# ESTUDO DAS VARIAÇÕES NA DIFUSIVIDADE DO SOLO AOS GASES DURANTE PROCESSOS DE DRENAGEM

ANTONIO AUGUSTO ALVES PEREIRA

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Agronomia, Área de Concentração: Irrigação e Drenagem.

#### PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

Janeiro - 1995

(Catalogação na fonte pela Biblioteca Universitária da Universidade Federal de Santa Catarina)

P436e Pereira, Antonio Augusto Alves Estudo das variações difusividade do solo aos gases durante processos de drenagem / An Augusto Alves Perei tonio ra: xx199529 [3]f.:11.
Orientador: Décio Eugênio Cruciani. Tese (doutorado) Escela Superior de Agriculture: "Luiz de Queiroz".
Inclui bibliografia e apêndice.
1. Drenagem - Teses. 2. Solos- Aeração - Teses. 3. Solos - Difusão de gases - Teses. 'I. Escola Superior de Agricultura "Luiz de queiroz". II. Cruciani, Décio Eugênio. III. Título.

## ESTUDO DAS VARIAÇÕES NA DIFUSIVIDADE DO SOLO AOS GASES DURANTE PROCESSOS DE DRENAGEM

ANTONIO AUGUSTO ALVES PEREIRA

Aprovada em: 21/03/1995

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Décio Eugênio Cruciani (orientador)ESALQ/USPProf. Dr. José Antonio FrizzoneESALQ/USPProf. Dr. Sérgio de Oliveira MoraesESALQ/USPProf. Dr. Osny Oliveira Santos BacchiCENA/USPProf. Dr. Dirceu Brasil VieiraFEC/UNICAMP

Prof. Dr. DÉCIO EUGÊNIO CRUCIANI

Orientador

Dedico este trabalho à minha esposa, Mirene, minha companheira de todos os momentos.

Aos meus pais, Joaquim e Elvira, minha homenagem.

#### AGRADECIMENTOS

A Deus, pela fé e perseverança concedida em todos os momentos.

- Ao Prof. Dr. Décio Eugênio Cruciani pela orientação, amizade e confiança irrestrita no decorrer do curso e durante a elaboração deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Tarlei Arriel Botrel, pelas lições de perseverança e dedicação e pelo apoio, sempre presente em muitos anos de amizade.

Aos Colegas de curso, pela solidariedade e amizade.

- Aos colegas dos departamentos de Engenharia Mecânica e de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, pela colaboração inestimável.
- À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade, e aos colegas do departamento de Engenharia Rural, pelo incentivo.
- Aos professores do departamento de Engenharia Rural da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, da Universidade de São Paulo, pela oportunidade da realização deste curso.
- À CAPES, que através do programa PICD viabilizou a realização deste curso.

### SUMÁRIO

### Página

1.	INTRODUÇÃO	01
2.	REVISÃO DE LITERATURA	06
	2.1. Eosição do nível freático e produtividade	06
	2.2. Difusividade em meios porosos secos	09
	2.3. Difusividade em meios porosos úmidos	12
	2.4. Processo de dessaturação de meios porosos	19
	2.4.1. Conceitos básicos referentes a um meio	
	poroso e aos fluidos nele contidos	19
	2.4.2. Conceitos básicos sobre drenagem de meios porosos.	23
	2.5. Análise da relação entre o processo de dessaturação em	
	meios porosos e a difusividade	28
	2.5.1. Comportamento do coeficiente de transmitância em	
	valores de <b>sar</b> menores que os do intervalo $\Delta sar_{\tau}$ .	29
	2.5.2. Definição dos valores de <b>sar</b> e   <b>ym</b>   que delimitam	
	os intervalos $\Delta \varepsilon ar_{\tau} \in  \Delta \psi m_{\tau} $	31
з.	MATERIAL E MÉTODOS	34
	3.1. Parte 1: Relações $\theta = \theta( \psi \mathbf{m} )$ , sar = sar(  $\psi \mathbf{m}$  ) e	
	d <b>ɛar/d ψm  = dɛar/d ψm</b>  ( <b> ψm</b>  ) e definição dos limites	
	inferior e superior dos intervalos $\Delta \epsilon ar_{\tau} e  \Delta \psi m_{\tau}  \dots$	34
	3.1.1. Solo selecionado	34
	3.1.2. Preparo dos meios porosos	36
	3.1.3. Descrição do porosímetro de água	37

3.1.4. Determinação da relação $\theta = \theta( \psi m )$ para os	
meios porosos CB1 e CB2	42
3.1.5. Relações <b>ɛar = ɛar( ψm </b> ) e d <b>ɛar/</b> d ψ <b>m</b>   =	
d <b>ɛar/</b> d  <b>ψm</b>  (  <b>ψm</b>  ) para os meios porosos CB1 e CB2	
e definição dos limites dos intervalos $\Lambda \epsilon_{ar_{t}}$ e	
Δψπ <sub>τ</sub>	46
3.2. Parte 2: Estimativa da variação do coeficiente $ au$	
durante o processo de drenagem	52
3.2.1. Preparo dos meios porosos para a difusão	53
3.2.2. Célula de difusão - aspectos construtivos	54
3.2.3. Solução da equação da difusão de um gás não reativo	
em regime transiente, para a célula de difusão	64
3.2.4. Análise quantitativa de misturas ar - metano( $CH_4$ )	
por meio de cromatografia gasosa	73
3.2.5. Sequência de procedimentos adotada para a	
determinação de <b>Ds</b> na célula de difusão	80
3.2.5.1. Preparação das células de difusão	80
3.2.5.2. Determinação de <b>Ds</b> e cálculo de	
$Ds/D0$ e de $\tau$	82
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5. CONCLUSÕES	112
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
APÊNDICE 1: Descrição do perfil do solo selecionado e de suas	
propriedades	118
APÊNDICE 2: Operação do porosímetro para determinação	
da relação $\theta = \theta( \psi \mathbf{m} )$	121

#### LISTA DE FIGURAS

#### Figura

Página

11

- 1 Gráfico da relação entre a fração do volume de poros com ar (**ɛar**) e o coeficiente de difusão relativo (**Ds/D0**), obtido por PENMAN (1940).
- 2 Gráfico da relação entre a fração do volume de poros com ar (εar) e o coeficiente de transmitância (τ), obtido por GLINSKI e STEPNIEWSKI (1985).
- Gráfico da relação Ds/DO = Ds/DO (sar) obtida por CURRIE (1984) em seis meios porosos, sendo o primeiro (curva 0) sem compactação e os demais (curvas 1 a 5) compactados a níveis crescentes. As setas indicam pontos de determinações de Ds/DO feitas logo após a compactação (letra a) e pontos obtidos após submeter os meios à saturação e depois ao equilíbrio com |vm| de 5 kPa (letra p).
- 4 Vista em corte longitudinal de um conjunto hipotético de poros contendo duas fases fluidas (água e ar), separadas por interfaces que mudam de posição durante o processo de drenagem.

22

#### Figura

- 5 Zonas onde ocorrem mecanismos de drenagem semelhantes na curva da relação entre o grau de saturação (S) e o potencial mátrico (|**ym**|), segundo WHITE (1968). 26
- 6 Ilustração da distribuição de tamanho de poros do Cambissolo, observável por meio de comparação com a curva de retenção de amostra de Areia Quartzoza com 92,1% de areia fina.
- 7 Esquema do porosímetro de água. 40
- 8 Esquema da câmara de sucção. 41
- 9 Gráfico da relação  $\theta = \theta$  (| $\psi m$ |) para o meio poroso CB1, obtida a partir de um ciclo de drenagem e ajustada pelo modelo de VAN GENUCHTEN (1980). 44
- Gráfico da relação  $\theta = \theta$  (| $\psi m$ |) para o meio poroso CB2, 10 obtida a partir de um ciclo de drenagem e ajustada pelo modelo de VAN GENUCHTEN (1980). 45

- 11 Curvas da relação **ɛar = ɛar** (|ψm|), obtidas a partir da transformação das equações de VAN GENUCHTEN, ajustadas para os meios porosos CB1 e CB2 do Cambissolo.
- 12 Variação da fração do volume de poros com ar (sar) por unidade de variação do potencial mátrico (|ψm|), em função do potencial mátrico, para os meios porosos CB1 e CB2 do Cambissolo.
- 13 Esquema em corte transversal, da célula de difusão utilizada por SALLAM et al (1984). 55
- 14 Representação simplificada, em corte transversal, da célula de difusão de duas câmaras utilizada no experimento.
  57
- 15 Conjunto de peças que formam a célula de difusão. 58
- 16 Detalhe de um dos cilindros de alumínio onde foi colocado o material granular do Cambissolo, para a formação dos meios porosos, e da peça onde foi conectado.

Página

- 17 Detalhe da peça que forma a câmara de entrada da célula de difusão, onde se pode ver a conexão de engate do manômetro diferencial.
- 18 Detalhe do êmbolo que veda a comunicação entre a câmara de entrada da célula de difusão e o meio poroso.
- 19 Conjunto de peças que formam a tampa da câmara de entrada da célula de difusão e detalhe do posicionamento da seringa usada para retirada de amostras gasosas. 62
- 20 Detalhe do orifício para coleta de amostras de gás na tampa da câmara de entrada, e de seu sistema de vedação, provido de um disco de silicone.
- 21 Erro total relativo (dDs/Ds) e comprimento ótimo da câmara de entrada e do meio poroso, em função do tempo de coleta de amostras, para seis valores de **sar**. Comprimento da câmara de saída fixado em 40 cm. Concentração de gás medida na câmara de entrada (Fonte: GLAUZ E ROLSTON, 1989).

Página

60

66

- 22 Representação esquemática das condições iniciais para a célula de difusão de duas câmaras.
  67
- 23 Esquema da adaptação feita na rolha de borracha para possibilitar a injeção e retirada de amostras gasosas dos frascos dos padrões.
- 24 Recipiente de vidro contendo as células de difusão imersas em água, durante determinação do coeficiente de difusão.
- 25 Curvas de calibração do cromatógrafo usadas para obter a concentração de metano nas amostras retiradas das câmaras de entrada das células de difusão. Os símbolos o, Δ e x correspondem à determinação em meios porosos com valores de car ≅ 50%, 15% e 23%, respectivamente.
- 26 Valores do coeficiente Ds obtidos em meios porosos compostos com material granular seco ao ar, em quatro repetições, dados pelo coeficiente angular das retas ajustadas aos pontos experimentais.

94

88

79

- 27 Valores do coeficiente Ds obtidos em meios porosos com potencial mátrico | ym | = 10 kPa, em quatro repetições, dados pelo coeficiente angular das retas ajustadas aos pontos experimentais.
- Valores do coeficiente Ds obtidos em meios porosos com 28 potencial mátrico | ym | = 20 kPa, em quatro repetições, dados pelo coeficiente angular das retas ajustadas aos pontos experimentais. 102
- 29 Gráfico da relação  $\tau = \tau$  (| $\psi m$ |), obtido a partir dos dados do Quadro 15. 108
- 30 Gráfico das relações Ds/D0 = Ds/D0 (car) e Ds/D0 = Ds/D0 (τ), obtidos a partir dos dados do Quadro 15. 110

#### LISTA DE QUADROS

#### Quadro

Página

- 1 Composição granulométrica, densidade do solo com estrutura natural e densidade dos sólidos do Cambissolo. 36
- 2 Valores estimados para os parâmetros empíricos  $\alpha$ ,  $m \in n$ do modelo de VAN GENUCHTEN (1980), umidade residual ( $\theta r$ ), umidade de saturação ( $\theta s$ ) e indicadores coeficiente de ajuste ( $r^2$ ), soma dos quadrados dos desvios residuais (**SQres**) e valor F para as curvas de retenção dos meios porosos CB1 e CB2, do Cambissolo.
- 3 Limites inferior e superior dos intervalos  $\Delta \epsilon ar_{\tau} e |\Delta \psi m_{\tau}|$ e valores de umidade volumétrica e de d $\epsilon ar/d|\psi m|$  nesses limites, para os meios porosos CB1 e CB2. 51
- 4 Valores de sar e |ψm| selecionados para as determinações de Ds, comprimento das câmaras de entrada (H), saída (K) e do meio poroso (2L) e tempos de coleta de amostras da mistura ar-metano na câmara de entrada, após o início da difusão (t).

72

#### Quadro

- 5 Propriedades de alguns gases presentes no ar do solo. 74
- 6 Concentrações padrão de metano usadas na obtenção da curva de calibração do cromatógrafo de ionização por chama.
- 7 Valores de umidade volumétrica, densidade, porosidade total e fração do volume de poros com ar dos meios porosos, nos três níveis de potencial mátrico em que foram feitas as determinações de Ds.
- 8 Valores da concentração de metano nas câmaras de entrada das células de difusão, obtidos da curva de calibração do cromatógrafo, em tempos contados a partir do início da difusão, durante a determinação de Ds nos meios porosos compostos por material granular seco ao ar.
- 9 Valores de **zar**, **H**, **K** e **L** empregados no cálculo de Ds para meios porosos compostos por material granular seco ao ar e resultados dos parâmetros intermediários  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $A(\rho)$ ,  $B(\rho)$ ,  $\rho^2$ , k1, k2, k3 e  $\ln[\frac{((Ct2 / Ct0) - k1)}{k2}]$ .  $\frac{1}{k3}$ , para as quatro repetições da determinação na célula de difusão.

Página

80

89

91

- 10 Valores da concentração de metano nas câmaras de entrada das células de difusão, obtidos da curva de calibração do cromatógrafo, em tempos contados a partir do início da difusão, durante a determinação de **Ds** nos meios porosos com umidade em equilíbrio com |**ym**| = 10 kPa.
- 11 Valores de **sar**, **H**, **K** e **L** empregados no cálculo de **Ds** para meios porosos em equilíbrio com  $|\psi m| = 10$  kPa, e resultados dos parâmetros intermediários  $\gamma$ , $\beta$ , $A(\rho)$ , $B(\rho)$ ,  $\rho^2$ , k1, k2, k3 e  $\ln[\frac{((Ct2 / Ct0) - k1)}{k2}]$ .  $\frac{1}{k3}$ , para as quatro repetições da determinação na célula de difusão.
- 12 Valores da concentração de metano nas câmaras de entrada das células de difusão, obtidos da curva de calibração do cromatógrafo, em tempos contados a partir do início da difusão, durante a determinação de **Ds** nos meios porosos com umidade em equilíbrio com |**ym**| = 20 kPa. 99

97

- 13 Valores de **sar**, **H**, **K** e **L** empregados no cálculo de Ds para meios porosos em equilíbrio com  $|\psi\mathbf{m}| = 20$  kPa, e resultados dos parâmetros intermediários  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $A(\rho)$ ,  $B(\rho)$ ,  $\rho^2$ , k1, k2, k3 e  $\ln[\frac{((Ct2 / Ct0) - k1)}{k2}] \cdot \frac{1}{k3}$ , para as quatro repetições da determinação na célula de difusão. 101
- Coeficientes de difusão do metano nos meios porosos
   (Ds), em três níveis de potencial mátrico, determinados
   à temperatura de 25 °C e corrigidos para 0 °C.
- 15 Valores do coeficiente Ds/DO sob pressão de 101,3 kPa e temperatura de 0 °C e valores médios da fração do volume de poros com ar (sar) usados no cálculo do coeficiente τ em meios porosos sob três níveis de potencial mátrico, nas quatro repetições.
- Valores médios do coeficiente Ds/D0 sob pressão de 101,3 kPa e temperatura de 0 °C, valores médios da fração do volume de poros com ar (εar), valores médios calculados do coeficiente τ e variação percentual de Ds/D0, εar e τ , em três níveis de potencial mátrico.

#### xviii

#### LISTA DE SÍMBOLOS

(Por ordem de referência no texto)

- sar Fração do volume total de poros ocupada com ar  $(m^3.m^{-3})$ .
- **Ds** Coeficiente de difusão de um gás no meio poroso  $(m^2.s^{-1})$ .
- DO Coeficiente de difusão de um gás no ar  $(m^2.s^{-1})$ .
- $\tau = Ds/D0.\epsilon ar$  Coeficiente de transmitância do meio poroso aos gases.  $(m^5.s^{-1}/m^5.s^{-1}).$
- **Ds/D0** Coeficiente de difusão relativo  $(m^2.s^{-1}/m^2.s^{-1})$ .
- |**ym**| Valor absoluto do potencial mátrico (kPa).
- Asar<sub> $\tau$ </sub> Intervalo de valores de sar, no qual o coeficiente  $\tau$  apresenta variação acentuada, devido à predominância do mecanismo de dessaturação discreto.
- $|\Delta \psi m_{\tau}|$  Intervalo de valores de  $|\psi m|$ , no qual o coeficiente  $\tau$ apresenta variação acentuada, devido à predominância do mecanismo de dessaturação discreto.
- **s** Grau de saturação do meio poroso  $(m^3.m^{-3})$ .

PIP Ponto inicial da permeabilização do meio poroso ao ar.

sarpip Fração do volume total de poros ocupada com ar no PIP.

- f(p) Frequência de poros que podem dessaturar sob um dado incremento de potencial mátrico  $|\Delta wm|$ .
- **tsat** Valor do coeficiente de transmitância em meios porosos saturados.
- tsup Valor do coeficiente de transmitância em meios porosos com  $\epsilon$ ar correspondente ao limite superior do intervalo  $\Delta \epsilon$ ar<sub> $\tau$ </sub>.
- **tsec** Valor do coeficiente de transmitância em meios porosos compostos por material granular seco ao ar.
- T = Ds.t/Ear.L<sup>2</sup> Fator de adimensionalização do tempo para a solução matemática da equação geral da difusão de um gás não reativo no solo, em regime transiente.

H Comprimento da câmara de entrada da célula de difusão (m).

K Comprimento da câmara de saída da célula de difusão (m).

- L Metade do comprimento do cilindro onde foi acondicionado o meio poroso (m).
- CO Concentração inicial de metano na câmara de entrada da célula de difusão (ug.m<sup>-3</sup>).
- Ctn Concentração de metano na câmara de entrada, no tempo tn, contado a partir do início da difusão (s).
- c = CO/Ctn Concentração relativa no tempo tn.
- Atl Variação do coeficiente  $\tau$  num meio poroso, quando **sar** varia de seu valor na saturação até o valor correspondente ao final do intervalo Asar<sub> $\tau$ </sub>.
- At2 Variação de  $\tau$  num meio poroso, quando **sar** varia de seu valor no final do intervalo Asar<sub> $\tau$ </sub> até o valor correspondente ao meio seco ao ar.

## ESTUDO DAS VARIAÇÕES NA DIFUSIVIDADE DO SOLO AOS GASES DURANTE PROCESSOS DE DRENAGEM

Autor: ANTONIO AUGUSTO ALVES PEREIRA Orientador: PROF. DR. DÉCIO EUGÊNIO CRUCIANI

#### RESUMO

Estudou-se neste trabalho, a relação entre as variações na difusividade do solo aos gases e as características do processo de drenagem dos meios porosos. O processo de drenagem foi analisado a partir da curva de retenção de água do solo e de dois mecanismos de dessaturação dos poros, denominados discreto e contínuo, relacionados com fenômenos capilares e de adsorção, respectivamente. As variações na difusividade foram estudadas a partir do coeficiente de difusão relativo **Ds/DO**, que é a razão entre os coeficientes de difusão de um gás no solo (**Ds**) e no ar (**DO**), e dos parâmetros que definem **Ds/DO**, que são a fração do volume de poros do meio ocupada pelo ar, **Ear**, e o coeficiente de transmitância do meio poroso,  $\tau$  (**Ds/DO = Ear**. $\tau$ ).

Os objetivos da pesquisa foram: (a) propor um método, baseado no estudo do processo de drenagem do solo, para prever um intervalo de valores de potencial mátrico  $|\psi m|$ , denominado  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ , no qual deve ocorrer um incremento acentuado no coeficiente  $\tau$  e em Ds/DO, devido à predominância do mecanismo de dessaturação discreto, e (b) verificar experimentalmente se o coeficiente  $\tau$  apresenta incremento acentuado nos limites propostos para o intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ .

xxi

Com base no estudo do processo de drenagem de meios porosos constituídos por material granular de um Cambissolo, fêz-se a predição de que no intervalo de valores de  $|\psi\mathbf{m}|$  de 0 a 20 kPa (0 a 22,4% de **sar**), a variação de t durante o processo de drenagem, seria bastante acentuada. A variação do coeficiente **Ds/D0** foi determinada por meio da difusão de metano (CH<sub>4</sub>) em meios porosos acondicionados em uma célura de difusão de duas câmaras, no intervalo  $|\Delta\psi\mathbf{m}_{\tau}|$  e em um segundo intervalo, no qual os valores de **sar** variaram de 22,4% até a condição de solo seco ao ar (**sar** = 48,6%). Este segundo intervalo, está associado a um incremento no potencial mátrico de  $|\psi\mathbf{m}|$  = 20 kPa para  $|\psi\mathbf{m}| > 1500$  kPa.

Os resultados mostraram que a variação de  $\tau$  no intervalo  $\Delta \psi m_{\tau}$ , no qual  $|\psi m|$  variou apenas 20 kPa, correspondeu, em média, a 62,14% da variação total verificada, o que atestou a adequação do método empregado para prever o intervalo de valores de  $|\psi m|$  e **sar**, no qual o coeficiente  $\tau$  apresenta variação acentuada. Observou-se ainda, que as relações Ds/D0 = Ds/D0 (**sar**) e Ds/D0 = Ds/D0 ( $\tau$ ), mostraram-se diferentes, o que permitiu concluir que o uso de **sar** como variável independente única nos modelos matemáticos para a previsão de Ds/D0, não é adequado, e que esses modelos deveriam ser propostos na forma de funções de duas variáveis (Ds/D0 = Ds/D0 (**sar**,  $\tau$ ).

#### SOIL-GAS DIFFUSIVITY VARIATION AND DRAINAGE PROCESS

Author: ANTONIO AUGUSTO ALVES PEREIRA Adviser: PROF. DR. DÉCIO EUGÊNIO CRUCIANI

#### SUMMARY

The relation between soil-gas diffusivity variation and drainage characteristics of soils was investigated. Drainage process in porous media was studied by the volumetric water content - water matric potential relation, and by desaturation mechanisms, denominated discrete and continuous, related with capillary and adsorption forces, respectively. Soil gas diffusivity variation was studied by means of the relative diffusion coefficient **Ds/D0**, which is the ratio of the gas diffusion coefficient **Ds/D0** is proportional to the air porosity, **sar**, and to the coefficient of pore effectiveness for gas diffusion,  $\tau$  (**Ds/D0 = sar.** $\tau$ ).

The objectives of this research were: (a) to forecast a interval of matric potential values  $(|\Delta \psi m_{\tau}|)$ , by means of a new method based on the drainage characteristics of porous media, in wich the variation of  $\tau$  due the predominance of discrete mechanisms is very expressive, and (b) to verify the accuracy of the new method.

Relative diffusion coefficients Ds/D0 for methane (CH<sub>4</sub>) through packings of granular material from a Cambisol, were measured in two-chamber diffusion cells. The results obtained from this new methodology demonstrated that expressive increments of the coefficient

xxiv

τ can be expected to occur in the limits of 0 until 20 kpa of matric potential, which corresponds respectively to 0 until 22,4% air porosity. Variations of the relative diffusion coefficient were also measured in a second interval of matric potential increment, going from 20 kPa to values greater than 1500 kPa, at wich **sar** values changed from 22,4% to 48,6% (air dry granular material condition).

The results showed that the variation of  $\tau$  at the studied  $|\Delta \psi m_{\tau}|$  interval was 62,14% of the total measured variation, denoting that the proposed method was efficient to forecast a  $|\psi m|$  interval at which the increment of  $\tau$  is very expressive.

It was also observed that the relations Ds/D0 = Ds/D0( $\epsilon ar$ ) and Ds/D0 = Ds/D0 ( $\tau$ ) varies in a quite different manner. Therefore, mathematic models to estimate Ds/D0 must consider  $\epsilon ar$  and  $\tau$ as independent variables.

#### 1. INTRODUÇÃO

Os fatores que determinam a fertilidade de um solo são a disponibilidade de nutrientes e de água, o pH, a temperatura e a aeração. Um conceito correto de recuperação de áreas mal drenadas, deve ter como prerrogativa a melhoria de todos esses fatores.

