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

# Calibração de parâmetros e determinação da curva de retenção da água no solo por ressonância magnética nuclear em baixo campo

**Gustavo de Godoy**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2020

Gustavo de Godoy
Engenheiro Agrônomo

# Calibração de parâmetros e determinação da curva de retenção da água no solo através de ressonância magnética nuclear em baixo campo

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **MIGUEL COOPER**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2020

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**
**DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP**

Godoy, Gustavo de

Calibração de parâmetros e determinação da curva de retenção da água no solo por ressonância magnética nuclear de baixo campo / Gustavo de Godoy. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2020.

53 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Solos 2. RMN 3. Porosidade 4. Curva de retenção da água no solo 5. DDIF I. Título.

DEDICO

*À minha amada esposa Manu,*
*obrigado pelo amor e carinho*
*durante minha trajetória.*

*Aos meus filhos Mari e Gui,*
*alegria enorme em minha vida!*

# AGRADECIMENTOS

Ao meu irmão Chello, pelos conselhos sóbrios e presença em minha vida;

À minha mãe Vera, pelo amor incondicional, à pesar de tudo;

À minha mãe postiça Maria Bernadette, pelo carinho de sempre;

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" e ao Departamento de Ciências do Solo;

Ao Prof. Dr. Miguel Cooper, pela amizade, orientação e confiança em meu trabalho;

Ao Prof. Dr. Etelvino Novotny pelos ensinamentos em RMN, puxões de orelha e momentos de descontração;

À Prof. Dra. Leonor Lopes Asaad, pelo pontapé inicial e direcionamento à Ciência do Solo;

À Prof. Dra Laura Simões, pelos bons conselhos sobre a vida acadêmica;

Ao Prof. Dr. Paulo Leonel Libardi, pela solicitude e amizade;

Ao Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira, pelo apoio recebido;

À empresa Fit – Fine Instrument Tecnology, bem como aos membros Daniel, Agide e Diego pelo apoio, seriedade e parceria;

À Embrapa Solos/RJ, pelo acolhimento durante meu treinamento;

Às colegas Nayana, Renata Thaís e Gabi pelos momentos de descontração e trabalhos desenvolvidos em equipe;

Aos estagiários Felipe e Diego, pela disponibilidade e raça ao ajudar;

À Cooper trupe, pelos bons momentos vividos juntos;

Ao técnico Reginaldo pela ajuda no laboratório;

À Capes, pela bolsa concedida e apoio financeiro ao projeto;

..

SUMÁRIO

RESUMO.....7
ABSTRACT.....8
1 INTRODUÇÃO.....9
1.1 DESENVOLVIMENTO.....11
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....11
1.2.1 QUALIDADE DO SOLO E SERVIÇOS ECOSSISTÊMICOS.....11
1.2.2 CURVA DE RETENÇÃO DA ÁGUA NO SOLO.....12
1.2.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....13
1.2.4 RMN – TEORIA BÁSICA.....14
1.2.5 DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO: EQUAÇÃO DE BLOCH-TORREY.....16
1.2.6 PRINCÍPIOS FÍSICOS DA RMN APLICADOS À MEIOS POROSOS.....19
1.2.7 DIFUSÃO E O EXPERIMENTO DDIF.....21
1.2.7.1 SEQUÊNCIA DE PULSOS DO EXPERIMENTO.....22
2 MATERIAL E MÉTODOS.....25
2.1 LOCAIS DE AMOSTRAGEM.....25
2.2 AMOSTRAGEM.....26
2.3 ANALISES FÍSICAS DO SOLO.....27
2.3.1 GRANULOMETRIA.....27
2.3.2 CURVA DE RETENÇÃO.....27
2.3.3 AJUSTE DOS DADOS DA CURVA DE RETENÇÃO DE ÁGUA.....28
2.3.4 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS ATRAVÉS DA CURVA DE RETENÇÃO.....29
2.3.5 EXPERIMENTO DE RMN E PROCESSAMENTO DE DADOS.....29
2.3.6 REALIZAÇÃO DA FID (FREE INDUCTION DECAY).....30
2.3.7 SEQUÊNCIA DE PULSOS PARA DETERMINAÇÃO DE $T_1$.....32
2.3.8 ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DE TE (WEAK ENCONDING REGIME).....32
2.3.9 ENSAIO D1 E REF.....33
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....35
3.1 GRANULOMETRIA DOS SOLOS ESTUDADOS.....35

3.2 DETERMINAÇÃO DA CRA ATRAVÉS DO MÉTODO REFERÊNCIA.....35
3.3 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS POR RMN.....38
3.3.1 ENSAIO PARA DETEMINAÇÃO DE T1.....38
3.3.2 DETERMINAÇÃO DE TE.....39
3.3.3 DETERMINAÇÃO DO NUMERO DE PONTOS DE DDIF.....40
3.3.4 ENSAIOS DDIF.....41
3.3.5 LATOSSOLO.....47
3.3.6 LATOSSOLO VERMELHO.....48
CONCLUSÕES.....49
REFERÊNCIAS.....51

# RESUMO


## Calibração de parâmetros para determinação da curva de retenção através de ressonância magnética nuclear de baixo campo

A heterogeneidade dos solos representa um grande desafio à evolução da modelagem dos processos que regem a dinâmica da água no solo. Uma ferramenta imprescindível ao modelar o fluxo hídrico no solo é a curva de retenção da água no solo (CRA). A CRA é uma referência primária para qualquer modelagem de água em meios porosos, e, em ciências do solo é utilizada como referência em diversas escalas, desde manejo da irrigação de culturas até simulações que permitam desenvolver políticas ambientais. Os métodos convencionalmente empregados para determinar a CRA demandam muito tempo e esforço em laboratório, o que dificulta a popularização de sua utilização. Uma técnica que vêm sendo empregada frequentemente para caracterizar fluxos em meios porosos é a ressonância magnética nuclear (RMN) em baixo campo, em que através de pulsos eletromagnéticos na frequência de rádio, pode-se obter informações acerca dos poros no qual um fluido saturante está retido. Em petrologia, tem sido frequentemente empregada em rochas, para previsão de informações como a abundância, o tamanho dos poros em que o petróleo está retido, bem como a condutividade hidráulica das rochas. Em solos, o uso da RMN para caracterizar processos físico-hídricos ainda é incipiente. Na última década, com avanços ocorridos na instrumentação, bem como nas técnicas para aquisição dos sinais houve uma intensificação dos estudos associados à previsão de fluxo hídrico da água no solo. A principal técnica empregada para aquisição de dados é a relaxometria, em que os núcleos de 1H, após serem excitados por ondas na frequência de rádio realizam um movimento chamado “precessão”, que é o retorno da magnetização em direção ao campo magnético estático. Esse fenômeno pode ser associado à geometria porosa em que o fluido saturante está inserido, pois a precessão é acelerada conforme as moléculas colidem com as paredes dos poros através do movimento Browniano das moléculas. Todavia, o tempo de relaxação dos spins é também dependente da composição das paredes dos poros onde a presença de elementos ferromagnéticos pode acelerar o processo de relaxação tornando a estimativa da geometria porosa dependente de duas variáveis. O objetivo deste trabalho foi estimar a curva de retenção da água no solo à partir de um método conhecido em RMN como DDIF (Decay Due to Internal Fields), em que o decaimento do sinal medido passa a ser associado apenas à geometria do espaço poroso, não sofrendo influência da composição dos mesmos. Foi possível determinar, com alto grau de detalhamento a distribuição de tamanhos de poros nas amostras do Neossolo Quartzarênico e ainda associar esta distribuição à curva de retenção da água no solo.


Palavras-chave: Solos, RMN, Porosidade, Curva de retenção da água no solo, DDIF

## ABSTRACT

**Calibration and determination of the soil water retention curve by low field nuclear magnetic resonance**

The heterogeneity of soils represents a major challenge to the evolution of the modeling of the processes that govern the dynamics of water in the soil. An essential tool when modeling soil water flow is the soil water retention curve (WRC). The WRC is a primary reference for any modeling of water movement in porous media, and in soil sciences can be used as a reference in various scales, from crop irrigation management to simulations that alow the development of environmental policies. The methods conventionally employed to determine CRA require a lot of time and effort in the laboratory, which makes it difficult to popularize its use. A technique that has been used frequently to characterize flows in porous media is low-field nuclear magnetic resonance (NMR), in which through electromagnetic pulses in the radio frequency, information can be obtained about the pores in which a saturating fluid is withheld. In petrology, it has often been used in rocks, for predicting information such as abundance, the size of the pores in which the oil is retained, as well as the hydraulic conductivity of these pores. In soils, the use of NMR to characterize physical-water processes is still incipient. In the last decade, with advances in instrumentation, as well as in techniques for signal acquisition, there has been an intensification of studies associated with the prediction of water flow in the soil. The main technique used for data acquisition is relaxometry, in which the H1 nuclei, after being excited by waves at the radio frequency, perform a movement called “precession”, which is the return of magnetization to the condition prior to the pulse. This phenomenon can be associated with the porous geometry in which the saturating fluid is inserted, since the precession is accelerated as the molecules collide with the pore walls through the Brownian movement of the molecules. However, the relaxation time of the spins is also dependent on the composition of the pore walls where the presence of ferromagnetic elements can accelerate the relaxation process making the estimation of the porous geometry dependent on two variables. The objective of this work was to estimate the soil water retention curve using a method known in NMR as DDIF (Decay Due to Internal Fields), in which the measured signal decay becomes associated only with the geometry of the porous space, not being influenced by their composition. It was possible to determine, with a high degree of detail, the distribution of pore sizes in samples of Quartzene Neossol and also associate this distribution with the soil water retention curve.


Keywords: Soil, NMR, Porous, Soil water retention curve, DDIF

# 1. INTRODUÇÃO

O conjunto de solos da Terra é denominado Pedosfera, onde ocorrem interações dinâmicas entre minerais e se desenvolve quando há intersecção de quatro esferas: atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera. A Pedosfera é comparável a um grande alicerce da vida nos ecossistemas terrestres, fornece nutrientes para a maior parte dos alimentos (direta ou indiretamente) além de receber e armazenar a água das chuvas que emerge nas nascentes e mananciais e sustenta a biodiversidade de florestas, campos e cerrados (LEPSCH, 2002). Essa dinâmica solo/água faz com que o solo seja de fundamental importância na provisão de água para o sustento humano e da vida.

Com a população global estimada em 7,2 bilhões de habitantes e com perspectiva de continuidade de crescimento exponencial, a população terrestre deve atingir entre 9 e 10 bilhões até 2050 (UN DESA, 2011) e esse crescimento populacional é aliado ao aumento do consumo de produtos cuja produção também necessita de água. A Agricultura é responsável por cerca de 70% do consumo de água doce do planeta podendo chegar a 90% em países menos desenvolvidos (FAO, 2011). A crescente demanda por esse recurso natural, aliada a alterações nos regimes climáticos das últimas décadas faz com que seja necessário o uso mais racional desse recurso e para isso é fundamental a compreensão dos processos envolvidos na dinâmica da água no solo.

A evolução da informática bem como o aprimoramento dos modelos para simulação dos processos que analisam o comportamento físico-hídrico do solo permitiram otimizar o uso desse recurso tão importante, porém, quando se trata de modelagem, é de fundamental importância alimentar os modelos com parâmetros de qualidade e em quantidade suficiente para que represente da melhor forma possível a área estudada. A representatividade em solos não é fácil de ser alcançada devido à alta variabilidade encontrada tanto em suas propriedades quanto em seus atributos, entre diferentes tipos de solo e dos horizontes que compõem um mesmo solo.

Quando se trata da previsão da dinâmica hídrica do solo, um dos principais atributos que regem a dinâmica da água é a geometria porosa. O tamanho dos poros, bem como a conectividade entre eles faz com que a água percole ou esteja retida no mesmo com maior ou menor força. Essa interdependência pode ser representada graficamente pela curva de retenção da água no solo, que é um parâmetro primário para qualquer modelagem de fluxos hídricos. Através das CRAs, é possível, por exemplo, estimar a quantidade de água disponível para as plantas, ou ainda a facilidade de percolação de poluentes após uma contaminação do solo. Serve ainda, como referência para estimar a condutividade hidráulica do solo, parâmetro fundamental para tomadas de decisão relativas à conservação do mesmo. Existem diversas formas de se

estimar a CRA, tanto no campo quanto em laboratório, porém os métodos utilizados possuem limitações peculiares, fazendo com que sejam análises demoradas e consequentemente onerosas, o que dificulta a obtenção de dados representativos e afeta a precisão na previsão de processos e consequentemente o uso racional da água.

Nas últimas décadas, uma técnica de estudo de crescente utilização em estudos de meios porosos foi a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em baixo campo ((BEHROOZMAND; KEATING; AUKEN, 2015). Um dos usos da técnica consiste na observação do decaimento da magnetização resultante após a aplicação de pulsos de radiofrequência, decaimento este que a grosso modo está associado à geometria porosa, com a vantagem de ser não destrutiva e relativamente rápida. A técnica é empregada em diversos ramos da ciência, como a medicina, ciência de alimentos e Geofísica. Recentemente, surgiram os primeiros estudos em solos, com resultados promissores ao investigar diversos aspectos relativos à porosidade, como distribuição do tamanho de poros, conteúdo de água, condutividade hidráulica e curva de retenção da água no solo (JAEGER et al., 2009; COSTABEL; YARAMANCI, 2013; MEYER; BUCHMANN; SCHAUMANN, 2018). Porém, o decaimento da magnetização transversal com sua constante de tempo característica $T_2$ usualmente empregada nesses estudos, está relacionada não somente à geometria do espaço poroso (S/V), mas também à relaxatividade superficial dos poros ($\rho$), que é função da composição da parede do poro o que dificulta a interpretação dos resultados considerando a heterogeneidade da composição dos poros do solo. Song et al. (SONG; RYU; SEN, 2000) desenvolveu um método capaz de estimar a porosidade de amostras fazendo uso do gradiente magnético natural que surge quando a amostra é submetida a um campo magnético externo ($B_0$). Esse gradiente interno é decorrente da heterogênea susceptibilidade magnética das partículas que compõem a amostra, esse método é chamado DDIF (Decay due to Diffusion in Internal Field").

As hipóteses desse trabalho são:

a) O método DDIF fornece, com rapidez e baixo custo, a distribuição do tamanho de poros do solo;
b) Através dessa distribuição do tamanho de poros é possível se obter os parâmetros que modelam a CRA, como por exemplo a equação de Van Genuchten.

O objetivo geral desse trabalho é avaliar o potencial do uso do método DDIF, com uma única medida em um único ponto da CRA, de preferência na condição saturada, obter os parâmetros necessários para ajuste dos dados da CRA do solo através da comparação com métodos consagrados na física do solo. Os objetivos específicos são:

a) Calibrar os parâmetros necessários para a utilização do método;

b) Determinar qual potencial da água no solo é ideal para as medidas do método DDIF;
c) Determinar a distribuição dos tamanhos de poros através da transformada inversa de Laplace do decaimento da magnetização resultante devido à difusão da água no gradiente interno do campo magnético;
d) Obter os mesmos parâmetros empíricos do ajuste da CRA pela equação de Van Genuchten a partir dos dados de distribuição de tamanho de poros obtidos.

## 1.1. Desenvolvimento

## 1.2. Revisão bibliográfica

### 1.2.1. Qualidade do solo e serviços ecossistêmicos

A definição do termo qualidade do solo foi consideravelmente incrementada nas últimas décadas. O conceito que até a década de 70 era relacionado à aptidão agrícola passou a ser associado à produtividade. A partir dos anos 80 o conceito qualidade do solo ganhou maior notoriedade e passou-se a associar indicadores ambientais, de saúde humana e animal como objetivos da qualidade do solo (BLUM, 1988). Atualmente, a avaliação de qualidade do solo abrange maior número de indicadores, bem como maior complexidade da avaliação ao considerar termos como serviços ecossistêmicos gerados pelo solo e capacidade de resistência e resiliência (BÜNEMANN et al., 2018). A qualidade do solo bem como os serviços ecossistêmicos providos pelo mesmo depende de propriedades intrínsecas e principalmente das interações com o ambiente, interações que podem tanto multiplicar os serviços ecossistêmicos prestados como simplesmente degradar completamente determinada área (DOMINATI, 2016). Porém, eleger os parâmetros adequados para representação da qualidade do solo é um grande desafio, até porque os aspectos químicos, físicos e biológicos que influenciam sua dinâmica são interdependentes.

