicados na superfície do solo em

profundidade maior que a esperada, juntamente com as observações em laboratório da diminuição na quantidade de soluto que atravessa o solo, levaram a reavaliação da descrição e modelagem do movimento de solutos (BORGES; LIBARDI, 2002).

A importância de se considerar as interações que ocorrem entre os fluidos e o meio poroso, visando melhorar as previsões de transporte de solutos em solos, contribuiu com o desenvolvimento de várias aproximações. Como resultado, surgiram os modelos de dupla porosidade (EVERTS; KANWAR, 1990; JARVIS et al., 1991; GERKE; VAN GENUCHTEN, 1993), e os modelos bifásicos, baseados no conceito da água móvel e imóvel (MIM) de Coats e Smith (1964) (SKOPP; WARRICK, 1974; VAN GENUCHTEN; WIERENGA, 1976; GAUDET et al., 1977; VAN GENUCHTEN; DALTON, 1986; CASEY et al., 1997; WALLACH; STEENHUIS, 1998).

O modelo de dupla porosidade considera que o movimento de água e solutos ocorre uniformemente pela matriz do solo com poros de menor diâmetro (regiões intra-agregadas) e mais rapidamente pelos maiores poros (regiões interagregadas). Aplicações do modelo foram realizadas por Everts e Kanwar (1990) e Gerke e Van Genuchten (1993). Neste modelo, os dois sistemas interagem por meio de trocas entre a água e solutos em resposta ao potencial matricial e gradientes de concentração.

A dificuldade em estabelecer os limites para cada sistema de fluxo e separar os dois domínios tem limitado a utilização desse modelo (EVERTS; KANWAR, 1990; LENNARTZ et al., 1999). Da mesma forma, a estimativa dos parâmetros requeridos por modelos de duplo domínio é citada como uma das maiores dificuldades da sua aplicação (LEE et al., 2001).

Esta tese enfoca o modelo bifásico, alternativo ao de dupla porosidade. O modelo bifásico será detalhado no próximo item.

2.1.4 O modelo bifásico “móvel-imóvel”

O modelo bifásico ou “móvel-imóvel”, baseado no conceito de água móvel e imóvel (MIM) presume que o teor de água no solo (θ) pode ser dividido em duas frações: uma fração móvel (θ_m , $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$) e uma fração imóvel (θ_{im} , $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$). Assim:

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \quad (7)$$

A fração de água móvel, contida em poros bem conectados, participa na condução da solução no solo, e a outra fração, considerada a imóvel, não participa do movimento. A mobilidade da água no solo (μ) é definida como a razão entre o teor de água móvel e o teor de água total:

$$\mu = \frac{\theta_m}{\theta} \quad (8)$$

Para esse modelo, Coats e Smith (1964) reescreveram a equação diferencial do movimento de soluto na seguinte forma:

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (9)$$

em que C_m e C_{im} são as concentrações nas frações móvel e imóvel (mol L^{-1}), D é o coeficiente de dispersão ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), z é a distância (m), v_m é a velocidade média da água no poro na fração móvel (m s^{-1}) e t é o tempo (s). As trocas entre as frações móvel e imóvel são modeladas por uma cinética de primeira ordem, caracterizada por α , dada por:

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (10)$$

em que α é o coeficiente de transferência de massa (s^{-1}).

O modelo “móvel-imóvel” possui como vantagens a relativa simplicidade da determinação e a capacidade do modelo de descrever o fenômeno do fluxo preferencial, conforme relatado por Van Genuchten e Wierenga (1976) e Wierenga (1977). Um outro fator favorecendo a sua utilização é sua aplicação à descrição da

retenção de nutrientes na fração imóvel, mesmo em eventos de intensa lixiviação após chuva ou irrigação (BLOEM et al., 2005). Esta capacidade de retenção de nutrientes reforça a importância da determinação das frações de água no solo, considerando o domínio móvel e imóvel, para a modelagem do balanço de nutrientes.

Neste modelo, supõe-se que o soluto é transportado, na fração de água móvel, pelo processo de advecção-dispersão e as trocas de soluto entre as frações móvel e imóvel são consideradas ocorrer pelo processo de difusão (CASEY et al., 1998). As trocas entre os domínios móvel e imóvel são dependentes do soluto e do meio poroso (VAN GENUCHTEN; WIERENGA, 1976).

2.1.5 Métodos de determinação das frações de água móvel e imóvel

As técnicas para determinação das frações de água móvel e imóvel são realizadas utilizando-se indicadores (“tracers”), conservativos e não reativos quando aplicados ao solo para avaliar e acompanhar o movimento de solutos em um perfil ou em amostras de solo e são aplicáveis às condições de campo e laboratório. Esses indicadores podem ser íons que se movem com a água, ou água marcada isotopicamente.

2.1.5.1 Métodos básicos

a) determinação em campo, com infiltrômetro de disco

Uma técnica de medição direta da fração de água móvel efetiva, em condições próximas às da saturação, realizada em campo foi apresentada por Clothier; Kirkham e McLean (1992). De maneira simples e rápida, eles utilizaram um permeâmetro de disco para as medições do teor de água no solo (θ) e concentrações de soluto (C), o que possibilitou determinar a partição do soluto entre as fases móvel e imóvel. Foi utilizado como indicador o brometo de potássio (KBr). A técnica consiste em estabelecer um fluxo de água de equilíbrio, mantendo um potencial inicial (h_0) através do contato do permeâmetro de disco, contendo água pura, com o solo. Posteriormente, o disco é

rapidamente removido e recolocado, contendo a solução indicadora em uma determinada concentração, que infiltra no solo até uma profundidade de interesse pré-estabelecida. Após a infiltração da solução indicadora, o disco é removido e amostras de solo são coletadas abaixo da área do disco e encaminhadas ao laboratório para as determinações.

Aplicando-se esta técnica, se toda água do solo fosse móvel, a concentração de soluto na solução do solo seria igual à concentração de soluto inicial. Por outro lado, se alguma parte desta água presente no solo é imóvel, a concentração de soluto na solução do solo será mais próxima da concentração de soluto aplicada. Demonstrou-se que a difusão de soluto entre as frações móvel e imóvel é muito lenta e, para o tempo experimental relativamente curto, pode ser considerada desprezível. A exploração, no campo, da dependência da fração de água móvel em relação às características do regime de fluxo, propriedades do solo e soluto é possibilitada com a aplicação da técnica.

Face à esta metodologia, Jaynes; Logsdon e Horton (1995) propuseram um novo método de campo para determinar a fração de água imóvel (θ_{im}/θ) e o coeficiente de transferência de massa com a aplicação de uma seqüência de indicadores no solo e não somente um único indicador. Os indicadores utilizados foram o cloreto (Cl^-) e o brometo (Br^-). Cada indicador é permitido infiltrar no solo, utilizando-se permeâmetro de disco, em variados períodos de tempo. Este método considera que a concentração inicial do soluto na solução do solo é igual a zero e que a concentração de soluto na fração de água móvel é igual à concentração inicial de soluto. Entretanto, na fração de água imóvel, a concentração de soluto no solo é esperada ser menor do que a concentração de soluto inicial. Para a eficácia do método, é necessário aplicar-se, pelo menos, dois indicadores conservativos e não reativos no solo, com propriedades de transporte semelhantes.

Dada a importância de se conhecer o deslocamento do soluto entre as frações móvel e imóvel, que poderia caracterizar a perda efetiva de soluto por difusão da fase móvel para a imóvel, Clothier et al. (1995) propuseram um método para a determinação do coeficiente de transferência de massa. Similar a metodologia de Clothier; Kirkham e McLean (1992) para esta determinação adota-se um potencial inicial, h_0 . Inicialmente, o

solo é pré-umedecido com água pura em h_0 até o fluxo de água no solo atingir a condição de equilíbrio. Estabelecida a condição de equilíbrio, o permeâmetro de disco é imediatamente trocado, agora, contendo a solução indicadora (KBr) e a solução é permitida infiltrar até atingir as profundidades de interesse. Posteriormente, os discos são levantados e amostras de solo são coletadas, imediatamente, abaixo da área do permeâmetro. A seguir, a área é coberta com plástico e sobreposta com solo para evitar perdas por evaporação. Passados dois e quatorze dias, a cobertura plástica é removida e então, mais amostras de solo são coletadas dentro desta área onde, originalmente, o disco estava. Essas amostras são, então, utilizadas para a determinação de θ e C nos três tempos, permitindo-se calcular o coeficiente de transferência de massa.

b) determinação em laboratório, através de BTC

Outra metodologia utilizada para quantificar os parâmetros do modelo de transporte de solutos é o estudo do deslocamento miscível ou perfil de distribuição de concentração de solutos no solo através da determinação das curvas “breakthrough”, também conhecidas como BTC. A BTC representa a concentração relativa do indicador na solução efluente do solo (C/C_0) em função do volume relativo de água deslocado no solo (v/v_0) (BIGGAR; NIELSEN, 1962; NIELSEN; BIGGAR, 1962; BOUMA, 1981).