A condição para a ocorrência de trocas gasosas no perfil do solo deve ser avaliada a partir de parâmetros que tenham relação direta com a produção das espécies cultivadas. Muitas pesquisas foram feitas para tentar definir o valor da fração do volume de poros com ar (car) abaixo do qual haveria prejuízos à respiração nas raízes. Os resultados relatados indicam valores entre 5 e 20%, com média em torno de 10%. A principal crítica ao uso de um valor da fração do volume de poros com ar como indicador da condição existente para a aeração, diz que a taxa com que ocorrem as trocas gasosas é mais importante que a guantidade de ar presente no solo. Em altos valores de umidade o meio poroso pode conter bolsas de ar oclusas, que fazem parte do volume total de poros com ar, mas não contribuem para as trocas gasosas. A presença de crostas compactadas ou saturadas na superfície do solo pode limitar a aeração. Em função disso, é necessário caracterizar a aeração em termos dinâmicos. Um modo bastante apropriado para avaliar a aeração sob esse ponto de vista, é o estudo da capacidade que o solo apresenta de transmitir  $O_2$  e  $CO_2$ , nas condições em que se dá o desenvolvimento das espécies cultivadas.

No estágio atual de conhecimentos, considera-se que o movimento de gases por difusão é o principal mecanismo a contribuir para a aeração. O fluxo difusivo de um gás através de uma superfície de área unitária, na unidade de tempo, em um sistema uniaxial, num meio homogêneo, é proporcional ao gradiente de concentração, que é a força motriz do fluxo. A lei de Fick (REICHARDT, 1985) expressa essa relação da seguinte forma:

$$fx = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$
(1.1)

em que,

**fx** é a densidade de fluxo difusivo  $(M.L^{-2}.T^{-1})$ ;

**D** é o coeficiente de difusão do gás em um meio homogêneo  $(L^2.T^{-1})$ ;  $\partial C/\partial x$  é o gradiente de concentração do gás na direção **X**  $(M.L^{-4})$ .

A razão entre o fluxo difusivo fx e o gradiente  $\partial C/\partial x$ , nos dá o coeficiente de difusão do gás (D). Esse coeficiente expressa a magnitude do fluxo difusivo num certo meio, sob gradiente unitário. Podemos dizer que D caracteriza a mobilidade do agente difusivo em um dado meio. Esta propriedade do meio em relação ao gás é denominada difusividade.

A respiração dos tecidos vivos consome  $O_2$  e libera  $CO_2$ , o que gera concentrações desses gases no ar do solo, diferentes daquelas registradas no ar atmosférico. Esta diferença de concentração é o gradiente que provoca a difusão desses gases ( $\partial C/\partial x$ ). Ocorre aí um processo de dupla difusão: enquanto o oxigênio difunde-se da atmosfera para o solo, o CO<sub>2</sub> flui em sentido oposto. Nesse processo não há diferença de pressão total entre dois pontos do sistema, apenas de pressão parcial.

Em um meio poroso, o principal espaço para a difusão de  $O_2$  e  $CO_2$  são os poros com ar, pois o coeficiente de difusão desses gases na água é 10000 vezes menor que no ar. Devido à presença de partículas sólidas e de filmes de água, o valor do coeficiente de difusão de um gás no solo (**Ds**) é uma fração do valor do coeficiente de difusão desse gás no ar (**D0**). **Ds** depende não apenas do tipo de gás que está se difundindo, da pressão e da temperatura, mas também do volume de poros ocupado com ar e da continuidade e forma dos poros. A interconexão dos poros ocupados pelo ar é grandemente influenciada pelo teor de água existente no solo. O coeficiente de difusão de um gás no solo (**Ds**), pode ser representado da seguinte forma:

$$Ds \propto D0.car.t \tag{1.2}$$

em que,

Ds é o coeficiente de difusão do gás no solo
D0 é o coeficiente de difusão do gás no ar
car é a fração do volume de poros do solo ocupada com ar
t é o coeficiente de transmitância do meio poroso

O termo "coeficiente de transmitância dos poros com ar", é uma adaptação do termo inglês "coefficient of pore effectiveness for gas diffusion". Sua estimativa é obtida pela razão  $Ds/D0.\varepsilon ar$ . O coeficiente  $\tau$  é uma medida da efetividade com que o conjunto de poros com ar de um meio poroso transmite os gases que se difundem no meio. As propriedades difusivas de um solo são, em geral, representadas por meio do "coeficiente de difusão relativo" Ds/DO, onde os coeficientes Ds e DO referem-se ao mesmo gás e devem ser obtidos sob as mesmas condições de pressão e temperatura. É interessante expressar o coeficiente de difusão no solo nessa forma, pois temos uma informação que não depende da pressão, da temperatura ou do tipo.de gás que está se difundindo.

Conforme mostra a equação 1.2, as variações em Ds/D0durante processos de drenagem, devem-se às variações de **sar** e de **t**. No entanto, os modelos propostos na literatura técnica para o cálculo de Ds/D0, empregam como variável dependente apenas **sar**, considerando **t** constante. Esse conceito não pode ser considerado válido, pois se **sar** variar em função do aumento do teor de água no meio, o coeficiente **t** também irá variar. A presença de água ocupando parte dos poros do solo aumenta a tortuosidade dos caminhos por onde os gases se difundem, o que altera a efetividade que tem o conjunto de poros com ar para transmitir os gases (**t**).

O objeto de estudo desta pesquisa foi a variação de  $\tau$ durante o processo de drenagem de meios porosos. Partiu-se da seguinte premissa: para um certo meio poroso, existe um intervalo de valores de potencial mátrico em que o incremento em  $\tau$  é muito acentuado. A partir dessa assertiva, estabeleceu-se as seguintes hipóteses: (1) É possível prever os valores do potencial mátrico ( $|\psi m|$ ) que delimitam esse intervalo, denominado  $|\Delta\psi m_{\tau}|$ , com base no estudo do processo de drenagem do meio poroso. Assumiu-se que esse estudo pode ser feito com base no ramo de drenagem da curva de retenção de água do meio e da

teoria existente sobre os mecanismos de dessaturação "discreto" e "contínuo", que atuam durante a drenagem do meio; (2) O crescimento acentuado do coeficiente de transmitância do meio, acontece até um valor de  $|\psi\mathbf{m}|$  correspondente ao limite superior do intervalo  $|\Delta\psi\mathbf{m}_{\tau}|$ , pois a partir daí, o mecanismo de drenagem dos poros denominado discreto, responsável pelo incremento acentuado no valor de  $\tau$ , perde gradativamente sua importância no processo de dessaturação do meio poroso.

O objetivo geral deste trabalho foi, portanto, o estudo da relação entre o processo de drenagem e a difusividade em meios porosos. Os objetivos específicos, elaborados com a finalidade de testar as hipóteses teóricas, foram: (a) propor um método para determinar os valores de  $|\psi m|$  que delimitam o intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ ; (b) verificar experimentalmente se o coeficiente  $\tau$  apresenta incremento acentuado nos limites propostos para o intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ .

Sob o ponto de vista prático, a identificação de um intervalo de valores de potencial mátrico  $(|\Delta \psi m_{\tau}|)$  onde se prevê variação acentuada em Ds/DO, devido grande incremento ao no coeficiente  $\tau$  (e também ao crescimento de **sar**), pode ser bastante útil. Através do monitoramento do potencial mátrico no campo, poderia ser possível fazer inferências sobre as condições de aeração do perfil do solo, aplicáveis ao manejo da drenagem e da irrigação. A avaliação da eficiência de redes de drenagem não seria baseada apenas na velocidade de rebaixamento do nível freático, pois passaria a contar também com um critério relacionado ao incremento na aeração.

#### 2. REVISÃO DE LITERATURA

Pretendeu-se nesta revisão mostrar um panorama das pesquisas sobre aeração do solo, enfocando principalmente o tema difusão de gases. Inicialmente foram apresentados relatos de pesquisas nas quais se procurou correlacionar a produtividade das espécies cultivadas ao valor da fração do volume de poros do solo ocupado com ar (sar). Em seguida, pesquisas nas quais os autores propuseram modelos matemáticos para descrever a relação Ds/DO = Ds/DO (sar) em meios porosos secos e com presença de água. Por fim, enfocou-se os mecanismos de dessaturação que atuam durante o processo de drenagem dos meios porosos, aliado a uma análise sobre suas relações com as variações na difusividade, que serviu de base à formulação da hipótese de pesquisa.

#### 2.1. Posição do nível freático e produtividade

Várias pesquisas foram feitas com o objetivo de avaliar o comportamento de espécies de importância agrícola, cultivadas em solos com má condição de drenagem. RIGHES & RAMOS (1986) avaliaram os efeitos da irrigação, da drenagem e de três épocas de semeadura nos componentes da produção de milho cultivado em várzeas arrozeiras. Os tratamentos relacionados à drenagem foram: drenos a 60 cm de profundidade e ausência de drenagem. Os de irrigação foram: irrigar quando o potencial mátrico atingisse -3 bar e ausência de irrigação. resultados mostraram que os tratamentos de irrigação não 0s influenciaram o rendimento de grãos devido à boa precipitação pluviométrica; o tratamento drenos a 60 cm de profundidade, porém, influiu significativamente de maneira favorável. O efeito da drenagem foi constatado no peso de grãos por espiga, relação grão-sabugo e rendimento de grãos. O autor relatou que o solo hidromórfico onde foi realizado o experimento apresentou, na capacidade de campo, volume de poros ocupado pelo ar de 11,12%. Concluiu que para esse valor, praticamente não ocorre o processo de difusão de gases no solo, pois vários autores citam sar = 10% como o limite acima do qual a difusão tem início. Esta seria a causa para o rendimento de grãos 12,17% maior na parcela drenada. O autor relatou ainda que o rendimento de grãos e o ciclo da cultura decresceram à medida em que se atrasou a época de semeadura.

SOUZA et al (1986) avaliaram o efeito da profundidade do nível freático nos componentes da produção do trigo. O experimento foi conduzido em vasos contendo material retirado de solo Brunizen Hidromórfico, em casa de vegetação. Os tratamentos consistiram em manter o nível freático a 10 cm da superfície, 20 cm, 30 cm, 35 cm e ausência de nível freático no vaso. Os valores médios do volume de poros ocupado com ar para esses tratamentos foram, respectivamente: 4,05%; 4,99%; 5,90%; 8,22% e 28,27%. Os resultados mostraram que a manutenção do nível freático a 10 cm de profundidade não permitiu o desenvolvimento do trigo, e a 20 cm de profundidade o estádio de floração não ocorreu. Constatou-se ainda, que o nível freático mantido a 30 cm e a 35 cm de profundidade, reduziu o número de grãos por planta em relação à testemunha sem nível freático presente, em 95,6% e 89,5%, respectivamente.

KONIG & RIGHES (1986) procuraram determinar o efeito da manutenção de três alturas de água em valetas de drenagem ao lado das parcelas de plantio, no rendimento de grãos e componentes da produção milho, em Planossolo característico de várzeas arrozeiras do Rio de Grande do Sul. Os tratamentos foram: nível da água nas valetas a 33, 66 e 99 cm de profundidade e uma testemunha sem controle da altura de áqua. Os resultados mostraram que o rendimento de grãos obtido para o nível da água a 99 cm de profundidade, foi 44% superior ao tratamento sem controle e não diferiu do rendimento obtido para nível da água a 66 cm de profundidade. A redução de rendimento verificada foi causada por decréscimos no peso de grãos por espiga, peso da espiga, peso de mil grãos e número de grãos por espiga. Os autores atribuíram a superioridade do tratamento nível da áqua a 90 cm de profundidade, aos valores de **sar** a 50 cm de profundidade, que foram superiores a 10% durante quase todo o ciclo da cultura.

CORTE FILHO & RIGHES (1986) determinaram o efeito da manutenção de três alturas de água em valetas de drenagem ao lado das parcelas de plantio, nos componentes da produção de soja, em experimento conduzido num Planossolo. Os tratamentos testados foram: nível da água nos drenos a 30 cm de profundidade; 60 cm; 90 cm e uma testemunha sem controle da altura de água. Os resultados mostraram que a permanência do nível da água nas valetas a 30 cm de profundidade provocou redução de 28,5% no rendimento de grãos da soja, quando comparado à parcela que teve o nível da água na valeta mantido a 90 cm; esse último não diferiu do rendimento correspondente ao nível mantido a 60 cm de profundidade. O peso de grãos por planta e o peso de mil grãos foram os componentes da produção que causaram a diferença no rendimento de grãos quando o nível de drenagem passou de 30 cm para 90 cm de profundidade. O autor concluiu que para as condições em que foi realizado o experimento, os drenos devem ser instalados a 60 cm para que ocorra desenvolvimento satisfatório da cultura da soja.

Nota-se nestas pesquisas, a preocupação dos autores em associar a produtividade das culturas à condição de aeração do solo, por meio do parâmetro fração do volume de poros ocupado com ar (**sar**). Os autores atribuíram os decréscimos na produtividade a valores de **sar** menores ou próximos a 10%.

#### 2.2. Difusividade em meios porosos secos

A difusão de um gás através do solo não depende apenas do seu gradiente de concentração, mas também da capacidade que o solo tem de transmitir esse gás. Os pequenos valores de densidade de fluxo difusivo observados em meios porosos, devem-se em parte à reduzida seção transversal disponível para o movimento dos gases (soma das áreas dos poros vazios) e em parte ao acréscimo na distância a ser percorrida pelas moléculas, devido à natureza tortuosa dos canais formados pelos poros.

Com o objetivo de estudar a relação entre o volume de poros ocupado pelo ar (**sar**) e o coeficiente de difusão relativo (**Ds/D0**), PENMAN (1940) mediu em laboratório a difusão de vapores de acetona e dissulfeto de carbono através de materiais porosos secos. No

experimento foram utilizados dois tipos de solo, mica, areia com partículas de diferentes diâmetros, sal, talco, esferas de vidro e lâ de aço, abrangendo um intervalo de valores de sar entre 15,5 a 93,0%. Aos resultados, o autor ajustou a equação Ds/D0 = 0,66.sar, com validade restrita ao intervalo 0 < sar < 60%. A equação proposta indica que Ds/D0 terá valor zero apenas quando sar for igual a zero. Numa primeira análise da equação, parece que o autor sugeriu o uso de sar como variável independente única para o cálculo de Ds/D0. Porém, observando a Figura 1, pode-se notar que o coeficiente de transmitância ( $\tau$ ) foi levado em consideração, pois no intervalo de validade sugerido para a equação (0 < sar < 60%), o valor de  $\tau$ , apresentado pelo autor através da relação Ds/D0.sar, mostrou variação pequena.

CURRIE (1960) mediu o coeficiente de difusão relativo (Ds/DO) do hidrogênio através de recipientes cilíndricos com 7,5 cm de altura por 5,0 cm de diâmetro, nos quais foram acondicionados materiais granulares secos, de modo a constituir mais de 20 tipos de meios porosos, abrangendo um intervalo de valores de **sar** entre 18 e 98%. Segundo o autor, os resultados mostraram que Ds/DO não depende apenas de **sar**, mas também da forma das partículas, e que portanto não pode haver uma relação **sar x Ds/DO** única para meios porosos compostos por materiais diferentes. O autor propôs o emprego de uma equação empírica da forma Ds/DO =  $\gamma$ .**sar**<sup>µ</sup>, que teve ajuste adequado para **sar < BO%**. Os parâmetros  $\gamma$  ( $\leq$  1) e µ ( $\geq$  1) são constantes para tipos específicos de material granular e estão também relacionados com a forma dos poros. O autor afirmou que a equação não é aplicável a meios



Figura 1. Gráfico da relação entre a fração do volume de poros com ar (**sar**) e o coeficiente de difusão relativo **Ds/DO**, obtido por PENMAN (1940).
porosos úmidos porque a forma dos poros é alterada pela presença de filmes de água.

### 2.3. Difusividade em meios porosos úmidos

BLAKE e PAGE (1949) estudaram a relação entre a difusão do dissulfeto de carbono contido em dois recipientes de cerâmica porosa, enterrados a uma profundidade de 30 cm, durante três horas, em solos diferentes, e a **gar** desses solos. Os autores consideraram a diferenca de peso do recipiente de cerâmica entre o início e o final do teste, como sendo a quantidade "Q" de CS2 que se difundiu através do solo no tempo considerado. A relação Q/Q0 (Q0 é a difusão do  $CS_2$ contido na cápsula, quando exposta ao ar) foi considerada semelhante ao coeficiente de difusão relativo Ds/DO. Os testes foram feitos em dois solos argilosos, abrangendo o intervalo 5,6% < car < 33,2%. Os resultados mostraram que a relação entre Q/QO e sar foi linear, porém diferente para cada solo. Uma das retas ajustadas não passou pela origem dos eixos. Os autores concluíram que em alguns solos, Q/QO poderia ser nulo para valores de sar entre 10 a 12%. Isto seria causado pelo bloqueio de um certo volume de poros com ar por filmes de áqua. O fato de dois solos apresentarem valores de Q/QO diferentes para o mesmo valor de sar, foi atribuído ao tamanho e forma de agregados e poros do solo.

TAYLOR (1949) propôs uma equação para a relação entre a variação na pressão parcial do oxigênio que se difunde através de um meio poroso e o tempo. A validade do modelo proposto foi verificada experimentalmente em uma célula de difusão. O autor recomendou o uso de um parâmetro denominado  $\lambda$  como uma medida da resistência do meio à

difusão de gases no solo. Este parâmetro pode ser interpretado fisicamente como o comprimento de um tubo de seção transversal unitária, cheio de ar, através do qual ocorre a difusão de um gás a uma taxa igual à que ocorreria entre dois pontos de nosso interesse no solo. A resistência que o meio poroso oferece à difusão dos gases é proporcional ao comprimento desse tubo fictício. O autor verificou o efeito da compactação, teor de água, potencial mátrico e volume de poros ocupado com ar no parâmetro  $\lambda$  para um solo barrento, vidro areia quartzosa e misturas de vidro moído e areia. moído. Os resultados mostraram que  $\lambda$  aumentou com a compactação para todos os tipos de material granular. Os valores de  $\lambda$ , e portanto, a resistência à difusão, mostraram-se crescentes com o aumento do teor de água e decrescentes com os aumentos do potencial mátrico (|wm|) e de sar. A variação de  $\lambda$  com o teor de água dos meios porosos foi muito acentuada em condições de alto grau de umidade. Para valores de |wm| maiores que 3,0 kPa e de sar > 20%, a variação de  $\lambda$  tornou-se pequena e aproximadamente constante. O autor observou que a relação entre entre  $1/\lambda$  e sar foi aproximadamente linear; no entanto, o coeficiente angular das curvas ajustadas foi diferente para meios porosos formados com materiais granulares diferentes.

CURRIE (1961) mediu o coeficiente **Ds/DO** em meios porosos parcialmente saturados com água, acondicionados em recipientes cilíndricos de 2,5 cm de altura por 3,2 cm de diâmetro. Nas determinações foi utilizado o hidrogênio e uma técnica experimental para fluxo variável (transient state). O material granular usado para formar os meios porosos, consistiu de dois tipos distintos: partículas

sólidas com distribuição uni-modal de poros (esferas de vidro, areia, carborundum, etc.) e agregados porosos com distribuição bi-modal de poros, que se caracterizam pela existência de poros de tamanho diferente dentro e fora dos agregados (solo e pedra-pomes). Os meios porosos foram drenados após saturação, e em pontos escolhidos determinou-se car e Ds/DO. As curvas construídas com os dados experimentais dos agregados porosos, mostraram estágios distintos, correspondentes ao secamento dos poros entre-agregados, e depois, dos poros intra-agregados. O primeiro estágio desta curva foi idêntico à curva obtida para os meios com distribuição uni-modal de poros (areia, esferas de vidro, etc.), pois os agregados porosos saturados atuaram como se tivessem a mesma forma e volume das partículas macicas. Nesse primeiro estágio, à medida que os poros entre-agregados foram sendo drenados, Ds/D0 aumentou proporcionalmente à quarta potência de sar. Já no segundo estágio, a água drenada liberou os poros intra-agregados que têm menor importância na formação de canais contínuos por onde os gases se difundem. Por essa razão, o incremento em Ds/DO por unidade de volume de poros liberado (taxa de variação da transmitância do meio) passou a ser menor. A equação ajustada para o 1º estágio da curva (drenagem de poros entre-agregados), foi  $Ds = Dv.(ear/earv)^4$ , onde sarv é o volume ocupado pelos poros entre-agregados e Dv é o coeficiente de difusão quando somente sarv contém ar. O autor não ajustou equação para o estágio de drenagem de poros intra-agregados e afirmou que nesse estágio Ds deve ser função de no mínimo 5 variáveis independentes: teor de água do meio; porosidade total; porosidade dos agregados; fatores de forma para agregados e espaços entre agregados; fatores de forma para as partículas que formam os agregados e os poros intra-agregados.

CURRIE (1983) estudou o efeito do teor de água e da expansibilidade sobre a difusividade, em meios porosos compostos por agregados de 1 a 2 mm, coletados em solo barro arenoso e em solo barro argiloso (sob pastagem e de camada arada). As determinações de Ds/DO foram feitas durante ciclos de umedecimento das amostras. Segundo o autor, a relação Ds/D0 = Ds/D0(sar) apresentou três estágios distintos: no primeiro, delimitado por valores de car correspondentes a umidade gravimétrica entre 8 e 10%, observou-se expansão apenas no interior dos agregados, e a equação ajustada aos pontos experimentais foi do tipo linear. A redução de sar provocou pequeno decréscimo total em Ds/DO, mostrando que a saturação desses poros teve influência muito pequena sobre a difusividade. O segundo estágio corresponde ao intervalo de valores de sar onde houve saturação e expansão dos agregados, que passaram a ocupar parte do espaço entre-agregados. A equação ajustada também foi linear, porém o coeficiente angular da reta foi maior. O terceiro estágio corresponde ao intervalo de valores de sar onde ocorreu a saturação dos poros entre-agregados. Não houve expansão adicional, e a equação ajustada foi  $Ds/D0 \propto sar^4$ . O autor observou que as tangentes d(Ds/D0)/dear, que representam a taxa de apresentaram variação do coeficiente de transmitância, menor inclinação nos dois estágios onde ocorreu a saturação dos poros intraagregados. Isto significa que a variação de Ds/DO por unidade de decréscimo no volume de poro intra-agregado, foi menor que a variação de Ds/D0 por unidade de decréscimo no volume de poros entre-agregados.

Dos resultados, CURRIE (1983) concluiu que os elevados valores de d(Ds/D0)/dsar que foram constatados durante a saturação dos poros entre-agregados, indicam que nesse estágio foram bloqueados poros importantes para a difusão dos gases. Pode-se complementar a conclusão de CURRIE (1983), considerando que o bloqueio dos poros entreagregados foi o estágio que contribuiu de forma mais efetiva para a redução do coeficiente de transmitância do meio durante o processo de umedecimento.

GLINSKI e STEPNIEWSKI (1985) determinaram o coeficiente  $\tau$  em amostras de uma terra preta de textura barrenta com quatro níveis diferentes de densidade. A partir dos resultados, afirmaram que o valor do coeficiente  $\tau$  de um determinado meio poroso varia com **sar**, da seguinte forma: partindo da saturação, o valor de  $\tau$  cresce com o aumento de **sar** até atingir um valor máximo, na faixa de valores de **sar** que corresponde à drenagem dos poros entre-agregados. A partir daí, o valor de  $\tau$  permanece aproximadamente constante e pode até decrescer com o aumento de **sar** (isto significa que d(**Ds/D0**)/d**sar** varia muito pouco a partir de certo valor de **sar**). As equações ajustadas para os estágios correspondentes à drenagem de poros entre e intra-agregados, foram, respectivamente,  $\tau = 3.\mathbf{sar}^{1,75}$  para **sar** < 0,3 m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup> e  $\tau = 0,34$ para **sar** > 0,3 m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>, conforme mostra a Figura 2.