Dentre os indicadores físicos de qualidade do solo, os mais frequentemente empregados são armazenamento hídrico, densidade, textura, estrutura, profundidade do solo, resistência à penetração, condutividade hidráulica, e infiltração. Uma das propriedades hidráulicas frequentemente determinadas em laboratórios de física do solo é a curva de retenção da água no solo (CHILDS, 1940 ), pois através desta pode-se obter diversas informações relativas à qualidade física, como porosidade total, distribuição e tamanho dos poros, capacidade de armazenamento e retenção de água e relacioná-las aos índices de qualidade física.

### 1.2.2. Curva de retenção da água no solo

A porosidade do solo é um atributo essencial no seu funcionamento. O movimento da água através dos poros do solo é regido por sua geometria e por diferenças de energia potencial encontradas no solo. Quando o movimento da água ocorre com os poros saturados, as principais forças atuantes são o potencial gravitacional (este totalmente independente das características do solo) e o potencial pressão, resultante do peso que a própria água exerce em profundidade. Outros dois potenciais existentes nessa condição são o potencial térmico e o potencial osmótico, que geralmente são considerados desprezíveis. No momento em que os poros maiores se esvaziam ou são preenchidos com ar, o fluxo se torna instaurado e uma nova força passa a atuar nas moléculas de água, o chamado potencial matricial, resultante da atração que a matriz do solo exerce sobre as moléculas de água. Essa força varia de forma exponencial, de acordo com a curvatura dos meniscos formados entre a água e as partículas do solo e pode ser representada graficamente em função da variação do teor de água, pela "CRA" (HILLEL, 1982).

Em solos, diversos métodos podem ser utilizados para obtenção da curva de retenção, tanto no campo quanto em laboratório (KLUTE, 1986). Quando se trata de interesse agronômico, normalmente a curva é determinada a partir da saturação até 1500 kPa, tensão considerada como limite de capacidade de extração de água pelas plantas. Para a determinação da curva nesse intervalo, a utilização de mais de um método se faz necessária, devido às diferentes faixas de observação de cada método.

Em laboratórios de física do solo, os métodos mais utilizados para a determinação da curva de retenção são os de equilíbrio hidrostático, onde monitora-se a perda de água das amostras em contato com membranas ou materiais cerâmicos porosos submetidos a uma diferença de potencial conhecida. Para determinação da umidade retida nas tensões mais baixas (normalmente entre 1 e 850 hPa) são utilizados frequentemente funis de sucção por coluna de água (BOYOUCOS, 1929; HAINES, 1930) e mesas de tensão (LEAMER; SHAW, 1941; LIMA; SILVA, 2008) onde a sucção é aplicada em camadas de quartzo moído por coluna de água ou a vácuo em membranas porosas. Para se obter o equilíbrio hidrostático em maiores tensões (de 100 a 1500 kPa), normalmente são utilizadas câmaras submetidas à pressão interna, conhecidas como "Câmaras de Richards" (RICHARDS, L. A.; FIREMAN, 1943) , em que a perda de água das amostras é monitorada gravimetricamente após o equilíbrio hidrostático com placas porosas submetidas à pressões conhecidas no interior de uma câmara de pressão.

Pode-se dizer que os métodos de equilíbrio hidrostático são os mais usuais para a obtenção de dados para a elaboração da curva de retenção e que, mesmo tendo sido aprimorados nas últimas décadas ainda possuem limitações que tornam a obtenção das CRAs

um processo que pode levar meses, além de possuir diversas fragilidades metodológicas, como por exemplo a perda de contato hidráulico entre as amostras e a placa porosa, ou ainda a deformação das amostras em função do manuseio necessário.

### 1.2.3. Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica analítica em que se usa os spins nucleares de determinados núcleos atômicos como sondas para explorar características físicas e químicas do meio que estes estão inseridos. A descoberta da RMN foi atribuída a Felix Bloch em meados do século 20 e as primeiras aplicações foram em química para se adquirir informações acerca de estruturas moleculares. Na década de 70 passou a ser utilizada em medicina para obtenção de imagens (Magnetic Resonance Imaging). Nas últimas décadas, o descobrimento de novas técnicas de análise através de RMN, bem como os avanços tecnológicos dos equipamentos resultou em um aumento da gama de aplicações em áreas científicas, como, por exemplo, a análise de qualitativa de sementes, frutas e carnes (DALITZ et al., 2012; KIRTIL et al., 2017).

Quando se trata de estudo de meios porosos, tem uso frequente em geofísica, principalmente em petrologia a fim de caracterizar a porosidade do subsolo onde o petróleo está armazenado (LI et al., 2020). É comum o emprego de equipamentos tipo sonda (Bore Hole Nuclear Magnetic Resonance) que são inseridas em perfurações do subsolo a fim de aquisição de dados referentes à quantidade e mobilidade do petróleo, que são preciosas antes de se dar início às custosas operações de extração. Além das sondas, amostras de rochas são frequentemente estudadas em laboratório através do uso de equipamentos de bancada.

Embora o uso de RMN seja bem difundido para estudos de meios porosos, estudos relacionados ao solo são incipientes, com menos de 10 trabalhos publicados. Análises de RMN podem ser realizadas tanto no campo quanto em laboratório e permite associar os dados gerados a diferentes características dos solos estudados (BEHROOZMAND; KEATING; AUKEN, 2015). Quando se trata de poros saturados, os dados obtidos com a RMN têm sido associados à distribuição do tamanho de poros, que é relacionada a informações cruciais na modelagem da água no solo, como a condutividade hidráulica, água disponível e retenção da água no solo. Uma vez que a RMN é sensível não só à geometria dos poros, mas também à composição, tem sido utilizada para monitoramento de processos bioquímicos do solo, visando utilizar a técnica para aplicações em bioremediação de poluentes (KIRKLANG et al 2015, 2016). Análises de RMN em

solos têm sido realizadas tanto através de equipamentos móveis de superfície, de bancadas em laboratórios e tipo sonda (KIRKLAND; CODD, 2018).

### 1.2.4. RMN – Teoria básica

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é um exemplo de interação entre a matéria e radiação eletromagnética. Ela se baseia na absorção e dissipação de energia $|\Delta E| = hv$ pelos spins nucleares de alguns átomos. Sendo $\Delta E$ a diferença de energia entre o estado inicial e final da matéria em estudo, h a constante de Plank (6,626070 x $10^{-34}$ J.s) e v a frequência de radiação (Hz) (GIL et al., 1987).

Núcleos atômicos que tenham número de massa e ou número atômico ímpar (prótons e/ou nêutrons desemparelhados, em número ímpar) possuem uma propriedade chamada *spin* (I) diferente de zero. Essa propriedade faz com que os núcleos se comportem como se estivessem girando e possuam um momento angular J (Fig. 4), conforme a equação:

$$J = \hbar.I \quad (1)$$

Onde ħ corresponde à constante de Plank dividido por $2\pi$ e I conforme descrito acima.

Quando aos pares, eles se cancelam mutuamente, quando em número ímpar, há um spin resultante diferente de zero.

Pela teoria da mecânica quântica, $I^2$ possui autovalores I(I+1), cujos valores I são inteiros ou sem-inteiros, de acordo com o número de massa e número atômico (Tab. 1):

**Tabela 1-** Relação entre número de massa (A), número atômico e número quântico de spin.

| Massa (A) | N° Atômico (Z) | Spin | Exemplos | |
|---|---|---|---|---|
| Par | Par | Nulo | I=0 | $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$ |
| Par | Ímpar | Inteiro | I=1 | $^{14}_{7}N$, $^{2}_{1}H$ |
| | | | I=1/2 | $^{1}H$, $^{13}C$, $^{15}N$, $^{19}F$, $^{31}P$, $^{195}Pt$ |
| Ímpar | Par | Semi inteiro | I=3/2 | $^{11}B$, $^{23}Na$, $^{35}Cl$ |
| | | | I=5/2 | $^{17}O$, $^{27}Al$ |

O momento magnético nuclear μ ou momento dipolo magnético é um vetor dependente do momento angular e também da constante giromagnética γ, intrínseca do núcleo (Fig. 1):

$\mu = \gamma \cdot J$ .....(2)

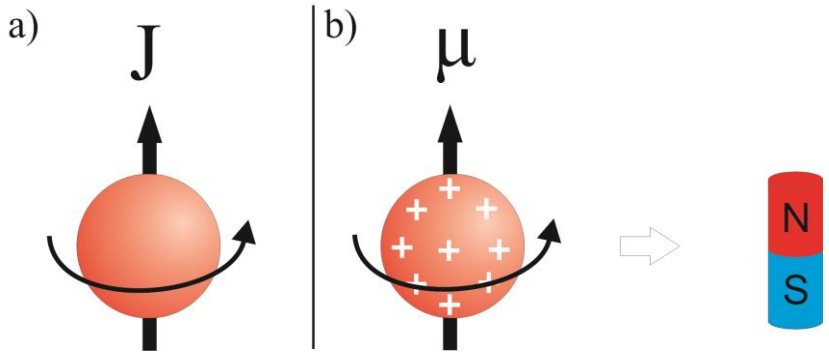



**Figura 1.** O núcleo em movimento dá origem ao momento angular J; b) O momento angular e a presença de cargas no núcleo resulta no momento angular magnético μ, que faz com que o núcleo se comporte como um pequeno ímã.

Quando um núcleo portador de momento magnético nuclear não nulo é sujeito a um campo magnético externo ($B_0$) este sofre uma alteração em sua direção, tendendo a orientar-se paralelamente ou anti-paralelamente ao campo magnético aplicado. Essa propriedade é que permite a obtenção da ressonância. Para um conjunto de átomos na ausência de um campo magnético externo, a magnetização (M) resultante é igual a 0, pois os momentos magnéticos estão dispersos aleatoriamente e tendem a se anular (Figura 2).

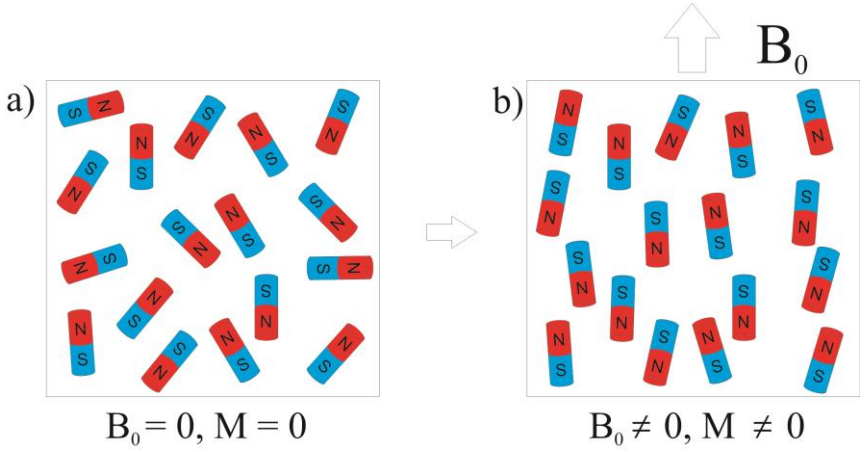



**Figura 2**. a) Momentos magnéticos dispersos aleatoriamente; b) Alteração vetorial dos momentos magnéticos causada pela presença de um campo magnético externo $B_0$, gerando magnetização resultante no sentido paralelo ao campo aplicado.

A energia de interação entre o campo aplicado $B_0$ e os spins é dada por:

$E=-\mu.B_0$ .....(3)

Substituindo μ conforme equação 2 e 3:

$E = -\gamma.\hbar.I.B_0$ .....(4)

Considerando as condições de frequência de Bohr;

$|\Delta E| = h\nu = -\gamma.\hbar.I.B_0$.....(5)

Assim obtém-se a frequência natural da ressonância, chamada frequência de Larmor, que seria a frequência de precessão de núcleos atômicos ao redor de $B_0$:

$\omega_0 = \gamma . B_0$ .....(6)

Essa frequência dependente tanto da intensidade do campo magnético aplicado ($B_0$) quanto da razão magnetogírica, intrínseca de cada elemento químico. Assim, manter o campo e variar a frequência é o método utilizado para se obter absorção de energia pelos núcleos de diferentes elementos. Por exemplo, para um campo magnético aplicado de 1 tesla, a frequência de Larmour do $^1H$ seria em Hz o mesmo valor de sua constante giromagnética γ, aproximadamente 42,73 MHz, equivalente à ondas de rádio.

### 1.2.5. Dinâmica da magnetização: equação de Bloch-Torrey

O experimento de RMN começa quando uma amostra, em equilibrio térmico sob um campo magnético estático $B_0$, portanto com o momento magnético nuclear resultante alinhado a $B_0$, sofre uma perturbação com ondas eletromagnéticas na frequência de Larmour ($B_1$), alterando a direção da magnetização resultante (M). Macroscopicamente, a onda eletromagnética na mesma frequência de precessão dos spins exerce um torque na magnetização resultante, rotacionando-a em um ângulo θ, que está relacionado à potência e ao tempo do pulso (Fig. 3).

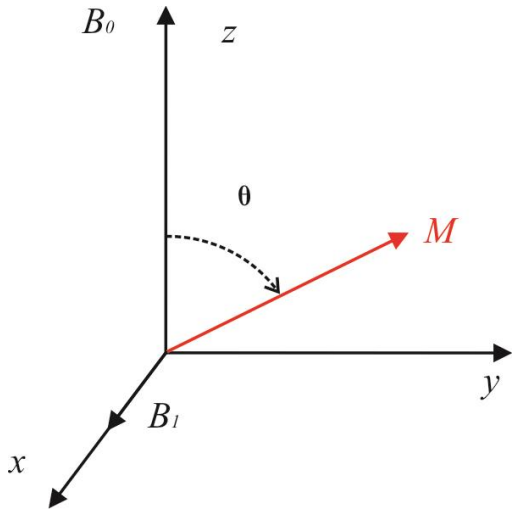



**Figura 3**. Representação gráfica do efeito do pulso de radiofrequência ($B_1$) na magnetização resultante M, inicialmente alinhada ao campo $B_0$.

Assim que o pulso eletromagnético é interrompido, os spins tendem a retomar a condição de equilíbrio térmico, através da técnica conhecida como relaxação spin-spin (relaxação transversal), ou a técnica de relaxação spin-rede conhecida como relaxação longitudinal. A dinâmica do movimento de precessão foi descrito fenologicamente por Bloch (BLOCH, 1946) e aperfeiçoada por Torrey (TORREY, 1956), onde o fenômeno de relaxação é composto por 2 diferentes mecanismos: tempo de relaxação longitudinal ($T_1$), tempo de relaxação transversal ($T_2$), ambas dependentes de processos distintos. Após um pulso de 90°, a projeção da magnetização resultante no eixo z (paralelo a $B_0$) é nula e máxima no plano x-y (Fig 4a), com o passar do tempo ela tende a retomar o estado de equilíbriotérmico, ou seja, a projeção em z vai aumentando, enquanto que a resultante no plano x-y diminui pois os spins perdem a coerência de fase proporcionada pelo pulso $B_1$ (Fig. 4b), ou efetivo que ele está submetido ($B_0$+/- $B_{loc}$), devido a, por exemplo, o gradiente gerado pela heterogeneidade magnética das partículas do solo.Na fig. 4c, a magnetização resultante no plano x-y é nula (completa relaxação transversal), pois todos os spins estão defasados e sua soma vetorial no plano x-y é nula, porém ainda não retornou completamente ao eixo z, o que ocorre somente em Fig. 4f.

