

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

SARA FÁTIMA CARDOSO

**CICLAGEM ACELERADA DE AGREGADOS DE BASALTO EM ÁGUA
SATURADA POR DIÓXIDO DE CARBONO**

TOLEDO

2021

SARA FÁTIMA CARDOSO

**CICLAGEM ACELERADA DE AGREGADOS DE BASALTO EM ÁGUA
SATURADA POR DIÓXIDO DE CARBONO**

Artificial weathering with CO₂-basalt-rock cycling

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Do Espirito Santo Andrade.

Co-orientador: Prof Dr. Lázaro Valentin Zuquette.

TOLEDO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

SARA FÁTIMA CARDOSO

**CICLAGEM ACELERADA DE AGREGADOS DE BASALTO EM ÁGUA
SATURADA POR DIÓXIDO DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Civil da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 03 de dezembro de 2021

Maurício do Espírito Santo Andrade
Titulação (Doutorado)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Elmagno Catarino Santos Silva
Titulação (Doutorado)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Guilherme Alan Souza Costa
Titulação (Doutorado)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

TOLEDO

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade de passar por toda essa jornada de conhecimento e desafios. Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento aos meus pais Márcio e Maria Cardoso, às minhas irmãs Lucia e Marcia e ao meu irmão Pedro, pois deles recebi estímulo e apoio para seguir e concluir essa jornada.

Certamente agradeço a dedicação e orientação da Professora e logo mais Dr^a. Patrícia Casarotto a qual não mediu esforços para me auxiliar e cultivar a semente da pesquisa no meu dia a dia. Agradeço também ao Centro de estudos avançados em segurança de barragens e à Fundação Parque Tecnológico de Itaipu (CEASB/FPTI) pelo apoio e bolsa auxílio durante a pesquisa de iniciação tecnológica.

Agradeço aos Professores da banca examinadora, orientador e co – orientador, Dr. Elmagno Catarino Santos Silva, Dr. Guilherme Alan Souza Costa, Dr. Mauricio Do Espirito Santo Andrade e Dr. Lázaro Valentin Zuquette pela atenção e contribuições a este estudo.

No geral, agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Toledo, seu corpo docente e demais servidores que oportunizaram este momento.

Agradeço em especial aos amigos que conquistei nessa jornada acadêmica, Deborah, Larissa, Natali, Nicole, Raquel e Thiago, por toda parceria e ajuda durante esses 5 anos.

Enfim, como sabiamente disse João Cabral de Melo Neto: Um galo sozinho não tece uma manhã, gostaria de agradecer a todos os envolvidos no desenvolvimento deste trabalho, direta ou indiretamente, e as pessoas que fizeram parte desta fase importante de minha vida.

Se a sala de aula for um monólogo onde um fala e todos escutam, formaremos repetidores de ideias.

Se a sala de aula for um teatro onde professores e alunos são atores coadjuvantes da produção de conhecimento, formaremos pensadores.

(CURY, 2008).

RESUMO

A carbonatação é um fenômeno decorrente da interação entre o gás carbônico da atmosfera e a água, formando ácido carbônico e reagindo com os minerais das rochas, tendo como resultado os carbonatos. Neste sentido, o presente trabalho busca quantificar as alterações na granulometria e índices físicos da rocha (densidade, porosidade e absorção de água), a partir de ciclagem em laboratório com água saturada por gás CO₂. Utilizou-se agregados de fração granulométrica entre 6,3 e 9,5 mm, com três composições basalto, que são: (i) basalto maciço cinza (BMC); (ii) basalto maciço com presença de argilominerais em sua matriz (BMA); (iii) composição mista de campo (CMC), constituída formado por 85% de amostra BMC e 15% de amostra BMA. Os ensaios de ciclagem foram conduzidos por meio de 12 baterias de ciclagem, sendo cada bateria de 30 dias saturação em salmoura de CO₂, como monitoramento semanal dos parâmetros pH, condutividade elétrica e potencial redox, e 15 dias de secagem ao sol. A água de saturação foi obtida pelo borbulhamento de gás CO₂ em água destilada (20 minutos a 5 psi). Os agregados tipo BMA foram mais suscetíveis às alterações, com maior perda de massa, liberação de íons em água, depreciação dos índices físicos e tornaram-se mais friáveis ao tato nas últimas baterias. O basalto maciço (BMC) também apresentou influência na granulometria e índices físicos, mesmo que em menor escala. De maneira geral, pode-se verificar três questões principais, a saber: (i) Na aplicação do basalto como agregados, especialmente para filtro granulares, é necessário considerar a influência do CO₂ na alteração da granulometria e nos parâmetros geotécnicos da rocha; (ii) Para aplicação da rocha em técnicas de rochagem a presença de argilominerais é positiva, pois acelera as reações de carbonatação; (iii) Quando o material rochoso for destinado ao armazenamento do gás, com objetivo de mínimo impacto no material rochoso, deve-se investigar a presença de argilominerais, pois são mais susceptíveis às reações de carbonatação.

Palavras-chave: basalto; intemperismo; carbonatação; dióxido de carbono.