Tomando por base os resultados de CURRIE (1983) e GLINSKI e STEPNIEWSKI (1985), pode-se afirmar que o valor do coeficiente **Ds/D0** deve crescer com maior intensidade na faixa de valores de **sar** onde  $\tau$  é crescente, pois nessa faixa, as duas variáveis (**sar** e  $\tau$ ) contribuirão para o crescimento de **Ds/D0**.



Figura 2. Gráfico da relação entre a fração do volume de poros com ar (**Ear**) e o coeficiente de transmitância ( $\tau$ ), obtido por GLINSKI e STEPNIEWSKI (1985).

0 trabalho de CURRIE (1984) sobre 0 efeito da compactação e do teor de água sobre o coeficiente Da/DO de meios porosos compostos por agregados do solo, mostrou a importância da distribuição de poros por tamanho do meio no processo difusivo. O autor tomou 6 amostras de agregados de 1 a 2 mm de diâmetro de um solo barro argiloso, com massa de 21, 23, 25, 27, 29 e 31 g, acondicionouas em anéis metálicos, saturou-as sob vácuo e submeteu-as a potencial mátrico de -5 kPa em funil de placa porosa. Segundo o autor, a esse potencial mátrico, os espaços entre-agregados estariam ocupados por ar e os poros intra-agregados permaneceriam ocupados por água. Após o equilíbrio, 5 dos 6 meios porosos foram compactados a densidades crescentes; em seguida mediu-se Ds/DO nos 6 meios. A seguir, os meios porosos foram novamente saturados e depois drenados até atingir valores de **sar** previamente escolhidos, nos quais **Ds/D0** foi determinado em todos os meios. As determinações foram feitas com difusão de hidrogênio em regime transiente. As curvas obtidas para a relação Ds/D0 = Ds/D0(car) apresentaram dois estágios distintos: no estágio de drenagem.dos poros entre-agregados, os valores da taxa d(Ds/D0)/dzar (tangentes à curva) foram grandes; para o estágio de drenagem dos poros intra-agregados, os valores da taxa d(Ds/D0)/dear foram pequenos (vide Figura 3). A transição entre estágios ocorreu a valores de car cada vez menores com o aumento da densidade, porque a compactação reduziu o volume de poros entre-agregados. A influência isolada da compactação sobre a difusividade dos meios porosos foi analisada comparando os valores de Ds/D0 e de  $\tau$  ( $\tau = Ds/D0.\epsilon ar$ ) obtidos para os meios com maior diferença de densidade totalmente secos (valor de zar máximo), que correspondem na Figura 3, às curvas 0 (d = 0,86 g.cm<sup>-3</sup>) e 5 (d = 1,29 g.cm<sup>-3</sup>). Os valores de Ds/D0 encontrados foram 0,35 e 0,216 e os de t foram 0,52 e 0,42, respectivamente. A influência isolada do teor de água foi analisada comparando os valores de Ds/DO e de t obtidos para o meio não compactado (curva 0 da Figura 3), totalmente seco (**sar** de 67,4%) e com umidade correspondente a  $|\psi m|$  de 5 kPa (sar de 41,9%); devido ao acréscimo do teor de água, os valores de **Ds/D0** variaram de 0,35 a 0,193 e os de  $\tau$  de 0,52 a 0,46. A influência conjunta da densidade e do teor de água foi analisada comparando os valores de Ds/D0 e de  $\tau$  obtidos no meio mais compactado (curva 5 da Figura 3), totalmente seco (sar de 51,1%) e com umidade

correspondente a  $|\psi m|$  de 5 kPa (**sar** de 8,7%). Devido ao acréscimo de densidade e de teor de água, **Ds/D0** variou de 0,216 a 0,08 e  $\tau$  variou de 0,42 a 0,09. O autor concluiu que a compactação reduziu notadamente o espaço entre-agregados, que é a fração da porosidade total mais efetiva para a difusão dos gases.

Nota-se, observando a Figura 3, que a diferença na distribuição de poros por tamanho, provocada pelos diferentes níveis de compactação (densidades diferentes), alterou bastante as curvas da relação Ds/D0 = Ds/D0(sar) obtidas, embora todos os meios porosos tenham sido constituídos a partir do mesmo material granular (agregados de 1 a 2 mm de diâmetro). Parece que a presença de poros que drenam a tensões em torno de 5 kPa em proporções distintas nos meios porosos com densidade diferente, contribuiu para as variações no coeficiente  $\tau$ . Pode-se supor que em valores de  $|\psi m|$  em torno de 5 kPa, ocorreu o início da formação de caminhos contínuos resultantes da união de poros com ar. Em função disso, é necessário levar em consideração o processo de dessaturação dos meios porosos para entender melhor as variações na difusividade.

#### 2.4. Processo de dessaturação de meios porosos

A descrição do processo de dessaturação de meios porosos apresentado nos ítens seguintes, foi extraída de WHITE (1968).

2.4.1. Conceitos básicos referentes a um meio poroso e aos fluidos nele contidos

Qualquer material que contenha sólidos e espaços vazios é um meio poroso. Para o propósito desse estudo, certas restrições devem ser aplicadas a essa definição. Os espaços vazios deverão estar



Figura 3. Gráfico da relação Ds/D0 = Ds/D0 (sar) obtida por CURRIE (1984) em seis meios porosos, sendo o primeiro meio (curva 0) sem compactação e os demais (curvas 1 a 5) compactados a níveis crescentes. As setas indicam pontos de determinações de Ds/D0 feitas logo após a compactação (letra a) e pontos obtidos após submeter os meios à saturação e depois ao equilíbrio com (wm) de 5 kPa (letra p).

interconectados e serem grandes o suficiente para que um fluido aí contido possa ser tratado como um elemento contínuo. O tamanho dos espaços vazios, no entanto, deverá ser suficientemente pequeno para que a atração gravitacional não altere a forma das interfaces entre ar e água existentes no meio poroso. A matriz porosa considerada neste estudo será química e fisicamente estável. Finalmente, os espaços vazios presentes na matriz porosa deverão estar uniformemente distribuídos, do ponto de vista macroscópico.

O poro é considerado o elemento unitário do meio poroso, e portanto deve ter limites bem definidos. Para este estudo, o poro será definido como um espaço vazio cujos limites são as superfícies sólidas da matriz e superfícies imaginárias unindo duas partículas sólidas adjacentes, no ponto em que estão mais próximas (constrições).

Consideraremos que no meio poroso mostrado na Figura 4, estão contidos no máximo dois fluidos, e que esses fluidos são imiscíveis. Um dos fluidos será a fase molhante (água) e o outro a fase não molhante (ar). O termo fase molhante identifica o fluido com maior atração molecular pelas superfícies sólidas da matriz porosa. Nesse estudo, define-se o grau de saturação (**S**) como a fração do volume de vazios ocupada pela água, conforme a seguinte relação:

em que **s** é o grau de saturação em  $m^3.m^{-3}$ .

Entre dois fluidos imiscíveis presentes num meio poroso, forma-se uma interface bem definida, produzida pelas forças de atração entre as moléculas de cada fluido e as superfícies sólidas da matriz.

Considerando as forças que agem numa área infinitesimal da interface, pode-se, segundo WHITE (1968) demonstrar que:

$$p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R1} + \frac{1}{R2}\right)$$
(2.2)

em que,

p é a pressão devida à curvatura da interface água-ar num poro de dimensões capilares (M.L.T<sup>-2</sup>.L<sup>-2</sup>);

 $\sigma$  é a tensão superficial da água (M.L.T<sup>-2</sup>.L<sup>-1</sup>);

R1 e R2 são raios de curvatura da interface, perpendiculares entre si (L).



Figura 4. Vista em corte longitudinal de um conjunto hipotético de poros contendo duas fases fluidas (água e ar), separadas por interfaces que mudam de posição durante o processo de drenagem.

Supondo que a interface água-ar tem forma hemisférica, o que torna R1 = R2, e que portanto ambos os raios de curvatura estão de um mesmo lado da interface (superfície sinclástica), a equação 2.2 assume, segundo LIBARDI (1993), a seguinte forma:

$$p = \frac{2.\sigma}{R}$$
(2.3)

Esta equação mostra que quanto menor for o raio do poro considerado, maior será a pressão **p** gerada pela curvatura da interface água-ar. A pressão **p** no caso da interface estudada, atuará em direção perpendicular à superfície da interface, mas em sentido contrário ao sentido da pressão atmosférica e da pressão interna gerada pela tensão superficial da água, reduzindo o valor da pressão resultante. Esse fenômeno, aliado às forças que originam a adsorção da água sobre a superfície das partículas sólidas, reduzem a energia potencial da água no solo em relação à energia potencial da água livre. Como a única causa da redução do potencial da água no solo são as forças ligadas à matriz do solo (forças mátricas), dá-se o nome de potencial mátrico à razão entre a diferença de energia potencial da água no solo e no estado padrão, e o volume de água. O potencial mátrico (|**ym**|), é representado em valores absolutos por ser sempre negativo.

## 2.4.2. Conceitos básicos sobre drenagem de meios porosos

A Figura 4 representa as mudanças de posição da interface água-ar durante um processo de drenagem no qual o potencial mátrico (**|wm|**) foi crescendo continuamente. Assume-se que os poros são simétricos em relação a um eixo vertical que passa no centro do espaço poroso. O ângulo de contato sólido-líquido é considerado de valor zero. As interfaces 1, 2, 3, 4 e 5 representam a posição onde existe contato entre água e ar em vários momentos da drenagem. As dimensões d1, d2 e d3 representam medidas do plano circular imaginário que separa dois poros adjacentes (d = 2R). O processo de drenagem pode ser descrito da seguinte maneira:

1) A posição da interface 1 indica que o meio estava inicialmente saturado. Como a interface representada é plana, o raio de curvatura da interface tem valor infinito e  $\mathbf{p} = 0$ ;

2) Na interface 2, 0 , e o raio de curvatura da superfície tem valor finito;

3) Na interface 3,  $4\sigma/d1 . A interface ultrapassou o plano$ representado pela dimensão d1. O poro situado abaixo de d1 foiparcialmente drenado e liberou um certo volume de água, aqui designadopor volume discreto, com o significado de volume distinto, definido; $4) Na interface 4, <math>4\sigma/d2 . A interface ultrapassou os dois$ planos representados pela dimensão d2 e os poros situados abaixodesses planos liberaram volumes discretos de água. Além disso, ainterface apresentou uma retração adicional no poro situado acima de

d2, que já havia sido parcialmente drenado;

5) Na interface 5,  $p < 4\sigma/d3$ . A interface ultrapassou os dois planos d3 e o plano d2 situado abaixo, e todos os poros foram parcialmente drenados, liberando um volume discreto. A interface retraiu-se mais nos poros parcialmente drenados nas fases anteriores.

A análise desse modelo teórico revela a existência de dois mecanismos diferentes agindo na drenagem dos poros. Um deles será denominado mecanismo discreto e o outro, contínuo. Denomina-se mecanismo discreto àquele associado à passagem da interface por um plano representado por uma dimensão di qualquer, seguido da drenagem parcial do(s) poro(s) situado(s) abaixo, quando o potencial mátrico sofre um incremento  $|\Delta\psi m|$ . Esse mecanismo está, portanto, relacionado com a liberação da água presente nos poros capilares da matriz. Denomina-se mecanismo cotínuo àquele associado à retração da interface num poro já parcialmente drenado, quando o potencial mátrico sofre um incremento  $|\Delta\psi m|$ . Esse mecanismo está portanto relacionado com a liberação da água presente na forma de filmes adsorvidos nas superfícies das partículas sólidas.

Com base no modelo apresentado, pode-se afirmar que a característica do processo de drengem de um meio poroso, resultará do efeito combinado dos dois mecanismos na dessaturação de seus poros.

WHITE (1968) propôs a divisão da curva de retenção da água no solo em quatro estágios distintos, que estão representados na Figura 5. A curva foi dividida em função de que os mecanismos que governam o processo de drenagem são um pouco diferentes em cada um dos estágios. No estágio inicial, a drenagem ocorre principalmente no contorno da amostra de solo, que constitui uma porção do espaço poroso no qual não há formação de redes de poros interconectados. WHITE et al (1972) mostraram que a razão entre a área exposta da amostra (contorno) e seu volume, afeta significativamente a característica de drenagem da amostra, durante o estágio inicial da drenagem. Por essa razão, o estágio inicial da curva de retenção foi denominado "zona de influência do contorno". KLUTE (1986) refere-se a este estágio da curva como "zona da franja capilar".



Figura 5. Zonas onde ocorrem mecanismos de drenagem semelhantes, na curva da relação entre o grau de saturação (S) e o potencial mátrico (|ym|), segundo WHITE (1968).

WHITE (1968) denominou a parte central da curva de retenção por "zona de transição", e a subdividiu em "zona de transição primária" e "zona de transição secundária". Segundo o autor, durante a drenagem de um meio poroso, o mecanismo de drenagem discreto está presente até que o ar penetre em todos os poros. Entretanto, a partir do momento em que restarem poucos poros a ser penetrados pelo ar, o mecanismo.de drenagem contínuo passa a ser o principal agente para o prosseguimento da drenagem. Dentro do intervalo de valores de | wm | no qual o mecanismo discreto é o mais importante para a drenagem, os poros ocupados pelo ar interconectam-se, permitindo a passagem de gases de um lado a outro da amostra de solo. Ou seja, o meio poroso torna-se permeável ao ar, e a essa permeação inicial, denomina-se "ponto inicial da permeabilização do meio ao ar (PIP)". Esse é um ponto crítico na drenagem do meio e sua identificação é feita na curva de retenção, a partir das coordenadas **S<sub>pip</sub> e |\mp<sub>ip</sub>|.** A di**v**isão da zona de transição em primária e secundária dá-se exatamente nesse ponto. Antes do PIP, a variação do grau de saturação com o potencial mátrico | ym | depende, segundo o autor, do grau de ocupação dos poros já alcançado pelo ar. Essa zona caracteriza-se por apresentar muitos poros que poderiam ser drenados quando submetidos aos valores de potencial mátrico existentes, mas que permanecem com água por estarem cercados de poros menores, que não drenam sob tal valor de | um |. Depois do PIP (zona de transição secundária) a variação do grau de saturação com | wm | depende amplamente da quantidade de poros que ainda resta para a penetração do ar. Nessa zona, onde temos | ymai>| ymaip|, a fase não-molhante está uniformemente distribuída através do meio

poroso, e a influência da presença de poros isolados não interfere no processo de drenagem.

A zona de transição da curva de retenção termina no valor de  $|\psi\mathbf{m}|$  em que o mecanismo de drenagem discreto passa a ser insignificante, e a continuidade da drenagem prossegue por meio do mecanismo contínuo. A zona da curva (faixa de valores de  $|\psi\mathbf{m}|$ ) na qual este mecanismo predomina é denominada "zona de drenagem residual". e extende-se até o ponto denominado "grau de saturação residual" (**Sr**), que é definido como o grau de saturação no qual a fase molhante tornase necessariamente descontínua.

# 2.5. Análise da relação entre o processo de dessaturação em meios porosos e a difusividade

WHITE et al (1972) mostraram que o ponto de início da permeabilização do meio ao fluxo de massa de ar (PIP) determinado em 9 amostras de solo, coincidiu com o ponto de inflexão da curva de retenção. Esse ponto de inflexão representa o ponto de máxima variação do grau de saturação, por unidade de variação de  $|\psi m|$ . Embora o autor tenha trabalhado com fluxo de massa, afirma que também a difusão através dos poros ocupados com ar em um meio poroso homogêneo, terá seu início quando os valores de potencial mátrico e de saturação, corresponderem aos valores críticos  $\mathbf{S_{pip}} \in |\psi m_{pip}|$ . Nesse ponto deve ocorrer a interconexão dos poros drenados e a permeabilização do meio, devido à formação de caminhos contínuos por onde os gases podem difundir-se. Se o estudo do processo de drenagem for feito por meio da relação **sar = sar** ( $|\psi m|$ ), e não da relação  $\mathbf{S} = \mathbf{S}$  ( $|\psi m|$ ), teremos de considerar a existência do ponto **sar**<sub>pip</sub>.

Os resultados de GLINSKI e STEPNIEWSKI (1986), citados na página 16, mostraram que durante o processo de drenagem, sar aumenta continuamente, enquanto t parece ser crescente apenas em um certo intervalo de valores de sar, que será aqui designado por  $\Delta sar_{\tau}$ . Haverá então um valor de sar para definir o limite inferior de  $\Delta sar_{\tau}$  e outro valor de sar para definir o limite superior desse intervalo. A relação sar = sar (|\u03c8m|) pode ser obtida a partir da transformação da relação  $\theta = \theta$  (|\u03c8m|) Conhecendo-se sar = sar (|\u03c8m|), pode-se determinar os valores de |\u03c8m] correspondentes aos valores de sar que delimitam o intervalo  $\Delta sar_{\tau}$ , e a partir daí, definir também um intervalo | $\Delta \mu_{m_{\tau}}$ |.

Para valores de potencial mátrico maiores que os do intervalo  $|\Delta\psi m_{\tau}|$ , o valor de  $\tau$  é aproximadamente constante. Pode-se concluir a partir dos trabalhos revisados, que nas relações do tipo Ds/D0 = Ds/D0(sar) propostas, o coeficiente  $\tau$  foi considerado constante e incluído nos parâmetros de ajuste dos modelos matemáticos propostos. Essa é uma suposição válida para meios porosos secos, mas quando há presença de água não se pode aceitá-la.

2.5.1. Comportamento do coeficiente de transmitância em valores de sar menores que os do intervalo  $\Delta sar_r$ 

Se sar < sar<sub>pip</sub>, pode-se assumir que ainda não houve drenagem de uma quantidade suficiente de poros para possibilitar a formação de caminhos contínuos preenchidos com ar, que permitam a permeação do meio considerado pelos gases que se difundem. Portanto o coeficiente  $\tau$  do meio deve ter valor próximo de zero, e por conseguinte também deverá ser muito pequeno o coeficiente **Ds/D0** (O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> tem coeficiente de difusão na água 10.000 vezes menor que no ar).

Dois trabalhos recentes apresentam resultados concordantes com o raciocínio apresentado no parágrafo anterior. HODGSON e MACLEOD (1989) estudaram a difusão de  $O_2$  em amostras coletadas na camada de 0 a 30 cm em um vertissolo. A relação entre **sar** e a densidade de fluxo de  $O_2$  (F), foi ajustada a um modelo de dois estágios, do tipo:

$$F = b.[(\varepsilon \operatorname{ar} - \varepsilon \operatorname{ar} 0) + \sqrt{(\varepsilon \operatorname{ar} - \varepsilon \operatorname{ar} 0)^2}] \qquad (2.4)$$

em que,

ear0 é o valor mínimo de ear no qual constatou-se o início da difusão;b é o coeficiente de regressão.

O termo sob a raíz quadrada assegura que F será igual a zero quando **car < car0**. Ou seja, para valores de **sar** abaixo dos quais não se constatou experimentalmente a ocorrência de difusão, F assumirá sempre valor zero. Para valores de **car > car0**, o crescimento de F será linearmente relacionado com **car**.

SHIMAMURA (1992) mediu a difusão de  $O_2$  e determinou a relação **sar** vs. **Ds/D0** em amostras de areia com mistura de partículas finas (diâmetro < 75 µm) variando entre 0 e 50%. Para os dados obtidos com amostras secas, o autor ajustou aos resultados uma equação do tipo **Ds/D0 = sar<sup>µ</sup>**, onde µ é uma constante que depende da percentagem de partículas com diâmetro menor que 75 µm na amostra. Para amostras úmidas, a equação ajustada foi do tipo **Ds/D0 = \alpha(sar - \beta)**, válida para valores de **sar** < 30%. A constante **β** é um indicador da proporção de poros bloqueados pela água, através dos quais os gases difundem-se muito lentamente. Analisando os dois trabalhos, pode-se interpretar o **sar0** de HODGSON & MACLEOD (1989) e o **β** da equação proposta por SHIMAMURA (1993) para meios porosos úmidos, como valores a partir do quais Ds/D0 passará a crescer com o aumento de **sar**. Há, portanto, indícios de uma relação entre **sar0**,  $\beta$  e **sar**<sub>Dip</sub>.

2.5.2. Definição dos valores de sar e  $|\psi m|$  que delimitam os intervalos Asar, e  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ 

Os trabalhos de HODGSON e MACLEOD (1989) e SHIMAMURA (1992) mostraram que durante a drenagem de um meio poroso, ocorre um valor de **sar** a partir do qual **Ds/DO** apresenta crescimento acentuado. Porém, esses autores não propuseram nenhum método para estimar esse valor crítico de **sar**, sendo a sua determinação feita após a análise dos dados experimentais. Com base na literatura revisada, pode-se afirmar que seria possível fazer uma estimativa de **sarO** e  $\beta$ determinando o ponto de inflexão da curva da relação **sar = sar** ( $\psi$ m). Parte-se do princípio que **sar**pip deve ser o valor a partir do qual o coeficiente  $\tau$  começa a crescer com **sar**, constituindo-se assim no limite inferior do intervalo **Asar**<sub> $\tau$ </sub>.

Para estabelecer uma hipótese sobre o valor de **car** no limite superior do intervalo  $\Delta car_{\tau}$ , considerou-se o processo de drenagem na "zona de transição secundária" da curva  $\mathbf{S} = \mathbf{S}$  ( $|\boldsymbol{\psi}\mathbf{m}|$ ), mostrada na Figura 5, que foi descrito por WHITE (1968). A variação do grau de saturação nessa zona, para um certo incremento no potencial mátrico, é, segundo o autor, proporcional ao número de poros que podem ser drenados devido a este incremento de  $|\boldsymbol{\psi}\mathbf{m}|$ :

$$\frac{\Delta S}{|\Delta \psi m|} \propto f(p) \tag{2.5}$$

em que f(p) é a frequência de poros que podem ser ocupados pelo ar devido ao incremento  $|\Delta \psi m|$ .

Durante a drenagem de um meio poroso, o mecanismo discreto estará presente até que todos os poros sejam penetrados pela fase não molhante. Depois que o mecanismo discreto torna-se insignificante, o prosseguimento da drenagem passa а depender principalmente do mecanismo contínuo. Este é o ponto onde termina a zona de transição secundária e começa a zona de drenagem residual. A hipótese adotada nessa pesquisa é a seguinte: o crescimento da transmitância do meio acontetce até um valor de | um | dentro da zona de transição secundária, no qual o mecanismo discreto começa a perder sua importância relativa no processo de drenagem do meio poroso. Em outras palavras, acredita-se que o intervalo de valores de sar onde ocorre o desbloqueio de poros ocupados com água, durante a drenagem de um meio poroso (predominância do mecanismo discreto), corresponde ao intervalo Asar, onde o coeficiente  $\tau$  é crescente. Se for possível definir até que valores de sar e de | ym | o mecanismo discreto mantém sua predominância no processo de dessaturação, o intervalo  $A \epsilon a r_{\tau}$  estará também definido.

Face ao exposto, resolveu-se definir o limite superior do intervalo  $\Delta \epsilon ar_{\tau}$  a partir da análise das frequências  $f(\mathbf{p})$  dos poros que podem dessaturar sob incrementos unitários em  $|\Psi\mathbf{m}|$ . A partir da relação  $\epsilon ar = \epsilon ar(|\Psi\mathbf{m}|)$ , pode-se obter valores da taxa d $\epsilon ar/d|\Psi\mathbf{m}|$ , que são proporcionais aos valores de  $f(\mathbf{p})$ . O limite superior dos intervalos  $\Delta \epsilon ar_{\tau}$  e  $|\Delta\Psi\mathbf{m}_{\tau}|$  será definido por valores de  $\epsilon ar$  e  $|\Psi\mathbf{m}|$  nos quais a taxa d $\epsilon ar/d|\Psi\mathbf{m}|$  apresentar valores suficientemente pequenos

que indiquem que f(p) tende a tornar-se insignificante. Isto será tomado como uma indicação de que a importância do mecanismo discreto no processo de drenagem foi bastante diminuída.