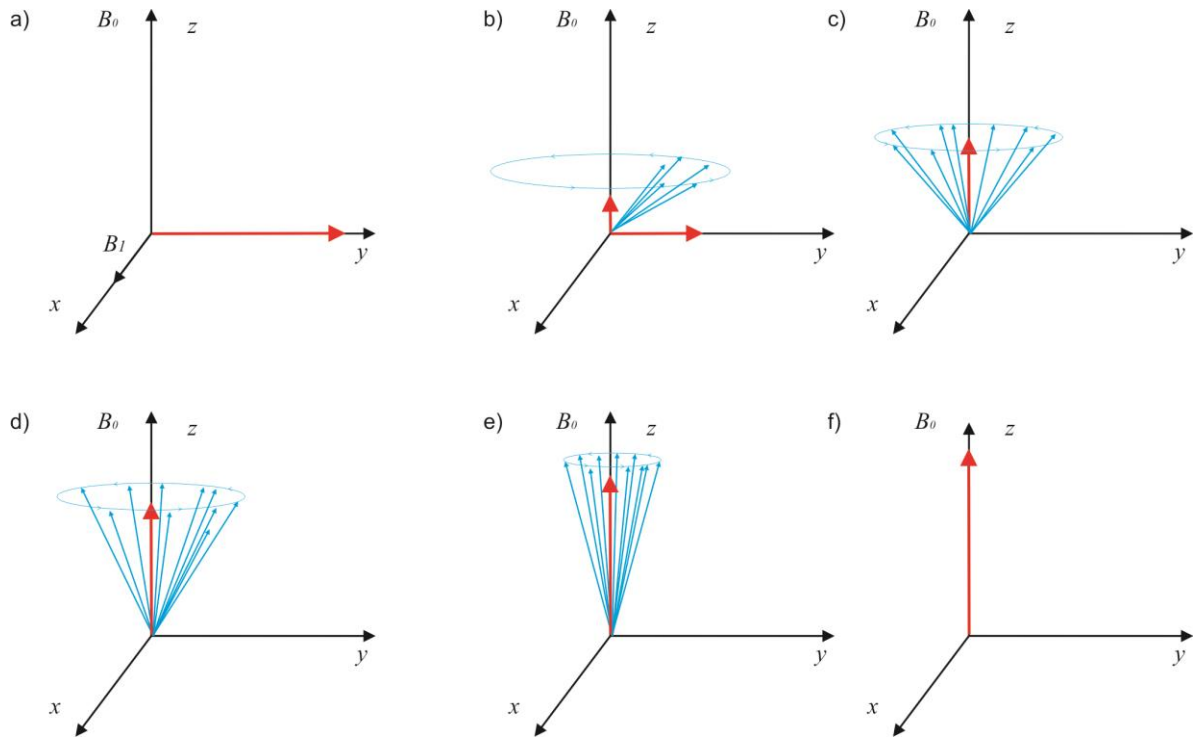



**Figura 4.** Evolução das constantes T1 e T2 durante a relaxação. a) Ao final do pulso $B_1$, os sins encontram-se alinhados paralelamente ao eixo y (magnetização resultante totalmente alinhada ao eixo y), no sentido transversal. b) Os spins passam a perder coerência durante o movimento de precessão e a magnetização transversal diminui. A magnetização longitudinal começa a reaparecer. c) Os spins perdem coerência (relaxação spin-spin) e a magnetização transversal desaparece com a constante do tempo $T_2$, enquanto a magnetização longitudinal evolui em d) e e) até que em f) os spins se encontram alinhados a $B_0$ e a magnetização longitudinal volta a ser máxima .

As equações propostas por Bloch que descrevem o decaimento de T1 e T2 são:

$$M_z(t) = M_0(t')(1-e^{-t/T1}) \quad (7)$$

$$M_{x,y}(t) = M_0(t')e^{-t/T2} \quad (8)$$

Onde Mz e Mxy são, respectivamente, as componentes do sinal no eixo z (longitudinal) e no plano x-y (transversal), t é o tempo do experimento e $M_0$ é a magnetização inicial adquirida e é proporcional ao número de núcleos em questão (por exemplo, $^{1}H$, $^{13}C$, $^{19}F$, $^{31}P$, etc).

### 1.2.6. Princípios físicos da RMN aplicada a meios porosos

Embora tanto $T_1$ quanto $T_2$ sejam sinais adquiridos a partir do processo de relaxação, ambos são resultantes de processos distintos e que T1 é relacionado ao retorno da magnetização ao equilíbrio em direção a $B_0$, enquanto $T_2$ representa a defasagem do sinal no sentido transversal, através da perda de coerência entre os spins durante a precessão (fig 4).

O decaimento longitudinal ocorre normalmente em um período mais longo ou igual ao transversal e depende basicamente de 2 processos:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,bulk}} + \frac{1}{T_{1,S}} \quad (9)$$

Já o decaimento transversal da magnetização depende das interações spin-spin e é frequentemente descrita pela soma de 3 mecanismos:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,bulk}} + \frac{1}{T_{2,S}} + \frac{1}{T_{2,Dif}} \quad (10)$$

Para o caso de meios porosos saturados com água, a relaxação bulk ($T_{1,2,\text{bulk}}$), é proveniente das interações intermoleculares (spin-spin, $T_2$) dos poros, mas são influenciadas, por exemplo, pela composição da solução; a relaxação superficial ($T_{1,2,S}$), que ocorre em função da influência das paredes do poro em que a água está confinada. No caso da relaxação transversal, pode ocorrer a influência de um terceiro mecanismo, a relaxação por difusão ($T_{2,\text{Dif}}$), que ocorre em função de gradientes magnéticos provenientes do próprio campo aplicado (imperfeições do campo magnético $B_0$) ou quando esses ocorrem dentro da própria amostra (Dunn et. al, 2002).

Quando os processos de relaxação dos fluidos ocorrem pelo contato com superfícies sólidas como solos e rochas, assume-se que o processo de relaxação ocorre principalmente por influência da razão superfície/volume dos poros (BROWNSTEIN; TARR, 1977), o que é intuitivo, visto que quanto maior a razão S/V (menor poro), mais provável é o contato do fluido com a parede do poro.

Na maioria dos casos, em estudos de meios porosos, a influência da relaxação Bulk é negligenciada, por ocorrer em uma escala de tempo muito maior do que os outros dois processos compreendidos como relaxação superficial. A relaxação superficial ($T_{1,2S}$) ocorre devido às colisões das moléculas com a parede dos poros e por isso pode ser relacionada com a razão superfície/volume dos poros, que aumenta conforme a diminuição de tamanho dos poros:

$$\frac{1}{T_{1,2s}} = \rho \frac{S}{V} \quad (11)$$

Porém, além da razão superfície/volume existe outro fator determinante para o comportamento da relaxação superficial, que é a relaxatividade superficial "ρ". A relaxatividade superficial representa a capacidade que a superfície do poro tem de causar a relaxação e é dependente da composição do mesmo (KLEINBERG, 1990). Um poro cuja superfície contém, por exemplo, íons de Fe e Mn tende a acelerar a relaxação, ou seja, seria necessário um menor número de colisões para que a relaxação ocorra. A estimativa de $\rho$ não é uma tarefa fácil e normalmente depende da utilização de outras técnicas fora da RMN. O fato de haver 2 variáveis independentes que afetam $T_2$ faz com que, no caso de amostras de rochas e solos, o comportamento do decaimento se torne um problema mal posto, o que é potencializado considerando a variabilidade da composição dos solos e até mesmo entre poros de uma mesma amostra.

Além disso, para $T_2$, a migração das moléculas no interior do meio poroso (movimento Browniano) faz com que ela perceba a influência de campos magnéticos sensivelmente diferentes (gradientes causados pela imperfeição do $B_0$ e gradientes gerados por diferenças na susceptibilidade magnética das partículas do meio poroso, o que pela equação (6) resulta em frequências de Larmor diferentes para cada posição do fluido na amostra (perda de coerência, cada molécula irá precessionar a uma frequência ligeiramente diferente dependendo da sua posição no gradiente de campo magnético) (MEIBOOM; GILL, 1958). Análises feitas em rochas e solos tendem a sofrer fortemente a influência de $T2_{Dif}$, devido a não homogeneidade e frequente presença de materiais suscetíveis ao magnetismo. A equação que descreve a influência de gradientes internos na relaxação é:

$$\frac{1}{T_{2Dif}} = \mathrm{D}\frac{(\gamma \mathrm{Gte})^2}{12} \quad (12)$$

Onde, D é coeficiente de difusão do fluido saturante, γ a razão magnetogírica intrínseca do núcleo, G o gradiente de campo magnético e te o tempo ao eco, definido como 2 vezes o tempo entre pulsos de radiofrequência da sequência utilizada para medir $T_2$. Analisando a equação acima, pode-se observar que $T_{2Dif}$ é dependente de 2 variáveis, uma intrínseca ao equipamento e a amostra (G) e outra controlada experimentalmente (te). Como o gradiente magnético é proporcional ao campo magnético aplicado, alguns experimentos utilizam magnetos menores (por exemplo, com frequência de 2 Hz para $^1$H) visando minimizar as incertezas

causadas pelo efeito da difusão no decaimento de $T_2$. Outra possibilidade é reduzir o tempo ao eco, tendo em vista que é inversamente proporcional à $T_{2Dif}$, porém isso tem limitações instrumentais.

Para eliminar a não homogeneidade do campo magnético externo B0, utiliza-se a sequência de pulsos chamada CPMG (MEIBOOM, S.; GILL, 1958). Para a sequência CPMG, após a aplicação do primeiro pulso de 90°, é aplicado um segundo pulso 180° espaçado por te que inverte o sentido de precessão dos spins, resultando em uma refocalização da magnetização defasada devido à não homogeneidade instromental do campo $B_0$ exatamente ap tempo te após o pulso de 180° (eco de spin). Com isso, o decaimento do sinal passa a ser dependente apenas do $T_2$ intrínseco da amostra, não dependendo mais das condições experimentais.

Até então, foram desenvolvidos mundialmente cerca de uma dezena de trabalhos utilizando espectroscopia de RMN para quantificar a porosidade do solo, e, todos através do uso da técnica CPMG. Todavia, em solos a técnica apresenta um problema mal posto, uma vez que depende não só da relação superfície/volume dos poros, mas também da capacidade peculiar dos poros de causar a relaxação (relaxatividade superficial). A relaxatividade superficial é uma propriedade que depende da composição das paredes dos solos e não é fácil de ser estimada, principalmente quando há variação da composição, como no caso da matriz do solo. Tendo em vista tal limitação da técnica CPMG, YI QIao Song desenvolveu um método capaz de estimar a distribuição da porosidade que depende somente da relação superfície/volume dos poros (SONG; RYU; SEN, 2000), chamado Decay due to Diffusion in Internal Field (DDIF). O método foi desenvolvido inicialmente para o estudo da porosidade em rochas, sendo este trabalho pioneiro em aplica-lo em solos.

### 1.2.7. Difusão e o experimento DDIF

Quando se considera o fenômeno de relaxação em um fluido em um meio poroso cujas condições do meio são isotrópicas, ou seja, independem da posição, a relaxação ocorre em função principalmente das colisões das moléculas com a superfície dos poros, de forma aleatória, em função da difusão das moléculas. Porém, se tratando de solos, na maioria dos casos, as amostras são anisiotrópicas e os gradientes magnéticos internos da amostra também influenciam na relaxação dos spins, o que torna o decaimento do sinal, durante te, dependente não só da relaxatividade superficial e da relação superfície/volume dos poros como também do gradiente interno da amostra.

No caso de amostras anisiotrópicas (como solos), os gradientes internos servem como base para a realização do experimento DDIF. O modelo, proposto por Song (SONG; RYU; SEN, 2000) considera que como o fenômeno da precessão é dependente da somatória dos campos magnéticos que atuam nos spins, a precessão pode ocorrer em diferentes frequências dependendo da posição dos spins no interior da amostra. Com o passar do tempo, a difusão característica das moléculas (Browniana) faz com que o perfil de magnetização gerado pela não uniformidade espacial diminua, até que se torne uniforme quando a difusão atinge todo o volume dos poros. Uma analogia interessante (Song, 2012) é comparar o efeito da difusão em um poro saturado com uma gota de tinta caindo em um recipiente com água. Em um primeiro momento, assim que a gota de tinta cai na água, é possível observar um limite claro entre a tinta e a água. Em seguida, a gota de tinta pode assumir diversas formas, dependendo da densidade e viscosidade. Com o passar do tempo, o limite entre a água e a tinta passa a se tornar difuso, em função dos movimentos Brownianos das moléculas de água e tinta, até que as moléculas atinjam os limites do recipiente, e, finalmente a cor da água se torna homogênea. O tempo que a coloração se torna homogênea é relacionado ao tempo que as moléculas levam para atravessar o comprimento do recipiente.

No experimento DDIF, a coloração da tinta representa a magnetização. No início do experimento, a magnetização é uniforme no espaço. Após a perturbação pelo pulso de rádio-frequência, os spins possuem frequências não homogêneas, correspondentes a não uniformidade da tinta na água. Porém, essa não homogeneidade decresce exponencialmente em função da geometria dos poros em que a água está confinada.

#### 1.2.7.1. Sequência de pulsos do experimento

Para a realização do experimento, são realizadas 2 sequências de pulsos, onde a primeira, chamada DDIF, está sujeita ao decaimento do sinal devido à não homogeneidade do campo magnético e a relaxação longitudinal (Fig 5) e uma segunda sequência de pulsos (REF) em que se insere um pulso de 180° equidistante por te, que destrói a codificação espacial (o efeito do gradiente do campo magnético é anulado, pois o que defasa dutante te é recuperado pela inversão da população devido ao pulso de 180°), e assim o decaimento do sinal REF é só devido à $T_1$, permitindo em seguida, por diferença, isolar o decaimento devido à não homogeneidade de campo (relaxação devido à presença de gradientes de campo interno).

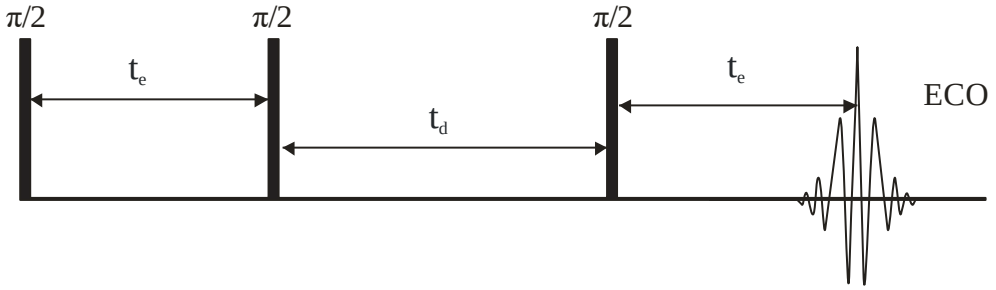



**Figura 5**. Sequência de pulsos DDIF : π/2 representa um pulso de radio frequência que rotaciona os momentos magnéticos para um ângulo π/2, ou seja, para o plano transversal em relação a $B_0$. Após o tempo $t_e$ (e de "encode", codificação da posição do spin no gradiente de campo), os spins em diferentes posições passam a precessar em diferentes frequências, devido a não homogeneidade espacial. Ao final do tempo $t_e$, outro pulso π/2 é aplicado, armazenando a magnetização em z, onde deixa de ser influenciada pelo gradiente de campo, seguido por um tempo variável $t_d$ ou tempo de difusão. Durante o $t_d$, os núcleos irão difundir devido ao movimento Browniano das moléculas, caso $t_d$ seja curto, as moléculas não chegarão a atingir a parede dos poros maiores (a taxa de observação é maior que o tempo para a tinta difundir por toda a água) e o sinal decairá pouco, mas se o poro for pequeno, mesmo com $t_d$ curto haverá o decaimento do sinal pela proximidade da parede do poro. Com isso se tem que o decaimento do sinal, variando $t_d$, passa a ser função direta do tamanho do poro. Após o td, um novo pulso π/2 retorna a magnetização para o plano x/y e após um novo $t_e$, ocorre a aquisição do sinal do eco estimulado que representa a soma das magnetizações individuais depois de atenuada pela difusão translacional durante $t_d$.

O experimento DDIF consiste em realizar a sequência DDIF diversas vezes alterando o valor de $t_d$, e medindo a amplitude do sinal. Posteriormente, a diminuição da amplitude é relacionada à distribuição de tamanho de poros.

Para corrigir o efeito do decaimento devido a $T_1$ durante td, uma segunda sequência (Fig. 6) é realizada com um pulso a mais (π) que destrói a codificação devido a $T_2$ (anula o efeito do gradiente de campo interno).

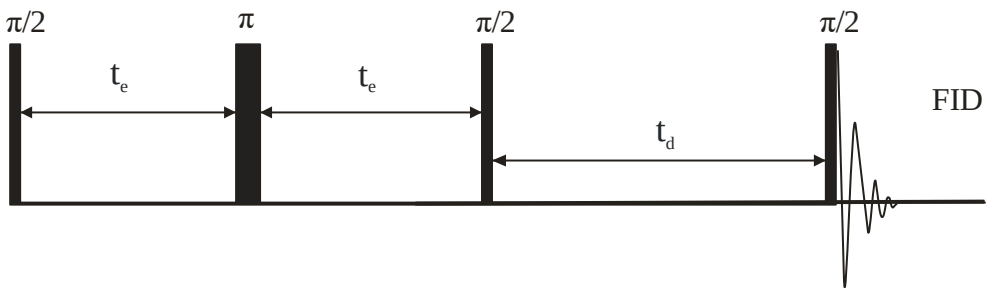



**Figura 6**. Sequência de pulsos REF

Após a aquisição dos dados para diferentes $t_d$, pode-se perceber maior defasagem do sinal na sequência DDIF (principalmente nos tempos mais curtos) quando comparado ao decaimento em REF. A partir de certo ponto, ambos se tornam paralelos, quando cessa o efeito da difusão por gradientes magnéticos internos. Em seguida, deve-se subtrair a contribuição de REF em DDIF através da operação DDIF(td) – REF(td) * $a_0$, em que $a_0$ corresponde à relação DDIF(td)/REF(td) ambos decaimentos se tornam paralelos. Assim, obtém-se uma curva de decaimento exponencial cuja constante de tempo tem relação direta ao tamanho de poros.