Essa metodologia permite a determinação da velocidade de fluxo microscópica no solo e explica fisicamente o fenômeno que ocorre no solo, durante os processos de lixiviação, troca de íons e adsorção (NIELSEN; BIGGAR, 1961). O formato das curvas é dependente da distribuição de velocidade do fluxo e da difusão do soluto, podendo sofrer influência da adsorção do íon à matriz do solo e do processo de troca iônica (BIGGAR; NIELSEN, 1962). A exemplo do exposto, Van Genuchten e Wierenga (1976) verificaram que a adsorção, a fração de água imóvel e a difusão do soluto apresentam efeitos significativos no posicionamento e formato das curvas.

Em geral, os estudos são realizados em colunas de solo com amostras deformadas ou indeformadas. Porém, segundo McMahon e Thomas (1974) a obtenção de curvas breakthrough a partir de colunas de solo deformadas resultou na detecção

tardia dos íons na solução efluente, enquanto que em colunas de solo indeformadas, a detecção dos íons na solução efluente ocorreu mais rapidamente.

c) determinação em laboratório, com outras metodologias

Ilseman et al. (2002) apresentaram uma nova metodologia para a determinação do teor de água imóvel no solo e coeficiente de transferência de massa através da combinação de uma técnica simples de lixiviação com o princípio da interrupção do fluxo. A técnica proposta permite o cálculo das trocas de soluto entre as frações móvel e imóvel, as quais são semelhantes às trocas que ocorrem na natureza quando um evento de chuva cria concentrações de soluto no solo de não-equilíbrio. Os parâmetros θ_m e θ_{im} correspondem as diferenças de concentrações de fluxo, no domínio móvel, antes e após um período de fluxo estagnante (sem fluxo).

A técnica consiste em 3 ciclos de lixiviação. Cada ciclo é subdividido em 3 sub-ciclos: o primeiro com lixiviação, o segundo com interrupção do fluxo e o terceiro com fluxo e lixiviação da coluna novamente. Antes do início de cada um dos três ciclos de lixiviação, a coluna de solo é saturada com um soluto não reativo e condições de fluxo de equilíbrio são estabelecidas. O tempo de interrupção do fluxo, realizado no segundo sub-ciclo, é responsável pela quantidade de soluto que é lixiviado.

Com a aplicação desta técnica, espera-se que quanto maior for a interrupção do fluxo, mais soluto se difunde do domínio imóvel para o domínio móvel, também espera-se que mais soluto seja lixiviado durante o próximo sub-ciclo. A obtenção dos valores de θ_{im} e coeficiente de difusão foram coerentes aos resultados existentes na literatura e as características do fluxo preferencial demonstraram ser específicas do local e, possivelmente, também específicas do solo de estudo. Como destaques da metodologia estão a simplicidade computacional e a utilização de equipamentos simples, porém, ainda há necessidade de mais estudos para confirmar a eficácia do procedimento proposto.

2.1.5.2 Relatos da aplicação dos métodos e suas vantagens e desvantagens

Casey et al. (1997) relataram que a técnica proposta por Clothier; Kirkham e McLean (1992) possibilita a determinação das frações móvel e imóvel de água no solo sem a necessidade de estudos de curvas “breakthrough”, porém, não determina a transferência de massa que ocorre entre as frações. Por outro lado, embora a BTC quantifique a transferência dos solutos, a grande demanda de tempo para as medições e análises conferem um efeito desfavorável a sua utilização, além de requerer um grande número de amostras como relatado por Lee; Jaynes e Horton (2000).

A relevância da inclusão do coeficiente de difusão foi observada quando compararam-se as metodologias propostas por Clothier, Kirkham e McLean (1992) e Jaynes; Logsdon e Horton (1995), em que os parâmetros de transporte foram altamente variáveis em escala de campo e apresentaram correlações com propriedades físicas do solo (CASEY et al., 1997).

A simplicidade do método de Jaynes; Logsdon e Horton (1995) e a necessidade de uma amostragem superficial do solo para as investigações do método foram apontadas como fatores favoráveis da metodologia por Lee; Jaynes e Horton (2000).

Casey et al. (1998) aplicou a metodologia de Jaynes; Logsdon e Horton (1995) para investigar a influência das propriedades hidráulicas do solo nos parâmetros de transporte de solutos, em diferentes regimes hidráulicos, em solo não cultivado. Essas investigações contribuíram para a observação da separação do fluxo entre regiões de porosidade diferentes e confirmaram a influência dos macroporos no fluxo preferencial de solutos, principalmente, com o aumento do fluxo da água, continuidade e densidade dos poros. O mesmo foi observado por Li e Ghodrati (1997) em determinações de curvas breakthrough em três solos com diferentes condutividades hidráulicas.

A metodologia de Jaynes; Logsdon e Horton (1995) foi também utilizada no estudo das propriedades hidráulicas e de transporte de solutos em três perfis de solo distintos por Alletto et al. (2006) que observaram variabilidade nas propriedades de transporte possivelmente relacionadas a estrutura do solo associadas ao manejo do solo.

Casey et al. (1999) aplicaram a metodologia de Clothier et al. (1995) e relataram que as perdas por evaporação, observadas pela diminuição da umidade do solo durante o período de avaliação, conferiram estimativas parciais da troca de solutos entre as

frações. O tempo necessário para realizar as determinações foi apontado como uma desvantagem desta metodologia, levando à não praticidade do método.

Considerando que o movimento de solutos no solo é função do diâmetro do poro no qual ele se encontra e da conexão desse com os demais e, dado que o solo apresenta uma distribuição não uniforme de poros e que o teor de água móvel no solo pode estar relacionado com as mudanças no tamanho efetivo do poro em diferentes potenciais matriciais, Angulo-Jaramillo et al. (1996) avaliaram o teor de água móvel em solos heterogêneos aplicando a técnica de Clothier, Kirkham e McLean (1992). Eles verificaram aumento no teor de água móvel com o aumento do tamanho efetivo do poro à medida que o potencial matricial do solo se tornou menos negativo. Concluiu-se, com os resultados observados, que o movimento de água e solutos foi controlado pelo processo de difusão, em potenciais mais negativos, enquanto, em potenciais menos negativos, o acréscimo no teor de água móvel foi devido ao fluxo preferencial nos macroporos e na interface macro-micro poros.

Okom; White e Heng (2000) avaliaram a fração de água móvel, num intervalo de potencial variando de 0,02 a 0,12 m, em solos com diferentes classes texturais aplicando a técnica de Clothier, Kirkham e McLean (1992). Os autores verificaram que a fração de água móvel foi independente do potencial matricial, no intervalo avaliado, pois a solução indicadora, quando aplicada em solo inicialmente seco, apresentou menor dispersão e transporte mais uniforme. Neste sentido, concluiu-se que as condições iniciais do solo para a medição dos parâmetros de transporte são fundamentais na avaliação das frações de água móvel e imóvel.

2.2 Hipótese sobre correlação das funções mobilidade e condutividade

A condutividade hidráulica (K) é o parâmetro que permite quantificar a totalidade do movimento da água por um meio poroso. A mobilidade (μ) diz respeito à fração da água no solo que corresponde à quase-totalidade do movimento. Correlações entre $\theta(h)$ e $K(h)$ têm sido estabelecidas e o estabelecimento de uma correlação com $\mu(h)$ aumentaria a aplicabilidade do conceito.