A implicação prática decorrente, caso essa proposição seja correta, é a possibilidade de prever um intervalo onde pequenas variações no valor de  $|\psi m|$  devem provocar grandes variações no coeficiente  $\tau$ , e por consequência em **Ds/DO**. Portanto, para assegurar condições adequadas às trocas gasosas entre o ar do solo e o ar atmosférico, seria necessário, através do manejo da drenagem, manter valores de  $|\psi m|$  no solo maiores que aquele correspondente ao limite superior do intervalo  $|\Delta\psi m_{\tau}|$ . Assume-se então que em valores de  $|\psi m|$ maiores que o valor do limite superior do intervalo  $|\Delta\psi m_{\tau}|$ , as variações em  $|\psi m|$  não devem provocar modificações tão acentuadas em **Ds/DO**.

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

A parte experimental da pesquisa consistiu de duas fases distintas. Na primeira fase foram determinadas as funções  $\theta = \theta(|\psi m|)$ , **sar = sar(|\psi m|)** e d**sar/d|\u03c6mm| = dsar/d|\u03c6mm|(|\u03c6mm|)**, em meios porosos constituídos a partir de material granular coletado no solo selecionado. Essas funções foram usadas para definir os limites dos intervalos Asar<sub>\u03c7</sub> e |A\u03c6mm\_1|, nos quais previu-se que a transmitância do meio deveria apresentar variação acentuada, durante processos de drenagem.

Na segunda fase da parte experimental, determinou-se o valor dos coeficientes Ds/D0 e  $\tau$  em pares de valores ( $\epsilon ar$ ,  $|\psi m|$ ) escolhidos de modo a poder verificar se os resultados experimentais confirmariam que o intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$  proposto neste trabalho, compreende uma faixa de valores de  $|\psi m|$  onde o coeficiente  $\tau$  apresenta variação acentuada.

3.1. Parte 1: Relações  $\theta = \theta(|\psi m|)$ ,  $\varepsilon ar = \varepsilon ar(|\psi m|) e d\varepsilon ar/d|\psi m| = d\varepsilon ar/d|\psi m|) e definição dos limites superior e inferior dos intervalos <math>\Delta \varepsilon ar_{\tau}$  e  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ 

3.1.1. Solo selecionado

Selecionou-se para estudo um solo de importância regional no litoral sul de Santa Catarina, que é uma das regiões agrícolas mais ricas do estado. O solo é classificado como CAMBISSOL EUTRÓFICO, textura média, unidade de mapeamento Jacinto Machado. No Apêndice 1 pode ser encontrada a descrição detalhada do perfil e informações gerais sobre o uso dado ao mesmo na região. O Quadro 1 apresenta a composição granulométrica e outros dados do solo. Este solo foi selecionado por apresentar características interessantes para esta pesquisa, tais como distribuição equilibrada das frações granulométricas e ampla faixa de distribuição de tamanho de poros, como se pode inferir a partir da Figura 6 onde estão representadas uma das curvas de retenção ( $\theta = \theta(|\psi m|)$ ) do Cambissolo e uma curva de retenção determinada em amostra de Areia Quartzoza, com 92,1% de areia fina.

A intenção inicial era que o experimento fosse realizado utilizando-se apenas amostras com estrutura natural. Porém, constatouse variação acentuada na densidade do Cambissolo, em função do ponto de coleta (linha de plantio ou entre linha). Os valores de densidade variaram entre 1,16 e 1,42 g/cm<sup>3</sup>. Essa diferença pode ocasionar grandes variações na distribuição de poros por tamanho entre duas amostras de um mesmo solo, e em consequência relações **car** vs. **Ds/DO** muito diferentes, conforme constatou CURRIE (1984). Por essa razão, optou-se por trabalhar com amostras deformadas, preparadas após secagem ao ar e peneiramento em peneira de 2 mm, visando diminuir as variações de densidade.

Areia grossa (१)	0,2	
Areia fina (%)	44,5	
Silte (%)	29,5	
Argila (%)	25,8	
Densidade de amostras com	1,24 < d < 1,34	
estrutura natural (g.cm <sup>-3</sup> )	(10 amostras)	
(90% de probabilidade de que		
a densidade média esteja		
contida no inter <b>v</b> alo)		
Densidade dos sólidos (g.cm <sup>-3</sup> )	2,56	

QUADRO 1. Composição granulométrica, densidade do solo com estrutura natural e densidade dos sólidos do Cambissolo.

Fonte: Análise realizada na EPAGRI/C.T.A. Chapecó - SC

## 3.1.2. Preparo dos meios porosos

Para a determinação da curva de retenção, o material granular do Cambissolo foi acondicionado em quatro anéis de aço galvanizado cromados, com 20 mm de altura e 55 mm de diâmetro interno. Na base dos anéis, foram colados discos de papel de filtro com porometria em torno de 7 a 10  $\mu$ m, para favorecer o contato entre o meio poroso e a placa de cerâmica e também para evitar perda de material. O material granular foi despejado suavemente no interior do anel até um terço de sua altura. A seguir, foram dadas 5 a 10 batidas suaves no fundo do anel com um pedaço de madeira, para que o material se acomodasse em seu interior. Esse procedimento foi repetido até que o anel ficasse cheio de solo até a borda, sem excessos.



Figura 6. Ilustração da distribuição de tamanho de poros do Cambissolo, observável por meio de comparação com a curva de retenção de amostra de Areia Quartzoza com 92,1% de areia fina.

As curvas de retenção foram determinadas a partir de ciclos de secamento (drenagem). Cada meio poroso foi saturado individualmente em água destilada e deaerada, por 48 a 72 horas, em dessecador mantido sob vácuo parcial de aproximadamente 30 kPa. O nível da água no dessecador permaneceu em torno de 2/3 da altura do anel. Após a saturação, o anel foi retirado do dessecador, pesado, e colocado no porosímetro de água para a determinação da curva de retenção.

3.1.3. Descrição do porosímetro de água

O método tradicional de determinação da funcão de retenção de água, envolve a obtenção de uma série de pontos de equilíbrio entre a áqua presente no meio poroso e uma quantidade de água pura, com potencial conhecido, tomada como referência para comparação. Para isso é necessário que se promova inicialmente a redução do potencial da áqua pura, pois a áqua caminha sempre de zonas de maior, potencial para outras de menor potencial. O porosímetro possui um pistão, através do qual a pressão sobre a massa de água de referência é reduzida a valores subatmosféricos. A Figura 7 apresenta um esquema do porosímetro de áqua e relaciona as partes que o compõem. Na Figura 8 pode-se observar um corte longitudinal da câmara de sucção. O porosímetro usado no experimento foi desenvolvido a partir do modelo proposto por SU e BROOKS (1980). O nome porosímetro deve-se a que o equipamento também pode ser usado na determinação da distribuição de tamanho de poros de um meio, através de curvas de embebição.

A principal diferença entre o porosímetro e o equipamento utilizado por SU e BROOKS (1980), deve-se ao fato de que esses autores propuseram que a variação da massa de água presente na amostra fosse determinada com base na elevação do nível da água no tubo capilar e na bureta; a cada equilíbrio deveria ser calculada a variação de volume nos dois tubos, que multiplicada pela densidade da água forneceria a variação de massa. Nesta pesquisa não foi empregado esse método, devido à utilização de tensões maiores que aquelas usadas no equipamento original, o que provocou formação de pequenas bolhas de ar no interior do sistema quando o vácuo parcial elevava-se acima de 20 kPa, mesmo utilizando água destilada e desaerada. Por essa razão, optou-se por determinar a variação na massa de água entre dois equilíbrios sucessivos através da pesagem do anel com o meio poroso.

Outra modificação importante foi a adaptação da "Tempe Presure Cell", fabricada por Soilmoisture Equipment Corp., como câmara de sucção. Esse instrumento é uma pequena câmara de pressão, com 12 cm de diâmetro, que é fornecido com placas porosas de pressão de borbulhamento de 20, 50 e 100 kPa. As modificações introduzidas consistiram na troca da tampa original por outra que facilitasse a remoção do anel por ocasião das pesagens, e na adaptação de um tubo na parte inferior do equipamento para a comunicação com a massa de água pura, com potencial conhecido, tomada como referência. A placa porosa utilizada foi a de 50 kPa.

O porosímetro foi utilizado na determinação de pontos da curva de retenção para valores de potencial mátrico de até -35 kPa apenas. Os outros pontos foram determinados na câmara de pressão. As razões que levaram a opção pelo uso do porosímetro e não de equipamentos tradicionais, como a mesa de tensão e o funil de placa porosa para pontos com baixos valores de potencial mátrico, foram a rapidez na obtenção dos pontos de equilíbrio e a precisão na determinação do momento em que ocorre o equilíbrio.

O Apêndice 2 descreve o método de trabalho adotado para operar o porosímetro e o tratamento dado aos resultados (cálculos). O Apêndice 3 apresenta um modelo da folha de coleta de dados usada nas determinações com o porosímetro e as folhas de cálculo com os dados das curvas escolhidas.



### Partes componentes:

- 1. Mangueira de captação de água
- 2. Válvula da captação
- 3. Válvula da câmara de sucção
- 4. Placa de nylon com visor para observar formação de bolhas de ar
- 5. Válvula do capilar
- 6. Válvula da bureta
- 7. Mangueira da câmara de sucção
- 8. Câmara de sucção
- 9. Recipiente para coleta de mercúrio
- 10. Manômetro de mercúrio
- 11. Manômetro de água

- 12. Bureta
- 13. Capilar
- 14. Pistão
- 15. Émbolo do pistão
- 16. Válvula de escape 1
- 17. Válvula do pistão
- 18. Válvula de escape 2
- 19. Válvula do manômetro de água
- 20. Régua graduada

Figura 7. Esquema do porosímetro de água



Escala 1:1

Partes componentes:

- 1. Base de madeira para sustentar a câmara
- 2. Corpo da câmara em material plástico
- 3. Placa de cerâmica
- 4. Anel metálico com amostra de solo
- 5. Disco de papel de filtro colado na base do anel
- 6. Orifício por onde sai a água da amostra de solo
- 7. Anel metálico que delimita o interior da câmara
- 8. Tampa da câmara
- 9. Parafuso de fixação
- 10. Porca tipo borboleta
- 11. O-rings

Figura 8. Esquema da câmara de sucção.

3.1.4. Determinação da relação  $\theta = \theta(|\psi m|)$  para os meios porosos CB1 e CB2

Foram determinadas quatro curvas de retenção em meios porosos preparados com material coletado no Cambissolo, e escolhidas duas para representá-lo, correspondentes aos meios CBl e CB2. A escolha recaiu sobre tais curvas por ter havido maior uniformidade na preparação dos meios porosos e nos resultados obtidos.

A descrição matemática da relação entre a umidade volumétrica das amostras de solo e o potencial mátrico foi feita através do modelo de VAN GENUCHTEN (1980). A equação é a seguinte:

$$\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta} \boldsymbol{r} + (\boldsymbol{\theta} \boldsymbol{s} - \boldsymbol{\theta} \boldsymbol{r}) \cdot \left[1 + (\boldsymbol{\alpha} \cdot |\boldsymbol{\psi}\boldsymbol{m}|)^n\right]^{-m}$$
(3.1)

em que,

 $\theta$  = umidade volumétrica (m<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>);

|**\u03c6**m| = potencial mátrico, em valores positivos (kPa);

 $\theta \mathbf{r} = \text{umidade residual } (m^3, m^{-3});$ 

 $\theta s = umidade$  correspondente à saturação do meio poroso  $(m^3.m^{-3});$  $\alpha$  (kPa<sup>-1</sup>), n e m são os parâmetros empíricos do modelo.

Os valores de  $\theta r$ ,  $\theta s$  e dos parâmetros  $\alpha$ , n e m foram estimados para cada uma das curvas, por meio do método de regressão não linear de Gauss-Jordan, usando o programa de computador para ajuste de curvas "Jandel Scientific Tablecurve". O Quadro 2 apresenta os valores estimados pelo programa de ajuste e os seguintes indicadores, que expressam a qualidade do ajuste obtido: (a) coeficiente de ajuste, calculado pela relação entre a soma dos quadrados dos desvios da regressão e a soma dos quadrados dos desvios totais; (b) soma dos quadrados dos desvios residuais; (c) valor F, calculado pela relação entre o quadrado médio da regressão e o quadrado médio do resíduo.

As Figuras 9 e 10 mostram as curvas ajustadas, com indicação dos pontos determinados no porosímetro e na câmara de pressão.

QUADRO 2. Valores estimados para os parâmetros empíricos  $\alpha$ , m e n do modelo de VAN GENUCHTEN (1980), umidade residual ( $\theta$ r), umidade de saturação ( $\theta$ s) e indicadores coeficiente de ajuste ( $r^2$ ), soma dos quadrados dos desvios residuais (**SQres**) e valor F para as curvas de retenção dos meios porosos CB1 e CB2, do Cambissolo.

Anostra	CB1	CB2
Porosidade (%)	51,5	52,5
<b>Densidade</b> (g.cm <sup>-3</sup> )	1,24	1,22
$\alpha$ (kPa <sup>-1</sup> )	0,62957	0,39930
n	24,04394	22,80639
m	0,01094	0,01305
<b>0r</b> (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,03833	0,03756
<b>0s</b> (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,51402	0,52202
SQres	9,14272.10 <sup>-4</sup>	6,86048.10 <sup>-4</sup>
<b>r</b> <sup>2</sup>	0,99537	0,99709
F	484,16*	770,90*

\* - Significativo ao nível de 1% de probabilidade.



Figura 9. Gráfico da relação  $\theta = \theta$  (| $\psi m$ |) para o meio poroso CB1, obtida a partir de um ciclo de drenagem e ajustada pelo modelo de VAN GENUCHTEN (1980).



Figura 10. Gráfico da relação  $\theta = \theta$  (| $\psi m$ |) para o meio poroso CB2, obtida a partir de um cicílo de drenagem e ajustada pelo modelo de VAN GENUCHTEN (1980).

3.1.5. Relações car = car ( $|\psi m|$ ) e dear / d $|\psi m|$  = dear / d $|\psi m|$ ( $|\psi m|$ ) para os meios porosos CB1 e CB2 e definição dos limites dos intervalos  $\Delta car_{\tau}$  e  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ 

A relação **sar = sar(|ψm|**) foi obtida a partir da transformação das equações das curvas de retenção, ajustadas pelo modelo de VAN GENUCHTEN (1980). Estabeleceu-se inicialmente que:

$$\theta i = P - \varepsilon ari \tag{3.2}$$

**θi** é um valor qualquer de umidade volumétrica;

**P** é a porosidade total do meio, calculada por **P** = 1 - dp.d<sup>-1</sup>, onde dp é a densidade das partículas sólidas do meio em g.m<sup>-3</sup> e d é a sua densidade global em g.m<sup>-3</sup>;

**sari** é um valor qualquer de volume de poros com ar.

Disto decorre que:

$$\theta r = P - \varepsilon_{a I max} \tag{3.3}$$

$$\theta s = P - \varepsilon a Imin \tag{3.4}$$

sarmax é o maior valor alcançado por sar, justamente quando θi=θr; sarmin é o menor valor alcançado por sar, justamente quando θi=θs.

Substituindo as equações 3.2, 3.3 e 3.4 em 3.1, temos:  $P - \varepsilon ari = P - \varepsilon armax + (P - \varepsilon armin - (P - \varepsilon armax)) \cdot [1 + (\alpha \cdot |\psi m|)^n]^{-m}$  (3.5) que após simplificação resulta em:

Os parâmetros empíricos  $\alpha$ , m e n permaneceram os mesmos, e conhecendo  $\theta r$  e  $\theta s$ , determinou-se a equação 3.6 para os meios CB1 e CB2 do Cambissolo. Essas equações originaram as curvas apresentadas na Figura 11.



Figura 11. Curvas da relação sar = sar (|ψm]), obtidas a partir da transformação das equações de VAN GENUCHTEN, ajustadas para os meios porosos CB1 e CB2 do Cambissolo
As equações transformadas, que estão representadas na Figura 11, são as seguintes: meio CB1 -  $\varepsilon ar = 0,477 - 0,476.[1 + (0,62957.|\psi\pi|)^{24,04394}]^{-0,01094}$  (3.7) meio CB2 -  $\varepsilon ar = 0,487 - 0,484.[1 + (0,39930.|\psi\pi|)^{22,80639}]^{-0,01305}$  (3.8)

As curvas da Figura 11 não representam todo o intervalo de potenciais mátricos correspondente ao ajuste. Optou-se por representar apenas o intervalo  $0 \leq |\psi\mathbf{m}| \leq 100$  kPa, por que essa é a faixa onde a variação de **sar** em função de  $|\psi\mathbf{m}|$  é mais acentuada.

Assumiu-se que o limite inferior do intervalo crítico de valores de  $|\psi\mathbf{m}|$  no qual a transmitância do meio deve apresentar grande redução ( $|\Delta\psi\mathbf{m}_{\tau}|$ ), coincide com  $|\psi\mathbf{m}_{pip}|$ . Os valores de  $|\psi\mathbf{m}_{pip}|$  para os meios CB1 e CB2 do Cambissolo, foram obtidos derivando a equação de VAN GENUCHTEN (1980) ajustada para cada um dos meios e encontrando os pontos onde a variação de  $\theta$  com  $|\psi\mathbf{m}|$  foi máxima (ponto de inflexão da curva). Os valores calculados de  $|\psi\mathbf{m}_{pip}|$  podem ser vistos no Quadro 3.

Os limites superiores de  $\Delta \operatorname{sar}_{\tau}$  e de  $|\Delta \psi m_{\tau}|$  foram determinados com o auxílio da relação d $\operatorname{sar}/d|\psi m| = \operatorname{dear}/d|\psi m|(|\psi m|)$ . Derivando a equação 3.6 em relação a  $|\psi m|$ , obteve-se a equação:

$$\frac{d\varepsilon ar}{d|\psi m|} = \frac{(\varepsilon ar_{max} - \varepsilon ar_{min})}{\left[1 + (\alpha . |\psi m|)^n\right]^m} \cdot m \cdot (\alpha . |\psi m|)^n \cdot \frac{n}{\left[|\psi m| \cdot (1 + (\alpha . |\psi m|)^n\right]}$$
(3.9)

A equação 3.9 nos dá a taxa de variação de **sar** por unidade de variação de  $|\psi\mathbf{m}|$ . Substituindo os valores já conhecidos de  $\mathbf{sar_{max}}$ ,  $\mathbf{sar_{min}}$ ,  $\alpha$ ,  $\mathbf{m}$  e  $\mathbf{n}$  na equação 3.9, obteve-se as equações equivalentes para os meios CB1 e CB2, que originaram as curvas representadas na Figura 12. Essas curvas também abrangem apenas o intervalo  $0 \leq |\psi\mathbf{m}| \leq 100$  kPa, que é o de maior interesse nesse estudo.



Figura 12. Variação da fração do volume de poros com ar (sar), por unidade de variação do potencial mátrico (|ym|), em função do potencial mátrico, para os meios porosos CB1 e CB2 do Cambissolo.

O intervalo  $\Delta \operatorname{sar}_{\tau}$ , que se procurou delimitar, é um intervalo de valores de sar no qual, devido ao mecanismo de drenagem discreto, acredita-se que deva ocorrer grande aumento na transmitância do meio poroso em uma pequena faixa de valores de  $|\psi m|$ , que corresponde ao intervalo  $|\Delta\psi m_{\tau}|$ . A definição do limite superior dos intervalos  $\Delta \operatorname{sar}_{\tau}$  e  $|\Delta\psi m_{\tau}|$  para o solo estudado, foi feita a partir da análise das curvas das Figuras 11 e 12. A verificação da adequacidade do método adotado, foi feita na segunda fase da parte experimental.

Analisando a Figura 11, concluiu-se que as curvas ali representadas podem ser divididas em dois estágios distintos: - Estágio 1, que corresponde a valores de |ψm| ≤ 20 kPa, e onde se nota que a curva apresenta incinação acentuada;

- Estágio 2, onde o incremento de **sar** com |**ym**| ocorre numa proporção bem menor que a do estágio 1 (a curva apresenta inclinação suave).

Na Figura 12 podemos observar a inclinação das curvas da Figura 11 em cada valor de |wm|, através da taxa dɛar/d|wm|. Essa taxa atinge seu valor máximo no PIP e cai abaixo de 10% do valor máximo, quando |wm| atinge 20 kPa. A partir daí, dɛar/d|wm| continua caindo à medida em que aumenta o valor de |wm|, porém com variação bem menos acentuada. Com base nessa análise concluiu-se que o acentuado incremento observado no valor de ɛar no primeiro estágio da curva, deve ser atribuído à entrada de ar nos poros, com a consequente liberação de volumes de água retidos por forças capilares (mecanismo de drenagem discreto). A suposição feita foi que o volume de água liberado quando o potencial mátrico consegue suplantar as forças de adsorção (mecanismo contínuo), é bem menor que aquele liberado pelos poros capilares. O segundo estágio foi interpretado como aquele no qual predomina o mecanismo de drenagem contínuo, sendo esta a razão dos pequenos valores de d**sar**/d|**ym**|. Portanto, no primeiro estágio devem ocorrer as alterações mais importantes na transmitância do meio poroso. Em vista disso, assumiu-se que o limite superior de  $|\Delta ym_{\tau}|$ , deve coincidir com o valor de |**ym**| no final do primeiro estágio.

O Quadro 3 apresenta os valores de  $|\psi\mathbf{m}|$  e **sar** que delimitam os intervalos  $\Delta \mathbf{sar}_{\tau}$  e  $|\Delta \psi \mathbf{m}_{\tau}|$  para os meios CB1 e CB2, e também valores de umidade volumétrica e da taxa d**sar**/d $|\psi\mathbf{m}|$ correspondentes ao início e final desses intervalos.

QUADRO 3. Limites inferior e superior dos intervalos  $\Delta \epsilon ar_{\tau} e |\Delta \psi m_{\tau}|$  e valores de umidade volumétrica e de d $\epsilon ar/d|\psi m|$  nesses limites, para os meios porosos CB1 e CB2.

Meios Porosos	CB1	CB2
Limite inferior de   <b>Δψm<sub>ç</sub>,</b> em kPa *	1,79	2,83
Limite superior de   <b>Δψm<sub>τ</sub>,</b> em kPa <b>**</b>	20	20
Umidade no limite inferior de $\Delta \epsilon ar_{\tau}$ (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,499	0,504
Umidade no limite superior de $\Delta \epsilon_{\mathbf{ar}_{\tau}}$ (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,283	0,299
Valor de <b>sar</b> no limite inferior de $\Delta \epsilon ar_{\tau}$ (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,016	0,021
Valor de <b>sar</b> no limite superior de $\Delta sar_{\tau}$ (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,232	0,226
$d\epsilon ar/d \psi m $ no limite inferior de $ \Delta \psi m_{\tau} $	0,064	0,046
(m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> .kPa <sup>-1</sup> )		
$d_{\epsilon ar}/d \psi_{m} $ no limite superior de $ \Delta \psi_{m_{\tau}} $	0,003	0,004
$(m^3.m^{-3}.kPa^{-1})$		

\* - Coincidente com |Ψmpip|.

\*\* - Coincidente com o final do estágio 1 da curva **εar** vs. |Ψm|.

3.2. Parte 2: Estimativa da variação do coeficiente t durante o processo de drenagem

O cálculo do coeficiente  $\tau$  pode ser feito a partir da relação  $\tau = Ds/D0.\epsilon ar$ . Por essa razão, determinou-se o coeficiente Ds em pares de valores  $(|\psi m|, \epsilon a r)$  de interesse ao teste da hipótese de pesquisa. Para testar essa hipótese, que afirma que o coeficiente  $\tau$  do meio poroso deveria mostrar grande incremento nos limites do intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|, \tau$  foi calculado em meios com  $|\psi m|$  correspondente ao limite superior do intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$  (denominado  $\tau sup$ ), em meios porosos com material granular seco ao ar ( $\tau$ sec), e o valor de  $\tau$  foi arbitrado em meios porosos saturados (tsat). A intenção inicial era calcular o coeficiente  $\tau$  no par de valores (sar,  $|\mathbf{wm}|$ ) correspondente ao início intervalo |**Δψπ**<sub>r</sub>|. Porém, conforme será visto adiante neste do capítulo, as determinações de Ds feitas em meios porosos com valores de **sar** menores que 3,0 % estão sujeitas a erros experimentais muito grandes. Para evitar o uso de dados pouco confiáveis, resolveu-se considerar o valor de  $\tau$  no início do intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$  igual ao valor de  $\tau$ sat, que é o valor de  $\tau$  no solo saturado. Atribuiu-se valor zero a **rsat**, pois o valor do coeficiente de difusão dos gases na água é muitas vezes menor que no ar. Com os valores de  $\tau$  calculados, obtivemos At1, dado por tsup - tsat e At2, dado por tsec - tsup. O teste da hipótese de pesquisa consistiu em comparar  $\Delta \tau 1$  e  $\Delta \tau 2$ . Assumiu-se que se a variação percentual de  $\tau$  dentro de A $\tau$ 1 fosse maior Δτ2, a hipótese estaria corroborada pelos resultados que em experimentais. Calculou-se também o coeficiente  $\tau$  em meios porosos com **Ear** em torno de 15%. A esse valor de **Ear**, o valor de  $|\Psi m|$  nos meios

porosos é de 10 kPa aproximadamente, o que corresponde à metade do valor de  $|\psi m|$  no limite superior do intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ , que é de 20 kPa. Isto possibilitou uma observação melhor da variação de  $\tau$  dentro do intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ .

### 3.2.1. Preparo dos meios porosos para a difusão

Os meios porosos nos quais foram feitas as determinações de Ds, foram preparados em cilindros amostradores de alumínio com 28,5 mm de diâmetro interno e 100 mm de comprimento, de acordo com as recomendações de GLAUZ e ROLSTON (1989), para minimização dos erros experimentais. O preparo dos meios porosos foi feito da seguinte forma: discos de tela fina de nylon, com o mesmo diâmetro dos cilindros de alumínio, foram colados em uma de suas extremidades com a finalidade de sustentar o material granular. Esse material, conforme descreveu-se no item 3.1.1 e no Apêndice 1, foi coletado em um Cambissolo, posto a secar ao ar, destorroado com rolo de madeira e passado em peneira com aberturas de 2 mm. O material granular seco ao ar foi adicionado aos cilindros em camadas de 2 cm de altura e acomodado com 3 a 4 pancadas suaves sobre uma superfície de madeira. Novas camadas foram acrescentadas, até que o volume de cada cilindro fosse completado. Colou-se um disco de tela de nylon na outra extremidade dos cilindros, para que os mesmos pudessem ser colocados na célula de difusão na posição horizontal, sem perda de material granular.

Através do procedimento descrito, preparou-se quatro meios porosos em cilindros de 100 mm de comprimento, para as quatro repetições da determinação nos meios secos ao ar. Os meios porosos úmidos foram preparados da mesma forma que os meios porosos secos, e depois saturados em água destilada e deaerada por 72 horas, com fluxo ascendente. Depois foram submetidos à drenagem no porosímetro, até valores de **sar** previamente escolhidos.

Na preparação dos meios porosos úmidos, quatro deles foram drenados até o equilíbrio com  $|\psi\mathbf{m}| = 10$  kPa, e outros quatro foram drenados até o equilíbrio com  $|\psi\mathbf{m}| = 20$  kPa, o que corresponde à obtenção de valores de **car** de aproximadamente 15,0% e 23,0%.

Antes da saturação, o material granular foi esterilizado em autoclave para eliminar bactérias anaeróbicas produtoras de metano, que poderiam estar presentes no solo, o que comprometeria o resultado das determinações, como se verá adiante. A possibilidade de recontaminação dos meios porosos por esse tipo de bactérias, durante o tempo de preparo que precede as determinações, pode ser considerada muito pequena.

#### 3.2.2. Célula de difusão - aspectos construtivos

A determinação de **Ds** foi feita em um modelo de célula de difusão projetado e construído especialmente para a realização desta pesquisa. Tomou-se como base o modelo utilizado por SALLAM et al (1984), o qual está representado esquematicamente na Figura 13. Esse modelo foi modificado de modo a permitir o emprego de amostras de solo com estrutura natural ou deformada, acondicionadas em cilindros amostradores de alumínio de qualquer comprimento. No modelo original, só é possível trabalhar com amostras de estrutura deformada, acondicionadas na parte central do corpo da célula, que tem <sub>comprimento</sub> fixo. A Figura 14 apresenta uma representação simplificada de um corte transversal da célula de difusão utilizada no experimento e relaciona as partes que a compõem. As Figuras 15 a 20 mostram fotos do equipamento.





O procedimento empregado por SALLAM et al (1989) iniciava pela injeção de gás freon  $(CCl_2F_2)$  na câmara de entrada da célula de difusão, que permanecia isolada do meio poroso por um êmbolo móvel, durante a injeção do gás. A movimentação do êmbolo permitia o contato da câmara de entrada com o meio poroso, e assim tinha início a difusão do gás através do meio até a câmara de saída. Após um tempo pré-estabelecido, uma amostra de gás era removida da câmara de saída e analisada para determinar o teor de freon, num cromatógrafo de ionização por chama. A partir desse resultado os autores calcularam o coeficiente de difusão do meio poroso, no valor de **sar** em que o meio se encontrava.

No procedimento experimental adotado nesta pesquisa, substituimos o freon pelo gás metano ( $CH_{d}$ ). Outra modificação adotada, foi a tomada de amostras de gás sempre na câmara de entrada da célula de difusão, em função do modelo matemático utilizado. O modelo de célula de difusão projetado para essa pesquisa, manteve as principais características do modelo empregado por SALLAM et al (1984), pois é formado por duas câmaras fechadas, separadas por um meio poroso, e possui um êmbolo que tem por função isolar a câmara de entrada da amostra de solo e impedir que a difusão tenha início antes do momento desejado. Um outro modelo de célula de difusão, utilizado por ROLSTON (1986); HODGSON e MACLEOD (1989) e por SHIMAMURA (1992), possui apenas uma câmara, de modo que um dos lados da amostra fica em contato com a atmosfera. Sua desvantagem é a evaporação que ocorre na superfície da amostra, que fica exposta ao ambiente durante a determinação de Ds. É importante evitar que ocorra evaporação durante a determinação, pois Ds é obtido em função de sar, que deve permanecer inalterado.

A confecção das peças da célula de difusão foi feita a partir de tarugos e tubos de latão. Este material foi escolhido por sua baixa dureza, o que garante rapidez nos trabalhos com o torno e boa qualidade de acabamento e também por ter preço bem acessível, em comparação com bronze ou acrílico. Como se pode observar na Figura 14, em todas as conexões entre peças, foram previstos alojamentos para colocação de anéis de borracha para vedação. O dimensionamento dos alojamentos para esses anéis (O-rings), foi feito com base em recomendações de projeto para vedação de câmaras e tubulações que trabalham com elevada pressão interna, para maior segurança.



Figura 14. Representação simplificada, em corte transversal, da célula de difusão de duas câmaras utilizada no experimento.



Figura 15. Conjunto de peças que formam a célula de difusão.



Figura 16. Detalhe de um dos cilindros de alumínio onde foi colocado o material granular do Cambissolo, para a formação dos meios porosos, e da peça onde foi conectado.



Figura 17. Detalhe da peça que forma a câmara de entrada da célula de difusão, onde se pode ver a conexão de engate do manômetro diferencial.



Figura 18. Detalhe do êmbolo que veda a comunicação entre a câmara de entrada da célula de difusão e o meio poroso.



Figura 19. Conjunto de peças que formam a tampa da câmara de entrada da célula de difusão e detalhe do posicionamento da seringa usada para retirada de amostras gasosas.



Figura 20. Detalhe do orifício para coleta de amostras de gás na tampa da câmara de entrada e de seu sistema de vedação, provido de um disco de silicone. Para detectar vazamentos, foram realizados testes que consistiram na injeção de ar comprimido na célula de difusão mergulhada em água, para verificar a ocorrência de borbulhamento de ar. Nestes testes não foi constatada entrada de água no interior da célula. Contou-se com o apoio de colegas do departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, na elaboração e execução do projeto da célula de difusão..

# 3.2.3. Solução da equação da difusão de um gás não reativo em regime transiente, para a célula de difusão

SALLAM et al (1984) solucionaram a equação da difusão em regime transiente, para as condições da célula de difusão usada em seu experimento, utilizando o método numérico das diferenças finitas. Para usar este método na determinação de Ds, haveria duas opções: (a) adotar os mesmos valores de tamanho para as câmaras da célula de difusão e para o meio poroso, e ter nesses meios, valores de sar semelhantes àqueles usados pelos autores; (b) resolver numericamente a equação, para as condições da célula de difusão construída para esta pesquisa. A outra opção disponível, adotada nesse trabalho, foi o uso de uma solução analítica para o problema, proposta por GLAUZ e ROLSTON (1989), a partir da solução geral para o caso de células de difusão com câmaras de tamanho diferente, elaborada por SHAIR e COHEN (1969). GLAUZ e ROLSTON (1989) apresentaram uma análise de erro com a finalidade de propor recomendações para o projeto de células de difusão, de forma a minimizar o erro experimental, além de diagramas para estimativa do erro experimental para diversos valores de **car**, em função do comprimento do meio poroso e das câmaras de entrada e saída,

64

e do tempo de coleta de amostras do gás. Esses diagramas podem ser vistos na Figura 21.

Apresenta-se a seguir o delineamento matemático do problema e a solução proposta por GLAUZ e ROLSTON (1989). A difusão de um gás não reativo no solo, em regime transiente, é descrita por:

$$\operatorname{car.} \frac{\partial C}{\partial t} = Ds. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
(3.10)

em que,

C é a concentração do gás (g. m<sup>-3</sup>); t é o tempo (s); x é a distância (m); sar é dado em m<sup>3</sup>. m<sup>-3</sup>; Ds é dado em m<sup>3</sup>. m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

A figura 22 mostra um esquema das condições admitidas para a difusão em células de duas câmaras. A difusão será analisada assumindo-se que:

a) Na amostra de solo (-L  $\leq x \leq$  L), sar e Ds são constantes;

b) Nas duas câmaras ((-L + H)  $\leq x <$  L e L  $< x \leq$  (L + K)), D0 é constante;

c) A concentração do gás (C) e o fluxo difusivo não sofrem variação brusca nas interfaces solo-ar (x =  $\pm$  L);

d) O gás movimenta-se unicamente por difusão;

e) O gás dentro das câmaras mantém-se perfeitamente misturado com o ar, durante todo o tempo do experimento, devido a que sua difusão no ar é muitas vezes mais rápida que no solo.



Figura 21. Erro total relativo (dDs/Ds) e comprimento ótimo da câmara de entrada e do meio poroso, em função do tempo de coleta Comprimento da amostras, para seis valores de **sar.** de câmara de saída fixado em 40 Cm. Concentração de gás medida na câmara de entrada (Fonte: GLAUZ ROLSTON, е 1989).



Ce = Conc. de gás na câmara de entrada Cs = Concentração de gás na câmara de saída C0 = Concentração inicial

C(x, 0) = 0

Figura 22. Representação esquemática das condições iniciais para a célula de difusão de duas câmaras.

As condições iniciais do problema são:

$C(\mathbf{x}, 0) = C0$	$-(L+H) \leq x < -L$	(3.11a)
$C(\mathbf{x}, 0) = 0$	$-L < x \leq L$	(3.11b)

 $L \leq x \leq L+K$ 

A condição de contorno em x = -L, será:

$$Ce = C_0 + Ds / H \int_0^t (\partial C / \partial x) x = -L dt \qquad (3.12)$$

E a condição de contorno em 
$$x = L$$
, será:

(3.11c)

$$Cs = -Ds / K \int_{0}^{t} (\partial C / \partial x)_{x=L} dt \qquad (3.13)$$

68

onde **Ce** e **Cs** são respectivamente, a concentração de metano nas câmaras de entrada e de saída.

As equações (3.10), (3.12) e (3.13) podem ser adimensionalizadas, fazendo-se:

$$y = x/L$$
 e  $T = Ds.t/\epsilon ar.L^2$ 

Introduzindo y e T, as equações (3.10), (3.12) e (3.13) ficam com a seguinte forma:

$$\partial C/\partial T = \partial^2 C/\partial y^2$$
 (3.14)

Ce = C<sub>0</sub> + (1 / 
$$\beta$$
)  $\int_{0}^{T} (\partial C / \partial y)_{y=-1} dT$  (3.15)

$$Cs = -(\gamma / \beta) \int_{0}^{T} (\partial C / \partial y)_{y=-1} dT$$
(3.16)

onde:  $\gamma = H/K \in \beta = H/L.\epsilonar$ 

A solução analítica das equações (3.11), (3.14), (3.15)e (3.16) foi obtida por SHAIR e COHEN (1969), usando transformadas de Laplace. A solução na superfície de contorno entre o meio poroso e a câmara de saída (**y** = 1), é dada por:

$$c = \left(\frac{C}{C0}\right)_{y=1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\gamma + \beta}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[-A(\rho n) / B(\rho n)\right] \exp(-\rho n^2 \cdot \mathbf{T})$$
(3.17)

em que,

c é dado pela razão entre a concentração da mistura ar-metano na câmara de entrada num tempo qualquer e a concentração inicial;

 $\rho$ , A( $\rho$ ) e B( $\rho$ ) são parâmetros que dependem das dimensões da célula de difusão e de **sar**.

Quando T  $\geq$  2, é possível obter com apenas um termo, uma boa aproximação do somatório presente na equação 3.17, para valores de  $\beta \geq$  2. Como apenas um valor de  $\rho$  é necessário para a solução, a equação 3.17 se torna:

$$c = \frac{1}{1 + \frac{1}{\gamma} + \frac{2}{\beta}} - \frac{A(\rho)}{B(\rho)} \exp(-\rho^2 \cdot \mathbf{T})$$
(3.18)

Os demais termos são obtidos pelas seguintes equações:

$$\rho^{2} = 1/2 \cdot (1 + \gamma) \cdot 1/\beta - 1/3 \cdot (\gamma^{2} - \gamma + 1) \cdot 1/\beta^{2} + 2/45 \cdot (4 \cdot \gamma^{3} - 3 \cdot \gamma^{2} - 3 \cdot \gamma + 4) \cdot 1/\beta^{3} - 4/945 \cdot (16 \cdot \gamma^{4} + \gamma^{3} - 30 \cdot \gamma^{2} + \gamma + 16) \cdot 1/\beta^{4})$$
(3.19)

$$A(\rho) = -\gamma/\beta^2 - \rho^2/\gamma \qquad (3.20)$$

$$B(\rho) = (1/\beta + 1/\gamma + 1 - \beta \cdot \rho^2 / \gamma) \cdot (\gamma/\beta^2 - \rho^2) + [(3.\beta/2.\gamma + 1/\gamma + 1).\rho^2 - 1/2.\beta] \cdot ((1+\gamma)/\beta)$$
(3.21)

Conhecidas as dimensões da célula de difusão, e considerando um valor de **sar** pré-determinado,  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\rho$ ,  $A(\rho)$  e  $B(\rho)$  são constantes. Pode-se então fazer algumas transformações na equação 3.18:

$$k1 = \frac{1}{1 + \frac{1}{\gamma} + \frac{2}{\beta}} \qquad e \qquad k2 = -\frac{A(\rho)}{B(\rho)}.$$

$$c = k1 + k2. \exp(-\rho^2. T) \implies \frac{c - k1}{k2} = \exp(-\rho^2. T)$$

$$\ln(\frac{c-k1}{k2}) = \ln \exp(-\beta^2 \cdot \mathbf{T}) \quad \Rightarrow \quad \ln(\frac{c-k1}{k2}) = -\beta^2 \cdot \mathbf{T}$$

mas 
$$T = \frac{Ds.t}{\varepsilon ar.L^2} \implies \ln(\frac{c-kl}{k2}) = -\rho^2 \cdot \frac{Ds.t}{\varepsilon ar.L^2}$$

e fazendo, 
$$k3 = \frac{-\rho^2}{\epsilon_{ar} \cdot L^2}$$
, temos,

$$\ln(\frac{c-k1}{k2}) = k3. Ds. t \qquad \Rightarrow \qquad \ln(\frac{c-k1}{k2}) \cdot \frac{1}{k3} = Ds. t \qquad (3.22)$$

Podemos representar a equação 3.22 na forma da equação da reta:

$$y = a + b.x$$
 (3.23)

em que 
$$y = \frac{\ln(c - k1)}{k2}, \frac{1}{k3}$$
  
 $a = 0$   
 $b = Ds;$   
 $e \qquad x = t$ 

Para o cálculo de **Ds**, os pares de valores  $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , obtidos durante as determinações na célula de difusão, foram colocados em um gráfico. Aos pontos obtidos, ajustou-se uma reta, cujo coeficiente angular corresponde ao valor de **Ds**. O coeficiente **DO** (coeficiente de difusão do metano no ar) foi obtido a partir de tabelas, corrigido para a mesma temperatura em que foram feitas as determinações de **Ds** (ver Quadro 5).

Com base nos diagramas da Figura 21, num exemplo de caso comentado por GLAUZ e ROLSTON (1989) e em cinco recomendações

70

apresentadas pelos autores, determinou-se as dimensões mais apropriadas para a construção da célula de difusão (meio poroso e câmaras), e quais os tempos adequados para coleta de amostras da mistura ar-metano, para os valores de **sar** onde pretendia-se determinar Ds, a fim de minimizar o erro experimental. O tamanho ótimo para a câmara de entrada e para o meio poroso aumenta com o tempo escolhido para a coleta de amostras de gás, como se pode ver no diagrama da Figura 21. O tamanho ótimo para a câmara de entrada diminui para

Durante aa determinações de **Ds**, todas as amostras gasosas foram coletadas na câmara de entrada, por imposição das equações escolhidas para solução do problema. O critério de escolha dos tempos nos quais foram feitas essas coletas, baseou-se na necessidade de cobrir a faixa de variação da concentração relativa c, cujo valor é 1,0 no início do teste, na câmara de entrada, e vai decrescendo à medida em que o metano difunde-se para a câmara de saída. Procurou-se abranger pelo menos metade da variação de c, para permitir um bom ajuste das curvas aos pontos experimentais. O Quadro 4 apresenta os valores selecionados.

Optou-se por fazer somente quatro coletas de amostras da mistura ar-metano na câmara de entrada, para determinar a concentração relativa c. Embora este número não possa ser considerado ideal para o ajuste da relação ln[((c - k1)/k2).1/k3] vs t, será comentado, na descrição do procedimento experimental, que a coleta de amostras de gás introduz perturbações no sistema, havendo a necessidade de reduzílas ao mínimo. A situação ideal, não disponível para este trabalho, seria o uso de um sensor de metano, capaz de fazer leitura contínua da concentração do gás, sem necessidade de retirada de amostras.

GLAUZ e ROLSTON (1989) observaram em seu trabalho, que o erro total relativo torna-se maior à medida em que aumenta o teor de água na amostra, e que esse erro cresce bastante para tempos de coleta de amostra de gás pequenos. Na Figura 21, pode-se observar os elevados valores do erro experimental previstos para a determinação de **Ds** em meios com **sar** menor que 3,0%. Por esse motivo resolveu-se não determinar **Ds** e  $\tau$  no limite inferior do intervalo **Asar**<sub> $\tau$ </sub>. O valor de  $\tau$ no limite inferior dos intervalos **Asar**<sub> $\tau$ </sub> e |**Aym**<sub> $\tau$ </sub>| foi considerado igual a  $\tau_{mat}$  (valor de  $\tau$  no solo saturado), que é zero.

Quadro 4. Valores de **sar** e |**ψm**| selecionados para as determinações de Ds, comprimento das câmaras de entrada (H), saída (K) e do meio poroso (2L) e tempos de coleta de amostras da mistura ar-metano na câmara de entrada, após o início da difusão (t).

<b>y</b> m	8ar*	H	ĸ	2L	t1	t2	t3	t4
(kPa)	(8)	(m)	(m)	(m)	(min)	(min)	(min)	(min)
10	15,0	0,150	0,400	0,100	240	300	360	500
20	22,9	0,150	0,400	0,100	210	290	360	420
>1500	50,0	0,150	0,400	0,100	90	120	150	180

 \* - Estimativa feita a partir da média dos valores encontrados para as amostras CB1 e CB2. 3.2.4. Análise quantitativa de misturas ar-metano (CH<sub>4</sub>) por meio de cromatografia gasosa

O gás utilizado na determinação de **Ds** foi o metano  $(CH_4)$ tipo QP, com 99,9% de pureza. Esse gás foi escolhido por ser, entre os gases de importância associados a condições de anaerobiose nos solos mal drenados, aquele para o qual havia disponibilidade do equipamento de análise de maior sensibilidade: o cromatógrafo de gás com detector de ionização por chama. Outra razão para a escolha deve-se a que, o coeficiente de difusão no ar e a solubilidade em água do metano, tem valores muito próximos aos valores do oxigênio, como se pode ver no Quadro 5, o que torna mais fáceis as inferências sobre a difusão do oxigênio no solo.

Procurou-se adotar os mesmos valores de massa de gás empregados por SALLAM et al (1984), pois o cromatógrafo utilizado por esses autores possui detector do mesmo tipo do que foi utilizado nesta pesquisa (ionização por chama). A resposta deste tipo de detector é proporcional à massa de gás que passa pela chama. Utilizou-se um cromatógrafo marca CG, modelo 370, com coluna de separação de 6 polegadas de comprimento e 1/8 de polegada de diâmetro, preparada com 20% de dietilenoglicol em meio inerte Chromosorb. Os parâmetros de ajuste do aparelho foram os seguintes: temperatura do vaporizador: 65 °C; temperatura da coluna: 40 °C, constante; temperatura do detetor: 120 °C; atenuação do sinal: 400 vezes;

O tempo de retenção do metano na coluna foi de cerca de 20 segundos. O cromatógrafo trabalhou acoplado a um registrador e a um integrador. A queima de um gás que contém compostos de carbono na

73

chama do detetor do cromatógrafo produz íons, que geram um sinal elétrico, que é plotado pelo registrador em papel milimetrado na forma de um pico, cuja área sob a linha que o define é integrada automaticamente no integrador, produzindo o que se denominou aqui de resposta do cromatógrafo à massa de gás injetada.

		Densidade	Solubilidade		Coeficiente de difusão		
Comp	oonente NTP*		em água		no ar	na água	
		(kg.m <sup>-3)</sup>	0°C	20°C	(10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$(10^{-9}m^2s^{-1})$	
					NTP*	NP** 25°C	
	02	1,429	0,0489	0,0333	1,78	2,5	
	C02	1,977	1,713	0,942	1,39	1,96	
Сн₄	(metano)	0,717	0,0556	0,0331	1,91	-	
C2H4	(etileno)	1,261	0,226	0,122	1,37		
	N <sub>2</sub>	1,251	0,0235		1,81	1,9	

Quadro 5., Propriedades de alguns gases presentes no ar do solo

SALLAM et al (1984) relataram que o freon por eles utilizado na determinação de **Ds**, foi adquirido a uma concentração de 10 cm<sup>3</sup> de freon por 1000 cm<sup>3</sup> de mistura gasosa. Dessa formulação comercial, foram injetadas alíquotas de 0,5, 1,0 e 2,0 cm<sup>3</sup> em câmaras com 20, 50 e 100 cm<sup>3</sup> de volume interno, para que fossem obtidas concentrações iniciais de 0,25 cm<sup>3</sup>, 0,20 cm<sup>3</sup> e 0,20 cm<sup>3</sup> de freon por 1000 cm<sup>3</sup> de mistura ar-metano nas câmaras de 20 cm<sup>3</sup>, de 50 cm<sup>3</sup> e de 100 cm<sup>3</sup>, respectivamente. A curva de calibração do freon no cromatógrafo foi determinada por SALLAM et al (1984), a partir de padrões com a concentração variando de 0,02 a 0,20 cm<sup>3</sup> por 1000 cm<sup>3</sup>, plotando-se altura do pico vs. concentração do padrão.