A curva adquirida resultante da subtração de REF em DDIF é então invertida pelo método de Laplace, um procedimento matemático análogo à transformada de Fourier e é comumente utilizada em RMN. Os diâmetros de poros são então obtidos relacionando-se o eixo x (tempo) ao diâmetro relativo do poro através da seguinte equação (LIU et.al, 2014):

$$d = 2 * 4.49\sqrt{D.\mathrm{td}} \quad (10)$$

Onde d é o diâmetro do poro em μm, D é o coeficiente de difusão do líquido saturante e td o tempo característico de decaimento.

Os limites de detecção dessa técnica são dados por: $\sqrt{D.\mathrm{te}}$, para o limite inferior do tamanho de poros, pois se durante o tempo de codificação as moléculas já difundiram por todo o poro, não haverá diferença de frequência de precessão útil para monitorar a posição dos spins dutante td. E o limite superior do tamanho dos poros é dado por $\sqrt{D.\mathrm{T1}}$, pois nesse caso a magnetização detectável no (plano x-y) já desapareceu pela relaxação longitudinal , ou seja, está alinhada a $B_0$ e é nula no plano x-y.

# 2. MATERIAL E MÉTODOS

## 2.1. Locais de amostragem

Os locais de coleta (Fig. 7) foram definidos de forma que os perfis de solo amostrados apresentassem textura e porosidade contrastantes, tendo em vista a possível influência da composição da matriz do solo na aplicabilidade do uso da RMN e função do conteúdo de argila. Sendo assim, foram escolhidas 3 áreas dentro da microrregião de Piracicaba (Fig 7), nos municípios de Piracicaba-SP e São Pedro-SP. Nesta região ocorre grande diversidade de solos, onde os Latossolos e Nitossolos são de grande importância econômica. Assim, foram selecionadas três áreas experimentais, contendo solos classificados como (Tab. 2) Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (latitude sul 22°43'61" e longitude oeste 47°36'58"), Latossolo Vermelho Distroférrico típico (latitude sul 22°43'04" e longitude oeste 47°35'35") e Neossolo Quartzarênico (latitude sul 22°34'96" e longitude oeste 47°54'94").

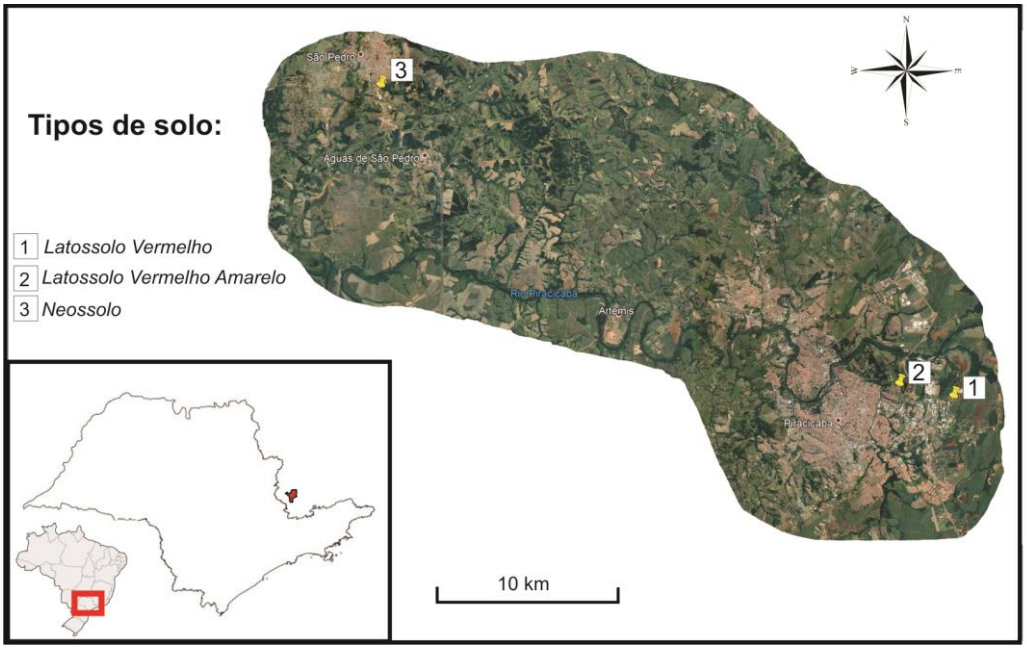



**Figura 7**. Localização das áreas de coleta de amostras de solo utilizadas no experimento.

**Tabela 2**. Classificação dos solos estudados

| Horizonte | Profundidade (m) | Classificação | Características |
|---|---|---|---|
| CA | 0,20 | NEOSSOLO QUARTZARÊNICO | 5YR 4/4 ; Areia (10% de argila); grão simples; solta, não plástica e não pegajosa, transição plana e dufusa |
| AB | 0,20 | LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico típico | 5YR 3/4 (cor úmida); franco-arenosa, estrutura fraca, pequenos blocos subangulares; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara. |
| AB | 0,20 | LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRRICO típico | 10R 3/4, (cor seco e húmido); argilosa, forte média a grande, blocos subangulares; friável, plástica e pegajosa; transição plana e gradual |

Segundo a classificação de Köppen (1948), o clima da região é do tipo Cwa: subtropical úmido, com chuvas de verão, inverno seco e temperatura média de 21,1º com precipitação média anual de 1247 mm.

### 2.2. Amostragem

Para cada tipo de solo, foram coletadas 10 amostras indeformadas do horizonte diagnóstico. Três repetições de cada amostra foram utilizadas para calibração e 7 para o experimento. Devido a sensibilidade da RMN a materiais metálicos, foram utilizados anéis em plástico PVC com as dimensões determinadas pelo limite do porta-amostras do equipamento que são de 4 cm de diâmetro externo por 4 cm de altura. Para a inserção do anel no solo foi confeccionado um amostrador visando diminuir ao máximo a possibilidade de deformação do solo amostrado. (Fig. 8).

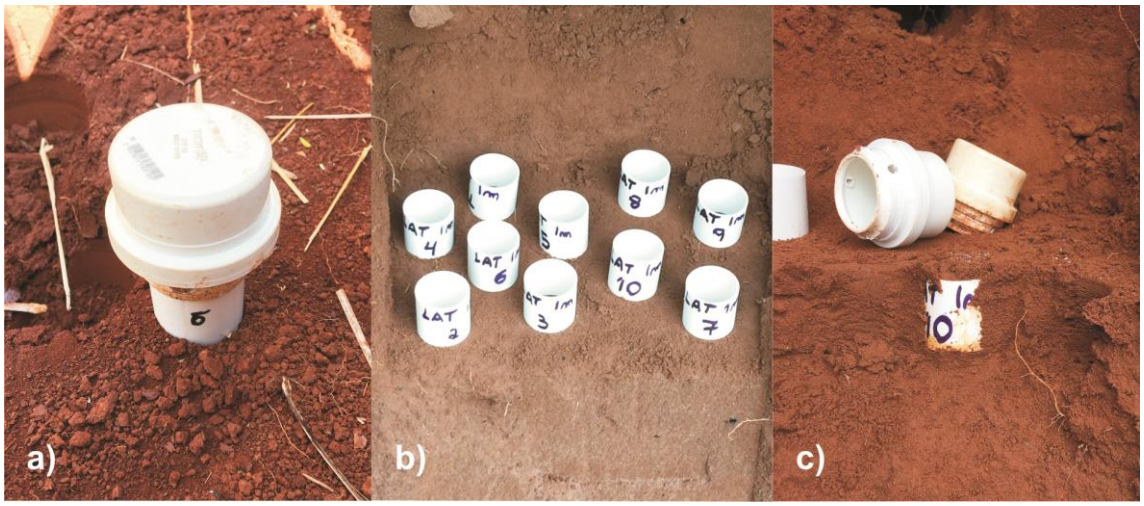



**Figura 8** – a) Detalhe amostrador b) Amostras posicionadas c) Amostra inserida no solo

A coleta foi realizada em Junho de 2018, e, em seguida embaladas em filmes plásticos e armazenadas em geladeira. Próximo ao período dos ensaios (Junho de 2019) foi realizado o

"toalete" das mesmas e uma tela permeável fixada em uma das extremidades com o auxílio de esparadrapo microporo, evitando assim a perda de solo durante as análises.

## 2.3. Análises físicas do solo

### 2.3.1. Granulometria

Para cada horizonte dos solos estudados foi coletada uma amostra deformada para a análise granulométrica no Laboratório de Física do Solo do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP. Após a coleta, as amostras foram secas em estufa a 105° C e posteriormente passadas em peneiras de 2 mm para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Em seguida, foram pesadas 50 g de cada amostra e as mesmas foram adicionadas a uma solução contendo Hidróxido e Hexametafosfato de Sódio e posteriormente levadas para uma mesa agitadora por 16 horas. Após a agitação, a suspensão do solo foi peneirada com malha 0,053 mm, retendo a porção de solo relativa ao teor de areia. O restante da solução foi transferido para uma proveta e agitado por 30 segundos. Após a agitação e espera de 6 horas, apenas a fração argila permaneceu em suspensão e pôde ser quantificada com o densímetro. Em posse das porcentagens em peso de areia e argila, a fração de silte de cada amostra foi calculada por diferença.

### 2.3.2. Curva de retenção

Após o preparo das amostras indeformadas, 7 amostras do Neossolo Quartzarênico foram utilizadas para a obtenção da curva de retenção. Assim que finalizado o experimento com RMN as amostras foram recolocadas no recipiente com água deionizada para que se mantivessem saturadas. Foram separados então 2 lotes de 3 e 4 amostras com textura mais próxima para a realização da curva de retenção dos solos estudados. Como método de referência, a obtenção dos pares que compõem a curva de retenção (conteúdo de água à base de volume/tensão aplicada) para cada amostra foi realizada através do uso de 2 métodos: Mesa de tensão para os pontos de tensão 1, 2 e 3, 6 e 10 kPa e câmara de pressão com placa porosa (Fig. 9) para os pontos 33, 60 e 100 kPa (KLUTE, 1986). Os ensaios em RMN foram realizados até 10 kPa, portanto quando o equilíbrio hidrostático do primeiro lote foi constatado, as amostras foram analizadas uma a uma por RMN, enquanto o segundo lote estabilizava na mesa. Para evitar a perda de água por evaporação, as amostras foram cobertas com papel toalha umedecido e mantidas na mesa de tensão antes e após as análises de RMN.

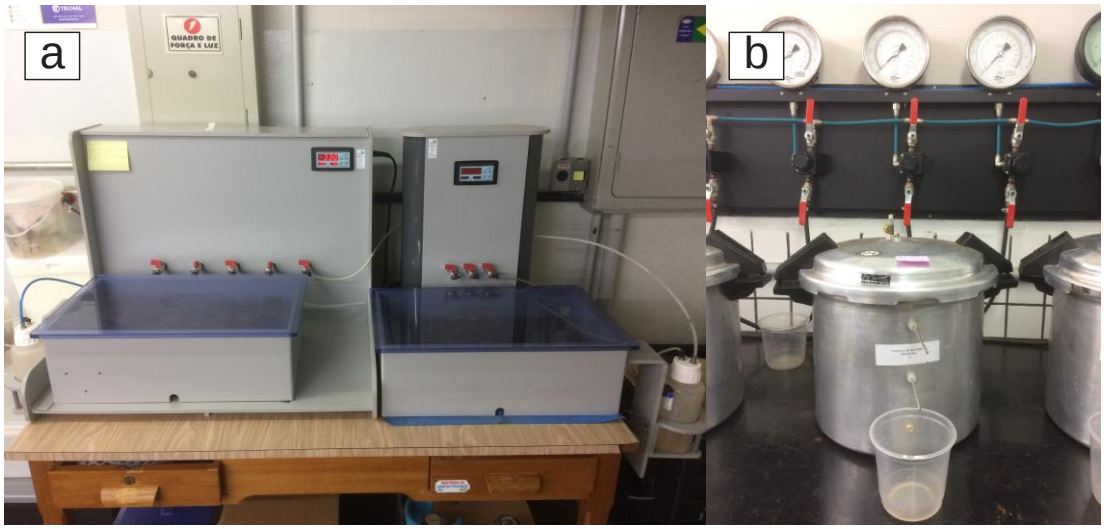



**Figura 9** – a) Mesa de tensão  b) Câmara de pressão

Após o período de 24 horas de saturação as amostras foram transferidas para a mesa de tensão onde foram aplicadas as tensões desejadas. Para verificar a ocorrência do equilíbrio hidrostático, foi realizada diariamente a pesagem do reservatório de água da mesa de tensão, e, o equilíbrio foi considerado na ausência do aumento de massa do reservatório em um período de 48 horas. No intervalo entre as sucções, as amostras foram pesadas em balança analítica de duas casas decimais para registro da diminuição da massa. Para as tensões mais elevadas, as amostras foram posicionadas em placas porosas e submetidas à compressão de ar no interior das câmaras de pressão. Placas de cerâmica de 1 bar foram utilizadas para as pressões de 6, 10, 33, 60 e 100 Kpa. O equilíbrio hidrostático foi considerado pela ausência de fluxo de água pelo dreno por 48 horas seguidas. Após o equilíbrio em 100 kPa e respectiva pesagem, as amostras foram conduzidas para secagem em estufa a $105^0$ C por 48 horas, para a obtenção da massa seca.

### 2.3.3. Ajuste dos dados da Curva de Retenção de Água

Após a secagem das amostras em estufa, os pares $\theta/\tau$ obtidos foram ajustados com o auxílio do programa "Tablecurve" segundo a equação elaborada por Van Genuchten:

$$\boldsymbol{\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1+(\alpha|\Psi m|)^n]^m}} \quad \text{.....(11)}$$

Onde θ é a umidade do solo ($m^3/m^3$); θr e θs são, respectivamente, os conteúdos de água a base de volume a 100 kPa e coma amostra saturada ($m^3/m^3$); m, n e α são parâmetros obtidos de forma empírica, em que α representa o inverso do potencial de entrada de ar (kPa) enquanto m e n são relacionados ao formato da curva, consequência da distribuição da porosidade do solo analizado. Foi utilizado o critério de parametrização de Mualen (MUALEN, 1976).

### 2.3.4. Distribuição do tamanho dos poros através da curva de retenção

A distribuição de tamanho dos poros do solo foi estimada a partir dos pontos da curva de retenção, com base na teoria da capilaridade, através do cálculo do "raio equivalente" para cada tensão aplicada (LIBARDI, 2018):

$$\tau = \frac{2\sigma cos\alpha}{\rho_{sol} g r} \quad (12)$$

Em que τ é a tensão aplicada (hPa), σ é a tensão superficial da água (0,07275 $Nm^{-1}$), $\rho_{sol}$ é a densidade da água (1000 $kgm^3$), g a força da gravitacional (9,8$m/s^{-2}$) r o raio do poro equivalente (m).

Os poros foram classificados como a) macroporos: poros de raio acima de 50 μm, b) mesoporos: poros de raio entre 15 e 50μm e c) microporos: poros de raio inferior a 15μm (Kooevaar et. al, 1983).

### 2.3.5. Experimentos de RMN e processamento de dados

Antes dos experimentos propriamente ditos, foram realizados diversos testes e calibrações para desenvolvimento da rotina a ser realizada. Foram cerca de três meses entre o desenvolvimento e teste do software e calibração do limite superior e inferior de observação da técnica. Uma vez definidos os parâmetros necessários (descritos nos capítulos a seguir) deu-se início ao experimento DDIF.

Para a realização dos experimentos, como a temperatura interfere na constante de difusão da água, as amostras foram acondicionadas em um recipiente metálico em banho maria (FIG. 10) e saturadas com água deionizada por 24 horas. O recipiente, durante a saturação permaneceu em banho-maria na temperatura de 32º, visando atingir rapidamente o equilíbrio com a temperatura

interna do equipamento que é de 33º antes do início das análises. Após saturadas, cada amostra foi acondicionada em um saco plástico fino para evitar a perda de água (FIG. 10) e posteriormente posicionada dentro do porta-amostras do espectrômetro. O primeiro passo, realizado diariamente e em cada troca de amostras é o ajuste de frequência do equipamento, onde se pode assegurar a obtenção da análise com maior intensidade possível (2.3.6). Em seguida, com a frequência foram realizadas as duas etapas do experimento DDIF, que juntas somam 7,5h de análise. Ante ao término do ensaio DDIF, cada amostra foi devolvida ao banho-maria, até que houvessem 4 ou 3 amostras analizadas. Assim, cada conjunto de 4 ou 3 amostras foi encaminhado ainda saturado para a obtenção da CRA através do método referência, conforme descrito em 2.3.2.