De acordo com esse conceito, define-se a “quase-totalidade do movimento” como uma fração F , sendo F um número próximo de 1, e μ como a fração da água que representa essa fração F do movimento. Hipotetiza-se que numa determinada condição hidráulica (ou potencial matricial), a redução relativa da condutividade hidráulica por unidade de aumento do teor de água no solo deve possuir correlação positiva com μ , pelo que se explica através do exemplo a seguir.

A Figura 1 apresenta a relação entre a condutividade hidráulica relativa, K/K_0 e a umidade do solo, θ , para dois solos hipotéticos A e B, ambos com porosidade total igual a $0,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$. Como é de conhecimento, o valor de K/K_0 diminui com a redução da umidade. Tomando, nesse exemplo, a fração F como 0,9, a água contida no solo entre a umidade em questão (solo saturado) e a umidade que corresponde a $(1 - F) = 0,1$ vezes K/K_0 corresponde à água móvel. Expressando matematicamente:

$$\mu_s = \frac{\theta_s - \theta([1 - F]K_0)}{\theta_s} = 1 - \frac{\theta([1 - F]K_0)}{\theta_s} \quad (11)$$

onde μ_s é a mobilidade da água no solo saturado. Da eq. (11) e Figura 1 observa-se que, quanto maior $d(K/K_0)/d\theta$, menor será a diferença entre θ e $\theta([1 - F]K_0)$ e menor será a mobilidade.

Figura 1 – Condutividade hidráulica relativa (K/K_0) em função do teor de água do solo para dois solos hipotéticos A e B, ilustrando o significado da derivada das curvas para a mobilidade da água

O exemplo acima, para solo saturado, pode ser generalizado para um solo em qualquer condição hidráulica:

$$\mu(h) = \frac{\theta(h) - \theta([1-F]K(h))}{\theta(h)} = 1 - \frac{\theta([1-F]K(h))}{\theta(h)} \quad (12)$$

onde $\mu(h)$, $K(h)$ e $\theta(h)$ são a mobilidade, condutividade e umidade correspondentes ao potencial matricial h . Observa-se na figura que:

$$\int_{\theta_l}^{\theta_h} \frac{dK^*}{d\theta} d\theta = FK^* \quad (13)$$

onde $K^* = K/K(h)$ e θ_l e θ_h são os limites inferior e superior da faixa de água móvel (portanto: $\theta_m = \theta_h - \theta_l$). Uma aproximação da solução dessa integral pode ser obtida considerando $dK^*/d\theta$ como constante. Nesse caso, obtém-se:

$$\frac{dK^*}{d\theta}(\theta_h - \theta_l) = \frac{dK^*}{d\theta}\theta_m = FK^* \Rightarrow \frac{dK^*}{d\theta} = \frac{FK^*}{\theta_m} = \frac{FK^*}{\mu\theta_h} \quad (14)$$

Como:

$$dK^* = d\left(\frac{K}{K(h)}\right) = \frac{dK}{K(h)} \quad (15)$$

obtém-se:

$$\frac{dK}{K(h)d\theta} = \frac{FK^*}{\mu\theta_h} \Rightarrow \frac{dK/d\theta}{K(h)} = \frac{FK^*}{\mu\theta_h} \Rightarrow \frac{K(h)}{dK/d\theta} = \mu \frac{\theta_h}{FK^*} \quad (16)$$

A dedução acima leva à seguinte hipótese: “Para determinado horizonte de um solo, os parâmetros $[K(h) / dK/d\theta]$ e $[\mu(h)]$ devem ser positivamente correlacionados”.

2.3 Material e Métodos

2.3.1 Determinação das frações de água móvel e imóvel no solo

Um experimento para determinar as frações de água móvel e imóvel no solo foi conduzido em dois locais: no Laboratório de Física do Solo, do Departamento de Ciências Exatas da ESALQ/USP em Piracicaba, SP e no Instituto de Solos e Nutrição de Plantas do FAL – Federal Agricultural Research Centre, localizado na cidade de Braunschweig, Alemanha.

Para a determinação das frações móvel e imóvel foram utilizadas amostras indeformadas de solo, coletadas em anéis volumétricos e placas porosas para aplicação da sucção. Aplicou-se um volume de água com íon Cl^- como traçador (um “pulso hidráulico”) à amostra sob sucção com o objetivo de simular ocorrências reais, como exemplo, eventos de chuva ou irrigação, que promovem uma rápida passagem de água em camadas do solo.

O pulso hidráulico provoca um aumento no teor de água e no potencial matricial e um fluxo de água na amostra. A difusão do íon entre as frações móvel e imóvel foi considerada desprezível, uma vez que o pulso hidráulico foi aplicado em uma única parcela e diretamente no solo, tornando o processo relativamente rápido.

2.3.1.1 Amostragem do solo e pré-tratamento

A amostragem do solo no Brasil foi realizada no primeiro semestre de 2006 e o solo de estudo foi um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), textura média arenosa (EMBRAPA, 1999), coletado no município de Piracicaba, SP, cujas coordenadas geográficas são 22° 42' 30" S e 47° 38' 00" W. Amostras indeformadas de solo foram coletadas em anéis volumétricos com dimensões 0,048 m de diâmetro e 0,030 m de altura (volume: $5,4 \times 10^{-5} \text{ m}^3$), na camada superficial de 0,05 a 0,20 m.

Na Alemanha, a amostragem dos solos foi realizada no segundo semestre de 2005 e os solos de estudo foram identificados como Loam1, Loam2, Sand1 e Sand2, classificados, de acordo com a FAO (1994), como: Orthic Luvisol, Stagno-gleyic Luvisol, Dystric Podzoluvisol e Gleyic Podzoluvisol, respectivamente.

Os solos Loam1 e Loam2 foram coletados próximos à região alemã "Harz" (52° 01' 26" N, 10° 28' 15" E) e os solos Sand1 e Sand2 foram coletados em Lüneburger Heide (52° 51' 01" N, 10° 34' 01" E), ambas as localidades no estado alemão de Niedersachsen.

Amostras indeformadas dos solos Loam1, Loam2, Sand1 e Sand2 foram coletadas em anéis volumétricos com dimensões 0,056 m de diâmetro e 0,040 m de altura (volume: $1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$), na camada superficial de 0,05 a 0,20 m.

A correlação aproximada entre os sistemas de classificação dos solos SiBCS (EMBRAPA, 1999), FAO (1994), FAO-WRB - World Reference Base for Soil Resources (1998) e Soil Taxonomy (USDA, 1999) em alto nível categórico pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 – Correlação aproximada entre os diferentes sistemas de classificação de solos em alto nível categórico

Solo	EMBRAPA (1999)	FAO (1994)	FAO-WRB (1998)	USDA (1999)
LVA	Nitossolo	Nitisol	Nitisol	Ultisol, Oxisol, Alfisol
Loam1	Luvisolo	Luvisol	Luvisol	Alfisol, Aridisol
Loam2	Luvisolo	Luvisol	Luvisol	Alfisol, Aridisol
Sand1	*	Podzoluvisol	Albeluvisol	Algumas classes Alb_ ou Gloss_
Sand2	*	Podzoluvisol	Albeluvisol	Algumas classes Alb_ ou Gloss_

* Solos não identificados no Brasil

FONTE: <http://www.cnps.embrapa.br/sibcs/perg/perg08> (acesso em 05/12/2006)

Após a amostragem do solo, as amostras foram levadas ao laboratório para sua preparação e armazenadas em câmara fria até o início do experimento. A preparação das amostras foi realizada cortando-se com cuidado a parte de solo excedente, acima e abaixo do volume do anel. Um tecido de malha fina foi colocado no lado inferior da amostra e fixado com elástico de borracha para protegê-la de possíveis perdas de solo durante a realização do trabalho (Figuras 2a e 2b).

Um anel de mesma dimensão foi colocado no lado superior da amostra e a área de junção dos anéis foi vedada com fita adesiva à prova d'água para evitar perdas de solução durante a aplicação do pulso hidráulico (Figura 2c).