ABSTRACT

Carbonation is a phenomenon resulting from the interaction between atmospheric carbon dioxide and water, forming carbonic acid and reacting with rock minerals, resulting in carbonates. In this sense, the present work seeks to quantify the changes in particle size and physical indices of the rock (density, porosity and water absorption), from laboratory cycling with water saturated by CO₂ gas. Aggregates of particle size fraction between 6.3 and 9.5 mm were used, with three basalt compositions, which are: (i) massive gray basalt (BMC); (ii) massive basalt with the presence of clay minerals in its matrix (BMA); (iii) mixed field composition (CMC), consisting of 85% BMC sample and 15% BMA sample. The cycling tests were carried out using 12 cycling batteries, each battery lasting for 30 days with CO₂ brine saturation, with weekly monitoring of pH, electrical conductivity and redox potential parameters, and 15 days of drying in the sun. Saturation water was obtained by bubbling CO₂ gas into distilled water (20 minutes at 5 psi). BMA type aggregates were more susceptible to changes, with greater loss of mass, release of ions into water, depreciation of physical indices and became more friable to the touch in the last batteries. Massive basalt (BMC) also influenced particle size and physical indices, even if to a lesser extent. In general, three main issues can be verified, namely: (i) In the application of basalt as aggregates, especially for granular filters, it is necessary to consider the influence of CO₂ in the alteration of the granulometry and in the geotechnical parameters of the rock; (ii) For the application of the rock in rockstone techniques, the presence of clay minerals is positive, as it accelerates the carbonation reactions; (iii) When the rocky material is destined for gas storage, with the objective of minimal impact on the rocky material, the presence of clay minerals should be investigated, as they are more susceptible to carbonation reactions.

Keywords: basalt; weathering; carbonation; carbon dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Resultado da ação do intemperismo físico em uma rocha.....	12
Figura 2 – Resultado da ação do intemperismo químico em uma rocha.....	13
Figura 3 - Comparação das propriedades dos núcleos de rochas sedimentares antes e depois da inundação de gás saturado com água.	17
Figura 4 - Mecanismo esquemático de grãos livres e minerais, transporte e acumulação no estreito espaço de poros de formação.	18
Figura 5 – Representação geológica da área de estudo. (A) Província Magmática Paraná – Etendeka. (B) Grupo Serra Geral e subdivisões de formações faciológicas. (C) Vista da pilha de coleta da amostra, com detalhes para antes e após beneficiamentos dos agregados.....	20
Figura 6 – Representação das rochas encontradas em cada seleção de amostra. As amostras CMC são formadas por rochas BMC e BMA	21
Figura 7 – Permeâmetro e tanque de CO ₂ utilizado para incorporação do dióxido de carbono na água de saturação.....	21
Figura 8 – Disposição das amostras durante a ciclagem. (A) Amostras dos litotipos em triplicata. (B) Separação das macros durante o processo de ciclagem.....	22
Figura 9 – Resumo do processo de ciclagem	22
Figura 10 – Bancada experimental ao sol, onde as amostras passam pelo processo de secagem.....	23
Figura 11 – Eletrodos de pH, eH e CE. (A) Medidores de pH, eH e CE. (B) Eletrodos mergulhados na solução de abrasão durante a medição dos parâmetros	23
Figura 12 – Sistema de filtragem da água de abrasão.....	24
Figura 13 – Exemplo de imagem dos resíduos do filtro de teste coletada com microscópio de 1000 vezes.....	24
Figura 14 – Materiais utilizados para o processo de peneiramento das amostras. (A) Peneiras utilizadas. (B) Exemplo da análise fotográfica realizada com o microscópio de 60 vezes para celular	25
Figura 15 – Balança hidrostática utilizada para aferição da massa do agregado submerso na água.....	25
Figura 16 - Sistema utilizado para o registro das imagens macro. (A e B): Disposição dos equipamentos para a foto. (C): Imagem registrada no processo.....	26
Figura 17 – Fotômetro de chama	29

Figura 18 – Organograma do monitoramento da ciclagem	29
Figura 19 – Parâmetros físicos – químicos da água de abrasão no ensaio de ciclagem de agregados em bancada.....	31
Figura 20 - Gráfico de Pourbaix.	32
Figura 21 – Curva de regressão. (A) Pontos de máximo (maior valor de CE registrado em uma bateria). (B) Pontos de mínimo (menor valor de CE registrado em uma bateria). (Eixo horizontal pH e eixo vertical CE)	33
Figura 22 – Comparação do material filtrado, amostra BMA, imagens feitas com microscópio de 1000 vezes	34
Figura 23 - Comparação do material filtrado, amostra BMC, imagens feitas com microscópio de 1000 vezes	35
Figura 24- Comparação do material filtrado, amostra CMC, imagens feitas com microscópio de 1000 vezes	35
Figura 25 – Representação gráfica do material passante na peneira #600 Mm	37
Figura 26 – Material P#600, decorrente da limpeza por peneiramento (BMA-A). Foto realizada com o auxílio do microscópio 60 vezes	37
Figura 27 – Material P#600, decorrente da limpeza por peneiramento (CMC-C). Foto realizada com o auxílio do microscópio 60 vezes.	38
Figura 28– Material P#600, decorrente da limpeza por peneiramento (BMC-A). Foto realizada com o auxílio do microscópio 60 vezes	38
Figura 29 – Precipitação de Ca, após evaporação da água de abrasão.....	39
Figura 30 - Comparação das fotos macros no decorrer dos ciclos (BMA)	40
Figura 31 - Comparação das fotos macros antes da ciclagem e após 12 baterias, amostra do grupo CMC	40
Figura 32 - Comparação das fotos macros antes da ciclagem e após 12 baterias, amostra do grupo BMC	41
Figura 33 – Taxas de CO ₂ livre, alcalinidade total, alcalinidade a fenolftaleína e CO ₂ total (medição realizada na bateria 12)	42
Figura 34 – Concentração de Ca, Na e K nas águas de saturação das amostras, elemento indicado no eixo vertical do gráfico. Média dos valores obtidos nas baterias 11 e 12.	43