O espectrômetro utilizado foi o modelo de bancada Specfit da marca "FIT instruments" (FIG. 10) que é operado através do software específico "Compseq", em se pode fazer a programação de sequências de pulsos, bem como inserção dos parâmetros para a realização das análises.

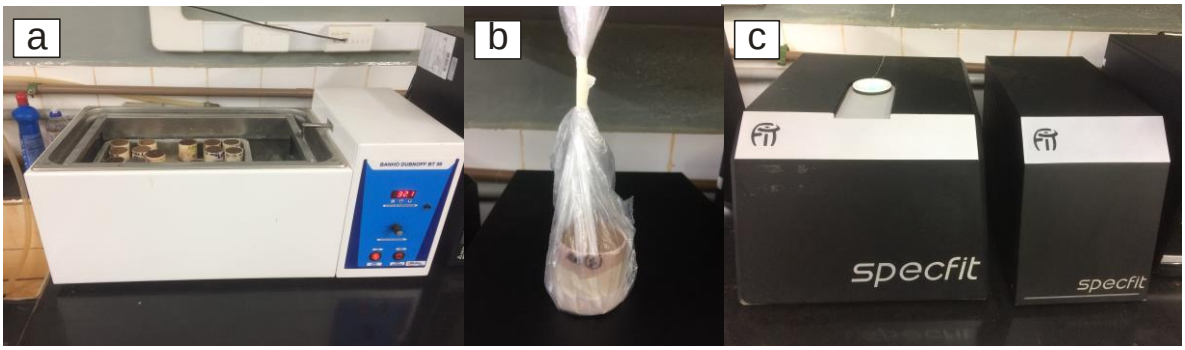


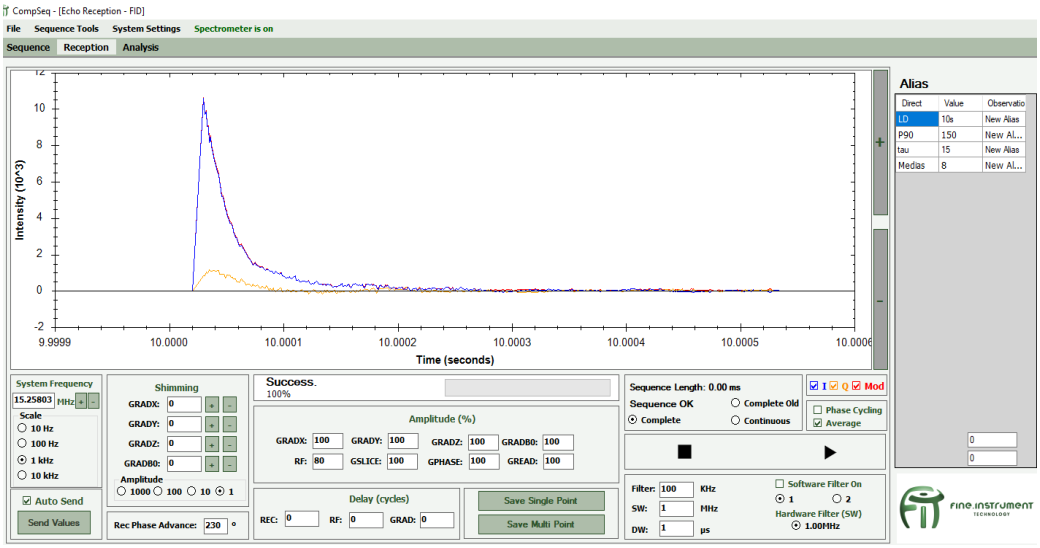

**Figura 10**. a) Banho-maria; b) amostra preparada para análise; c) Espectrômetro modelo "Specfit" da empresa FIT instruments.

Para realização das rotinas de ajuste de dados foram utilizados os programas MATLAB e ORIGIN 8, segundo a teoria apresentada na revisão. Antes das análises propriamente ditas, foi realizada uma rotina de calibração de alguns parâmetros, conforme descrição a seguir.

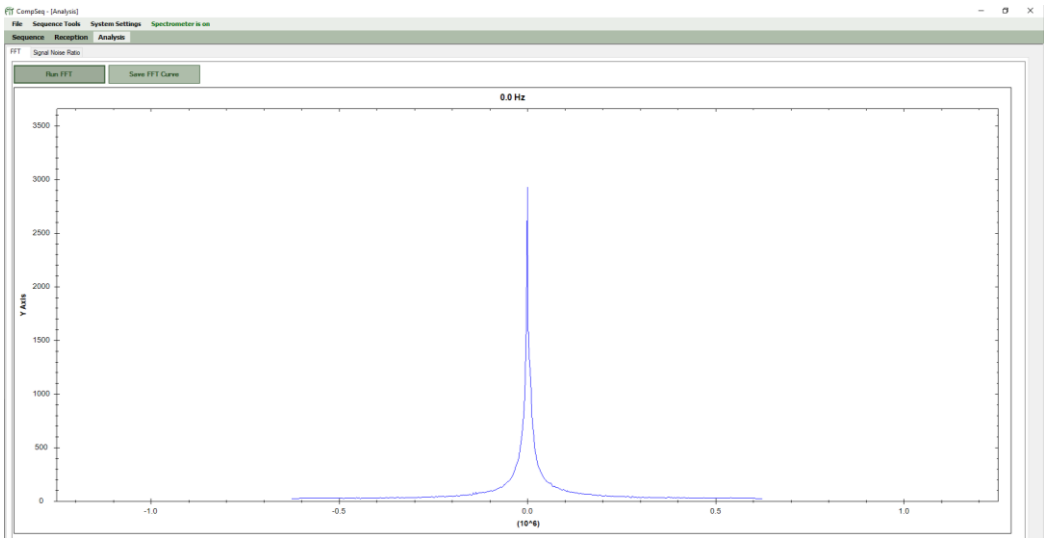
### 2.3.6. Realização da FID ("free induction decay")

O experimento denominado FID é o mais simples possível em RMN. Trata-se da aplicação de um pulso único, suficiente para rotacionar a magnetização em 90°, seguido pela aquisição do sinal gerado pela precessão dos spins no interior da bobina. O decaimento do sinal ocorre de forma

exponencial, com o tempo característico $T_2$, que agora inclui a relaxação transversal devido a não homogeneidade do campo externo $B_0$. E através de um procedimento matemático chamado Transformada de Furier coverte-se o tempo em frequência e determina-se a frequência de ressonância. A aquisição da Fid deve ser realizada diariamente antes do início das análises. Se necessário, a frequência deve ser ajustada até que o máximo do espectro dos $^1H$ após a transformada de Fourier esteja em ressonância (0Hz).




a)




b)

**Figura 11**. a) Interface do programa Compseq, com exemplo da Fid de uma amostra de água observado através do experimento Bloch decay; b) Espectro dos núcleos de $^{1}H$ de uma amostra de água. A indicação de 0.0 Hz demonstra que a frequência está ajustada.

### 2.3.7. Sequência de pulsos para determinação de $T_1$: Inversão-Recuperação

A técnica chamada de Inversão-Recuperação (IR) é uma das mais utilizadas para determinação de T1 e serve para a determinação do tempo necessário para que toda a magnetização se recupere em direção a $B_0$, o que permite mensurar o tempo necessário entre os experimentos, ou seja, tempo necessário para a recuperação do estado de equilíbrio para que se repira o experimento.

A sequência de pulsos utilizada para determinar $T_1$ é composta pela aplicação de um pulso inicial de 180° seguido por um intervalo de tempo $\tau 1$ e um segundo pulso de 90° em relação a $B_o$. A recuperação da magnetização se dá conforme a equação 7 com uma constante de tempo $T_1$. Para que haja completa recuperação da magnetização, deve-se aguardar 5 x $T_1$ (M = 99,30% $M_0$) e esse tempo passa a ser utilizado como referência para todos os experimentos realizados.

### 2.3.8. Ensaio para determinação do te (weak enconding regime)

A determinação de "te" (tempo de codificação) é realizada de forma empírica com o objetivo de adquirir a maior defasagem possível dos spins no plano x-y, desde que ela não ultrapasse 360° de defasagem, ou seja, os spins na posição de maior campo magnético não devem dar uma volta completa em relação à aqueles no menor campo magnético, pois neste caso seriam indistinguíveis (LISITZA; SONG, 2001). Para tal, uma sequência de experimentos DDIF é realizada, variando $t_e$ e a amplitude do sinal é monitorada. Para que o decaimento de DDIF possa ser associado à dimensão dos poros, DDIF deve estar em regime de codificação fraca, ou seja, o decaimento de DDIF deve ocorrer apenas pela ação dos campos magnéticos internos. O que

caracteriza o regime de codificação fraca é um crescimento linear da amplitude inicial de DDIF, pois quando o aumento da amplitude deixa de ser linear é indicativo que se dá o regime de codificação forte, quando o sinal medido se torna dependente de outros processos.

### 2.3.9. Ensaio D1 e Ref

Todo esse trabalho foi realizado em estreita colaboração com a empresa FIT desenvolveu um software específico para o experimento, automatizando todo o processo, eliminando os erros operacionais e otimizando o tempo de realização dos experimentos. Em seguida, as amostras saturadas foram analisadas alterando o tempo de difusão para a sequência D1 e REF, obtendo-se espectros conforme ilustrados na fig. 12:

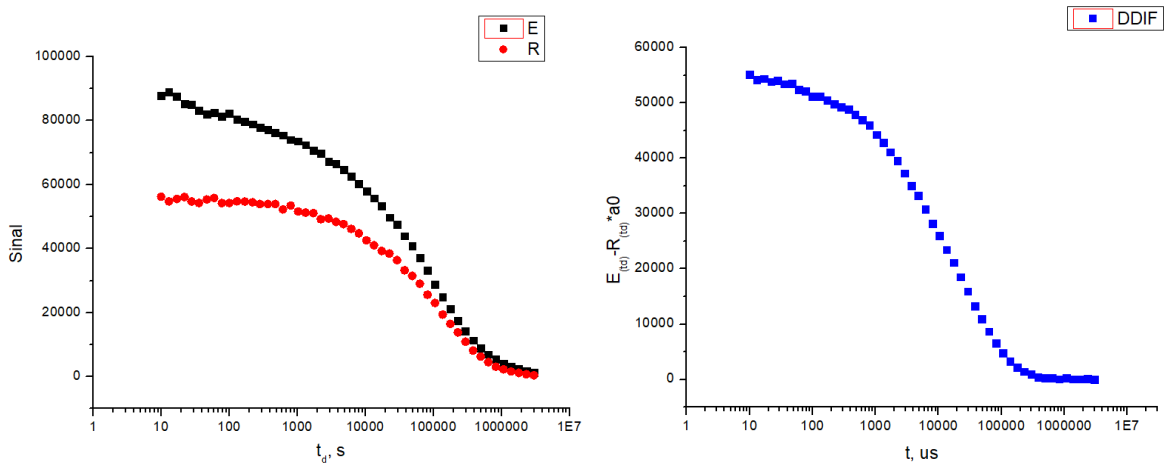



**Fig. 12**. (A) Exemplo dos experimentos DDIF e Referência (D1 e R, respectivamente), ilustrando o maior decaimento inicial de DDIF em relação à Referência devido à difusão causada pelos gradientes internos da amostra; (B) Diferença entre D1 e R após normalização das intensidades (tdif longo) onde se obtem o decaimento devido somente à difusão no gradiente interno da amostra.

Os sinais de eco (D1) sofrem um decaimento adicional em relação à sequência de referência (REF), em função do aumento do tempo de difusão. A diferença do decaimento entre as duas sequências está relacionada ao diâmetro de poros. Para a obtenção do decaimento devido somente ao gradiente interno subtrai-se a contribuição de REF em D1, através da equação D1(td) – R(td)*$a_0$, em que $a_0$ é determinado pela relação D1(td)/R(td) para o tempo de difusão longo, definido como o td em que o decaimento de D1 se Iguala ao do REF (as curvas ficam paralelas). A magnetização do sinal de DDIF evolui de acordo com a seguinte equação:

$$Sddif = a_0 M_{DDIF} e^{-td/\tau 0} \quad (18)$$

Em que $S_{ddif}$ é o sinal obtido em DDIF, $a_0$ é a constante de normalização D1/Ref, Mddif é a amplitude do sinal de DDIF, td é o tempo de difusão e τ0 é o tempo de decaimento característico, relacionado ao tamanho do poro. Ele pode ser obtido por ajustes multiexponenciais, ou através de um procedimento matemático chamada Transformada Inversa de Laplace, onde obtém-se a distribuição dos tempos de dacaimento (i.e. distribuição dos tamanhos de poros) e não valores discretos médios como no caso dos ajustes multi-exponenciais.

Como resultado, os diâmetros de poros podem ser relacionados aos tempos de difusão das sequências D1 e REF (LIU et al, 2014):

$$d = 2 * 4{,}49\sqrt{D\tau} \quad (19)$$

Em que d é o diâmetro do poro, D é o coeficiente de difusão da água e -τ é a constante de tempo do decaimento exponencial. No modelo proposto por Song (SONG, 2003), a relação superfície/volume dos poros foi calibrada utilizando-se esferas de vidro e é representada por $\boldsymbol{\pi}$, considerando a razão superfície/volume de uma esfera. Em uma segunda abordagem do método, foi utilizada uma segunda razão superfície/volume proposta por Liu (LIU et al., 2014), em que a razão superfície/volume para rochas corresponde a 8,98.

Considerando que a amplitude de DDIF está relacionada ao volume de água presente na amostra, basta ajustar uma equação de regressão linear entre a intensidade do sinal e o conteúdo conhecido de água de cada amostra, obtidos da CRA (Fig 19) e assim é possível utilizar a amplitude de DDIF em função do diâmetro de poros para se estimar o volume total de cada classe de poros (Fig 20). A soma acumulada dessa distribuição, obtida pela análise da amostra saturada (7,5 h) coincide com toda a CRA, cujo tempo de aquisição dos dados foi superior a 2 meses, além de se ter uma resolução muito superior e se obter diretamente a distribuição dos tamanhos de poros utilizando-se um modelo físico teoricamente bem fundamentado sem a necessidade de premissas nem sempre atendidas (exceto a geometria dos poros, que já foi demonstrado teoricamente não desvia muito de geometrias mais complexas), como no caso de associar a retenção de água a poros que se comportariam como capilares.

# 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1. Granulometria dos solos estudado

Na tabela 2 são apresentados os atributos para caracterização física dos solos estudados. Conforme esperado, os solos amostrados apresentaram teores de argila contrastantes.

**Tabela 2**. Distribuição de partículas e tabela textural dos solos estudados

| Solos | Profundidade | Areia total | Silte | Argila | |
|---|---|---|---|---|---|
| | (cm) | ($g.Kg^{-1}$) | ($g.Kg^{-1}$) | ($g.Kg^{-1}$) | Classificação textural |
| Neossolo | 17-21 | 902 | 23 | 75 | Areia |
| Latossolo Vermelho Amarelo | 17-21 | 789 | 37 | 174 | Franco-arenoso |
| Latossolo Vermelho | 17-21 | 258 | 216 | 526 | Argila |

## 3.2. Determinação da CRA através do método referência

Devido ao tempo disponível para experimentação, a determinação das CRA's através do método referência foram realizadas apenas para o Neossolo Quartzarênico e até a tensão de 100 kPa. A tabela 3 apresenta a variação do teor de umidade $\theta$ das amostras em função do acréscimo da tensão $\tau$.