(a)

(b)

(c)

Figura 2– Preparação da amostra de solo: (a) retirada do solo excedente, (b) amostra preparada com tecido de malha fina, (c) amostra pronta para aplicação do soluto com fixação do anel superior

As amostras do solo LVA foram colocadas para saturar em um recipiente plástico contendo solução KCl com concentração inicial nula ($C_0 = 0$) e as amostras dos solos Loam1, Loam2, Sand1 e Sand2, foram, da mesma forma, colocadas para saturar em solução KCl com concentração inicial (C_0) igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Foi presumido para o solo LVA um período de 24 horas e para os solos Loam1, Loam2, Sand1 e Sand2, um período de 28 dias para equilibrar as amostras com a solução iônica – conforme observações no item a seguir. As placas porosas foram também saturadas em solução KCl com igual concentração (C_0) (Figura 3a). Adotou-se um período de 24 horas para a saturação das placas. Durante este processo de saturação, as amostras foram cobertas para evitar perdas por evaporação (Figura 3b).

(a)

(b)

Figura 3 – Saturação e equilíbrio iônico em solução das (a) placas porosas e (b) amostras de solo

A metodologia utilizada está descrita no item 2.3.1.3. Em total, para o solo LVA 150 amostras de solo foram utilizadas da seguinte forma: 6 repetições x 5 diferentes volumes de pulso hidráulico x 5 sucções. Para os solos Loam1, Loam2, Sand1 e Sand2, 45 amostras de solo foram utilizadas: 3 repetições x 3 diferentes volumes de pulso hidráulico x 5 sucções.

2.3.1.2 Equilíbrio à concentração inicial

Durante os primeiros testes da metodologia no Brasil, em 2004, houve dúvidas em relação ao tempo necessário para equilibrar as amostras de solo com a solução KCl, tendo-se inicialmente adotado um período de 24 horas, supondo que isso seria o suficiente para que a água em todos os poros da amostra atingissem a concentração inicial ($C_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Portanto, com o objetivo de verificar o tempo necessário para as amostras entrarem em equilíbrio com a solução aplicada, em todos os seus poros, observou-se a concentração do íon Cl^- na solução das amostras em processo de equilíbrio ao longo do tempo. A avaliação do tempo de equilíbrio iônico foi realizada em três solos de estudo, solo LVA (textura média-arenosa), solo Loam2 (textura média-argilosa) e solo Sand2 (textura arenosa). A escolha dos solos foi realizada baseando-se nas diferenças entre as classes texturais.

Decorrido um tempo, as amostras foram retiradas da solução e separadas em duas partes. Em uma das partes, determinou-se a umidade gravimétrica do solo e, em outra parte foi realizada a medição da concentração de Cl^- , devendo esta, após algum tempo, atingir a concentração inicial, C_0 .

Para esta determinação, 100 ml de água destilada foi adicionado ao solo e manualmente foi feita à homogeneização da amostra. Após 16 horas de agitação, as amostras foram filtradas e a concentração de Cl^- na solução do solo foi analisada com um eletrodo de íon seletivo (S7, Metler Toledo). Posteriormente, as concentrações observadas no solo foram graficamente avaliadas em função do período de tempo. Análises de regressão foram realizadas.

No Brasil, para o solo LVA, foram avaliados os tempos de 1 a 9, 14 e 21 dias após a colocação das amostras para saturação em solução KCl. Aparentemente o equilíbrio foi atingido apenas após tempo prolongado e, considerando os resultados desta avaliação realizada no Brasil, foram avaliados na Alemanha, para os solos Loam2 e Sand2, os períodos de 7, 14, 21 e 28 dias.

2.3.1.3 Sucção e pulso hidráulico

Para a aplicação de sucção foram utilizadas placas porosas fabricadas por “EcoTech Umwelt-Meßsysteme GmbH”, Bonn, Alemanha, diâmetro 0,08 m, as quais foram numeradas e dispostas seqüencialmente em um suporte. As amostras de solo foram colocadas sobre as placas e uma fina camada de areia (composição: 98,5% quartzo, < 1% feldspato, 0,5% resíduos, porosidade 0-63 μm , massa específica 2,63 g ml^{-1}) foi colocada entre a placa e a amostra com a finalidade de garantir um bom contato hidráulico. A seguir, uma sucção foi aplicada ao conjunto placa-amostra e o estabelecimento do equilíbrio hidráulico foi esperado por um período de 24 horas (Figuras 4a e 4b).

(a)

(b)

Figura 4 (a) e (b) – Conjunto experimental para a aplicação da sucção ao conjunto placa porosa-amostra

O esquema experimental pode ser visualizado na Figura 5.

Figura 5 – Desenho ilustrativo do experimento no laboratório

Foram utilizadas cinco diferentes sucções. Para as análises feitas no Brasil, as sucções foram 0,02; 0,05; 0,2; 0,6 e 1,0 m e na Alemanha, as sucções foram 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 e 0,6 m. Durante o processo, as placas e amostras foram cobertas com material plástico para evitar perdas por evaporação.

Estabelecido o equilíbrio hidráulico, um papel de filtro com diâmetro igual ao do anel volumétrico foi colocado sobre a superfície do solo para protegê-la de eventual desestruturação superficial no momento da aplicação do pulso hidráulico.

O pulso consistiu de um volume de solução aplicado diretamente ao solo, com o auxílio de uma pipeta e após a aplicação, a amostra permaneceu na placa por 24 horas para que o equilíbrio hidráulico fosse re-estabelecido. Após esse período, as amostras foram retiradas da placa porosa para a extração de sua solução. A concentração de Cl^- aplicada no pulso (C_1) foi igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o solo LVA e igual a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para os demais solos.

O volume do pulso hidráulico foi definido, no solo LVA, em função do volume de água na amostra, determinado em cada sucção e volume de solo utilizado. Nos demais solos, a definição do volume do pulso hidráulico foi dado em função do volume de poros da amostra de solo (V_p , m^3). O V_p foi calculado multiplicando-se o volume da amostra de solo pela porosidade total do solo, calculada com a densidade do solo e densidade de partículas (considerada igual a 2650 kg m^{-3}). Nesse caso, o volume do pulso hidráulico foi calculado de forma a corresponder a 0,5; 1 e 2 vezes o V_p .

2.3.1.4 Extração e análise da solução

Posterior à aplicação do pulso hidráulico, procedeu-se à análise da amostra. Para isso, cada amostra de solo foi dividida em duas partes. Em uma parte foi determinada a umidade gravimétrica do solo (U , kg kg^{-1}) e ao restante foi adicionado 100 ml de água destilada para extrair a solução. Uma homogeneização da amostra foi realizada manualmente seguida de uma agitação por 16 horas (Figura 6a). Após este processo, as amostras foram filtradas (papel de filtro, Whatman, 41, diâmetro 125 mm) (Figura 6b) e a solução foi armazenada sob refrigeração até a realização da análise do teor de Cl^- .

(a)

(b)

Figura 6 – Visão laboratorial de equipamento para (a) agitação das amostras e (b) filtragem da solução

A solução do solo foi analisada com eletrodo de íon seletivo para o íon Cl^- sensível às faixas de concentração utilizadas no experimento. Foram utilizados 25 ml de

solução, adicionados uma solução de nitrato de sódio (NaNO_3 , 5 mol L^{-1}) com a finalidade de promover um ajuste na força iônica da solução, conforme instruções do fabricante.

2.3.1.5 Tratamento dos resultados

A concentração de Cl^- na solução do solo (C , mol L^{-1}) pode ser calculada em função da concentração de Cl^- na solução diluída (C_{lab} , mol L^{-1}) pela seguinte equação:

$$C = C_{lab} \left[\left(\frac{m_d(1+U^{-1})}{m_u} \right) + 1 \right] \quad (17)$$

em que m_d é a massa de água adicionada ao solo no processo da diluição (kg), U é a umidade gravimétrica (kg kg^{-1}) e m_u é a massa úmida da amostra analisada (kg).

Análogo ao método de Clothier; Kirkham e McLean (1992), para a determinação de μ a seguinte equação foi utilizada:

$$\mu = 1 - \frac{(C - C_1)}{(C_0 - C_1)} = \frac{(C_0 - C)}{(C_0 - C_1)} \quad (18)$$

em que C é a concentração na solução do solo (mol L^{-1}); C_0 é a concentração inicial (mol L^{-1}) e C_1 é a concentração aplicada no solo (mol L^{-1}).