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Valores médios de absorção de água e densidade, para amostras de basalto.....	16
Tabela 2 – Comparação de valores de porosidade e absorção no início e fim de uma ciclagem natural	17
Tabela 3 – Sequência da triplicata usada para o acompanhamento do CO ₂ presente na amostra	27
Tabela 4 – Duração das baterias durante a ciclagem	30
Tabela 5 – Peso dos resíduos filtrados (g) por bateria. (*): Água de saturação não filtrada, destinada a ensaios futuros.....	35
Tabela 6 - Variação da porcentagem de amostra retida na peneira 6,35mm.....	36
Tabela 7 – Perda de peso por peneiramento, material passante na peneira #600 Mm em gramas	36
Tabela 8 – Perda de peso total (Filtragem + Peneiramento).....	37
Tabela 9 – Resultados dos Índices físicos, no decorrer das baterias. pa: Massa específica aparente; ηa: Porosidade aparente; A: absorção de água.	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivos	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	Rocha basáltica	12
2.2	Intemperismo	12
2.3	Captura e armazenamento de carbono (ccs).....	14
2.3.1	Emissão de dióxido de carbono na atmosfera e CCS	14
2.3.2	<i>Enhanced weathering</i> e Rochagem.....	14
2.3.3	Carbonatação	15
2.4	Alterações físicas e químicas da rocha	16
2.5	Método titulométrico	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	Material geológico do estudo	20
3.2	Monitoramento ciclagem em bancada	22
3.2.1	Monitoramento físico-químico da água de abrasão	23
3.2.2	Filtragem da água de abrasão	24
3.2.3	Limpeza por peneiramento	24
3.2.4	Índices físicos	25
3.2.5	Análise qualitativa da superfície dos minerais	26
3.2.6	Medição de CO ₂	26
3.2.7	Concentração de Na, K e Ca.....	28
3.2.8	Resumo do processo de monitoramento da ciclagem em bancada	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1	Número de ciclos realizados	30
4.2	Parâmetros físico-químicos da água de abrasão	30
4.3	Perda de peso por filtragem	34
4.4	Perda de peso por peneiramento	35
4.5	Índices físicos	38
4.6	Análise qualitativa	39
4.7	Medição de CO ₂	42
4.8	Concentração de Na, K e Ca	43

5	CONCLUSÃO.....	44
	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

A poluição é um assunto que sempre esteve em grande debate, e conseqüentemente o aquecimento global, diante disso, surge a necessidade de técnicas que visem a diminuição de poluentes da atmosfera. O Acordo de Paris de 2020 rege a redução das emissões dos gases de efeito estufa, buscando manter o aquecimento global abaixo de 2° C até o fim do século. Pesquisas mostram que, para que esse objetivo seja alcançado, além de diminuir os gases seria necessário a extração deles. Tendo como objetivo o recolhimento desses gases, houve um crescimento nas pesquisas de captura e armazenamento de CO₂.

Uma das técnicas estudadas e apontada como a mais segura, seria armazenar o dióxido de carbono em maciços de rochas no interior da Terra. Esse gás seria injetado nos interstícios da rocha, ou seja, em seus poros. Como resultado dessa ação surge o questionamento de como a rocha hospedeira reagiria a esse gás.

Quando o dióxido de carbono entra em contato com a rocha, seja na forma gasosa ou dissolvido na água, inicia-se o processo de intemperismo químico por meio das reações de carbonatação, essas reações de carbonatação alteram as propriedades físicas e químicas da rocha.

Neste sentido, o presente trabalho busca entender como a rocha, neste caso, o basalto, reage a esse processo de carbonatação. Fez-se uso da técnica de ciclagem em laboratório utilizando 3 litotipos distintos.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar o processo de alteração da rocha basáltica a partir de ciclagem em laboratório com água saturada por gás CO₂.

Com relação aos objetivos específicos, cita-se:

- Identificar qual amostra de basalto é mais suscetível aos ataques químicos da solução saturada com CO₂;
- Analisar a redução da granulometria da amostra;
- Analisar a perda de peso e a sua interferência nos parâmetros físicos da amostra.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Rocha basáltica

Rochas são agregados de uma ou mais espécies de minerais, onde mineral é toda substância inorgânica natural, de composição química e estrutura definida. Quando a rocha é formada por um só tipo de mineral recebe o nome de rocha simples ou uniminerálicas, já aquela formada por mais de um é denominada plurimerálicas (CHIOSSI, 1979). O basalto é classificado como uma rocha plurimerálica, formada por piroxênio e plagioclásio, principalmente, onde os plagioclásios pertencem a classe dos silicatos (BRANCO, 2015).

2.2 Intemperismo

O intemperismo é o processo pelo qual as rochas são desgastadas, esse processo é responsável pela formação de solos e substâncias dissolvidas. O intemperismo físico ocorre quando a rocha é fragmentada por processos mecânicos que não alteram sua composição química (Figura 1). Já o intemperismo químico ocorre quando os minerais de uma rocha são quimicamente alterados ou dissolvidos (Figura 2) (PRESS et al., 2006).

Figura 1 – Resultado da ação do intemperismo físico em uma rocha



Fonte: Oliveira (2012)

Figura 2 – Resultado da ação do intemperismo químico em uma rocha



Fonte: Oliveira (2012)

As principais reações que ocorrem no intemperismo químico são: hidratação, hidrólise, oxidação, carbonatação e complexação (TOLEDO, 2005; VASCONCELOS, 2016).

- Hidratação: refere-se a entrada de água na estrutura do mineral, podendo formar um mineral distinto;
- Oxidação: ocorre com todos os minerais passíveis de serem oxidados, como o ferro;
- Complexação: é uma reação que envolve compostos orgânicos dissolvidos na água, que são capazes de reter elementos químicos pouco solúveis em sua estrutura;
- Hidrólise: por sua vez é capaz de destruir a estrutura do mineral, ou seja, quebra as ligações entre os elementos químicos que constituem cada mineral atingido e os libera na água;
- Carbonatação: parte da dissolução molecular de carbono em solução aquosa ou em conjunto com o ar. Ocorre produção de carbonatos que são de fácil lixiviação.