Par as determinações necessárias a esta pesquisa, resolveu-se que a massa de metano a ser injetada na câmara de entrada da célula de difusão, seria equivalente à massa de freon injetada na câmara de entrada por SALLAM et al (1984). Para estimar a massa injetada por SALLAM et al (1984), seguiu-se o raciocínio exposto adiante :

Os autores adquiriram uma mistura de gases contendo 1% de freon (10 cm<sup>3</sup>.1000 cm<sup>-3</sup>). Segundo a lei de Avogadro, em cada 1000 moles desta mistura, existem 10 moles de freon. A sua fração molar (X) será, portanto:

$$X = \frac{10}{10 + 990} = 0,01 \tag{3.24}$$

Pela lei de Dalton, a pressão parcial de um componente de uma solução gasosa ideal é proporcional à sua fração molar na solução, sendo independente das frações molares dos demais componentes:

$$pi = Xi.P \tag{3.25}$$

em que,

p<sub>i</sub> é a pressão parcial de um componente i da mistura de gases (atm);
X<sub>i</sub> é a fração molar do componente i;

P é a pressão total da mistura (atm).

então,

$$pfreon = 0, 01.1^{+} = 0, 01$$
 atm

 \* - Considera-se que uma amostra de gás retirada com uma seringa, fica submetida à pressão atmosférica, através do orifício da agulha.

A partir da equação geral dos gases perfeitos, pode-se estimar o número de moles de freon (correspondente à pressão parcial do freon), em cada litro da mistura adquirida por SALLAM et al (1984):

$$p_{i.V} = n_{i.R.T} \implies nfreon = \frac{0,01atm.1000cm^{3}}{82 \frac{atm.cm^{3}}{mol.^{\circ}K}} = 4,1.10^{-4} moles$$

em que,

n; é o numero de moles do gás de interesse;

**v** é o volume total ocupado pela mistura de gases  $(cm^3)$ ;

T é a temperatura da mistura de gases (°K);

**R** é a constante universal dos gases perfeitos  $(atm.cm^3.mol^{-1}.^{\circ}K^{-1})$ .

Pode-se agora calcular a concentração com base em massa da amostra adquirida por SALLAM et al (1984):

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m freen = n freen. M freen$$

em que,

Mfreon é a massa molecular do freon (120,9 g);

**mfreon** é a massa de freon (g).

mfreon = 4,1.10<sup>-4</sup>.120,9 = 0,050 g  $\cong$  50 mg  $\cong$  50000  $\mu$ g

Então, a concentração de freon na mistura adquirida corresponde a 50.000  $\mu$ g.1000 cm<sup>-3</sup> ou 50  $\mu$ g.cm<sup>-3</sup>.

Das câmaras de entrada usadas por SALLAM et al (1984), a de 20 cm<sup>3</sup> foi a que recebeu a maior concentração de freon. O autor injetou ali 0,5 cm<sup>3</sup> da mistura comercial, o que corresponde a 25 µg de freon. A concentração máxima utilizada (câmara de 20 cm<sup>3</sup>) no início da determinação de **Ds** foi, portanto, de 1,25 µg de freon por cm<sup>3</sup> de mistura. Como os autores retiraram para análise da concentração dessa mistura, uma amostra de 2 cm<sup>3</sup>, a maior massa de freon injetada no cromatógrafo foi de 2,5 µg. Na falta de outras referências, resolveuse trabalhar com concentrações de metano semelhantes às concentrações de freon usadas por SALLAM et al (1984) nas câmaras de entrada, visto que o cromatógrafo utilizado nesta pesquisa é do mesmo tipo.

Para estimar a massa de metano presente num volume conhecido do gás, deve-se imaginar a coleta de uma alíquota de 0,10 cm<sup>3</sup> de metano puro, do cilindro no qual o gás é comercializado, por meio de uma seringa usada em cromatografia gasosa. O número do moles de metano nessa alíquota será dado por:

$$P.V = n.R.T \Rightarrow n = \frac{P.V}{R.T} \Rightarrow n = \frac{1.0,1}{82.298} = 4,1.10^{-6}$$
 mois de CH

em que,

 $R = 82 \text{ atm.cm}^3 \text{.mol}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$ 

P é a pressão do gás no interior da seringa = 1 atm; V é o volume da amostra = 0,1 cm<sup>3</sup>; T = 25°C = 298°K, é a temperatura mantida constante no laboratório;

A massa de metano na alíquota de 0,1 cm<sup>3</sup> será de:

$$n = \frac{m}{M} \implies m = n.M$$
  $MCH_4 = 16,04g$ 

$$\Rightarrow$$
 mCH<sub>A</sub> = 4,1.10<sup>-6</sup>.16,04 = 6,6.10<sup>-5</sup>g = 66µg de CH<sub>4</sub>

As câmaras de entrada usadas no experimento possuem volume interno de 206,74 cm<sup>3</sup> (15 cm de comprimento). Para garantir a injeção de uma massa de gás semelhante à injetada no cromatógrafo por SALLAM et al (1984), que foi de 2,5 µg, chegou-se ao valor inicial de volume de metano puro a ser injetado nas câmaras de entrada, através do seguinte cálculo:

2, 
$$5\mu gCH_4$$
.  $cm^{-3}$ . 206,  $74cm^3 = 516$ ,  $85\mu gCH_4$ .  $\frac{0, 10 cm^3 CH_4}{66\mu gCH_4} \cong 0, 78 cm^3 CH_4$ 

Durante a determinação de Ds/DO, a concentração de CHA nas amostras coletadas na célula de difusão foi determinada por comparação com curvas de calibração que relacionavam a resposta do cromatógrafo à injeção de alíquotas de misturas ar-metano de concentração conhecida. A resposta do cromatógrafo foi obtida pela integração da área sob o pico registrado no cromatograma, quando da passagem da mistura ar-metano pelo detector. Para cada curva de calibração, foram preparadas seis concentrações padrão de mistura armetano, em balões volumétricos vedados com rolhas de borracha. As rolhas foram adaptadas para permitir a adição e retirada de amostras de gás por meio de seringas providas de fecho hermético, de uso em cromatografia gasosa. A adaptação, esquematizada na Figura 23, permitiu que a agulha penetrasse a rolha através de um orifício preenchido por silicone, que devido a suas características elásticas, veda o orifício quando a agulha é retirada. O silicone foi trocado periodicamente para não comprometer a vedação.

78

Os padrões foram definidos de modo a permitir o ajuste de uma curva que abrangesse toda a faixa de concentrações esperada durante as determinações de **Ds**. Essa faixa de concentrações, porém, deveria corresponder a uma resposta do cromatógrafo na forma de pontos ajustáveis a uma reta que passasse pela origem dos eixos. O preparo dos padrões consistiu em coletar volumes conhecidos de metano puro com uma serinĝa de fecho hermético e injetar esses volumes em balões de 200 cm<sup>3</sup>, o que gerou concentrações conhecidas. O quadro 6 apresenta os volumes de CH<sub>4</sub> coletados, as massas correspondentes, o volume interno dos balões com rolha e as concentrações obtidas.

orifício de 4,5 m de diâmetro preenchido com silicone

rolha de borracha

Figura 23. Esquema da adaptação feita na rolha de borracha para possibilitar a injeção e retirada de amostras gasosas dos frascos dos padrões.

A coleta de amostras gasosas pode ser uma fonte de erro experimental, uma vez que não se pode visualizar o preenchimento da seringa, como no caso de coleta de líquidos. Além disso, o equilíbrio de pressões entre o interior da seringa e o local de coleta não é imediato. Para evitar esse problema resolveu-se estabelecer um tempo padrão para a coleta dos gases. Nas coletas de gás do cilindro de CH<sub>4</sub>, da célula de difusão e dos balões volumétricos, o procedimento adotado foi o de introduzir a agulha no septo de silicone, puxar o êmbolo até o volume necessário e aguardar 60 segundos para o equilíbrio entre as pressões dentro e fora da seringa.

	VOLUME	VOLUME	VOLUME	VOLUME DE	MASSA DE	CONCENTRAÇÃO
BALÃO	TOTAL DO	da rolha	LIVRE NO	CH4	CH4	do padrão
	BALÃO	NO BALÃO	BALÃO	INJETADO	INJETADA	$(\mu g C H_4. cm^{-3})$
	(cm <sup>3</sup> )	(cm <sup>3</sup> )	(cm <sup>3</sup> )	(cm <sup>3</sup> )	(µg)	
1	213,56	1,25	212,31	0,15	99	0,47
2	217,33	1,21	216,12	0,30	198	0,92
3	215,38	1,19	214,19	0,45	297	1,39
4	214,98	1,19	213,79	0,60	396	1,85
5	220,93	1,03	219,90	0,75	495	2,25
6	218,22	1,06	217,16	0,90	594	2,74

Quadro 6. Concentrações padrão de metano usadas na obtenção da curva . de calibração do cromatógrafo de ionização por chama.

## 3.2.5. Sequência de procedimentos adotada para a determinação de Ds na célula de difusão

As determinações de **Ds** foram feitas em meios porosos com valores de **sar** aproximadamente iguais a 15%, 23% e 50% (seco ao ar), para que fosse possível observar a variação de  $\tau$  nos intervalos 0 a 15% de **sar**, 15 a 23% de **sar** ( **Asar**<sub> $\tau$ </sub> )e 23% a 50% de **sar**. Cada determinação foi feita com quatro repetições simultâneas.

3.2.5.1. Preparação das células de difusão

Após a preparação no porosímetro, necessária para que os meios porosos atingissem os valores de **Sar** e |**ym**| desejados, os quatro cilindros usados em cada determinação, foram colocados em uma câmara úmida (dessecador com lâmina de água no fundo), para evitar evaporação de água até o momento de sua utilização.

. Os émbolos das câmaras de entrada das quatro células de difusão foram movimentados de modo a fechá-las. Cada câmara recebeu um volume de metano suficiente para que se formasse em seu interior, uma concentração em torno de 2,5  $\mu$ g CH<sub>4</sub>.cm<sup>-3</sup> (0,78 cm<sup>3</sup>). Este volume de metano foi introduzido através do septo de silicone com uma seringa, e provocou aumento na pressão da câmara de entrada em relação à pressão atmosférica. Antes do início da determinação de **Ds**, as pressões interna e externa foram igualadas, como se verá adiante. As câmaras de entrada permaneceram em repouso em sala de temperatura controlada, por aproximadamente 15 horas, apenas para que houvesse maior agilidade no procedimento experimental do dia seguinte, pois a homogeneização das concentrações no interior dessas câmaras é rápida.

A conexão dos cilindros com os meios porosos nas câmaras de saída também provocou uma ligeira elevação da pressão, devido à compressão do ar aprisionado. Para eliminar este problema, procedeu-se da seguinte forma: a conexão de um manômetro diferencial destinada ao ponto de maior pressão, foi ligada à câmara de saída da célula de difusão; a outra conexão do manômetro permaneceu livre (à pressão atmosférica). O desequilíbrio de pressões provocou a saída de ar da câmara, fato que foi registrado pela movimentação do líquido manométrico. Isto fez com que a pressão no interior da câmara de saída se igualasse à pressão atmosférica. Quando a conexão de engate rápido do manômetro foi solta, a pressão no interior da câmara de saída já havia se igualado à pressão atmosférica, o que foi constatado refazendo-se a conexão e observando o manômetro.

Um recipiente de vidro com 0,6 m de largura, 1,0 m de comprimento e 0,2 m de altura, contendo água até metade de sua altura, foi preparado em uma sala com temperatura mantida a 25,0  $\pm$  0,5°C, para auxiliar o controle da temperatura da sala. As células de difusão, já com os meios porosos posicionados, foram colocadas nesse recipiente. A submersão das células de difusão foi necessária para evitar que pequenas variações na temperatura da sala fossem transmitidas às quatro células. A função da água foi a de evitar alterações significativas de temperatura durante a determinação de **Ds**. A Figura 24 mostra uma foto das células de difusão durante uma determinação do coeficiente de difusão.

As concentrações padrão foram preparadas através da injeção de massas conhecidas de metano em seis balões volumétricos, conforme mostramos no Quadro 6. Esses balões também foram deixados em repouso na sala de temperatura controlada durante aproximadamente 15 horas.

### 3.2.5.2. Determinação de Ds e cálculo de Ds/D0 e de $\tau$

No dia da determinação de **Ds**, antes de abrir a comunicação entre a câmara de entrada e o meio poroso nas quatro células de difusão, coletou-se uma alíquota de 0,8 cm<sup>3</sup> em cada câmara de entrada, para conhecer a concentração inicial de metano. Com a retirada desse volume, a pressão no interior das câmaras de entrada deveria voltar a igualar-se à pressão atmosférica. Para checar se a diferença de pressão entre as câmaras de entrada e de saída foi eliminada, conectou-se um manômetro diferencial entre as duas câmaras. Nos casos em que se constatou diferença de pressão, esta foi de no máximo 0,03 kPa. A correção foi feita introduzindo ar na câmara de menor pressão com uma seringa, até que o equilíbrio fosse verificado no manômetro. Devido às pequenas diferenças de pressão observadas, considerou-se que os volumes de ar introduzidos não foram suficientes para provocar alterações significativas na concentração inicial de metano. As amostras coletadas foram injetadas no cromatógrafo para a análise quantitativa, e em seguida foram injetadas alíquotas de mesmo volume de cada um dos padrões, para a obtenção da curva de resposta do aparelho.

As quatro células de difusão foram apoiadas em um suporte de madeira colocado dentro do recipiente de vidro, de modo a que ficassem imersas em água, mas com as conexões de engate do manômetro acima do nível da água. Os êmbolos das câmaras de entrada das quatro células de difusão foram então puxados em todo seu curso, para que a difusão tivesse início. Anotou-se nesse momento, o tempo de início e as temperaturas da sala e da água.

O gás metano presente na câmara de entrada difundiu-se através do meio poroso, em direção à câmara de saída, até que fosse atingido o tempo t1, definido no Quadro 4. Nesse momento, os êmbolos foram movimentados até fechar a comunicação entre as câmaras de entrada e os meios porosos, nas quatro células de difusão. Retirou-se uma amostra de cada câmara de entrada. Essas amostras foram injetadas

83
no cromatógrafo para determinar a concentração de metano após o tempo t1. Para essa análise foi determinada nova curva de resposta do cromatógrafo. A retirada dessas amostras provocou diminuição da pressão no interior da câmara de entrada. Para reestabelecer o equilíbrio de pressões entre as duas câmaras, injetou-se na câmara de entrada, o mesmo volume retirado para análise da mistura padrão com concentração mais próxima daquela determinada na amostra coletada. Antes de movimentar o êmbolo para reiniciar a difusão, o manômetro diferencial foi novamente conectado às duas câmaras, para que a igualdade de pressões fosse verificada.

O procedimento descrito foi novamente seguido para que fossem obtidas as concentrações nas câmaras de entrada nos tempos t2 e t3 e t4. Cada determinação foi feita com quatro repetições simultâneas, correspondentes às quatro células de difusão construídas. Com esses dados, determinou-se Ds para os três valores de **Ear**, e calculou-se três valores de Ds/DO e do coeficiente t.

84



Figura 24. Recipiente de vidro contendo as células de difusão imersas em água, durante determinação do coeficiente de difusão.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos nas determinações de **Ds** em meios porosos com as seguintes condições: compostos por material granular seco ao ar ( $|\psi\mathbf{m}| > 1500$  kPa e **sar** = 100%); meios porosos com valores de **sar** e  $|\psi\mathbf{m}|$  correspondentes ao limite superior do intervalo  $\Delta\psi\mathbf{m}_{\tau}$  ( $|\psi\mathbf{m}| = 20$  kPa); meios porosos em equilíbrio com  $|\psi\mathbf{m}| = 10$  kPa. Com os valores de **Ds** determinados e com o valor de **D0** obtido na literatura, calculou-se **tsec**, **tsup** e **tsat**, e a partir daí, os valores de  $\Delta\tau\mathbf{1} \in \Delta\tau\mathbf{2}$ .

A Figura 25 apresenta as curvas de calibração do cromatógrafo, usadas nas determinações de **Ds**. Como essas determinações foram feitas em dias diferentes (em cada dia meios porosos em equilíbrio com um dado valor de  $|\psi\mathbf{m}|$ ), as curvas de calibração apresentaram ligeira diferença, provavelmente proveniente de variações na tensão da rede elétrica, que é um dos fatores que influenciam o ajuste do cromatógrafo. O Quadro 7 apresenta os valores de umidade volumétrica, densidade, porosidade total e **sar** dos meios porosos, nos três níveis de potencial mátrico em que foram feitas as determinações de **Ds**.

Pode-se observar nos Quadros 8, 10 e 12, os valores das concentrações absoluta e relativa de metano nas câmaras de entrada das quatro células de difusão (quatro repetições), nos momentos em que foram feitas as coletas de amostras, durante as determinações de **Ds**. O Quadro 8 apresenta os dados obtidos em meios compostos por material granular seco ao ar, e os Quadros 10 e 12 apresentam, respectivamente, os dados obtidos em meios porosos com  $|\psi\mathbf{m}|$  igual a 10 e 20 kPa. Os Quadros 9, 11 e 13 apresentam resultados dos cálculos intermediários efetuados, e as Figuras 26, 27 e 28 mostram as curvas ajustadas aos resultados obtidos. Os quatro coeficientes angulares das retas ajustadas aos pontos representados na Figura 26, correspondem aos valores de **Ds** para os meios porosos constituídos por material granular seco ao ar. Os coeficientes angulares das retas das Figuras 27 e 28 correspondem, respectivamente, aos valores de **Ds** para meios porosos em equilíbrio com  $|\psi\mathbf{m}| = 10$  kPa e  $|\psi\mathbf{m}| = 20$  kPa.

Conforme mostra o Quadro 5, o coeficiente de difusão do metano no ar é conhecido; o valor de **DO** citado por GLINSKI e STEPNIEVSKI (1985) é de 19,1.10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, sob pressão atmosférica P =101,3 kPa e temperatura T = 0°C. Para o cálculo de **Ds/DO**, todos os valores de **Ds** foram corrigidos para a temperatura de 0°C, através da equação apresentada por SHIMAMURA (1992):

$$Ds (0^{\circ}C; 101, 3 \ kPa) = Ds (T^{\circ}C; P \ kPa) \cdot \left[\frac{273}{273 + T}\right]^{1,70} \cdot \frac{P}{101, 3}$$
(4.1)

Considerando que a cidade onde foram realizadas as determinações está situada ao nível do mar, e que a temperatura do laboratório foi mantida em 25,0  $\pm$  0,5 °C, a equação 4.1 fica:

$$Ds \ (0^{\circ}C; \ 101, 3 \ kPa) = Ds \ (25^{\circ}C; \ 101, 3 \ kPa). \ 0, 8616$$
(4.2)



Figura 25. Curvas de calibração do cromatógrafo, usadas para obter a concentração de metano nas amostras retiradas das câmaras de entrada das células de difusão. Os símbolos o,  $\Delta$  e x correspondem à determinação em meios porosos com valores de **gar**  $\cong$  50%, 15% e 23%, respectivamente.

Quadro 7. Valores de umidade volumétrica, densidade, porosidade total e fração do volume de poros com ar dos meios porosos, nos três níveis de potencial mátrico em que foram feitas as determinações de Ds.

		I OIDUCIUD I	MINICO DOD ME.	
	Repetição	10 kPa	20 kPa *	> 1500 kPa
				(seco ao ar)
Umidade	1	35,9	30,8	2,35
Volumétrica	2	36,3	30,3	2,35
(%)	3	35,3	28,9	2,32
	4	35,5	30,7	2,32
Valores				
médios		35,8	30,2	2,34
Densidade	1	1,28	1,22	1,27
(g.cm-3)	2	1,26	1,21	1,24
	3	1,25	1,22	1,25
	4	1,26	1,20	1,27
Valores				
médios	-	1,26	1,21	1,26
Porosidade	1	50,0	52,3	50,4
Total	2	50,8	52,7	51,6
(୫)	3	51,2	52,3	51,2
	4	50,8	53,1	50,4
Valores				
médios	-	50,7	52,6	50,9

POTENCIAL MÁTRICO DOS MEIOS POROSOS

\* - Limite superior do intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ .

Quadro 7. Valores de umidade volumétrica, densidade, porosidade total e fração do volume de poros com ar dos meios porosos, nos três níveis de potencial mátrico em que foram feitas as determinações de **Ds** (Continuação).

	Repetição	10 kPa	20 kPa *	> 1500 kPa (seco ao ar)
Fração do	1	14,1	21,5	48,0
volume de	2	14,5	22,4	49,2
poros com ar	3	15,9	23,4	48,9
(名)	4	15,3	22,4	48,1
Valores				
médios	_	15,0	22,4	48,6

POTENCIAL MÁTRICO DOS MEIOS POROSOS

\* - Limite superior do intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ .

Quadro 8. Valores da concentração de metano nas câmaras de entrada das células de difusão, obtidos da curva de calibração do cromatógrafo, em tempos contados a partir do início da difusão, durante a determinação de **Ds** nos meios porosos compostos por material granular seco ao ar.

	þ.			
Repetição	Tempo da	Resposta	Concentração de	Concentração
e ordem	coleta da	obtida no	metano na câmara	relativa
da	amostra	cromatógrafo	de entrada	(c= Ctn/Ct0)
amostra	(s)		(µg.cm-3)	
1* - t0	0*	1.025.031	2,10	-
1ª - t1	5.400	443.251	0,907	0,432
1ª - t2	7.200	366.038	0,750	0,357
1ª - t3	9.000	316.105	0,647	0,308
1ª - t4	10.980	293.655	0,601	0,286
$2^{*} - t0$	0*	929.757	1,91	-
$2^{*} - t1$	5,400	457.863	0,940	0,492
$2^{a} - t2$	7.200	367.034	0,754	0,395
$2^{*} - t3$	9,000	327.102	0,672	0,352
$2^{a} - \pm 4$	10,980	289,620	0,596	0.312
3* - t0	0*	942.748	1.94	_
3ª - +1	5,400	426.855	0,879	0,453
3ª - +2	7,200	371.000	0,762	0,393
38 - +3	9 000	348 247	0,716	0,369
$3^{*} - t4$	10.980	303.670	0,625	0,322

\* - Concentração inicial de metano na câmara de entrada.

Quadro 8. Valores da concentração de metano nas câmaras de entrada das células de difusão, obtidos da curva de calibração do cromatógrafo, em tempos contados a partir do início da difusão, durante a determinação de **Ds** nos meios porosos compostos por material granular seco ao ar (Continuação).

Repetição	Tempo da	Resposta	Concentração de	Concentração
e ordem	coleta da	obtida no	metano na câmara	relativa
da	amostra	cromatógrafo	de entrada	(c= Ctn/Ct0)
amostra	(s)		(µg.cm <sup>-3</sup> )	
3ª - t5	12.960	264.480	0,543	0,280
4ª - t0	0*	970.433	1,99	_
4ª - t1	5.400	420.640	0,862	0,433
4ª - t2	7.200	339.681	0,696	0,350
4ª - t3	9.000	386.782	0,794	0,399
4ª - t4	10.980	290.540	0,595	0,299

\* - Concentração inicial de metano na câmara de entrada.

Quadro 9. Valores de **sar**, **H**, **K** e **L** empregados no cálculo de **Ds** para meios porosos compostos por material granular seco ao ar e resultados dos parâmetros intermediários  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $A(\rho)$ ,  $B(\rho)$ ,  $\rho^2$ , k1, k2, k3 e  $\ln[\frac{((Ct2 / Ct0) - k1)}{k2}]$ .  $\frac{1}{k3}$  para as quatro

				and the second secon
REPETIÇÕES	1ª	2ª	3*	4ª
<b>sar</b> (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,48	0,492	0,489	0,481
H (m)	0,15	0,15	0,15	0,15
<b>K</b> (m)	0,40	0,40	0,40	0,40
L (m)	0,05	0,05	0,05	0,05
Ŷ	0 <b>,</b> 375	0,375	0,375	0,375
β	6,25	6,10	6,14	6,24
ρ <sup>2</sup>	0,104	0,106	0,106	0,104
<b>Α</b> (ρ)	-0,287	-0,294	-0,292	-0,287
Β(ρ)	0,440	0,452	0,449	0,441
k1	0,251	0,250	0,250	0,251
k2	0 <b>,</b> 651	0,650	0,650	0,651
<b>k3</b> (m <sup>-2</sup> )	-86,6	-86,5	-86,5	-86,6
$\ln[\frac{((Ct1 / Ct0) - k1)}{k2}] \cdot \frac{1}{k3} *$	0,0148	0,0114	0,0135	0,0147
$\frac{\ln \left( \frac{(Ct2 / Ct0) - k1}{k2} \right)}{k2} + \frac{1}{k3} + \frac{1}{k3}$	0,0209	0,0174	0,0175	0,0217
$\ln[\frac{((Ct3 / Ct0) - k1)}{k2}] \cdot \frac{1}{k3} *$	0,0280	0,0215	0,0196	0,0171
$\ln[\frac{((Ct4 / Ct0) - k1)}{k2}] \cdot \frac{1}{k3} +$	0,0336	0,0273	0,0255	0,0300
$\ln[\frac{((Ct5 / Ct0) - k1)}{k2}] \cdot \frac{1}{k3} *$	-	-	0,0355	_

repetições da determinação na célula de difusão.