**Tabela 3**. Conteúdo de água à base de volume para cada uma das tensões aplicadas na mesa de tensão e câmaras de pressão. Valores apresentados para cada amostra e para a média, além do desvio padrão entre as amostras para cada tensão.

| Tensão | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Amostra 4 | Amostra 5 | Amostra 6 | Amostra 7 | Média | Desv. Pad. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (kPa) | | | | $\theta$ ($m^3m^{-3}$) | | | | | |
| 0,1 | 0.385 | 0.351 | 0.376 | 0.368 | 0.360 | 0.344 | 0.364 | 0.364 | 0.014 |
| 1 | 0.319 | 0.313 | 0.341 | 0.330 | 0.316 | 0.299 | 0.337 | 0.322 | 0.015 |
| 2 | 0.304 | 0.292 | 0.328 | 0.316 | 0.302 | 0.288 | 0.323 | 0.308 | 0.015 |
| 3 | 0.273 | 0.258 | 0.289 | 0.279 | 0.272 | 0.247 | 0.281 | 0.271 | 0.014 |
| 6 | 0.144 | 0.130 | 0.144 | 0.145 | 0.139 | 0.139 | 0.142 | 0.140 | 0.005 |
| 10 | 0.102 | 0.086 | 0.099 | 0.101 | 0.098 | 0.112 | 0.097 | 0.099 | 0.008 |
| 33 | 0.041 | 0.034 | 0.045 | 0.048 | 0.039 | 0.042 | 0.045 | 0.042 | 0.005 |
| 50 | 0.040 | 0.024 | 0.041 | 0.044 | 0.033 | 0.040 | 0.034 | 0.037 | 0.007 |
| 100 | 0.040 | 0.019 | 0.038 | 0.038 | 0.040 | 0.036 | 0.033 | 0.035 | 0.007 |

Pode-se perceber pela tabela 3, através do baixo desvio-padrão calculado para $\theta$ entre as repetições nas diferentes tensões, que se trata de um solo bastante homogêneo com relação à

porosidade. É possível também constatar a diminuição acentuada de θ até a tensão de 33 kPa, quando o conteúdo de água à base de volume na amostra está por volta de 10% em relação a θ inicial. Considerando a classificação do tamanho de poros proposta por Kooevar aplicada a equação da capilaridade considerando poros cilíndricos, o volume de macroporos corresponde ao volume de água capaz de ser retido pela matriz do solo até a tensão de 3 kPa, enquanto os mesoporos permanecem na amostra até serem submetidos a tensão de 10 kPa. Sendo assim, para este solo cerca de 70 % dos volumes de poros esta entre macro e mesoporos, consequência do alto teor de areia (90%).

Na tabela 4, são apresentados os parâmetros de ajuste da equação de Van Genuchten das CRA´s. O ajuste das curvas foi realizado para cada amostra bem como com a média de todas as amostras. Para a realização do ajuste, foi utilizado como θr o Conteúdo volumétrico de água obtido na maior tensão aplicada, de 100 kPa.

**Tabela 4**. Parâmetros obtidos com o ajuste das CRA's individuais e com todos os pontos e respectivos coeficientes de determinação

| Repetição | θs | θr | α | n | m | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $m^3.m^{-3}$ | | $kPa^{-1}$ | | | |
| 1 | 0.362566 | 0.030732 | 0.331889 | 2.2786 | 0.561134 | 0.98 |
| 2 | 0.338802 | 0.018815 | 0.299392 | 2.441417 | 0.590402 | 0.99 |
| 3 | 0.362575 | 0.038385 | 0.273233 | 2.787599 | 0.641268 | 0.99 |
| 4 | 0.354689 | 0.038665 | 0.284023 | 2.619295 | 0.618218 | 0.99 |
| 5 | 0.342775 | 0.032864 | 0.282612 | 2.578218 | 0.612135 | 0.99 |
| 6 | 0.332531 | 0.028324 | 0.327567 | 2.163009 | 0.537681 | 0.98 |
| 7 | 0.355532 | 0.034124 | 0.273473 | 2.726152 | 0.633183 | 0.99 |
| Curva com as médias | 0.349431 | 0.032328 | 0.291846 | 2.515717 | 0.602499 | 0.99 |

O ajuste com apenas 8 pontos para representar a relação θ/τ considerando as tensões de até 100 kPa, as curvas resultantes apresentaram ajustes entre 98% e 99%, o que indica um alto poder representativo. Em outras palavras pode-se dizer a curva ajustada representa bem a relação θ/τ para o solo analisado, ao menos até a tensão máxima aferida.

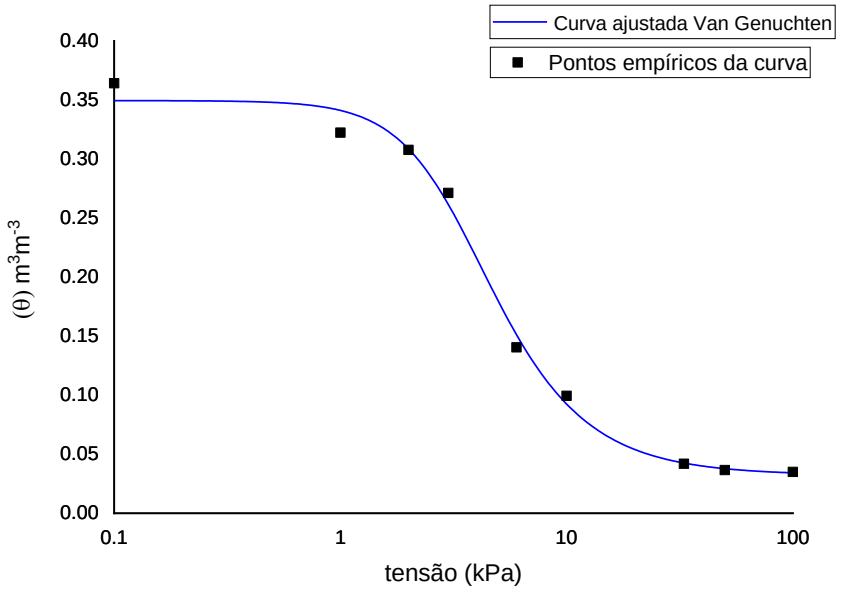



**Figura 13.** Curva de retenção da água no solo, obtida através das médias de todas as amostras ajustada pela equação de Van Genuchten com o critério de parametrização de Mualen m = 1-1/n.

Pode-se observar pela curva de retenção do Neossolo Quartzarênico uma acentuada declividade próxima à tensão de 10 kPa, o que caracteriza a porosidade uniforme típica de solos compostos por partículas maiores como arenosos e franco-arenosos (REICHARD E TIMM, 2004). A uma tensão aplicada de 10 kPa, (tensão considerada limite entre meso e microporos), resta aproximadamente 30 % de umidade na amostra, o que corresponde ao volume de microporos e, à partir de 100 kPa, o conteúdo de água permanece constante. Embora tenha havido uma pequena redução de θ entre as tensões de 50 e 100 kPa, a ausência de análises em maiores tensões faz com que o comportamento da curva à partir de 100 kPa seja incerto, pois geralmente o ajuste para este método é realizado após a determinação de $\theta_r$ em 1.500 kPa ($\theta_r$). É possível que hajam classes de poros que drenariam da amostra no intervalo entre 100 e 1500 kPa, fazendo com que o ajuste utilizando θr em 100 kPa superestime a o conteúdo de água residual.

O perfil da CRA observado na Figura 14 pode ser relacionado aos conteúdos de água das amostras com os "diâmetros máximos equivalentes" dos poros, ao converter as tensões aplicadas em raios de poros equivalentes através da equação da Capilaridade (Eq. 12), modelo e que os poros do solo são considerados como tubos capilares para que a tensão aplicada possa ser convertida em diâmetro de poros saturados (LIBARDI, 2018).

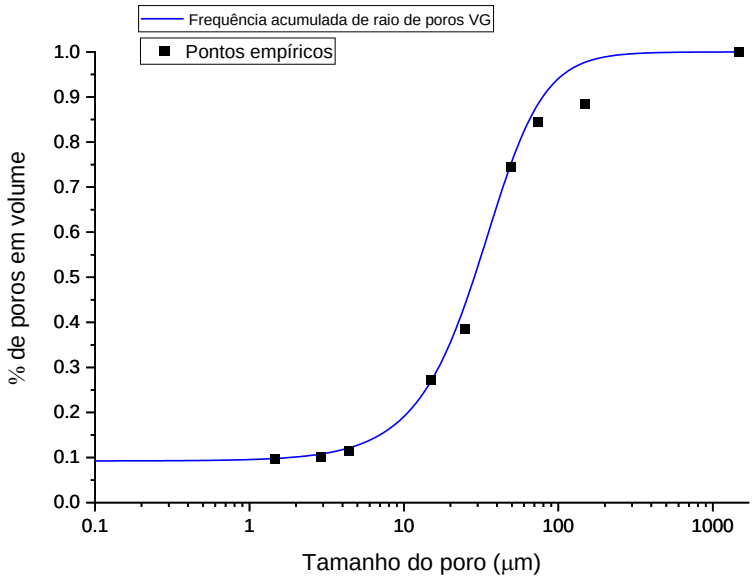



**Figura 14.** Curva da função frequência acumulada de raios

Considerando que a frequência acumulada de raio de poros equivalentes foi estimada com base na curva de retenção, deve-se atentar, assim como na curva de retenção, ao volume estimado de poros menores que 1,46 μm (medida de poro equivalente a 100 kPa), que permanece quase constante pelo fato do ajuste ter sido realizado com $\theta_r$ determinado a 100 kPa. Outra observação sobre a figura 14 é a substituição do eixo das ordenadas por % de volume de poros, em que a fração volumétrica é calculada dividindo-se o volume de cada tamanho de poro pelo volume total do poro. Outra observação pertinente é a não sensibilidade do método para estimar a frequência de volume de poros entre os pontos obtidos empiricamente. Por exemplo, é possível afirmar pelo gráfico que 36 % do volume de poros são poros de tamanhos entre 49,5 e 27,7 μm, porém não é possível determinar a distribuição de tamanhos neste intervalo.

## 3.3. Determinação da distribuição dos tamanhos de poros por RMN

### 3.3.1. Ensaio Inversão/Recuperação para determinação de T1

O ensaio de inversão/recuperação é realizado para definir o tempo de repetição das sequências de pulsos, pois mesmo que se tenha intensidade do sinal para que se adquira apenas um transiente, é necessário a realização de todo ciclo de fases, que para o experimento REF são 8 passos (Song, 2003), e entre cada passos é necessário aguardar pelo menos 5 x. Para a realização do ensaio, foi utilizada a amostra que teoricamente teria o maior tempo total de relaxação e que

no caso foi o Neossolo Quartzarênico (menos oxídica) e apresentou essencialmente dois domínios com T1 de 335 e 22 ms (fig. 15).

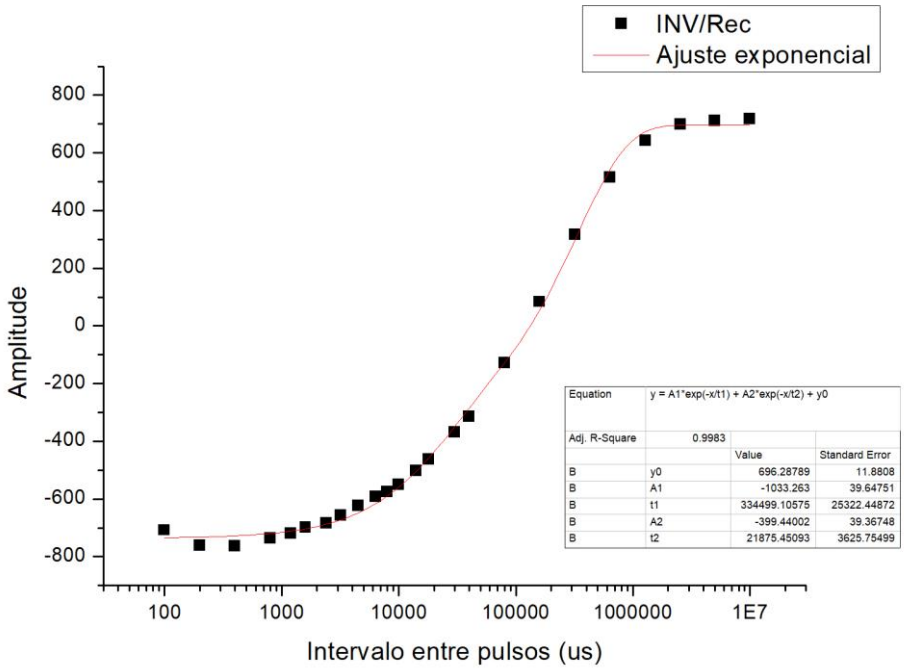



**Fig. 15 –** Evolução da relaxação longitudinal em uma amostra de Neossolo para a calibração de T1

O tempo determinado através deste ensaio foi utilizado como referência em todos os ensaios subsequentes, como o tempo necessário para que a relaxação cesse e se possa dar início a uma nova análise. Quando a constante T1 é muito longa, uma análise de RMN também terá um tempo de análise muito longo, uma vez que cada sequência de pulsos deve ocorrer após um intervalo entre sequências da ordem de 5 vezes T1. No caso do Neossolo, o intervalo entre análises adotado foi de 1,5 s. Considerando que para cada ponto de DDIF e REF foram são realizadas 4 repetições com um ciclo de fases de 8 passos, temos 36 32 sequências que devem ser espaçadas de pelo menos 1,5 s, o aumento de T1 passa a ser relevante. Esse valor também define o limite superior da técnica: 2*4,49*(D*T1)1/2 ≈ 550 μm.

### 3.3.2. Ensaio para determinação de $t_e$

Para determinação de $t_e$ foram realizados experimentos DDIF com $t_e$ de 5 a 60 μs, seguidos por uma análise da variação das amplitudes obtidas em E(td) – R(td)*$a_0$. O limite da codificação fraca foi

definido a partir da maior amplitude de E(td) – R(td)*a0 na região linear, no caso com e de 40 µs (FIG. 16). Que por sua vez define o limite inferior do tamanho de poros 2*4.49*(D*te)1/2 ≈ 3 µm.

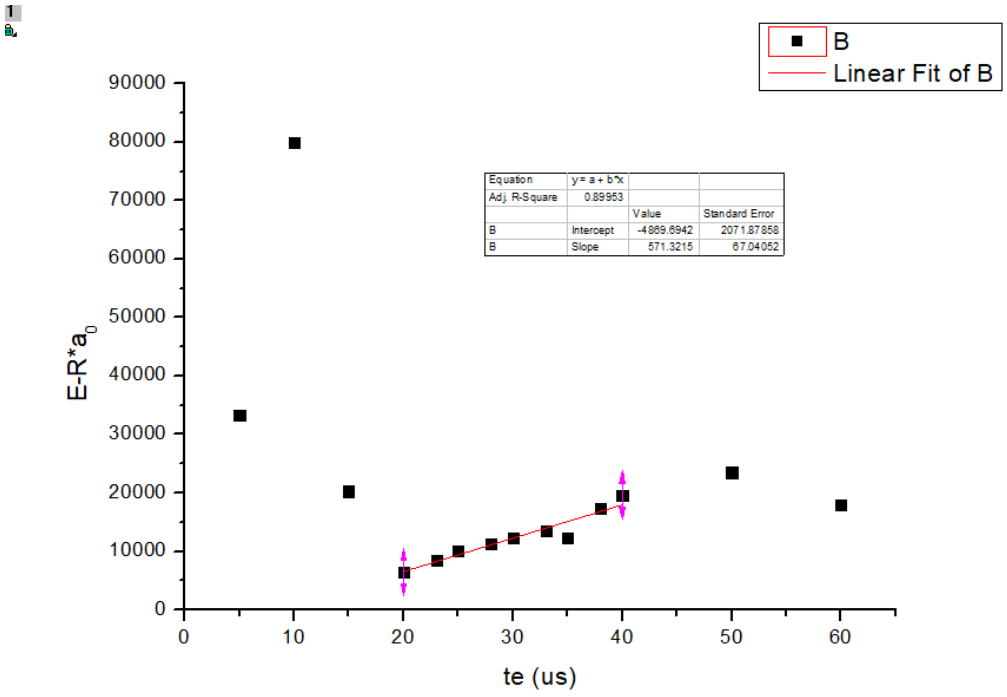



**Fig. 16–** Experimento para calibração de $t_e$, em que a amplitude do sinal E-R*$a_0$ é monitorada em função da vaiação de $t_e$. Pode-se observar o aumento linear da amplitude até 40 µs.

A determinação de $t_e$ foi realizada na amostra com maior conteúdo de argila, considerando que quanto maior a quantidade de óxidos presentes na amostra, maior a ocorrência de gradientes magnéticos internos, maior a velocidade da relaxação. Na ocasião da calibração, por não ter sido possível utilizar o Latossolo Vermelho (assunto a ser abordado no ítem 3.3.6), a calibração foi realizada com o Latossolo Vermelho Amarelo.