Os intemperismos físicos e químicos reforçam-se mutuamente. O intemperismo físico deteriora os fragmentos aumentando a superfície de contato do agregado, ou seja, possibilita uma maior área para a ação do intemperismo químico, soma-se a isso que nas interfaces líquido-gás, sólido-líquido e sólido-gás, ocorrem propriedades específicas que se tornam importantes qualitativa e quantitativamente, à medida que

a superfície específica dos respectivos materiais aumentam (PRESS et al., 2006; LOPES, 2019; GROHMANN, 1972).

2.3 Captura e armazenamento de carbono (CCS)

2.3.1 Emissão de dióxido de carbono na atmosfera e CCS

Com o contínuo aumento das emissões de CO₂ na atmosfera, o processo de Captura e Armazenamento de Carbono, do inglês *Carbon Capture and Storage* (CCS) vem ganhando grande destaque, como forma de combater essa tendência. O CCS consiste na separação do CO₂ condicionada a um local de armazenamento e isolamento de longo prazo. Resumindo, esse processo apresenta três fases: separação do CO₂, o seu transporte e por fim o armazenamento. Essa captura pode ser pós-combustão ou pré-combustão (IPCC, 2005).

A redução de CO₂ da atmosfera por CCS, também tem sido explorada em formações geológicas subterrâneas vedadas. Essas formações geológicas podem ser reservatórios de petróleo e gás desenvolvidos, aquíferos salinos, camadas profundas de carvão não exploráveis e reservatórios geotérmicos (AMINU et al., 2017).

Um dos pontos positivos da injeção de CO₂ nestes reservatórios é que ao reagir com a água o CO₂ forma o ácido carbônico, ácido fraco, que pode reagir com minerais como a calcita, dolomita e feldspato (KAMPMAN et al., 2014). Essa taxa de reação e extensão da alteração podem vir a depender da temperatura e da pressão, da rocha hospedeira do reservatório, do valor de pH da água subterrânea e de impurezas do gás (TANG et al., 2020). Assim, um dos parâmetros que sofrem interferências significativas é a porosidade do meio, que pode aumentar nas regiões com predomínio de dissolução da rocha, ou diminuir os poros estreitos com precipitação/deposição de partículas (JIN et al., 2016).

2.3.2 *Enhanced weathering* e Rochagem

O intemperismo aprimorado ou *Enhanced weathering*, é o processo de sequestro de dióxido de carbono da atmosfera por meio da dissolução de minerais de silicato (RENFORTH, 2012). Trata-se de uma técnica usada na geologia de engenharia cujo objetivo também é a redução de carbono presente na atmosfera gerado pela ação do homem (LEFEBVRE et al., 2019). Esse excesso de dióxido de

carbono pode ser removido da atmosfera pelo intemperismo de rochas ou pela precipitação de carbono inorgânico como minerais de carbonato (KOLOSZ; SOHI; MANNING, 2019).

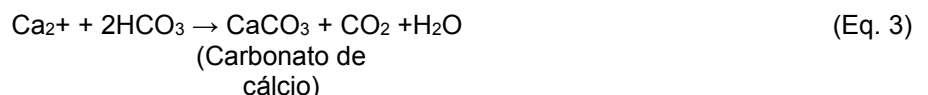
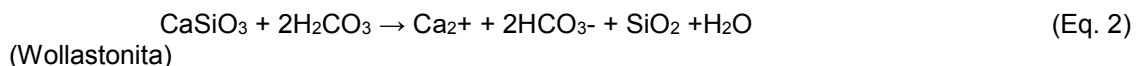
Seguindo esse pensamento, outra linha de estudo que busca a redução de CO₂ da atmosfera é a técnica de Rochagem, que consiste na utilização do pó de rocha como fertilizante para o solo, sendo uma forma alternativa para o fornecimento de nutrientes. O pó de rocha pode apresentar uma solubilização lenta, passando por processos físicos, químicos e biológicos para que esses elementos cheguem até a planta. Pesquisadores têm analisado a contribuição de diferentes pHs para esse intemperismo da rocha moída (COLA; SIMÃO, 2012).

2.3.3 Carbonatação

A carbonatação mineral consiste na conversão de CO₂ em carbonatos sólidos inorgânicos estáveis, por meio da captura e do armazenamento do carbono gerado a partir de fontes estacionárias industriais (IPCC, 2005).

De acordo com Sauerbronn e Caetano – Chang (2013) a reação de carbonatação da Olivina por exemplo acontece em três etapas, que são: A dissolução da olivina, a dissolução de CO₂, e então a precipitação de MgCO₃.

Esse processo de intemperismo abrange uma série de reações químicas até chegar na formação de minerais de carbonato. Primeiramente ocorre a hidratação do CO₂ (Equação 1). Esse ácido gerado promove o intemperismo dos minerais de silicato de cálcio (Equação 2). Na sequência alguns cátions de cálcio e magnésio podem precipitar formando minerais de carbonato (carbonatação), Equação 3 (LEFEBVRE et al., 2019).



2.4 Alterações físicas e químicas da rocha

Para fins de controle das alterações físicas das amostras, são apresentados três parâmetros: massa específica, porosidade e absorção de água. A massa específica aparente da amostra é apresentada como a relação entre o peso seco do agregado e o volume externo total. A absorção de água vem a ser a relação entre o peso da água absorvida dentro de 48 horas pelo agregado e o peso seco. E a porosidade é a relação entre o volume de vazios que a água ocupa dentro do tempo de 48 horas de saturação e o volume externo total da amostra, assim como a absorção também é expressa em porcentagem (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2021).