\* - dado em  $m^2$ .

93



Figura 26. Valores do coeficiente **Ds** obtidos em meios porosos compostos com material granular seco ao ar, em quatro repetições, dados pelo coeficiente angular das retas ajustadas aos pontos experimentais.

Quadro 10. Valores da concentração de metano nas câmaras de entrada das células de difusão, obtidos da curva de calibração do cromatógrafo, em tempos contados a partir do início da difusão, durante a determinação de **Ds** nos meios porosos com umidade em equilíbrio com (**ym**) = 10 kPa.

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		a
Repetição	Tempo da	Resposta	Concentração de	Concentração
e ordem	coleta da	obtida no	metano na câmara	relativa
da	amostra	cromatógrafo	de entrada	(c= Ctn/Ct0)
amostra	(s)		(µg.cm-3)	
1ª - t0	0*	1.273.422	2,10	-
1ª - t1	14.400	1.024.617	1,69	0,805
1ª - t2	18.000	969.083	1,60	0,761
1ª - t3	21,600	917.219	1.51	0.720
$1^a - \pm 4$	29 280	850 044	1 40	0 668
	0*	1 201 122	2,11	0,000
2 0	0	1.201.122	2,11	0.750
$2^{-} - t1$	14.400	971.625	1,60	0,758
2ª - t2	18.000	894.360	1,47	0,698
2ª - t3	21.600	841.120	1,38	0,656
2ª - t4	29.280	752.737	1,24	0,588
3• - t0	0*	1.224.264	2,02	-
3ª - t1	14.400	962.366	1,59	0,786
$3^{a} - t^{2}$	18,000	949,586	1.57	0,776
	01 000	000 51 6		0.750
<u>3° - t3</u>	21.600	928.516	1,53	0,/58
$3^{a} - t4$	29.280	790.152	1,30	0,645

\* - Concentração inicial de metano na câmara de entrada.

Quadro 10. Valores da concentração de metano nas câmaras de entrada das células de difusão, obtidos da curva de calibração do cromatógrafo, em tempos contados a partir do início da difusão, durante a determinação de **Ds** nos meios porosos com umidade em equilíbrio com |**y**m| = 10 kPa (Continuação).

Repetição	Tempo da	Resposta	Concentração de	Concentração
e ordem	coleta da	obtida no	metano na câmara	relativa
da	amostra	cromatógrafo	de entrada	(c= Ctn/Ct0)
amostra	(s)		(µg.cm-3)	
4ª - t0	0*	1.240.971	2,05	-
$4^{a} - t1$	14.400	970.699	1,60	0,782
4ª - t2	18.000	938.895	1,55	0,757
4ª - t3	21.600	863.019	1,42	0,695
4ª - t4	29.280	762.128	1,26	0,614

\* - Concentração inicial de metano na câmara de entrada.

96

Quadro 11. Valores de **Ear**, **H**, **K** e **L** empregados no cálculo de **Ds** para meios porosos em equilíbrio com  $|\psi m| = 10$  kPa, e resultados dos parâmetros intermediários  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $A(\rho)$ ,  $B(\rho)$ ,  $\rho^2$ , k1, k2, k3 e  $\ln[\frac{((Ct2 / Ct0) - k1)}{k2}]$ .  $\frac{1}{k3}$  para as quatro

REPETIÇÕES	1ª	2ª	3ª	4ª
<b>sar</b> (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,141	0,145	0,159	0,153
H (m)	0,15	0,15	0,15	0,15
<b>K</b> (m)	0,40	0,40	0,40	0,40
L (m)	0,05	0,05	0,05	0,05
Y	0,375	0,375	0,375	0,375
β	21,3	20,7	18,9	19,6
ρ <sup>2</sup>	0,0318	0,0326	0,0357	0,0344
<b>Α</b> (ρ)	-0,0855	-0,0879	-0,0964	-0,0928
Β(ρ)	0,122	0,125	0,138	0,132
k1	0,266	0,266	0,265	0,265
k2	0,704	0,703	0,701	0,702
<b>k3</b> (m <sup>-2</sup> )	-90,1	-90,0	-89,9	-90,0
$\ln \left[\frac{((Ct1 / Ct0) - k1)}{k2}\right] \cdot \frac{1}{k3} *$	0,00296	0,00394	0,00329	0,00340
$\frac{\ln[((Ct2 / Ct0) - k1)]}{k2} \cdot \frac{1}{k3} *$	0,00390	0,00540	0,00352	0,00396
$\ln[\frac{((Ct3 / Ct0) - k1)}{k2}] \cdot \frac{1}{k3} *$	0,00485	0,00652	0,00390	0,00544
$\frac{\ln ((Ct4 / Ct0) - k1)}{k2} \cdot \frac{1}{k3} *$	0,00622	0,00867	0,00679	0,00777

repetições da determinação na célula de difusão.

\* - dado em  $m^2$ .

97



Figura 27. Valores do coeficiente Ds obtidos em meios porosos com potencial mátrico |\u03c6mm| = 10 kPa, em quatro repetições, dados pelo coeficiente angular das retas ajustadas aos pontos experimentais.

Quadro 12. Valores da concentração de metano nas câmaras de entrada das célula de difusão, obtidos da curva de calibração do cromatógrafo, em tempos contados a partir do início da difusão, durante a determinação de **Ds** nos meios porosos com umidade em equilíbrio com |**ym**| = 20 kPa.

		t and a sum		
Repetição	Tempo da	Resposta	Concentração de	Concentração
e ordem	coleta da	obtida no	metano na câmara	relativa
da	amostra	cromatógrafo	de entrada	(c= Ctn/Ct0)
amostra	<u>(s)</u>		(µg.cm-3)	
1ª - t0	0*	1.159.159	2,08	_
1• - t1	12.600	688.501	1,24	0,594
1ª - t2	17.100	558.207	1,00	0,482
1ª - t3	21.600	482.426	0,865	0,416
1ª - t4	25.200	450.745	0,809	0,389
2• - t0	0*	1.139.933	2,04	_
2ª - t1	12.600	655.910	1,17	0,575
2ª - t2	17.100	547.546	0,979	0,480
2ª - t3	21.600	484.084	0,867	0,425
2ª - t4	25.200	431.852	0,773	0,379
3* - t0	0*	1.088.885	1,95	_
3ª - t1	12.600	640.150	1,15	0,588
3ª - t2	17.100	547.423	0,981	0,503
3ª - t3	21.600	474.519	0,850	0,436
3* - t4	25.200	419.642	0,751	0,385

\* - Concentração inicial de metano na câmara de entrada.

Quadro 12. Valores da concentração de metano nas câmaras de entrada das célula de difusão, obtidos da curva de calibração do cromatógrafo, em tempos contados a partir do início da difusão, durante a determinação de **Ds** nos meios porosos com umidade em equilíbrio com |**ym**| = 20 kPa (Continuação).

Repetição	Tempo da	Resposta	Concentração de	Concentração
e ordem	coleta da	obtida no	metano na câmara	relativa
da	amostra	cromatógrafo	de entrada	(c= Ctn/Ct0)
amostra	(s)		(µg.cm-3)	
4ª - t0	0*	1.176.589	2,11	-
4ª - t1	12.600	670.478	1,20	0,570
4ª - t2	17.100	577.122	1,03	0,490
4ª - t3	21.600	496.032	0,890	0,422
4ª - t4	25.200	446.879	0,802	0,380

\* - Concentração inicial de metano na câmara de entrada.

Quadro 13. Valores de sar, H, K e L empregados no cálculo de Ds para meios porosos em equilíbrio com  $|\psi m| = 20$  kPa, e resultados dos parâmetros intermediários  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $A(\rho)$ ,  $B(\rho)$ ,  $\rho^2$ , k1, k2, k3 e  $\ln[\frac{((Ct2 / Ct0) - k1)}{k2}]$ .  $\frac{1}{k3}$  para as quatro

REPETIÇÕES	1ª	2ª	3ª	4ª
<b>ear</b> (m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup> )	0,215	0,224	0,234	0,224
<b>H</b> (m)	0,15	0,15	0,15	0,15
<b>K</b> (m)	0,40	0,40	0,40	0,40
L (m)	0,05	0,05	0,05	0,05
Ŷ	0,375	0,375	0,375	0,375
β	14,0	13,4	12,8	13,4
ρ <sup>2</sup>	0,0480	0,0500	0,0521	0,0500
<b>Α</b> (ρ)	-0,130	-0,135	-0,141	-0,135
Β(ρ)	0,188	0,196	0,205	0,196
k1	0,262	0,262	0,262	0,262
k2	0,692	0,690	0,689	0,690
<b>k3</b> (m <sup>2</sup> )	-89,3	-89,2	-89,1	-89,2
$\frac{\ln[((Ct1 / Ct0) - k1)]}{k2} \cdot \frac{1}{k3} *$	0,00823	0,00885	0,00838	0,00905
$\frac{\ln \left( (Ct2 / Ct0) - k1 \right)}{k2} \cdot \frac{1}{k3} *$	0,0129	0,0129	0,0118	0,0124
$\ln[\frac{((Ct3 / Ct0) - k1)}{k2}] \cdot \frac{1}{k3} *$	0,0168	0,0162	0,0154	0,0164
$\frac{\ln ((Ct4 / Ct0) - k1)}{k2} ]. \frac{1}{k3} *$	0,0190	0,0199	0,0193	0,0198

repetições da determinação na célula de difusão.

\* - dado em  $m^2$ .



Figura 28. Valores do coeficiente Ds obtidos em meios porosos com potencial mátrico |\u03c6mm| = 20 kPa, em quatro repetições, dados pelo coeficiente angular das retas ajustadas aos pontos experimentais.

O Quadro 14 reúne os valores dos coeficientes de difusão Ds obtidos nas Figuras 26, 27 e 28, que foram determinados à temperatura de 25 °C, e também os valores de Ds corrigidos para a temperatura de 0 °C.

Quadro 14. Coeficientes de difusão do metano nos meios porosos (**Ds**), em três níveis de potencial mátrico, determinados à temperatura de 25 °C e corrigidos para 0 °C.

		Ds	Ds	Ds
	Repetição	10 kPa	20 kPa *	> 1500 kPa
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				(seco ao ar)
Valores de <b>Ds</b>	1	0,216	0,751	3,01
a 25 °C	2	0,296	0,762	2,41
(10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	3	0,212	0,725	2,48
	4	0,251	0,760	2,54
Valores de <b>Ds</b>	1	0,186	647	2,59
a 0 °C	2	0,255	656	2,08
(10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	3	0,183	625	2,14
	4	0,216	655	2,19

Potencial Mátrico dos Meios Porosos

\* - Limite superior do intervalo  $|\Delta \psi m_{c}|$ .

A partir dos valores de **Ds** corrigidos para a temperatura de 0 °C, e do valor de **D0** a essa temperatura (19,1.10<sup>-6</sup>  $m^2.s^{-1}$ ), calculou-se os valores do coeficiente de difusão relativo (**Ds/D0**) e os valores do coeficiente  $\tau$ , que podem ser vistos no Quadro 15. Quadro 15. Valores do coeficiente **Ds/D0** sob pressão de 101,3 kPa e temperatura de 0 °C e valores da fração do volume de poros com ar (**sar**) usados no cálculo do coeficiente τ, em meios porosos sob três níveis de potencial mátrico, nas quatro repetições.

	Repetição	10 kPa	20 kPa *	> 1500 kPa
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				(seco ao ar)
Ds/D0	1	0,00974	0,0339	0,136
	2	0,0134	0,0343	0,109
	3	0,00958	0,0327	0,112
	4	0,0113	0,0343	0,115
8 <b>8</b> 7	1	0,141	0,215	0,480
	2	0,145	0,224	0,492
	3	0,159	0,234	0,489
	4	0,153	0,224	0,481
$\tau = Ds/D0.sar$	1	0,0691	0,158	0,283
	2	0,0924	0,153	0,222
	3	0,0602	0,140	0,229
	4	0,0739	0,153	0,239

Potencial Mátrico dos Meios Porosos

\* - Limite superior do intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ .

O Quadro 16 apresenta os valores médios de **Ds/DO**, **sar** e  $\tau$  dos meios porosos, em três níveis de potencial mátrico, e também a variação percentual desses parâmetros com o incremento do potencial mátrico. Os valores médios de **Ds/DO** aumentaram de 0,011 a 0,118 devido à variação em **sar** de 0,15 (meio com |**ym**| = 10 kPa) para 0,486 (meio seco ao ar). SALLAM et al (1984) determinaram, em seis meios porosos com **gar** = 0,15, valor médio de **Ds/D0** = 0,010, resultado igual ao encontrado nessa pesquisa. Segundo GLINSKI e STEPNIEWSKI (1985), os valores de **Ds/D0** determinados em meios porosos secos ao ar, relatados na literatura, variam entre 0,03 e 0,2. Este dado mostra que os valores de **Ds/D0** determinados em meios secos ao ar, durante esta pesquisa, . são semelhantes aos resultados obtidos por outros pesquisadores. Portanto, os valores de **Ds/D0** apresentados no Quadro 15 e no Quadro 16 (valores médios), podem ser considerados confiáveis.

Quadro 16. Valores médios do coeficiente Ds/D0 sob pressão de 101,3 kPa e temperatura de 0 °C, valores médios da fração do volume de poros com ar (sar), valores médios calculados do coeficiente  $\tau$  e variação percentual de Ds/D0, sar e  $\tau$ , em três níveis de potencial mátrico.

	Potencia	1 Matrico dos	s Meios Porosos
	10 kPa	20 kPa *	> 1500 kPa
			(seco ao ar)
Valor médio de <b>Ds/DO</b>	0,0110	0,0338	0,118
Variação percentual de <b>Ds/DO</b>	9,328	28,64%	100%
Valor médio de <b>sar</b>	0,150	0,224	0,486
Variação percentual de <b>sar</b>	30,86%	46,09%	100%
Valor médio de 7	0,0739	0,151	0,243
		(tsup)	( <b>18e</b> C)
Variação percentual de z	30,41%	62,14%	100%

Potencial Mátrico dos Meios Porosos

O propósito da realização do procedimento experimental que gerou os resultados aqui discutidos, foi o cálculo dos parâmetros At1 e At2 e sua comparação, o que, em síntese, consiste no teste da hipótese de pesquisa. Cabe lembrar que o valor de test foi considerado desprezível (zero), devido ao baixo valor do coeficiente de difusão dos gases na água, em relação a seu valor no ar. O cálculo dos parâmetros At1 e At2, feito com base nos valores médios do Quadro 16, apresentou os seguintes resultados:

 $\Delta \tau 1 = \tau sup - \tau sat = 0,151 - 0 = 0,151$ 

 $\Delta \tau 2 = \tau sec - \tau sup = 0,243 - 0,151 = 0,092$ 

O parâmetro  $\Delta \tau 1$  é o indicador da variação do coeficiente  $\tau$  do meio poroso (coeficiente de transmitância ou efetividade do conjunto de poros com ar na transmissão do gás que se difunde) entre a saturação, em que  $|\psi\mathbf{m}|$  do meio é igual a zero, e o limite superior do intervalo  $|\Delta\psi\mathbf{m}_{\tau}|$ , em que  $|\psi\mathbf{m}|$  do meio é igual a 20 kPa. Corresponde então, à variação verificada no coeficiente  $\tau$  devido ao incremento na fração do volume de poros com ar de **sar** = 0 para **sar** = 22,4%. O parâmetro  $\Delta \tau 2$  é o indicador da variação do coeficiente  $\tau$  do meio poroso, entre o limite superior do intervalo  $|\Delta\psi\mathbf{m}_{\tau}|$ , e a condição em que o meio poroso está seco ao ar. Corresponde então à variação no coeficiente  $\tau$ , devido ao incremento no potencial mátrico do meio poroso, de  $|\psi\mathbf{m}| = 20$  kPa para  $|\psi\mathbf{m}| > 1500$  kPa, que está associado ao incremento no valor médio de **sar**, de 22,4% para 48,6%.

A Figura 29 mostra o gráfico da relação  $\tau = \tau$  ( $|\psi \mathbf{m}|$ ), obtido a partir dos dados do Quadro 15. Percebe-se que há tendência para uma relação logarítmica entre  $\tau$  e  $|\psi \mathbf{m}|$ . A variação de  $\tau$  mostra-se

106

bastante acentuada em valores baixos de [vm], declinando depois, à medida em que o solo vai sendo drenado. A justificativa para a forma da relação encontrada, pode ser atribuída à grande importância que um conjunto específico de poros tem no incremento do coeficiente 7. Trata-se do conjunto de poros que quando drenados, interligam-se, reduzindo a tortuosidade dos caminhos preferenciais ocupados pelo ar, por onde os gases se difundem (HODGSON e MCLEOD, 1989). Na hipótese de pesquisa apresentada, afirmou-se que  $\tau$  deveria mostrar incremento significativo dentro dos limites do intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$ , pois partiu-se da pressuposição que esse intervalo coincide com a faixa de valores de | ym | na qual predomina o mecanismo discreto de drenagem dos poros. A observação dos resultados apresentados no Quadro 16, mostrou que a variação percentual de t dentro do intervalo Atl correspondeu a 62,14% da variação total verificada nesse coeficiente. A variação total citada, deveu-se à mudança da condição do meio, de inicialmente saturado para seco ao ar. É importante ressaltar que a variação percentual de 62,14% no intervalo At1, está associada a uma variação no potencial mátrico de apenas 20 kPa, enquanto que os 37,86% de variação em  $\tau$  que ocorreram no intervalo  $\Delta \tau 2$  estão associados a uma variação no potencial mátrico, de pelo menos 1480 kPa.

Em resumo, o método proposto para identificar o intervalo  $|\Delta\psi\mathbf{m}_{\tau}|$ , utilizando-se das relações  $\mathbf{\theta} = \mathbf{\theta}$  ( $|\psi\mathbf{m}|$ ) e sar = sar ( $|\psi\mathbf{m}|$ ) e da teoria apresentada por WHITE (1968) sobre os mecanismos de drenagem dos poros, mostrou-se eficaz. Os resultados corroboraram a hipótese de que há um intervalo de valores de  $|\psi\mathbf{m}|$  no qual a variação do valor de  $\tau$  é bastante acentuada.



Figura 29. Gráfico da relação  $\tau = \tau$  (| $\psi m$ ), obtido a partir dos dados do Quadro 15.

A Figura 30 mostra os gráficos das relações Ds/D0 = Ds/D0 (sar) e Ds/D0 = Ds/D0 ( $\tau$ ), obtidos com os dados do Quadro 15. A quantidade de pontos obtidos não é adequada ao ajuste de funções matemáticas, mas os gráficos permitem que se observe as diferenças entre as duas relações citadas. A análise dos dados do Quadro 16 reforça esta idéia, pois mostra que os dois parâmetros teóricos que determinam o valor do coeficiente Ds/D0 ( $Ds/D0 = \epsilon ar.\tau$ ), variam com o potencial mátrico em proporções diferentes: a variação percentual média de  $\tau$  no intervalo  $|\Delta \psi m_{\tau}|$  é mais acentuada (62,14%) do que a variação percentual média de car nesse mesmo intervalo (46,09%). Do exposto, pode-se concluir que os modelos matemáticos que expressam a variação de Ds/DO apenas em função de car, deixam, portanto, de considerar a existência de uma relação particular  $\tau$  vs. Ds/D0. Em vista disso, parece fundamental que se proponha um novo modelo matemático para estimativa de Ds/DO, na forma de uma função de duas variáveis.

TROEH et al (1982) explicam que a não inclusão de  $\tau$  nos modelos propostos para estimar o coeficiente **Ds/D0** em meios porosos, deve-se à dificuldade para calculá-lo, devido à geometria complexa da matriz do solo. Somente para meios secos, formados por partículas de forma geométrica definida, tais como esferas ou elipsóides, o coeficiente  $\tau$  pode ser calculado analiticamente, em função do valor de **sar**, na forma de um fator de tortuosidade. Por essa razão, a solução adotada por muitas pesquisadores, consiste em obter pares de valores (**sar**, **Ds/D0**) e ajustar a eles modelos empíricos, geralmente definidos por dois parâmetros.



Figura 30. Gráficos das relações  $Ds/D0 = Ds/D0(\epsilon ar)$  e  $Ds/D0 = Ds/D0(\tau)$ , obtidos a partir dos dados do Quadro 15.

A tentativa feita nesta pesquisa, de relacionar as variações no coeficiente  $\tau$  com os mecanismos de drenagem dos poros do solo, faz parte de um esforço para encontrar uma forma de calcular o coeficiente  $\tau$  analiticamente, de modo a poder abandonar os modelos puramente empíricos, que na maioria das vezes são válidos apenas para os tipos de solo ou material granular que deram origem ao modelos ajustados.

Sob o ponto de vista prático, o conhecimento de uma faixa de valores de potencial mátrico na qual a variação de Ds/D0 é acentuada, devido à variação conjunta de sar e de  $\tau$ , pode ser bastante útil. Sabendo que o coeficiente de difusão relativo Ds/D0 pode apresentar decréscimo acentuado, caso o potencial mátrico do solo atinja a faixa crítica de valores de  $|\psi m|$ , pode-se adotar procedimentos de manejo da drenagem que evitem essa situação. Através do monitoramento do potencial mátrico no campo, por meio de tensiômetros, pode-se fazer inferências sobre as condições de aeração do perfil do solo, aplicáveis ao manejo da irrigação e à avaliação da eficiência das redes de drenagem.

# 5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais obtidos neste trabalho de pesquisa, levou-nos às seguintes conclusões, a respeito dos objetivos propostos:

- É possível prever um intervalo de valores de potencial mátrico no qual, durante a drenagem, o coeficiente de transmitância apresenta variação acentuada ( $|\Delta\psi m_{\tau}|$ ), tomando como base as relações  $\theta = \theta(|\psi m|)$ , **ear = ear**( $|\psi m|$ ) e a teoria apresentada por WHITE (1968) sobre os mecanismos de drenagem de poros, por meio do método proposto nesta pesquisa.

- O coeficiente de transmitância dos meios porosos apresentou, de fato, incremento bastante acentuado (62,14%), no pequeno intervalo de valores de potencial mátrico que define o intervalo  $|\Delta \psi m_{\chi}|$  (apenas 20 kPa).

- Os modelos matemáticos para previsão do coeficiente de difusão relativo Ds/D0 em meios porosos submetidos a processos de drenagem, deveriam ser propostos na forma de funções de duas variáveis, já que os resultados experimentais mostraram que há diferenças entre as relações Ds/D0 = Ds/D0 (car) e Ds/D0 = Ds/D0 (t).

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM. . Capillary-moisture relationships for coarse and medium textured soils by porous-plate apparatus. In: ASTM. Annual book of ASTM standards, Part 19: Natural building stones, soil and rock. 1980. p. 344-350.
- BLAKE, G.R. & PAGE, J.B. Direct measurement of gaseous diffusion in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., Madison, 13: 37-42, 1948.
- CORTE FILHO, P.P. & RIGHES, A.A. Efeito da Profundidade do nível freático em várzeas arrozeiras, nos componentes da produção da soja. In: SIMPÓSIO SOBRE ALTERNATIVAS AO SISTEMA TRADICIONAL DE UTILIZAÇÃO DE VÁRZEAS DO RIO GRANDE DO SUL, 1, Porto Alegre, 1984. Anais. Brasília, PROVARZEAS/PROFIR, 1986. p. 130-135.
- CURRIE, J.A. Gaseous diffusion in porous media. II. Dry granular materials. British Journal of Applied physics, 11: 318-324, 1960.