Pode-se observar o aumento linear da amplitude do sinal com o aumento do tempo até 40µs, tempo utilizado como referência nos ensaios. Embora a amplitude de E-R*$a_0$ com $t_e$ de 35 µs tenha apresntado um decréscimo em relação à $t_e$ de 30 s, o limite do comportamento linear do aumento da amplitude foi considerado 40 µs. Mesmo o ponto em 50 µs tendo apresentado um aumento em relação ao anterior, o comportamento não-linear sugere que outros processos de relaxação estejam ocorrendo e não compreende mais o regime de codificação fraca.

### 3.3.3. Determinação do número de pontos de DDIF

A escolha de número de pontos ou tempos de difusão a serem gerados foi realizada em função da precisão dos ajustes. Foram realizados experimentos com 25, 50 e 100 pontos em uma amostra de Latossolo. Utilizou-se como critério que os decaimentos eram de 3 populações de tamanho de poros (ajustes tri-exponenciais – 7 parâmetros), com 25 pontos experimentias (25 tdif) tem-se apenas pouco mais de 3 pontos experimentais para cada parâmetro estimado, o que é muito pouco e ainda resultou em coeficientes de determinação menores que com 50 e 100 pontos, e visto que estes foram similares, optou-se por 50 valores de tdif exponencialmente espaçados partindo de 10 us até 3 s, conforme determinado no experimento de inversão/recuperação visto que o limite superior é dado por √(D.T1). com 3 s praticamente não há mais magnetização detectável no plano x-y. Para tal, foram realizados 36 scans por amostra o que resultou em 7:30 h para que cada análise fosse realizada.

### 3.3.4. Ensaios DDIF

A seguir, empregou-se a transformada inversa de Laplace para converter os decaimentos experimentais (DDIF) em distribuição de tempos de decaimento em função do gradiente interno, convertido para tamanho de poros pela relação 2*4,49*(D*τ0)1/2. Os gráficos gerados representam as diferentes classes de poros detectadas via RMN em função do sinal de DDIF, assim como o volume total de cada classe de tamanho de poros (eixo y).

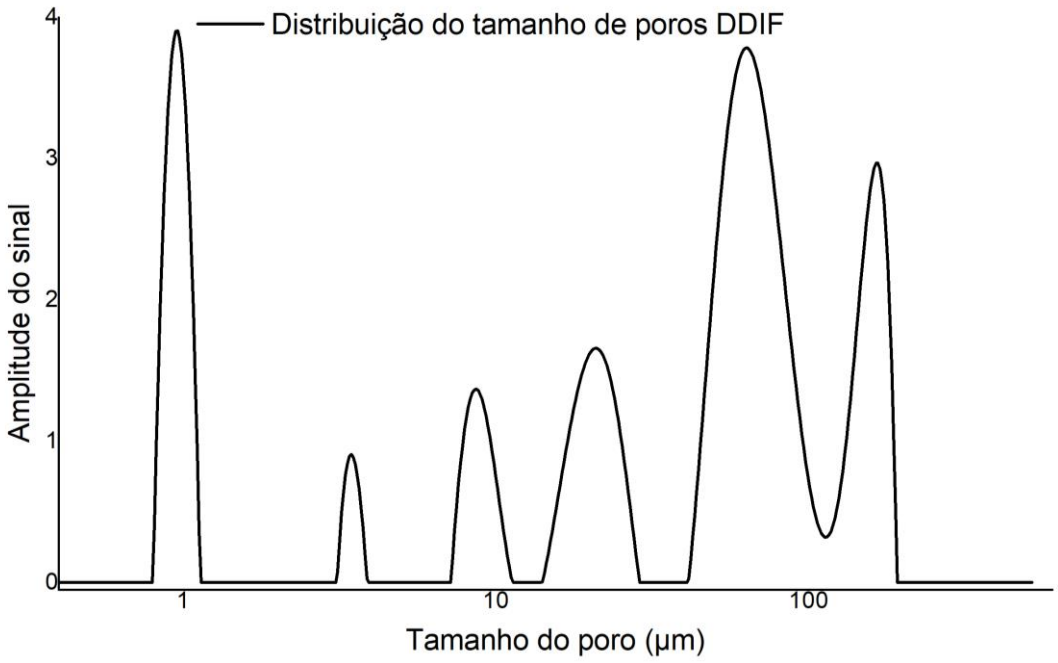


**Figura 18.** Exemplo de resultado da distribuição de tamanho de poros após aplicação da transformada Inversa de Laplace.

No resultado acima, é possível observar 6 classes distintas de tamanho de poros, obtidas através da ILT realizada com o parâmetro de regularização de Tikhonov otimizado para α de 0.01. O modelo fornesce uma maior descrição de classes de tamanho de poros, inclusive sugere intervalos de tamanhos em que os poros não ocorrem.

Para associar a amplitude do sinal ao conteúdo de água presente nas amostras, foi realizada uma curva de calibração associando a amplitude do sinal de DDIF ao volume conhecido das amostras que apresentou um coeficiente de variação de 0,997 (fig. 19), o que permitiu associar diretamente a intensidade do sinal de DDIF ao respectivo volume de poros.

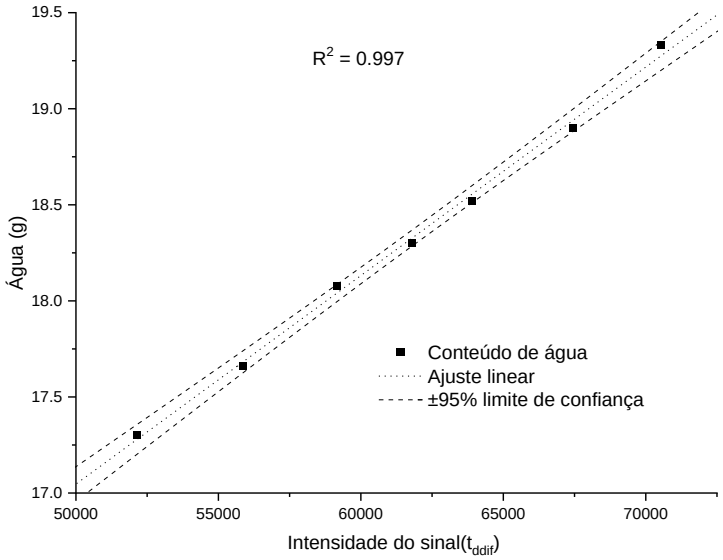



**Fig. 19.** Curva de calibração do conteúdo de água das amostras em função da intensidade do sinal inicial de DDIF.

Em seguida, a frequência acumulada de volume de poros foi obtida pela integral dos dados gerados pela ILT (Fig 20).

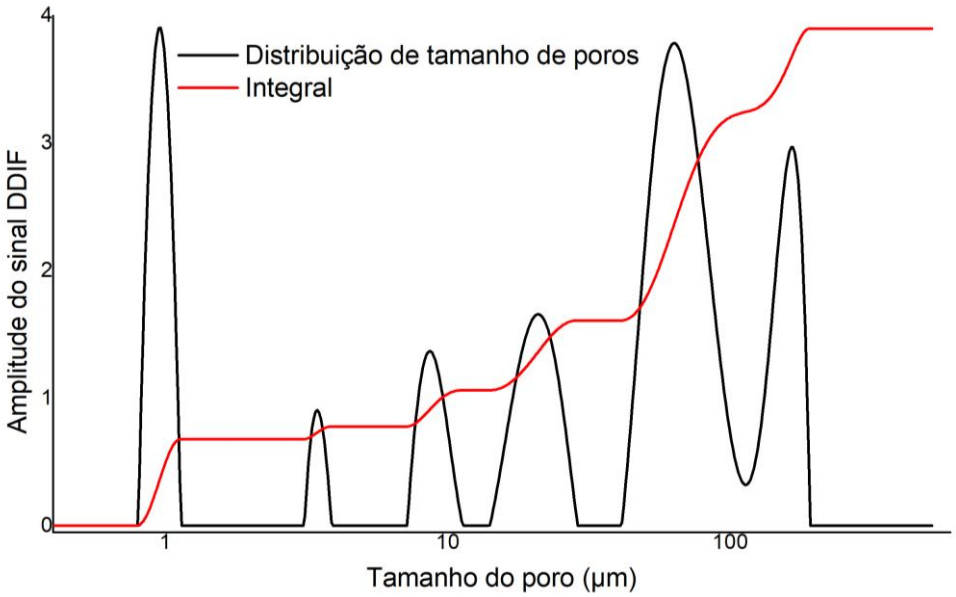



**Figura 20.** Frequência acumulada do volume de poros obtida através do método DDIF para a amostra 2 do Neossolo Quartzarênico.

O gráfico da figura acima apresenta a sensibilidade do método quanto às diferentes classes de tamanho de poros. A linha vermelha foi obtida a partir da integral dos volumes de poros determinados pela Transformada inversa de Laplace utilizando o parâmetro Tikhonov α otimizado, ou seja, com o maior detalhamento possível das classes de poros. Os "degraus" da curva obtida por RMN representam as contribuições em volume das diferentes classes de tamanho de poros. Como a curva de retenção não apresenta tal grau de detalhamento para estimar diferentes classes de poros, o ajuste aparenta não ser perfeito, de qualquer forma é promissor até mesmo a concordância entre os degraus observados na integral da curva de distribuição dos tamonhos dos poros obtidos por RMN e os dados da CRA, por exemplo, o pequeno acréscimo da CRA ao redor de 5 µm coincide com o RMN, assim como com 11 e 12 µm, sendo que a RMN ainda teve a vantagem de identificar uma classe de poros em torno de 10 µm não detectada pela CRA. Vale ressaltar que os dados por RMN foram obtidos em uma única medida de 7,5 h da amostra saturada e a coincidência é satisfatória para o método de referência da mesma amostra que demorou mais de 2 meses e não foi finalizado (apenas até 100 kPa), deixando evidente a vantagem do método proposto.

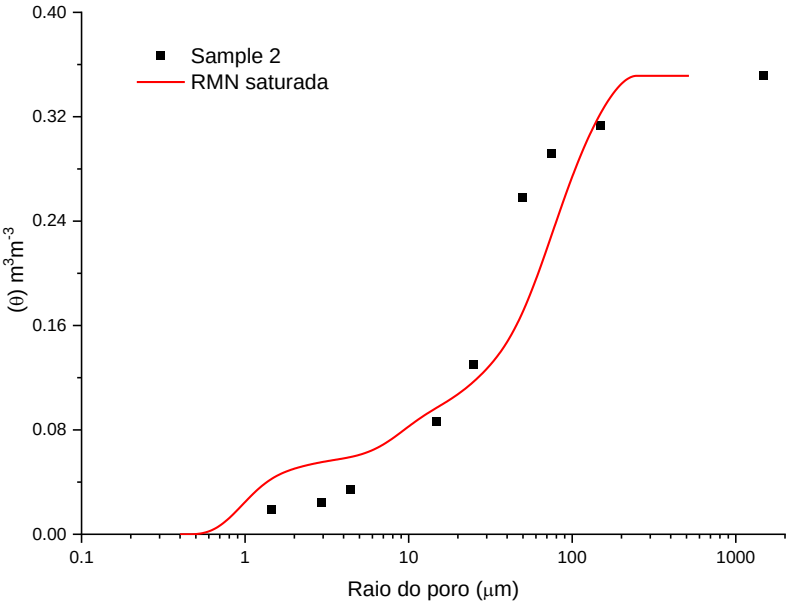



**Figura 21**. Frequência acumulada de raios de poros com o coeficiente de suavização α de 1,0.

A seguir para se obter os parâmetros da equação de van Genuchten, a partir de uma medida com uma amostra saturada de Neossolo Quartzarênico, a unidade do eixo das abcissas (raio de poros) foi convertida em tensão a partir da equação 12. Em seguida, as curvas obtidas foram analizadas em conjunto com as determinadas através do modelo proposto por Van Genuchten.

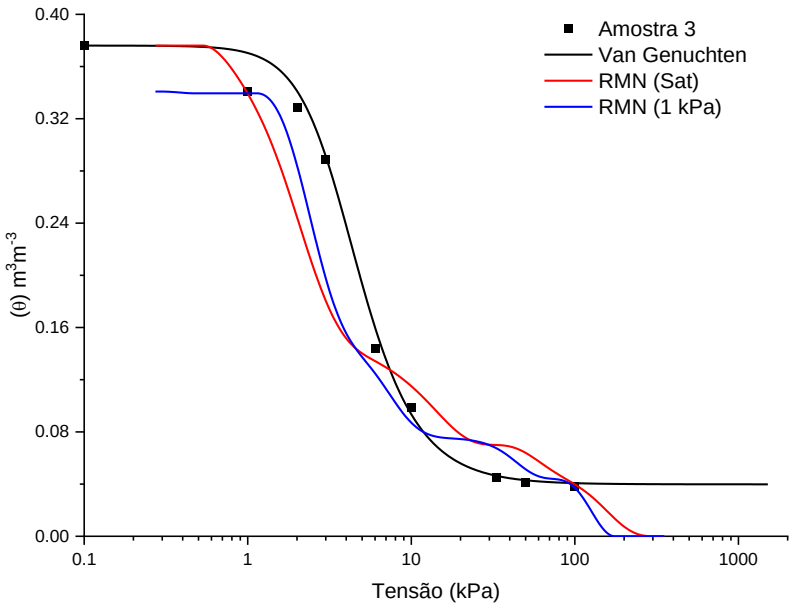



**Figura 21**. Curva de retenção da água no solo estimada pelos pontos obtidos empiricamente, método referência (Van Genuchten) por RMN (DDIF) utilizando $\alpha = 0{,}1$ e para a amostra saturada e submetida à tensão de 1 kPa.

A curva representada na figura 21 (referente à amostra 3) é de uma maneira geral representativa quanto aos resultados obtidos para as 7 amostras, e permite comparar os pontos obtidos empiricamente, a curva ajustada pelo método proposto por Van Genuchten, bem como as curvas determinadas por RMN na amostra 3 saturada e submetida a 1 kPa. Logo no início da curva, equivalente à amostra saturada e submetida à 1 kPa, as curvas geradas por RMN coincidem perfeitamente com os pontos empíricos, o que demonstra a eficácia da calibração do conteúdo volumétrico de água por RMN. Em seguida, as curvas obtidas por RMN apresentam a inclinação mais acentuada entre 1 e 6 kPa, enquanto para os pontos empíricos e consequentemente a curva ajustada através da equação de Van Genuchten apresenta o ponto de maior inflexão entre 3 e 6 kPa. Quando as curvas atingem a tensão de 10 kPa (tensão considerada limite entre meso e microporos) as curvas elaboradas à partir de DDIF parecem estar superestimadas. Quando as curvas atingem a tensão de 100 kPa, tensão limite da obtenção dos pontos empíricos, a curva ajustada pelo método referência apresenta um comportamento quase contínuo até 1500 kPa, possívelmente pelo fato da utilização de $\theta$ em 100 kPa como $\theta_r$ da amostra. Por outro lado, as curvas obtidas via RMN apresentam um acentuado decaimento após 100 kPa, o que sugere uma nova classe de tamanho de poros que permaneceu além da tensão de 100 kPa. A figura 18

demonstra a presença de uma classe de poros menores do que os que possivelmente seriam drenados pela tensão de 100 kPa (equivalente à poros de 1,45 μm).

Com o objetivo de comparar os resultados com os obtidos através do método referência, as curvas geradas por RMN foram ajustados pela equação de Van Genuchten, utilizando-se o parâmetro de suavização α de 1,0 e de 0,1 e considerando a tensão aplicada até 100 kPa (mesmo limite dos dados empíricos).