Referente a alteração desses parâmetros físicos no processo de ciclagem acelerada Farjallat (1971) apresenta uma comparação para rochas basálticas utilizadas em seu estudo. Aquelas que tiveram comportamento satisfatório, não alteraram suas características físicas ao serem submetidas a ensaio de durabilidade após ciclagem, e aquelas com comportamento não satisfatório, tiveram alterações nas características físicas. As rochas com comportamento não satisfatório apresentam valores mais altos de absorção de água e menor densidade que as rochas com comportamento satisfatório, Tabela 1. Farjallat também conclui que as rochas que apresentam maior valor de densidade possuem menor valor de absorção de água. Soma-se a contribuição dos dados apresentados na Tabela 2, resultados de uma ciclagem natural de 7 meses desenvolvida pelo autor.

Tabela 1 – Valores médios de absorção de água e densidade, para amostras de basalto

Tipo de rocha	Média Absorção		Média Densidade	
	Satisfatório	Não Satisfatório	Satisfatório	Não Satisfatório
Basalto compacto - I	0,51	-	2,86	-
Basalto Vesicular - II	-	6,58	-	2,46
Basalto com minerais verdes - II	0,82	5,2	2,75	2,71
Basalto Vesicular - III	2,4	8,33	2,76	2,41
Basalto com minerais verdes - III	-	2,08	-	2,81
Basalto Vesicular - IV	3,12	-	2,5	-
Basalto com minerais verdes - IV	1,76	-	2,67	-

Fonte: Farjallat (1971)

Tabela 2 – Comparação de valores de porosidade e absorção no início e fim de uma ciclagem natural

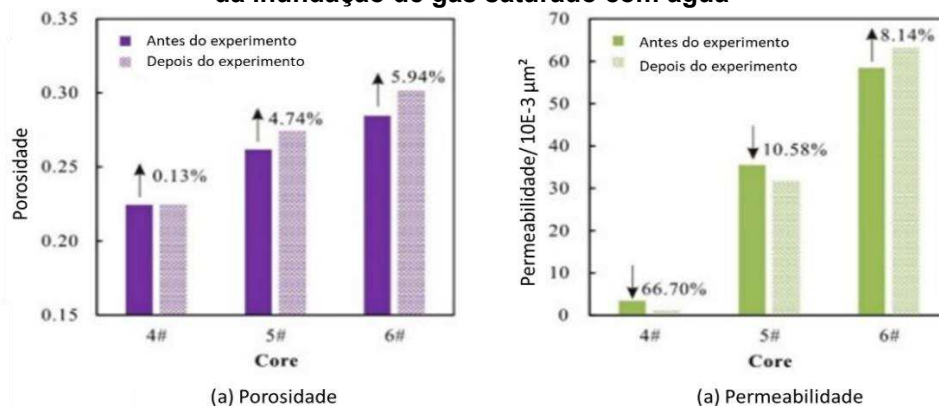
	natural			
	Porosidade (%)		Absorção d' água (%)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
Basalto compacto	4,5	3,6	1,5	1,2
Basalto vesicular	14,2	16,4	5,8	6,9
Basalto com minerais verdes	2,4	5,5	2,5	1,9

Fonte: Farjallat (1971)

Os parâmetros de pH, potencial redox (eH) e condutividade elétrica (CE) da solução de abrasão, são de grande importância na aferição da alteração físico-químico da rocha. Os dados de pH ao serem relacionados em um diagrama com os de eH permite classificar a velocidade da alteração do material rochoso, quanto mais concentrado os valores do diagrama, mais rápida é a estabilização química da solução de saturação com a rocha. O parâmetro de condutividade elétrica representa a dissolução de íons na solução, e a liberação de íons está relacionada com a intensidade de alteração do material rochoso (OLIVEIRA et al., 2019).

Em um estudo de interação do CO₂ com a rocha, Tang et al. (2020) concluiu que a água ao entrar em contato com o gás apresenta redução no pH (7,8 para 5,6), quando a solução de saturação entra em contato com a rocha ocorre o aumento de pH, segundo os autores esse valor não passou de 8. A água de abrasão também apresentou leve aumento em potássio e sódio após o contato com a rocha. Na sequência observou que a porosidade dos núcleos de rochas é ligeiramente aumentada exceto pelo núcleo 1 que sua porosidade diminui apenas 0,2%, Figura 3(a). No entanto, a permeabilidade do núcleo diminui drasticamente após a inundação de gás saturado com água, Figura 3(b).

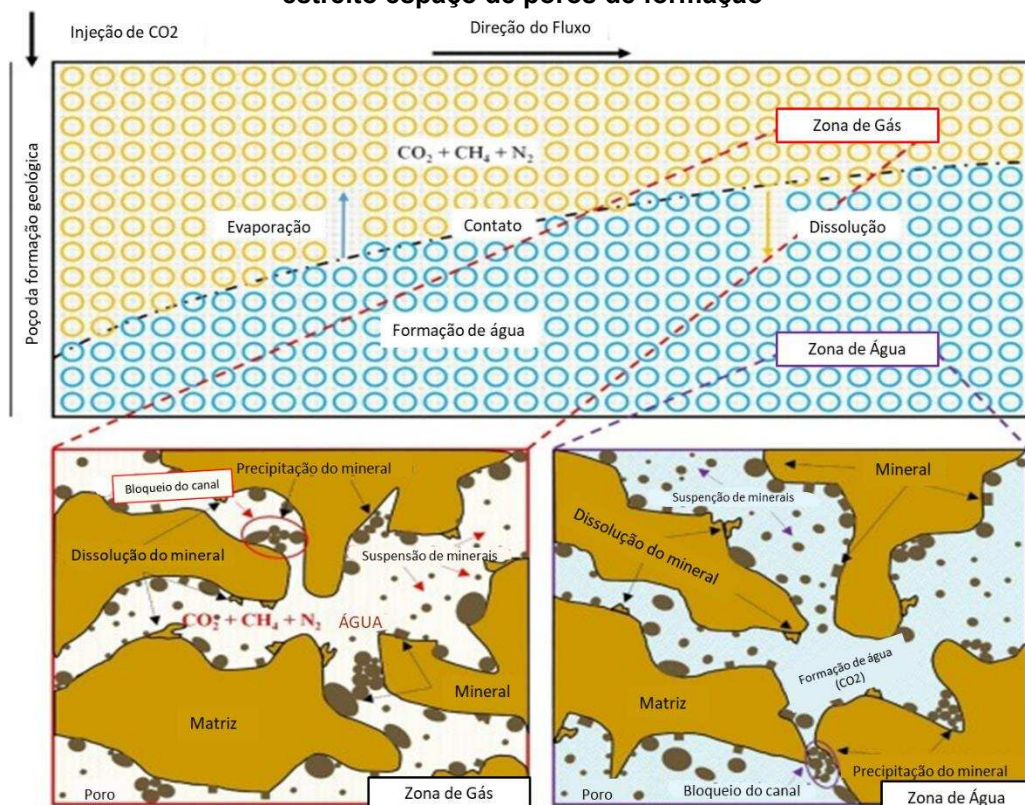
Figura 3 - Comparação das propriedades dos núcleos de rochas sedimentares antes e depois da inundação de gás saturado com água