- CURRIE, J.A. Gaseous diffusion in porous media. III. Wet granular materials. British Journal of Applied Physics, 12: 275-281, 1961.
- CURRIE, J.A. Gas diffusion through soil crumbs: the effects of wetting and swelling. Journal of Soil Science, 34: 217-232, ... 1983.
- CURRIE, J.A. Gas diffusion through soil crumbs: the effects of compaction and wetting. Journal of Soil science, 35: 1-10, 1984.
- GLAUZ, R.D. & ROLSTON, D.E. Optimal design of two chamber gas diffusion cells. Soil Sci. Soc. Am. J., 53: 1619-1624, 1989.
- GLINSKI, J. & STEPNIEWSKI, W. Soil aeration and its role for plants. Boca Raton, CRC Press, 1985. 229 p.
- HODGSON, A.S. & MACLEOD, D.A. Use of oxygen flux density to estimate critical air-filled porosity of a vertisol. Soil Sci. Am. J., 53: 355-361, 1989.
- KLUTE, A. Water retention: laboratory methods. In: KLUTE, A. Methods of soil analysis; physical and mineralogical methods. 2nd Ed. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1986. Agronomy, 9, 635-662.

- KONIG, O. & RIGHES, A.A. Rendimento do milho sob três níveis estáticos de drenagem e irrigação subsuperficial em Planossolo. In: SIMPÓSIO SOBRE ALTERNATIVAS AO SISTEMA TRADICIONAL DE UTILIZAÇÃO DE VÁRZEAS DO RIO GRANDE DO SUL, 1, Porto Alegre, 1984. Anais. Brasília, PROVARZEAS/PROFIR, 1986. p. 139-147.
- LIBARDI, P.L. Potenciais da água no solo. Piracicaba, ESALQ/USP, 1993. 50p. (ESALQ/LER. Série Didática, 7).
- LILEY, P.E. & GAMBILL, W.R. Physical and chemical data. In: PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. Chemical engineers handbook. ed. 5. New York, McGraw-Hill Book Co., 1973. p. 230-235.
- PENMAN, H.L. Gas and vapour movements in the soil. I. The diffusion of vapours through porous solids. J. Agric. Sci., 30: 437-462. 1940.
- REICHARDT, K. Processos de transferência no sistema solo-plantaatmosfera. 4ª ed. Campinas, Fundação Cargill, 1985. 466p.
- RIGHES, A.A. & RAMOS, P.D.C. Efeito da irrigação e drenagem em três épocas de semeadura na cultura do milho em resteva de arroz. In: SIMPÓSIO SOBRE ALTERNATIVAS AO SISTEMA TRADICIONAL DE UTILIZAÇÃO DE VÁRZEAS DO RIO GRANDE DO SUL, 1, Porto Alegre, 1984. Anais. Brasília, PROVARZEAS/PROFIR, 1986. p. 130-135.

- ROLSTON, D.E. Gas Diffusivity. In: KLUTE, A., ed. Methods of Soil Analysis, Part 1. 2a ed. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1986. Agronomy, vol. 1, 9: 443-461.
- SALLAM, A.; JURY, W.A. & LETEY, J. Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity. Soil Sci. Soc. Am. J., 48: 3-6, 1983.
- SHAIR, F.H. & COHEN, D.S. Transient ordinary and forced diffusion in a tube connecting stirred-tank end bulbs of finite size. Chem. Eng. Sci., 24: 39-48, 1969.
- SHIMAMURA, K. Gas diffusion through compacted sands. Soil Science, 153: 274-279, 1992.
- SOUZA, L.C.; RIGHES, A.A. & LAGOS, M.B. Influência da profundidade do lençol freático na cultura do trigo (Triticum aestivum L.) In: SIMPÓSIO SOBRE ALTERNATIVAS AO SISTEMA TRADICIONAL DE UTILIZAÇÃO DE VÁRZEAS DO RIO GRANDE DO SUL, 1, Porto Alegre, 1984. Anais. Brasília, PROVARZEAS/PROFIR, 1986. p. 139-147.
- SU, C. & BROOKS, R.H. Water retention measurement for soils. J. Irrig. and Drainage Div., New York, ASCE, 106 (IR 2):105-112, 1980.

- TAYLOR, S.A. Oxygen diffusion in porous media as a measure of soil aeration. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 14: 55-61, 1949.
- TROEH, F.R.; JABRO, J.D. & KIRKHAM, D. Gaseous diffusion equations for porous materials. **Geoderma**, **27**: 239-253, 1982.
- WHITE, N.F. The desaturation of porous materials. Fort Collins, 1968. 113p. (Doutorado - Colorado State University).
- WHITE, N.F.; SUNADA, D.K.; DUKE, H.R. & COREY, A.T. Boundary effects in desaturation of porous media. Soil Science. 113: 7-12, 1972.
- VAN GENUCHTEN, M. TH. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsatured soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 892-898, 1980.

APÊNDICE 1

#### DESCRIÇÃO DO PERFIL DO SOLO SELECIONADO E DE SUAS PROPRIEDADES

A coleta foi feita no município de Sapiranga - SC, numa propriedade da área rural. As amostras com estrutura natural e de terra solta foram retiradas nas linhas e entre-linhas de uma cultura de fumo, na profundidade de 0 a 15 cm.

# Descrição da unidade de mapeamento Jacinto Machado

## Classificação:

- CAMBISSOL EUTRÓFICO textura média relevo plano substrato sedimentos aluviais recentes.

- HAPLUDOLL

- EUTRIC CAMBISSOL

### Informações gerais:

Esta unidade de mapeamento é composta por solos medianamente profundos, bem drenados, de textura média ou argilosa, friáveis e firmes, apresentando horizonte B câmbico. As cores variam de bruno avermelhada no horizonte A a vermelho amarelada no horizonte B. Quimicamente são solos ácidos a pouco ácidos, com baixos teores de alumínio trocável. A saturação de bases é alta e os teores de matéria orgânica são baixos. Apresentam sequência de horizontes A, B, C, com a seguinte descrição morfológica:

- Horizonte A bem desenvolvido, com espessura média de 40 cm. A coloração varia de bruno escura a bruno avermelhada no matiz 5 YR. A textura pode ser franco argilosa ou argila e a estrutura é fraca, em blocos subangulares, com os agregados porosos. A consistência é dura
e firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa. Normalmente subdivide-se em A1, A3 ou A11, A12 e A3.

- Horizonte B câmbico, bem desenvolvido, com espessura média de 60 cm, de coloração vermelho amarelada no matiz 5 YR. A textura é franco argilosa ou argila e a estrutura é moderada em blocos subangulares, sendo os agregados porosos. A cerosidade quando presente, é fraca e pouca. A consistência é friável e firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa. Uma característica bem marcante deste horizonte é a presença, na camada que transiciona para o horizonte C, de uma faixa de seixos rolados bastante compacta, observada em grande parte da área da unidade. Este horizonte normalmente é subdividido em B1, B21 e B22.
- Horizonte C, constituído por sedimentos de basalto.

#### Uso atual:

São solos intensamente cultivados em quase a totalidade da área. O fumo é a cultura mais explorada, seguindo-se o milho, feijão e batata-doce. A partir de meados da década de 80 começaram a ser bastante utilizados para o cultivo do arroz em quadras de inundação, em áreas previamente sistematizadas. APÊNDICE 2

operação do porosímetro para determinação da relação  $\theta = \theta$  ( $|\psi m|$ )

O método de operação aqui descrito foi definido com base nos textos de ASTM (1980) e KLUTE (1986).

2.1. Material utilizado

a. Anéis.metálicos com 55 mm de diâmetro interno e 20 mm de altura;

b. Papel de filtro para filtração rápida (porometria de 7 a 10 μm);

c. Tesoura;

d. Borracha de silicone para colar o papel de filtro no anel;

e. Espátula;

f. Pincel pequeno de cerdas macias;

g. Balança com capacidade mínima de 400 g e precisão de centésimo de grama;

h. Água destilada e desaerada;

i. Recipiente com tampa para armazenar a água destilada e desaerada;

j. Becker de 500 ml;

k. Dessecador de tamanho médio;

1. Bomba de vácuo;

m. Termômetro com precisão de 0,5 °C;

n. Pinça recortada em chapa galvanizada, para depositar o anel dentro da câmara de sucção.

# 2.2. Dados prévios

Antes do início dos procedimentos com o porosímetro, determinamos o volume e a massa dos anéis metálicos, a massa do papel de filtro colado na base dos anéis e a densidade dos sólidos (**dp**) de amostras do solo em estudo.

## 2.3. Preparação do porosímetro

1°) Mantendo as válvulas da captação, da câmara de sucção, do manômetro de áqua e de escape 1 e 2 fechadas (vide Figura 8 no capítulo Material e Métodos), puxamos o êmbolo do pistão de modo a produzir vácuo parcial de aproximadamente 30 kPa dentro do sistema. A ponta da manqueira de captação foi merqulhada em um frasco com áqua destilada e deaerada. Abrimos com cuidado a válvula da manqueira de captação para que a água entrasse lentamente no sistema sem formar bolhas de ar e subisse pelo capilar e pela bureta até a metade de seu comprimento, aproximadamente; fechamos a válvula da mangueira de captação. Abrimos a válvula de escape 2 e a válvula da câmara de sucção para que a áqua preenchesse a manqueira da câmara de sucção e a base da câmara de sucção. A água ficou no mesmo nível nos três pontos: no capilar, na bureta e na câmara de sucção. Procuramos então eliminar algum excesso de água ou adicionar mais quando necessário, para que o nível da água ficasse estabilizado junto ao fundo da câmara de sucção. O nível da água no capilar e na bureta foi lido na régua e anotado. O nível da água permaneceu alguns milímetros mais elevado no capilar, devido ao seu reduzido diâmetro interno. Somamos a altura da placa de cerâmica (vide Figura 9) aos valores lidos na régua, o que determinou o nível de referência para todas as leituras feitas na bancada (hrbureta e hrcapilar);

2°) Vertemos água na câmara de sucção até formar uma coluna de 1 cm aproximadamente, sem formar bolhas de ar. A placa de

123

cerâmica, previamente saturada a vácuo por 24 horas em água destilada e deaerada, foi colocada na câmara de sucção junto com os anéis de borracha de vedação (O-rings). Procuramos nos certificar de que não ocorresse formação de bolhas de ar sob a placa de cerâmica. O corpo da câmara de sucção foi montado e os parafusos de fixação apertados;

3°) A válvula de escape 2 foi fechada. Retiramos com uma seringa e um pano o excesso de água existente sobre a placa porosa de modo que não restasse água livre sobre a placa porosa;

4°) Abrimos a válvula do manômetro de água e puxamos o êmbolo do pistão até que se formasse nesse manômetro uma coluna de água de 20 cm aproximadamente. Fechamos a válvula do pistão. Observamos por alguns instantes se a coluna de água de 20 cm mantinhase estável no manômetro de água. Quando necessário promoveu-se incrementos na sucção até que a coluna de água no manômetro quase não se alterasse. Quando isso ocorreu o teste foi iniciado.

## 2.4. Marcha de execução

1°) Colocamos a amostra de solo saturada e previamente pesada dentro da câmara de sucção. Pressionamos levemente a amostra contra a placa, para favorecer o contato entre o papel de filtro e a placa de cerâmica. Tapamos a câmara de sucção;

2°) Iniciamos a observação da elevação do nível da água no capilar e na bureta, fazendo leituras da posição do menisco na régua, da pressão no manômetro de água ( $\Delta h$ ) e da temperatura ambiente a cada 15 - 20 minutos. No início da medição, como o fluxo de água foi grande, as duas válvulas permaneceram abertas. Como as cotas do menisco no capilar e na bureta aumentavam com o tempo, [**ym**] tinha seu

124

valor reduzido gradativamente. Para conseguir pontos na curva para valores pré-estabelecidos de  $|\psi m|$ , foi necessário aumentar periodicamente o valor de  $\Delta h$  no manômetro, através de pequenos movimentos no êmbolo do pistão;

3°) Quando os valores de h<sub>bureta</sub> e h<sub>capilar</sub> não apresentaram modificação em duas leituras consecutivas, fechamos a válvula da bureta (como a área transversal do capilar é 20 vezes menor que a da bureta, a elevação do menisco é melhor observada no capilar). Quando o nível da água no capilar não se modificou após duas ou três leituras consecutivas, ou quando o menisco tomou uma forma côncava acentuada (curvatura para baixo), consideramos que o equilíbrio foi alcançado. Nesse momento, registramos o valor de h<sub>capilar</sub> na régua, a leitura do manômetro e a temperatura. A seguir, a amostra foi retirada da câmara e pesada, para que calculassemos a variação da massa de água;

4°) Antes que a amostra fosse recolocada na câmara de sucção, aumentamos o vácuo parcial no interior do sistema por meio do pistão, até que o manômetro registrasse o valor de Δh adequado à determinação do 2° ponto da curva (esse cuidado é necessário para evitar a ocorrência de histerese). Após sucessivos pontos de equilíbrio, o contato entre a placa de cerâmica e o papel de filtro pareceu tornar-se menos efetivo. Tentamos amenizar esse problema umedecendo levemente o papel de filtro antes de colocá-lo sobre a placa de cerâmica;

5°) Os passos 1, 2, 3 e 4 foram repetidos para a obtenção de cada ponto da curva. Determinamos a umidade da amostra a

valores de  $|\psi m|$  diferindo de 1,5 a 2,0 kPa no intervalo de 0 a 10 kPa; a partir daí os incrementos entre valores de  $\psi m$  passaram a ser de 2,5 a 3,5 kPa. Devido a limitações de tamanho e praticidade, o manômetro de água foi usado para valores de  $\Delta h < 8$  kPa (80 cm H<sub>2</sub>O). Para os demais pontos da curva, fechamos a válvula do manômetro de água e passamos a fazer as leituras no manômetro de mercúrio;

• 6°) Ao final do teste, pesamos a amostra e a levamos à secagem em estufa a 110 ± 5° C até massa constante (no mínimo 24 horas). Após a secagem obtivemos a massa total da amostra seca em estufa (mst), que incluiu a massa do anel + papel de filtro + recipiente (recipiente de alumínio sobre a qual a amostra foi colocada para ser pesada). A partir desse valor determinamos a massa seca do material granular (ms).

#### 2.5. Tratamento dos resultados

Conhecido o volume do anel ( $\mathbf{Vr}$ ) e a massa seca ( $\mathbf{ms}$ ), determinou-se a densidade ( $\mathbf{d}$ ) por:

$$d = \frac{ms}{Vr}$$
(1)

A partir da densidade da amostra, determinou-se a porosidade total (s), por:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{d}{dp}\right) * 100 \tag{2}$$

onde **dp** é a densidade média das partículas sólidas que compõem a amostra.

A diferença entre a massa total da amostra seca em estufa (**mst**) e a massa da amostra úmida no último equilíbrio ( $mut_n$ ),

forneceu a massa de água presente na amostra no último equilíbrio  $(\mathbf{ma_n})$ . A partir de  $\mathbf{ma_n}$  pudemos calcular a massa de água presente na amostra nos demais pontos de equilíbrio, através da equação:

$$mai = man + (muti - mutn)$$
 (3)

onde  $ma_i$  é a massa de água presente na amostra num ponto de equilíbrio i qualquer, e  $mut_i$  e  $mut_n$  são as massas das amostras úmidas + anel + papel de filtro + recipiente nos pontos de equilíbrio i e n (último ponto).

O teor de umidade foi então expresso em base mássica por:

$$U_{i} = \frac{ma_{i}}{ms} * 100 \tag{4}$$

onde, Ui é a umidade gravimétrica percentual da amostra no ponto de equilíbrio i.

Em base volumétrica, a umidade  $\boldsymbol{\theta}$  foi calculada por:

$$\boldsymbol{\theta}_{i} = \frac{U_{i}}{100} * \frac{d}{da} \tag{5}$$

onde  $\theta_i$  é a umidade no ponto de equilíbrio i, **d** é a densidade do material granular calculada pela equação (1), e **da** a densidade da água, assumida igual a 1,0 g/cm<sup>3</sup> em todos os cálculos.

A porosidade ocupada pelo ar (**sar**) em cada ponto de equilíbrio i, foi calculada por:

$$\varepsilon ar = \varepsilon - \theta i$$
 (6)

O potencial mátrico ( $\psi m_i$ ) da amostra em cada ponto de equilíbrio i, foi calculado por:

$$\psi m_i = \Delta h m_i - (h cap_i - h r cap)$$
 (7)

onde, **Δhm**<sub>i</sub> é a diferença de pressão lida no manômetro no ponto i, e h**cap**<sub>i</sub> e h**rcap** são, respectivamente, a altura do menisco no capilar, no ponto de equilíbrio i, e a altura de referência. Na equação (7), aparecem os valores lidos no capilar, porque próximo ao equilíbrio só a válvula do capilar permaneceu aberta. APÊNDICE 3

MODELO DA FOLHA DE COLETA DE DADOS USADA PARA AS DETERMINAÇÕES NO POROSÍMETRO E DAS FOLHAS DE CÁLCULO COM OS DADOS DAS RELAÇÕES  $\theta = \theta(|\psi m|)$ , PARA OS MEIOS POROSOS CB1 E CB2

AMOSTRA	-						Hr BURETA	1	1
TESTE							Hr CAPILAR	1	
DATA				1			,		
		DONTO			MANAUETDO				TTUD
MASSA UMIDA	IEMPU	PUNTU				MANUMETRU			
		}	i (nunu)	i (IAUAI)				(MM Fig)	
(9/	Í		, {	1	JUPENION		:		<u> </u>
	<u> </u>	1	;	1	1	r 	5 2	<u>:</u> [	 
				i	1		1	1	1
			:	1		* *	i ,	1	
						1			
	1		ļ	1	I		•	1	1
	;				- - 	1 1 1	4	1	
			l			l	1		1
		1	1				1		
	i		1		[ -		t	;	1
			2					1	
	i								
	I	i	1	* 1 1	-			1	1
			1	-	1			1	1
	1		; :	1		1		1	1
	1	1	1	1	- max	ļ	:	1	<u>i</u>
	-	:	;	1	1			1	1
	3	1	2	1				<u> </u> 	1
	i			1	l		) ; ;	-	1
	:	i }		1	1	 	5 8	1	1
	r F	(	1	1 1	; ;	<u> </u>		<u> </u>	1
		[	1	1				1	1
	, 	f 	, }		-		•	1	1
			-					1	
	:			1	; ;			1	
	1						1	1	1
	1	1	1			, 1 1 1			-
	ļ		ļ		49 WI	L 1			
			i					1	
									1
	1		1	1	1	2 1	1	;	1
		!	i ;	1	f 1	1	4 1 4	1	<u>!</u>
	-	1	: ;	1					<u> </u>
	1	1	i	1		1	2	i i	<u> </u>
	!	1			1		8	*	1
	! [	! !	1	1	; ;	1	1	1	1
		 		1	:			1	1
	i	1	i	i	<u>1</u>	1	3 9	1	1
			:	1i		1 1	4 - -		1
	:			*	: ;		2 2 4		1
	:	1	i I	1	1			:	
	i İ	1		; [	•			i	
							· · · · ·	-	1
			4				- 	1	1
	İ					1			1
	i		1	į				-	ļ
* 1 I	Inclui	anel	+ p. f:	iltro +	tampa	1			
* 2 I	)elta h	mm H	lg *	( 10330	mm H2O / 7	'60 mm Hg)	= x mm	H20	
* 3 I	)elta h	manô	metro	- (h	capilar -	hr cap	ilar)	1	

CURVA DO PO	TENCIAL MÁTRI	со						i	1
	u na Bergin €				1			1	
AMOSTRA	Cambissolo				Obs.: S	aturação -	12/3 (16	h) até 15/	/3 (15 h)
TESTE	Cb1								
DATA	15 a 17/3/93								1
		- Protection							
MASSA ÚMIDA		PONTO	TEMP.	DELTAV	V. ACUM.	PRESSÃO	U.GRAV.%	U.VOL %	Ear
NO EQUILÍBRIO	et fre		MÉDIA	(CM3)	(CM3)	(CM H2O)	(Ma/Ms)		2 1
(g) *1		;	(C)			*2		i 1	
168.05	165,7	SAT	-	-	23,6	2	41,4	51,4	0,1
164,94	164,63	1	26,0	1,1	22,5	20	39,5	49,1	2,4
162,00	161,70	2	26,0	2,93	19,6	36	34,4	42,7	8,8
159,36	. 159,06	3	26,0	2,64	17.0	60	29,8	37,0	14,5
158,20	157,90	4	25.0	1,16	15.8	72	27,7	34,4	17,1
157,11	156,83	5	25.0	1,07	14,7	105	25,8	32,0	19,5
156,47	156,19	6	25,5	0,64	14,1	130	24,7	30,7	20,8
155,88	155,63	7	26.5	0,56	13,5	175	23,7	29,4	22,1
154,86	154,64	8	25.5	0,99	12,5	301	21,9	27.2	24,3
1	1					500	19,5	24,2	27,3
						1000	16,3	20,2	31,3
						2000	12,7	15,8	35,7
						5000	11,8	14,7	36,8
			1			15000	9,22	11,4	40,1
					~				
DADOS INIC	AIS								
							RESULT	ADOS F	INAIS
Anel nº			1		27				
Vol. anel (c	m3):				45,87		M. anel +	TFSE +	142,11
M. anel + TF	+ tampa	a (g):		146,45		M. solo	seco (g)	56,97	
Tara tampa (g):					13,57		D. solo (	(g/cm3):	1,242
D. grãos (g/cm3):					2,56		Porosida	ade (%):	51,5
Massa do anel (g):					71,22		Volume o	de vazios	23,6
Massa filtro seco (g):			i		0,35				
*1 = inclui a	anel + p. filtro	Da			P=1-(o	solo / d	grãos)		
*2 = Delta h	manômetro		V. Vazios	s = P * V.	Anel				

CURVA DO PO	TENCIAL MÁTRI	0							
	Cambissolo	2			Obe · Se	aturação -	A = 7/6/9	3	
TEQTE	Ch2				003 0	aturação -			
DATA	789-11/6	/93					1		
	1,0,0 € 11/0		1				1	1	2
	<u> </u>		TEMP		V ACUM	DDESSÃO	IL CRAVY		Ear
MASSA UMIDA	1	PUNIO	MÉDIA		V. ACUM.	I CM H2O)	(Ma/Ma)	0. VOL //	
				(CM3)		(CM H2O) *2	( Ma ( Ma)	( <u> </u>	
161 1	157 /	SAT	20.5		24.9	2	/31	52 4	01
157.5	157 19	1	22.0	02	24,3	20	42.8	52.4	0.5
154 43	154 13	2	22,0	3.06	21.6	<u></u>	37.4	45.4	7 1
152 54	152 24	3	23.0	1 89	197	61	34 1	41.4	11.1
150.2	149.92	4	23.5	2 32	17.4	93	301	36.6	15.9
148.17	147.89	5	23.5	2.03	15.4	133	26.7	32.4	20.1
147.07	146.82	6	23.5	1.07	14.3	177	24.8	30.1	22.4
146.51	146.26	7	25.0	0.56	13.7	244	23.7	28.8	23.7
145.92	145.7	8	21.5	0.56	13.1	341	22.7	27.6	24,9
		9				500	19.5	23.7	28.8
		10				1000	16.3	19.8	32.7
		11		0	[	2000	12,7	15,4	37,1
		12		1		5000	11.8	14,3	38,2
2	1	13				15000	9,22	11,2	41,3
		İ							
		Ì		8					
DADOS INIC	AIS				1		1		
		1		×			RESULTADOS FINAIS		
Anel nº					11		1		
Vol. anel (c	<b>cm3)</b> :				47,52		M. anel +	TFSE +	132,54
M. anel + TFSA + p. filtro + tamp			a (g):		1		M. solo	seco (g)	57.76
Tara tampa (g):					12,80		D. solo (	(g/cm3):	1.215
D. grãos (g/cm3):					2,56		Porosida	ade (%):	52,5
Massa do anel (g):				61,68		Volume	de vazios	24,9	
Massa filtro seco (g):		1			0,30		×		
	2			5					
		1							8
* 1 = inclui a		P=1-(d solo/d grãos)							
*2 = Delta	h manômetro	- (ha		V. Vazios = P * V. Anel					