O volume relativo aplicado (v , $\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$) é definido em função do teor de água no momento da aplicação do pulso hidráulico na amostra sob sucção θ_h ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$):

$$v = \frac{V_a}{V \theta_h} \quad (19)$$

em que V_a é o volume aplicado (m^3); V é o volume total da amostra de solo (m^3). Uma simples equação de ajuste pode ser ajustada aos valores observados de μ em função do volume relativo aplicado:

$$\mu = \frac{v}{a + v} \quad (20)$$

em que a é um parâmetro empírico. Testou-se a ocorrência de correlação entre a e os parâmetros da equação de Van Genuchten (1980) α , n e α^n .

2.3.2 Retenção de água e determinação de $dK/d\theta$

A curva característica de retenção da água no solo foi determinada na faixa de sucções de interesse utilizando-se placas porosas. As amostras do solo LVA foram submetidas às sucções: 0,02; 0,05; 0,2; 0,6 e 1 m e as amostras dos solos Loam1, Loam2, Sand1 e Sand2 às sucções: 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; e 1 m. Foram utilizadas seis amostras para cada solo.

Aos valores observados foi ajustada a equação matemática de Van Genuchten (1980), que relaciona a umidade à base de volume (θ) ao potencial matricial (h) (eq. 3).

A partir das equações de Van Genuchten (1980) pode-se relacionar a condutividade hidráulica de solo não saturado com a retenção de água no solo e chegar a uma solução analítica para a expressão $K/(dK/d\theta)$, com dependência apenas dos parâmetros dados pela curva de retenção de água no solo, θ_s , θ_r e n .

Para facilitar o desenvolvimento analítico, definem-se P e R como segue:

$$P = \Theta^{\frac{n}{n-1}} \quad (21)$$

$$R = 1 - (1 - P)^{1 - \frac{1}{n}} \quad (22)$$

e, portanto

$$K = K_0 \Theta^\lambda R^2 \quad (23)$$

Derivando K em função de θ , deduz-se para $dK/d\theta$ a seguinte expressão:

$$\frac{dK}{d\theta} = \frac{K_0 \Theta^{\lambda-1} R}{(\theta_s - \theta_r)} \left[2 P (1-P)^{-1/n} - \lambda R \right] \quad (24)$$

Dividindo-se a eq. (23) pela eq. (24), tem-se:

$$\frac{K}{dK/d\theta} = \frac{(\theta - \theta_r) R}{2 P (1-P)^{-1/n} - \lambda R} \quad (25)$$

Para testar a hipótese, verificou-se a correlação entre os valores de mobilidade μ obtidos com maior volume aplicado, em cada sucção e $K/(dK/d\theta)$ calculados pela eq. (25).

2.3.3 Análises adicionais

Com a finalidade de caracterização do solo, nos mesmos locais de amostragem citados anteriormente, foram coletadas amostras de solo deformadas para análise química e física (Tabelas 2 e 3). Os elementos fósforo, potássio e magnésio foram extraídos pelo método da resina trocadora de íons e o enxofre foi determinado pelo método da turbidimetria. A matéria orgânica foi determinada pelo método colorimétrico e o pH foi determinado potenciométricamente em solução CaCl_2 0,01M (RAIJ et al., 1987). A análise granulométrica foi realizada pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1979) e as frações granulométricas separadas com base na classificação proposta pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA).

A densidade do solo foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Blake e Hartge (1986) em cinco amostras de solo indeformadas coletadas no campo.

Tabela 2 - Características químicas dos solos utilizados

Solo	M.O. ⁽¹⁾	pH	P ₂ O ₅	K	Mg	SO ₄
	g kg ⁻¹	CaCl ₂	----- mg kg ⁻¹ -----			
Loam1	29	7,2	204,2	451,4	94,7	132,1
Loam2	31	7,4	106,1	486,8	64,1	61,6
Sand1	12	6,1	131,5	15,8	35,9	14,3
Sand2	39	5,8	33,3	89,6	107,5	20,6
LVA	14	4,6	3,0	0,5	5,0	3,0

⁽¹⁾ matéria orgânica

Tabela 3 - Características físicas dos solos utilizados

Solo	Densidade do solo	Argila	Silte	Areia
	kg m ⁻³		teor, kg kg ⁻¹	
Loam1	1492	0,26	0,47	0,27
Loam2	1480	0,31	0,51	0,18
Sand1	1426	0,10	0,08	0,82
Sand2	1140	0,12	0,12	0,76
LVA	1550	0,20	0,04	0,76

2.3.4 Análise estatística dos resultados

As análises estatísticas foram realizadas com a aplicação do programa R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2006). Para avaliar o grau de associação entre as variáveis mobilidade, μ e $K/(dK/d\theta)$ e parâmetro a (eq. 20) e α , n , α^n foi aplicado o teste de Spearman que determina o coeficiente de correlação (r_s) e a probabilidade de significância (*valor p*) calculada a partir dos dados amostrais e do nível de significância adotado, nesse caso, α igual a 1 ou 5% (CAMPOS, 1979).

O teste utiliza as seguintes hipóteses:

H_0 : as variáveis não estão associadas, isto é, $r_s = 0$;

H_1 : as variáveis estão associadas, isto é, r_s é diferente de zero.

Se o *valor p* for menor ou igual ao nível de significância (α), então, rejeita-se H_0 e conclui-se que as variáveis estão associadas. Se o *valor p* for maior que o nível de significância (α), então se aceita H_0 e não se pode afirmar a associação entre as variáveis.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Tempo de equilíbrio da solução nas amostras com a solução de saturação

A representação gráfica da concentração relativa de cloreto na solução do solo (C_s/C) em função do tempo de equilíbrio (t) das amostras de solo pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 – Concentração relativa de Cloreto na solução do solo em função do tempo decorrido

O solo LVA atingiu a concentração inicial (C_0) após aproximadamente 20 dias do início do processo de saturação, ao passo que os solos Loam2 e Sand2, mesmo transcorridos 30 dias, não atingiram esta concentração. Com os resultados observados, foram realizadas análises de regressão linear e análises de variância da regressão, as quais são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Regressão linear para tempo de equilíbrio nos solos avaliados

Solo	Regressão	t (d)	R^2
LVA	$^{(1)}C_s = 0,0024 t + 0,0443^*$	23	0,93
Loam2	$C_s = 0,0013 t + 0,0257^*$	57	0,72
Sand2	$C_s = 0,0014 t + 0,0451^*$	39	0,75

⁽¹⁾ C_s é a concentração de Cl^- na solução do solo ($mol L^{-1}$); t é o tempo (dias)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade (teste F)

A análise de variância indicou que as regressões lineares foram significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F. Sendo assim, de acordo com as regressões, os solos atingiriam o equilíbrio com a solução, no caso do solo LVA, em 23 dias, 57 dias no caso do solo Loam2 e 39 dias no caso do solo Sand2. Os resultados permitiram concluir que o processo de equilíbrio iônico por difusão entre o solo e a solução é muito lento e variável com o tipo de solo. Desta forma, seria necessário avaliar o comportamento de cada íon e solo de interesse.

No entanto, em função do tempo de equilíbrio muito longo verificado, é recomendável utilizar um íon traçador que não existe naturalmente no solo, viabilizando a saturação das amostras em solução isenta do íon ($C_0 = 0$), o que tornaria o processo de saturação mais rápido e o processo de equilíbrio desnecessário.

2.4.2 Retenção de água no solo

A relação entre potencial matricial e teor de água no solo na faixa avaliada pode ser visualizado nas Figuras 8, 9, 10, 11 e 12, para os solos Loam1, Loam2, Sand1, Sand2 e LVA, respectivamente. Os ajustes da equação de Van Genuchten (1980) correspondentes estão representados pelas linhas e os parâmetros θ_r , θ_s , α e n .