Fonte: Tang et al. (2020)

Outra forma de interação que pode ter entre o CO_2 e a rocha é na zona de gás (fase de contato sem água). Quando o CO_2 seco é injetado em todo o reservatório de gás, o gás flui para a zona direcionada pela gravidade, a quantidade de ácido na zona de gás deve ser maior do que na zona de água e a formação de ácido carbônico cria um ambiente ácido para a dissolução química de minerais de rocha. Nesse ambiente, o ácido carbônico dissolve as rochas enfraquecendo a resistência de cimentação dos grãos de rocha de modo que as partículas caíam da matriz e, em seguida, ficam em suspensão no poro cheio de fluidos. O volume do espaço dos poros pode ser aumentado, uma vez que os minerais de rocha são dissolvidos e transportados para fora do espaço dos poros por gás ou pela água. É por isso que o aumento da porosidade do núcleo é observado em experimentos mais dinâmicos. No entanto, existem muitas gargantas estreitas e pontas cegas através das quais alguns grãos e minerais de tamanho relativamente grande em suspensão nos fluidos não podem passar. Esses grãos e minerais podem precipitar e se acumular no espaço estreito dos poros, bloqueando os canais de fluxo, e diminuindo a permeabilidade do núcleo, Figura 4 (TANG et al., 2020).

Figura 4 - Mecanismo esquemático de grãos livres e minerais, transporte e acumulação no estreito espaço de poros de formação



Fonte: Tang et al. (2020)

2.5 Método Titulométrico

Os métodos titulométricos abrangem um grande grupo de procedimentos quantitativos, baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumido. Pode-se ter três tipos de titulometria: volumétrica, gravimétrica e coulométrica. Neste trabalho utilizou-se a titulometria volumétrica, ou seja, titulometria na qual o volume de um reagente padrão é medido (JESUS, 2012).

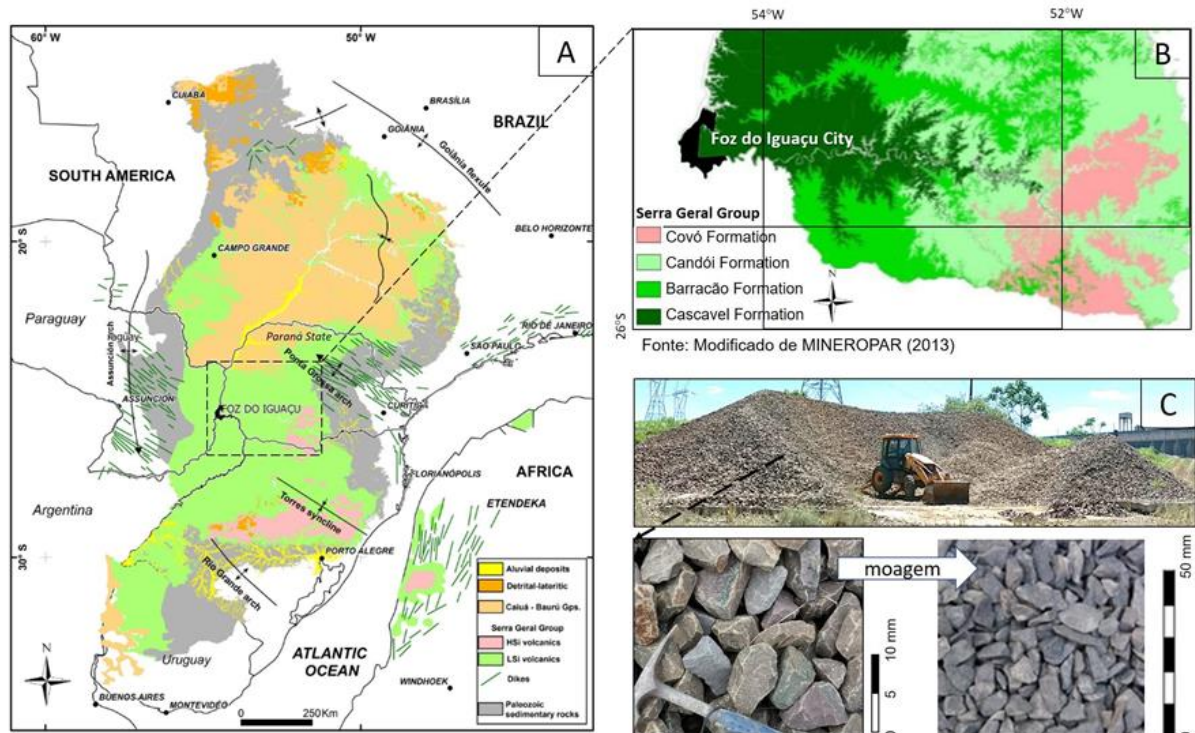
Para a quantificação de diferentes íons usa-se diferentes indicadores: Para quantificação de hidróxidos e carbonatos utiliza-se a fenolftaleína, que apresenta coloração rosa na presença de pH de 8,3 a 9,8 e abaixo dessa faixa fica incolor. Já para a quantificação de bicarbonatos utiliza-se uma solução mista de vermelho de metila e verde de bromocresol, apresentando coloração azul em pH menor que 8,3 e coloração salmão abaixo de pH 4,4 (AMORIM, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material geológico do estudo

As amostras do estudo, tratam-se de agregados de basalto, britados a partir de antiga central de britagem na cidade de Foz do Iguaçu, Paraná (Figura 5).