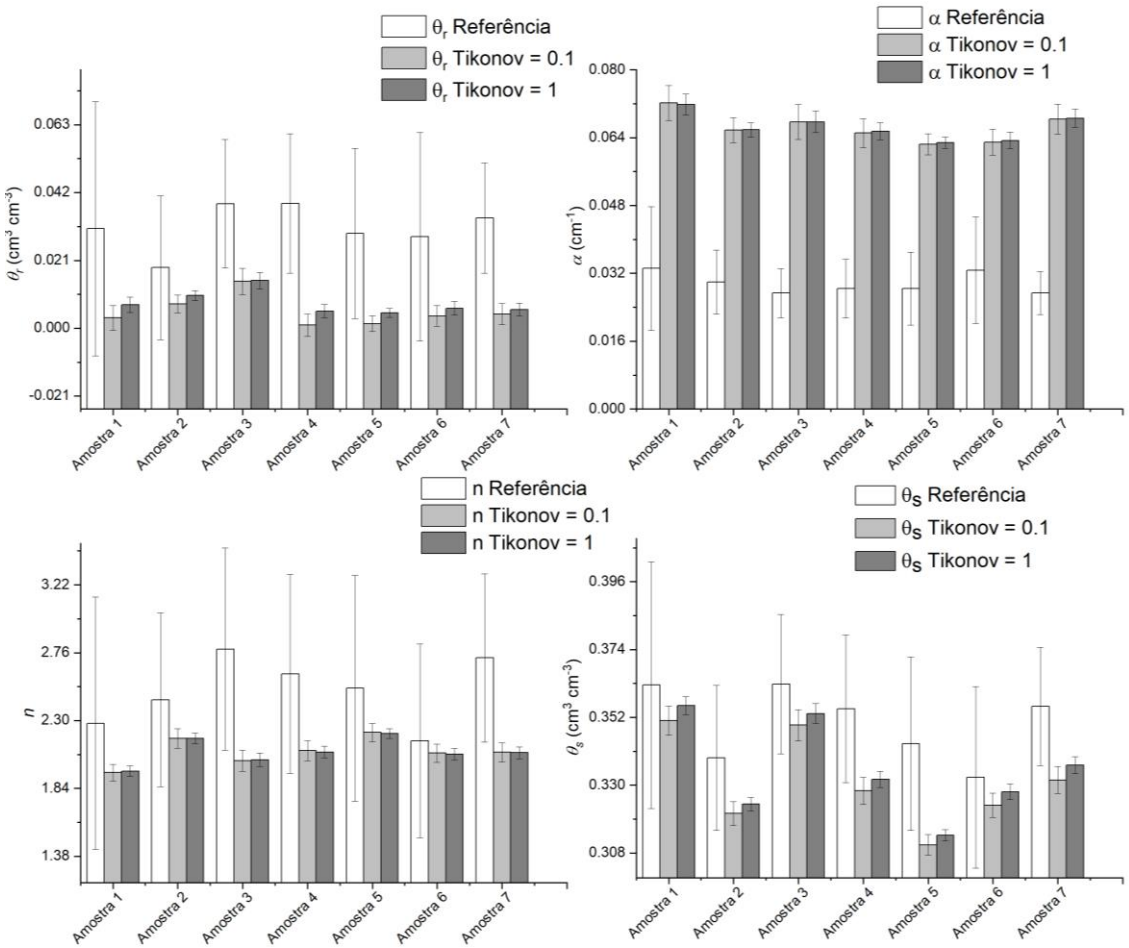



**Figura 21**. Comparação entre os parâmetros obtidos através do ajuste das CRA´s determinadas através do método referência, RMN (α = 0.1) e RMN (α = 1,0) e respectivos intervalos de confiança a 95%.

É possível constatar pelos resultados que não houve diferença estatística entre nenhum dos parâmetros da equação de Van Genuchten estimados por RMN utilizando os parâmetros de suavização α = 1 ou 0,1. Quando comparados com o método referência, o parâmetro α foi o que apresentou maior divergência (diferiu estatisticamente para todas as amostras), sendo superestimado nas medidas por RMN. O parâmetro n não diferiu estatisticamente entre as

amostras, demonstrando fidelidade entre os métodos quanto ao ponto de inclinação das CRA's, bem como $\theta_s$. Com relação à $\theta_r$, embora o método referência tenha sido ligeiramente superior em todas as amostras, diferiu estatisticamente de apenas 2 amostras.

### 3.3.5. Latossolo

Embora o tempo disponível para a realização da curva de retenção do Latossolo não tenha sido suficiente, foi possível realizar os ensaios DDIF com as amostras saturadas e submetidas à tensão de 1 kPa.

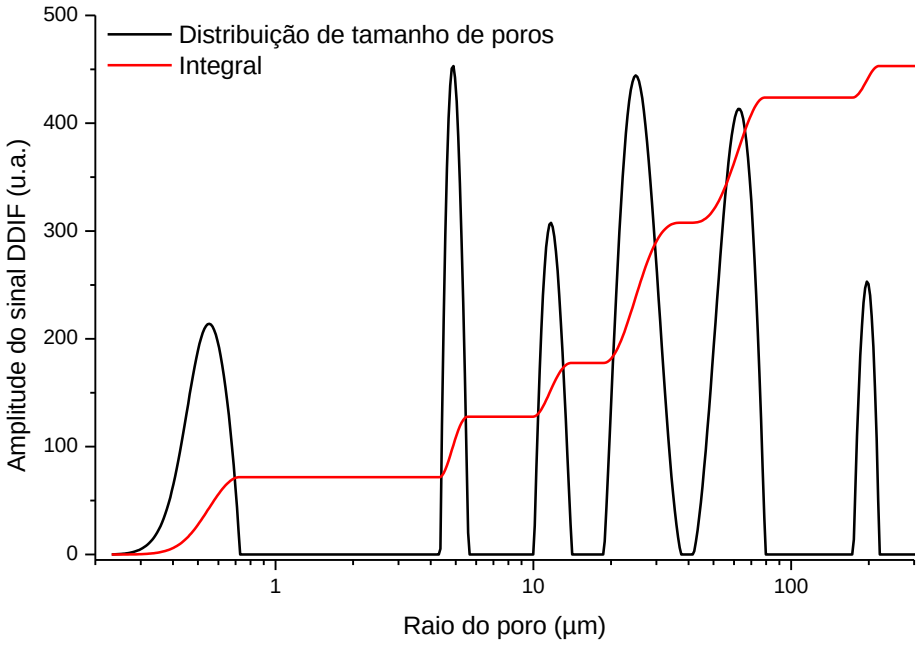



**Figura 22.** Distribuição do tamanho de poros do Latossolo Vermelho Amarelo e espectiva frequência acumulada de raios

Embora para o Larossolo Vermelho Amarelo não haja dados para serem comparados com o método proposto, a análise por RMN apontou para este solo um maior número de classes de tamanho de poros, que variou de 0,2 a 230 µm. O resultado é interessante, pois novamente abrange a maioria dos pontos utilizados para determinar as CRA's. As análises tidas como referência para este trabalho serão também realizadas para este solo, com o objetivo de analisar o potencial uso da técnica.

### 3.3.6. Latossolo Vermelho

Foi realizado um teste com uma amostra do Latossolo Vermelho, onde não foi possível o ajuste da frequência de ressonância. Uma hipótese é que o elevado teor de argila (52,6%) exerça forte influência sobre a magnetização, fazendo com que o sinal se perca completamente (ROY, 2008).

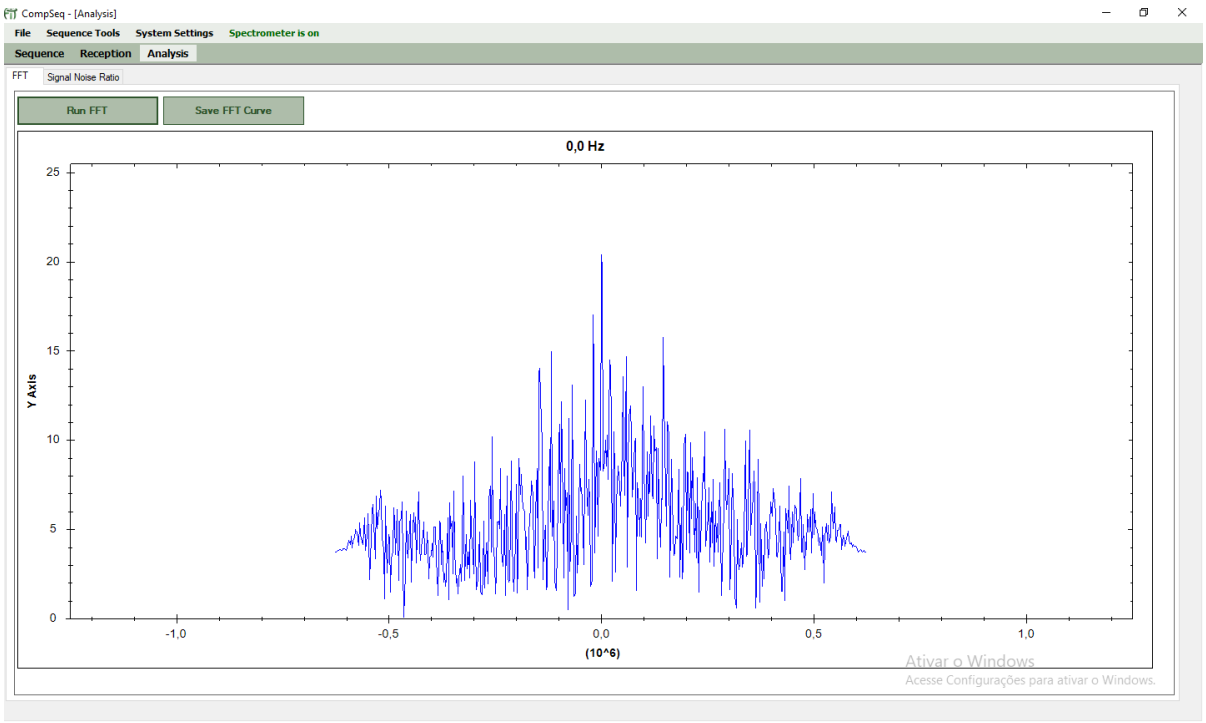



**Figura 20**. Tentativa de ajuste de frequência para análise do Nitossolo. O espectro gerado pela FID aparenta ser apenas ruído.

# 4. CONCLUSÕES

Foi possível estimar, através da metodologia proposta (DDIF), com uma única análise e maior detalhamento, a distribuição da porosidade do Neossolo Quartzarênico e do Latossolo Vermelho e Amarelo.

Para o Neossolo Quarzarênico, a frequência acumulada de raio de poros foi utilizada para estimar a curva de retenção da água no solo e posterior obtenção dos parâmetros ajustados pela equação de Van Genuchten. Apenas o parâmetro $\alpha$ diferiu estatisticamente em todas as amostras, enquanto os parâmetros n e $\theta_s$ não diferiram estatisticamente dos parâmetros obtidos a partir do método referência, considerando um intervalo de confiança de 95%. Quanto ao parâmetro $\theta_r$, o método DDIF foi superior em apenas 2 amostras.

Foi possível constatar o grande potencial da RMN para a Física do Solo. Após a calibração, com apenas uma análise de 7,5 h por amostra saturada foi possível estimar a distribuição da maior parte da porosidade e até associar essa distribuição ao comportamento físico hídrico do Neossolo Quartzarênico, enquanto através do método convencional foram necessários aproximadamente dois meses. Para validação do método, mais tipos de solo, bem como análises diretas da porosidade devem ser empregadas.

## REFERÊNCIAS

BEHROOZMAND, A. A.; KEATING, K.; AUKEN, E. A Review of the Principles and Applications of the NMR Technique for Near-Surface Characterization. Surveys in Geophysics, v. 36, n. 1, p. 27–85, 2015.

BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The Nuclear induction experiment. Physical Review, v. 70, n. 7-8, p 474-485, 1946.

BLUM, W.E.H. Problems of soil conservation, Nature and environment series N0 39 Concil of Europe, Strasbourg, France, 1988.

BOYOUCOS, G.J. A new, simple and rapid method for determination the moisture equivalent of soils, and the hole of soil coloids on this moisture equivalent. Soil Science, New Brunswick, v.27, p.233-241, 1929.

BROWNSTEIN, K. R.; TARR, C. E. Spin-lattice relaxation in a system governed by diffusion. Journal of Magnetic Resonance (1969), v. 26, n. 1, p. 17–24, 1977.

BÜNEMANN, E. K.; BONGIORNO, G.; BAI, Z.; CREAMER, R. E.; DE DEYN, G.; DE GOEDE, R.; FLESKENS, L.; GEISSEN, V.; KUYPER, T. W.; MÄDER, P.; PULLEMAN, M.; SUKKEL, W.; VAN GROENIGEN, J. W.; BRUSSAARD, L. Soil quality – A critical review. Soil Biology and Biochemistry, v. 120, n. September 2017, p. 105–125, 2018.

CAMARGO, O.A de; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: IAC, 2009. 77p. (Boletim Técnico, 106).

CHILDS, E. C. The use of soil moisture características in soil studies. Soil Science, New Brunswick, v.50, p.239-252, 1940.

COSTABEL, S.; YARAMANCI, U. Estimation of water retention parameters from nuclear magnetic resonance relaxation time distributions. Water Resources Research, v. 49, n. 4, p. 2068–2079, 2013.

DALITZ, F.; CUDAJ, M.; MAIWALD, M.; GUTHAUSEN, G. Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2012.

DOMINATI, E. J., MacKay, A. D., Bouna, J., and Green, S. An ecosystems approach to quantify soil performance for multiple outcomes: The future of land evaluation? Soil Science Society of America, v.80,p 438–449, 2016.

FAO 2011a. The State of the World's Land and Water Resources for Food and Agriculture: Managing Systems of Risk. London/Rome, Earthscan/FAO. http://www.fao.org/nr/solaw/solaw-home/en/

GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. Ressonância Magnética Nuclear: fundamentos, métodos e aplicações. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

HAINES, W.B. Studies in the physical properties of soil. Journal of Agricultural Science, Toronto, v.20, p.97-116, 1930.

HILLEL, D. Introduction to soil physics. New York: Academic Press, 1982. 364p.

JAEGER, F.; BOWE, S.; VAN AS, H.; SCHAUMANN, G. E. Evaluation of 1H NMR relaxometry for the assessment of pore-size distribution in soil samples. European Journal of Soil Science, v. 60, n. 6, p. 1052–1064, 2009.

KIRTIL, E.; CIKRIKCI, S.; MCCARTHY, M. J.; OZTOP, M. H. Recent advances in time domain NMR & MRI sensors and their food applicationsCurrent Opinion in Food Science, 2017.

KLEINBERG, R.L.; HORSFIELD, M. A. Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock. Journal of Magnetic Resonance, v.88, p. 9-19, 1990.

KLUTE, A. Water retention: laboratory methods. In: KLUTE, A. (ed) Methods of soil analysis. 2 ed. Madison: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, p 635-662, 1986.

KOOEVAR

LEAMER, R.W.; SHAW, B. A simple apparatus for measuring noncapillary porosity an extensive scale. America Society of Agronomy, Madison, v.33, p. 1003-1008, 1941.

LEPSCH, i.f. Formação e conservação do solo. São Paulo: Oficina de Textos, 2002. 178p.

LI, T.; HUANG, Z.; FENG, Y.; CHEN, X.; MA, Q.; LIU, B.; GUO, X. Journal of Petroleum Science and Engineering Reservoir characteristics and evaluation of fluid mobility in organic-rich mixed siliciclastic-carbonate sediments : A case study of the lacustrine Qiketai Formation in Shengbei Sag , Turpan-Hami Basin , Northwest China. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 185, n. June 2019, p. 106667, 2020.

LIBARDI, P.L. Dinâmica da água no solo. 3 ed. São Paulo: EDUSP, 2018. 346p.

LIMA, H.V.; SILVA, A.P. Mesa de tensão com areia: procedimentos para montagem e validação. Revista Brasileira de Ciência do solo, Viços, v.32 p.2209-2214, 2008.

MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. Review of Scientific Instruments, v.29, n. 8, p. 688-691, 1958.

MEYER, M.; BUCHMANN, C.; SCHAUMANN, G. E. Determination of quantitative pore-size distribution of soils with 1H NMR relaxometry. European Journal of Soil Science, v. 69, n. 3, p. 393–406, 2018.

MUALEM, Y. A new model for predicting the hidraulic conductivity of unsaturated porous media. Water resources Research, Washington, v.12, p. 513-522, 1976.

REICHARDT, K.; TIMM, L.C. Solo, Planta e Atmosfera: Conceitos, processos e aplicações. São Paulo: Editora Manole, 2004. 478p.

RICHARDS, L. A.; FIREMAN, M. Richards_fireman_1943_pressure_plate.pdf, 1943. .

SONG, Y.; RYU, S.; SEN, P. N. Determining multiple length scales in rocks. v. 127, p. 2–6, 2000.
ROY, J; ROULEAU, A.; CHOUTEAU, M; BUREAU, M; Widespread occurrence of aquifers currently undetectable with the MRS technique in the Grenville geological province, Canada. J, Appl Geophys 66:82-93

SONG, Y.Q. Concepts in Magnetic Resonance A, v. 18A, n.2, p. 97-110, 2003.

SONG, Y.; RYU, S.; SEN, P. N. Determining multiple length scales in rocks. Nature vol. 406, p. 178-181, 2000.

SONG, Y. Q. Using internal magnetic fields to obtain pore size distributions of porous media. Concepts in Magnetic Resonance Part A: Bridging Education and Research, v. 18, n. 2, p. 97–110, 2003.

TORREY, H. C. Bloch Equations with Diffusion Terms. v. 104, n. 3, p. 563–565, 1956.