Figura 8 – Curva de retenção de água para o solo Loam1

Figura 9 – Curva de retenção de água para o solo Loam2

Figura 10 – Curva de retenção de água para o solo Sand1

Figura 11– Curva de retenção de água para o solo Sand2

Figura 12 – Curva de retenção de água para o solo LVA

Pode-se observar pelas Figuras 8 e 9 que os solos de textura média-argilosa, Loam1 e Loam2, possuem uma expressiva quantidade de poros de menor diâmetro, tal que, os teores de água, no intervalo de potenciais estudado, decresceram pouco e a umidade do solo se manteve relativamente próxima à umidade de saturação com o aumento do potencial matricial. O solo LVA apresentou um comportamento semelhante, porém, com um maior decréscimo (Figura 12). Os solos Sand1 e Sand2 apresentaram um rápido decréscimo do teor de água no solo com o aumento do potencial matricial (Figuras 10 e 11), sendo esta diminuição mais expressiva no solo Sand1.

O parâmetro α da eq. (3) está associado ao ponto de inflexão da curva de retenção. Altos valores de α indicam o ponto de inflexão (correspondente ao diâmetro do poro predominante) em valores de potencial pouco negativos. Ainda, um ponto de inflexão com alta inclinação sugere uma clara separação entre os fluxos na região dos macroporos e dos mesoporos e também poderia indicar uma separação do transporte de solutos em domínios de fluxo lento ou rápido, como observado por Casey et al. (1998). O parâmetro n , quando assume valores próximos de 1 (como observado, por exemplo, no solo Loam2), reflete uma menor inclinação no ponto de inflexão, indicando

uma maior uniformidade na distribuição do tamanho de poros e tornando o significado do ponto de inflexão menor.

Neste sentido, a presença de poros com diâmetros maiores (solos que possuem maior fração areia em sua composição) permitem o solo conduzir água mais facilmente e, assim espera-se que os solos arenosos, quando saturados, conduzam água mais rapidamente que os argilosos. Nas Figuras 13 e 14 observa-se a condutividade hidráulica relativa do solo (K/K_0) em relação ao teor de água efetivo no solo (θ) ou potencial matricial da água no solo (h).

Figura 13 – Condutividade hidráulica relativa (K/K_0) em função do teor de água efetivo no solo (θ)

Figura 14 – Condutividade hidráulica relativa (K/K_0) em função do potencial matricial da água no solo (h)

Conforme a umidade diminuir ou o potencial tornar-se mais negativo, os solos argilosos mantêm a continuidade da fase líquida em maior número de pontos por unidade de volume quando comparado aos solos arenosos, após cessar a saturação e nas fases subseqüentes, e a condutividade hidráulica, em solos argilosos, pode se apresentar maior como explicado em Guerra (2000). Fato este semelhante ao observado no presente trabalho (Figura 14). Um fator que pode ser atribuído a este comportamento de K é a influência da estrutura e da geometria porosa do solo, além da conectividade entre os poros nas determinações.

Bouma (1982) relata que pequenos poros podem conduzir mais quando são poros contínuos, enquanto poros maiores, em uma dada seção, podem não contribuir para o fluxo quando apresentam descontinuidade ao longo do perfil do solo. Estudos têm revelado que solos argilosos, com presença de bioporos ou fissuras poderiam apresentar uma maior condutividade hidráulica em comparação aos solos arenosos (ALLETTO et al., 2006; BOUMA, 1991).

2.4.3 Mobilidade da água no solo

As Figuras 15 a 19 representam a mobilidade da água observada nos solos estudados (eq. 18) em função do volume relativo aplicado (v), para os diferentes valores de potencial matricial. Os pontos representam as observações experimentais e as linhas representam o ajuste da eq. (20) ao conjunto de observações e seus respectivos coeficientes de determinação.

Figura 15 – Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo Loam1

Figura 16 – Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo Loam2

Figura 17 – Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo Sand1

Figura 18 – Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo Sand2

Figura 19 – Mobilidade em função do volume relativo aplicado determinado em um intervalo de cinco potenciais matriciais no solo LVA

Com os dados observados de μ e volume relativo aplicado foi ajustado o parâmetro empírico “ a ” com a aplicação da eq. (20), em cada solo estudado, conforme apresenta a Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetro de ajuste a da eq. (20) para os cinco solos de estudo

Solo	a	R^2	a_{li95}	a_{ls95}
LVA	1,0974	0,26	0,9254	1,2694
Loam1	0,5311	0,60	0,3686	0,6937
Loam2	0,4947	0,84	0,4117	0,5776
Sand1	0,1623	0,86	0,1010	0,2236
Sand2	0,2286	0,88	0,1722	0,2851

a_{li95} : limite inferior do intervalo de confiança (95%) do parâmetro a

a_{ls95} : limite superior do intervalo de confiança (95%) do parâmetro a

Pela eq. (20) é possível inferir que um baixo valor de a indica uma curva que atinge altos valores de mobilidade em baixos volumes relativos aplicados (v). A mobilidade da água é igual a zero ($\mu = 0$) quando $v = 0$ e tende ao máximo, 1 quando um grande volume de solução é permitido infiltrar no solo, ou seja, $v \neq 0$. Em um solo com a pequeno (como, por exemplo, os solos arenosos desse estudo), o valor máximo de μ é atingido mesmo com um fluxo pequeno de solução; se a for grande (solos de textura mais fina), o valor final de μ é obtido somente com um maior fluxo de solução, e modelos que incluem a mobilidade devem incorporar essa dependência.

Com relação à mobilidade, verificou-se que com o aumento do volume relativo aplicado houve uma diminuição na fração de água imóvel. Como era esperado, a aplicação de um maior volume de solução permitiu que a fração de água “aparentemente” imóvel no solo tornasse ativa e participasse do movimento.

Da mesma forma, com potenciais menos negativos, houve um aumento da fração de água móvel embora não significativo. As frações de água móvel em algumas determinações apresentaram valores próximos de zero, possivelmente indicando uma variabilidade natural do solo ou a presença de erros experimentais, como observado nos potenciais de -0,6 e -1 m do solo LVA (Figura 19).

A mobilidade, μ , nos solos Sand1 e Sand2 (Figuras 17 e 18), mostrou-se muito próxima do valor máximo 1, indicando que praticamente toda a água contida nas amostras participou do movimento. Para valores de v maiores que 1,5, μ ficou igual a 1.

Foi observada uma amplitude de variação nas medições, relativamente alta, em uma mesma sucção, principalmente nos solos de textura média. Este resultado é análogo ao observado por Alletto et al. (2006) que estudando o comportamento de Luvisolos encontrou uma alta amplitude de variação nas medições da fração de água imóvel. Esta amplitude de variação, para uma mesma sucção, pode estar relacionada à variabilidade da estrutura do solo que confere heterogeneidade e influencia as características de transporte (JURY; GARDNER; GARDNER, 1991; CASEY et al., 1997; OKOM; WHITE; HENG, 2000).

Em geral, a mobilidade, no intervalo de potencial estudado, variou de 0,20 a 0,98 nos solos de textura média (Loam1, Loam2, LVA) e de 0,40 a aproximadamente 1,00 nos solos arenosos (Sand1, Sand2). Resultados semelhantes foram obtidos por Okom; White; Heng (2000). Eles encontraram frações de água móvel na faixa de 0,70 a 0,95, no intervalo de potencial entre 0,02 a 0,12 m, trabalhando com solos de textura semelhante aos utilizados neste trabalho. Ilsemann et al. (2002) encontraram frações de água móvel, em média, igual a 0,94 em solo análogo ao desse estudo, com procedimento de determinação em laboratório semelhante ao proposto.

Em resumo, as diferenças observadas entre os diferentes solos estão certamente relacionadas a estrutura do solo, a distribuição e a continuidade dos poros como relatado em Alletto et al. (2006). Por sua vez, a estrutura do solo sofre influência de fatores característicos dominantes de cada solo, como a textura e a mineralogia da argila, matéria orgânica, materiais inorgânicos não-cristalino, organismos no solo e na planta e profundidade do perfil do solo. A intensidade da influência desses fatores na estrutura do solo pode variar com outros fatores não relacionados ao solo como clima, manejo e uso do solo (KAY; ANGERS, 1999).

Como o observado neste trabalho, Casey et al. (1997) verificaram a existência de correlação entre o teor de água no solo e a fração de água móvel e imóvel, em que a fração de água imóvel foi positivamente correlacionada com o teor de água no solo, portanto, a medida que os potenciais tornam-se mais negativos, tem-se uma diminuição

no teor de água e conseqüentemente, uma diminuição na fração de água imóvel. Contrariamente, Padilla; Yeh e Conklin (1999) relataram que baixos teores de água no solo levam a maiores variações na velocidade do fluxo e conseqüentemente, a uma menor interação entre o soluto e a solução do solo, aumentando a fração de água imóvel.