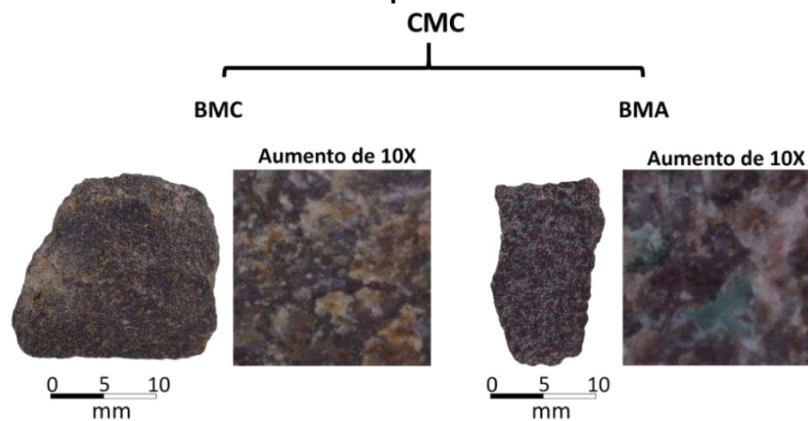
Figura 5 – Representação geológica da área de estudo. (A) Província Magmática Paraná – Etendeka. (B) Grupo Serra Geral e subdivisões de formações faciológicas. (C) Vista da pilha de coleta da amostra, com detalhes para antes e após beneficiamentos dos agregados



Fonte: Oliveira (2020)

Para melhor compreensão dos resultados, as amostras foram diferenciadas pelo litotipo, que são: basalto maciço cinza (BMC), basalto maciço cinza a rosado com presença de argilominerais verdes (BMA) e composição mista de campo - Amostra formada por aproximadamente 85% de basalto maciço cinza e 15% com proporções de basalto denso rosado, basalto com minerais verdes e basalto vesicular e/ou brecha basáltica (CMC). A Figura 6 ilustra os agregados representativos de cada grupo de amostra, com uma ampliação de 10 vezes da matriz.

Figura 6 – Representação das rochas encontradas em cada seleção de amostra. As amostras CMC são formadas por rochas BMC e BMA



Fonte: Autoria própria (2021)

Para cada litotipo de basaltos foi selecionado agregados de dimensão entre 6,3 e 9,5 mm. As amostras são formadas por triplicatas, denominadas por A, B e C, onde cada triplicata é composta por uma média de 400 g de material rochoso, reservados em uma embalagem plástica com capacidade de 1L. Os agregados foram selecionados manualmente, visando a uniformidade das características físicas das amostras. Cada amostra recebeu em torno de 400 mL de água acidificada com CO₂. Esse processo é realizado borbulhando a água destilada com CO₂ por 20 minutos a 5 psi (Figura 7). A pressão faz com que o CO₂ seja dissolvido na água, deixando a solução com pH inicial em torno de $4,3 \pm 0,3$. Em um recipiente foi mantido apenas a água saturada com CO₂ para controle, denominado de “branco”.

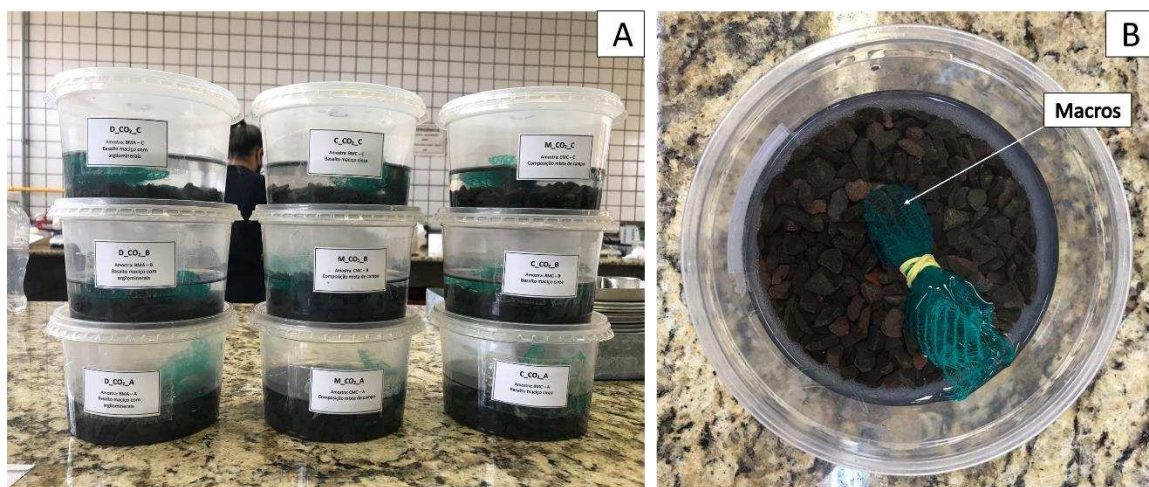
Figura 7 – Permeâmetro e tanque de CO₂ utilizado para incorporação do dióxido de carbono na água de saturação