2.4.4 Correlação entre mobilidade e $K/(dK/d\theta)$

A correlação entre a mobilidade da água no solo e a razão da condutividade hidráulica em relação a derivada dessa condutividade em relação ao teor de água no solo ($K/(dK/d\theta)$), conforme hipotetizada, foi avaliada com a aplicação do teste não paramétrico de Spearman para verificar o grau de correlação entre as estimativas dos parâmetros. Os gráficos de dispersão representam a mobilidade da água μ e os valores de $K/(dK/d\theta)$ (eq. 25), referente aos cinco solos de estudo (Figura 20).

Figura 20 - Correlação entre a mobilidade, μ e $K/(dK/d\theta)$ para os cinco solos de estudo

O coeficiente de correlação, dado pelo teste de Spearman, para as estimativas da mobilidade da água (μ) e $K/(dK/d\theta)$, considerando todos os solos de estudo juntos foi $r_s = 0,5028$ com *valor p* igual a 0,0104* indicando, portanto, uma correlação positiva e significativa entre as variáveis ao nível de 5% de probabilidade.

Como os solos Sand1 e LVA apresentaram alguns valores discrepantes em relação aos demais solos optou-se por avaliar o comportamento de μ e $K/(dK/d\theta)$ excluindo-os, como mostra a Figura 21.

Figura 21 – Correlação entre a mobilidade, μ e $K/(dK/d\theta)$ para o conjunto de observações nos solos Loam1, Loam2 e Sand2

Nesse caso, o coeficiente de correlação dado pelo teste de Spearman para as estimativas da mobilidade da água (μ) e $K/(dK/d\theta)$ resultou em um valor $r_s = 0,7496$ e *valor p* igual a 0,0013**, novamente indicando uma correlação positiva e significativa, dessa vez ao nível de 1% de probabilidade confirmando a hipótese inicial. Desta forma, aparentemente torna-se possível estimar a mobilidade da água no solo a partir da eq. (25), apenas com dados obtidos pelo ajuste da curva de retenção de água no solo.

Apesar dos fortes indícios da mobilidade da água no solo estar correlacionada com outras propriedades hidráulicas do solo, para a confiabilidade e confirmação das tendências apresentadas é necessário um maior número de observações.

Outros estudos de correlação como o de Alletto et al. (2006) relataram não ter encontrado relações entre a fração de água imóvel e propriedades do solo. Contudo, Heuvelman e McInnes (1999) citam que a textura, estrutura e geometria porosa do solo influenciam a ocorrência de fluxo preferencial, e, portanto, podem estar correlacionadas com as frações de água móvel e imóvel no solo.

A exemplo de outras possíveis correlações, foram sugeridas por Clothier et al. (1995) e Angulo-Jaramillo (1996) uma possível correlação entre a fração de água imóvel e o inverso do comprimento macroscópico capilar (λ_c) que possui relação com o raio característico de poro, representado por λ_m . Suposição esta confirmada por Casey et al. (1998) que verificaram a existência de uma correlação significativa entre a fração de água imóvel e o inverso de λ_c .

2.4.5 Correlação entre mobilidade e parâmetros da curva de retenção

Verificando a existência de correlação entre os parâmetros de ajuste da curva de retenção, α e n e o parâmetro “ a ”, dado pela equação da mobilidade da água no solo, foi realizado o teste não paramétrico de Spearman para verificar o grau de correlação entre as estimativas dos parâmetros. Os gráficos de dispersão das estimativas dos parâmetros são apresentados nas Figuras 22, 23 e 24.

Figura 22 – Correlação entre os parâmetros a e α

Figura 23 – Correlação entre os parâmetros a e n

Figura 24 – Correlação entre os parâmetros a e α^n , em escala logarítmica

O coeficiente de correlação, dado pelo teste de Spearman, forneceu um $r_s = -0,90$ com *valor p* igual a 0,08333 para as estimativas entre os parâmetros a e α . Os mesmos resultados foram alcançados para as estimativas entre os parâmetros a e α^n , uma vez que α e n são totalmente correlacionados. Para as estimativas entre os parâmetros a e n , o teste de Spearman forneceu um $r_s = -0,70$ com *valor p* igual a 0,2333.

O resultado do teste indicou a não existência de correlação significativa entre as estimativas dos parâmetros ao nível de 5% de probabilidade. Uma provável limitação foi o pequeno número de dados observados ($n = 5$), o que dificulta afirmar, num determinado nível de significância, a existência de correlação entre os parâmetros avaliados. De qualquer maneira, a aparente correlação existente entre μ e $K/(dK/d\theta)$ permite a estimativa da mobilidade da água no solo, a partir da determinação e ajuste dos parâmetros da curva de retenção de água, que é rotineiramente e facilmente determinada. Fazem-se necessárias mais observações para confirmar a tendência apresentada pelas figuras acima.

3 CONCLUSÕES

- 1) Resultados obtidos nos cinco solos avaliados indicam a existência de uma correlação linear, conforme hipotetizada, entre a mobilidade μ e o valor de $K/(dK/d\theta)$;
- 2) Portanto, avaliando K e $(dK/d\theta)$ pelo sistema de equações de Van Genuchten - Mualem, $\mu(h)$ pode ser estimado por parâmetros da curva de retenção, rotineiramente avaliados;
- 3) A metodologia proposta permitiu a determinação da mobilidade da água em amostras de solo sob condições laboratoriais;
- 4) A mobilidade (μ) da água mostrou ser uma função do volume relativo (v) aplicado, podendo a relação $\mu - v$ ser parametrizada pelo ajuste de uma equação simples com apenas um parâmetro;
- 5) Não foi possível averiguar a existência de uma relação empírica entre o parâmetro da equação de ajuste $\mu - v$ e os parâmetros da equação de Van Genuchten (1980), possivelmente em função do número pequeno de dados disponíveis.

REFERÊNCIAS

ALLETTO, L.; COQUET, Y.; VACHIER, P.; LABAT, C. Hydraulic conductivity, immobile water content, and exchange coefficient in three soil profiles. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, n. 4, p. 1272-1280, July/Aug. 2006.

ANGULO-JARAMILLO, R.; GAUDET J.P.; THONY J.L.; VAUCLIN, M. Measurement of hydrological properties and mobile water content of a field soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 60, p. 710-715, May/June 1996.

BLAKE, G.R.; HARTGE, K.H. Bulk density. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis: Physical and mineralogical methods**. Madison: American Society of Agronomy, 1986. chap. 13, p. 363-375.

BEVEN, K.; GERMAN, P. Macropores and water flow in soils. **Water Resources Research**, Washington, v. 18, n. 5, p. 1311-1325, Oct. 1982.

BIGGAR, J.W.; NIELSEN, D.R. Miscible displacement: II. Behavior of tracers. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 26, p. 125-128, 1962.

BLOEM, E.; CICHOTA, R.; JONG VAN LIER, Q.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. The importance of low mobile soil water for the S supply of plants. **Landbauforschung Völkenrode: Recent advances in agricultural chemistry**, Braunschweig, v. 286, p. 1-10, 2005.

BOND, W.J.; WIERENGA, P.J. Immobile water during solute transport in unsaturated sand columns. **Water Resources Research**, Washington, v. 26, n. 10, p. 2475-2481, Oct. 1990.

BORGES, E.; LIBARDI, P. L. Movimento de um soluto aplicado em duas concentrações a um solo não saturado via um permeâmetro de disco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 287-295, Abr./Jun. 2002.

BOUMA, J. Soil morphology and preferential flow along macropores. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 3, n. 4, p. 235-250, 1981.

BOUMA, J. Measuring the conductivity of soil horizons with continuous macropores. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, p. 438-441, 1982.

BOUMA, J. Influence of soil macroporosity on environmental quality. In: SPARKS, D. (Ed.). **Advances in Agronomy** 46. San Diego: Academic Press, 1991. p. 1-37.

CAMPOS, H. Testes de correlação. In: _____. **Estatística experimental não-paramétrica**. Piracicaba: ESALQ, 1979. cap. 6, p.177-194.

CASEY, F.X.M.; LOGSDON, S.D.; HORTON, R.; JAYNES, D.B. Immobile water content and mass exchange coefficient of a field soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, p. 1030-1036, July/Aug. 1997.

CASEY, F.X.M.; LOGSDON, S.D.; HORTON, R.; JAYNES, D.B. Measurement of field soil hydraulic and solute transport parameters. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 62, p. 1172-1178, Sept./Oct. 1998.

CASEY, F.X.M.; JAYNES, D.B.; HORTON, R.; LOGSDON, S.D. Comparing field methods that estimate mobile-immobile model parameters. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, p. 800-806, July/Aug. 1999.

CHILDS, E.C.; COLLIS-GEORGE, N. The permeability of porous materials. **Proceedings of Royal Society of London**. London, Series A, v. 201, p. 392-405, 1950.

CLOTHIER, B.E.; KIRKHAM, M.B.; McLEAN, J.E. In situ measurement of the effective transport volume for solute moving through soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 733-736, May/June 1992.

CLOTHIER, B.E.; HENG, L.; MAGESAN, G.N.; VOGELER, I. The measured mobile-water content of an unsaturated soil as a function of hydraulic regime. **Australian Journal Soil Research**, Sidney, v. 33, p. 397-414, 1995.

COATS, K.H.; SMITH, B.D. Dead end pore volume and dispersion in porous media. **Society Petroleum Engineers Journal**, Texas, v. 4, p. 73-84, 1964.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: 1979. n. p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999. 412p.

EVERTS, C.J.; KANWAR, R.S. Estimating preferential flow to a subsurface drain with tracers. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 33, n. 2, p. 451-457, Mar./Apr. 1990.

FAO. **World reference base for soil resources**. Paris: UNESCO, 1994. 161p.

FAO. **World reference base for soil resources**. FAO/ISSS/ISRIC, Rome, 1998. 88p.

GAUDET, J.P.; JÉGAT, H.; VACHAUD, G.; WIERENGA, P.J. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, n. 4, p. 665-67, July/Aug. 1977.

GENUCHTEN, M.T. van; WIERENGA, P.J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 40, n. 4, p. 473-480, July/Aug. 1976.

GENUCHTEN M.T van. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 892-897, 1980.

GENUCHTEN, M.T. van; DALTON, F.N. Models for simulating salt movement in aggregated field soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 38, p. 165-183, 1986.

GERKE, H. H. Preferential flow descriptions for structured soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Germany, v. 169, n. 3, p.382-400, 2006.

GERKE, H.H.; GENUCHTEN, M.T. van. A dual-porosity model for simulating preferential movement of water and solutes in structured porous media. **Water Resources Research**, Washington, v. 29, n. 2, p. 305-319, Feb. 1993.

GUERRA, H. O. C. **Física dos Solos**. Campina Grande: UFCG, 2000. 173p.

HEUVELMAN, W. J.; MCINNES, K. J. Solute travel time distributions in soil: a field study. **Soil Science**, Baltimore, v. 164, n. 1, p. 2-9, 1999.

HILLEL, D. **Soil and water**: physical principles and processes. 2nd ed. New York: Academic Press, 1971. 288 p.

ILSEMANN, J.; van der PLOEG, R.R.; HORTON, R.; BACHMANN, J. Laboratory method for determining immobile soil water content and mass exchange coefficient. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Germany, v. 165, p. 332-338, 2002.

JAYNES, D.B.; LOGSDON, S.D.; HORTON, R. Field method for measuring mobile/immobile water content and solute transfer rate coefficient. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 352-356, Mar./Apr. 1995.

JARVIS, N.J.; JANSSON, P-E.; DIK, P.E.; MESSING, I. Modelling water and solute transport in macroporous soils. I. Model description and sensitivity analysis. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 42, p. 59-70, 1991.

JURY, W.A.; GARDNER, W.R.; GARDNER, W.H. **Soil Physics**. 5th ed. New York: John Wiley, 1991. 328 p.

KAY, B. D.; ANGERS, D. A. Soil Structure. In: SUMNER, M.E. (Ed.). **Handbook of soil science**. Florida: CRC Press, 1999. chap. 7. p. A229-A276.

KUNZE, R.J.; UEHARA, G.; GRAHAM, K. Factors important in the calculation of hydraulic conductivity. **Soil Science Society of America Proceedings**, St. Joseph, v. 32, p.760-765, 1968.

LEE, J.; JAYNES, D.B.; HORTON, R. Evaluation of a simple method for estimating solute transport parameters: laboratory studies. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, p. 492-498, Mar./Apr. 2000.

LEE, J.; HORTON, R.; NOBORIO, K.; JAYNES, D.B. Characterization of preferential flow in undisturbed, structured soil columns using a vertical TDR probe. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 51, p. 131-144, 2001.

LEIJ, F. J.; VAN GENUCHTEN, M. T. Solute transport. In: SUMNER, M.E. (Ed.). **Handbook of Soil Science**. Florida: CRC Press, 1999. chap. 6, p. A183-A227.

LENNARTZ, B.; MICHAELSEN, J.; WICHTMANN, W.; WIDMOSER, P. Time variance analysis of preferential solute movement at a tile-drained field site. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, p. 39-47, Jan./Feb. 1999.

LI, Y.; GHODRATI, M. Preferential transport of solute through soil columns containing constructed macropores. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, p. 1308-1317, 1997.

LIBARDI, P. Movimento da água no solo. In: _____. **Dinâmica da água no solo**. São Paulo: Edusp, 2005. cap. 7, p. 159-208.

MARSHALL, T.J. A relation between permeability and size distribution of pores. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 9, n. 1, p. 1-8, 1958.

MCCMAHON, M. A.; THOMAS, G. W. Chloride and tritiated water flow in disturbed and undisturbed soil cores. **Soil Science Society of America Proceedings**, St. Joseph, v. 38, p. 727-732, 1974.

MILLINGTON, R.J.; QUIRK, J.P. Permeability of porous solids. **Transactions of Faraday Society**, London, v. 57, p. 1200-1206, 1961.

MIRANDA, J. H.; DUARTE, S. N. Modelo para simulação da dinâmica de nitrato em colunas verticais de solo não saturado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 235-241, 2002.

MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. **Water Resources Research**, Washington, v. 12, n. 3, p. 513-522, June 1976.

NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Miscible displacement in soils: I. Experimental information. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 25, n. 1, p. 1-5, Jan./Feb. 1961.

NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Miscible displacement: III. Theoretical considerations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 26, n. 1, p. 216-221, 1962.

OKOM, A.E.A.; WHITE, R.E.; HENG, L.K. Field measured mobile water fraction for soils of contrasting texture. **Australian Journal Soil Research**, Sidney, v. 38, p. 1131-1142, 2000.

PADILLA, I.Y.; YEH, T.C.J.; CONKLIN, M.H. The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. **Water Resources Research**, Washington, v. 35, n. 11, p. 3303-3313, Nov. 1999.

RADCLIFFE, D.E.; RASMUSSEN, T.C. Soil Water Movement. In: SUMNER, M.E. (Ed.). **Handbook of soil science**. Florida: CRC Press, 1999. chap. 4, p. A87-A127.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R: a language and environment for statistical computing**. R foundation for statistical computing, Vienna, Austria. ISBN 3-90051-07-0, URL <http://www.R-project.org>

REICHARDT, K.; TIMM, L.C. O movimento da água. In: _____. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. Barueri: Manole, 2004. cap. 7, p. 147-195.

SELIM, H.M. Modeling the transport and retention of inorganic in soils. In: SPARKS, D. (Ed.). **Advances in Agronomy 47**. San Diego: Academic Press, 1992. p.331-384.

SKOPP, J.; WARRICK, A.W. A two-phase model for the miscible displacement of reactive solutes in soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 38, n. 4, p. 545-550, July/Aug. 1974.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Soil Taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys**. 2nd ed. Washington, 1999, 869 p.

WALLACH, R.; STEENHUIS, T.S. Model for nonreactive solute transport in structured soils with continuous preferential flow paths. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 62, p. 881-886, July/Aug. 1998.

WIERENGA, P.J. Solute distribution profiles computed with steady-state and transient water movement models. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, p. 1050-1055, 1977.