Fonte: Autoria própria (2021)

Após a separação dos agregados das amostras, escolheu-se de forma aleatória 3 rochas, nomeadas de macros, as quais tiveram acompanhamento visual, por meio de registros fotográficos com uma lente macro ao longo da ciclagem (especificações serão apresentadas no item 3.2.5). As macros passaram pelo processo de ciclagem juntamente com os outros agregados, foram apenas separadas por uma tela para que não fossem perdidas durante o ensaio, o sistema de ciclagem é apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Disposição das amostras durante a ciclagem. (A) Amostras dos litotipos em triplicata. (B) Separação das macros durante o processo de ciclagem

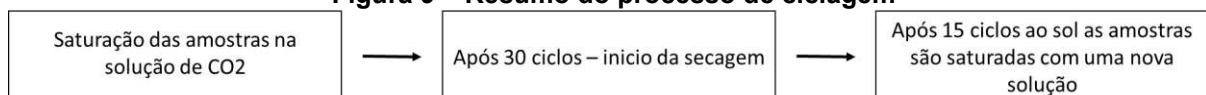


Fonte: Autoria própria (2021)

3.2 Monitoramento ciclagem em bancada

Durante a ciclagem, as amostras passaram por dois processos, o de imersão em água saturada com CO₂ (30 ciclos, onde 1 ciclo = 24h) e de secagem ao sol (15 ciclos). A conclusão desses 45 ciclos é denominada bateria (1 bateria = 45 ciclos), Figura 9. A ciclagem teve duração total de 12 baterias.

Figura 9 – Resumo do processo de ciclagem



Fonte: Autoria própria (2021)

No período de imersão as amostras ficaram sobre a bancada do laboratório para evitar grandes variações de temperaturas, visto que o CO₂ apresenta maior escape da solução em temperaturas elevadas. Já no período de secagem as amostras

ficaram em uma bancada experimental ao sol, construída em madeira, cobertas por uma tela e uma placa de vidro, evitando a entrada de materiais externos e também a violação das amostras, Figura 10.

Figura 10 – Bancada experimental ao sol, onde as amostras passam pelo processo de secagem

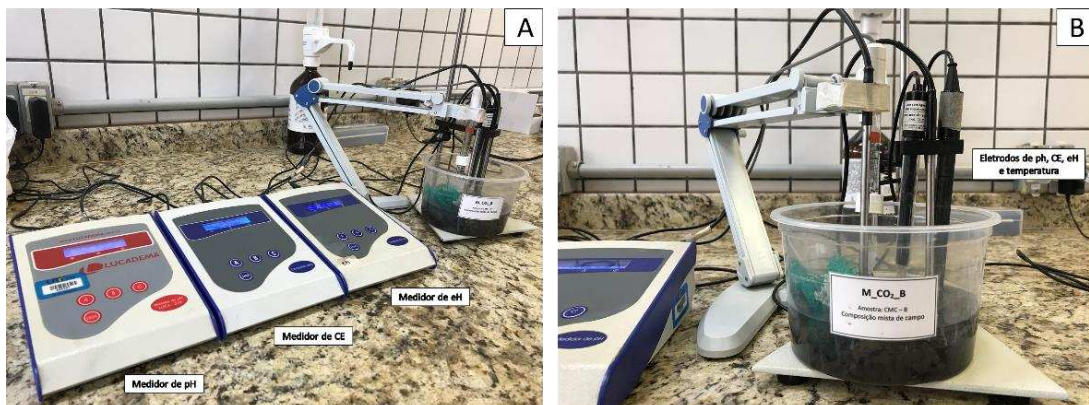


Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.1 Monitoramento físico-químico da água de abrasão

O controle físico-químico da água foi realizado através das medições de pH, eH (Potencial redox) e CE (Condutividade elétrica). Esse processo de medição foi conduzido através de eletrodos de pH, eH e CE (Figura 11.A), que são inseridos na solução das amostras (Figura 11.B). Para aferição dos índices, os equipamentos são calibrados com soluções padrões, sendo elas: solução tampão de pH 3 e pH 7 +/- 0,02 para a medição de pH, solução padrão de condutividade 146,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para CE e solução padrão de redox 240 mV para eH. Essas soluções foram trocadas a cada 30 dias e o monitoramento da água de abrasão foi realizado a cada 7 ciclos.

Figura 11 – Eletrodos de pH, eH e CE. (A) Medidores de pH, eH e CE. (B) Eletrodos mergulhados na solução de abrasão durante a medição dos parâmetros

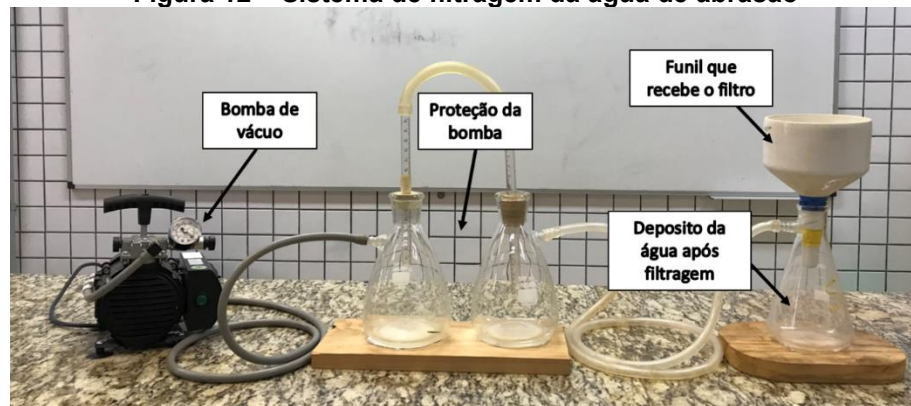


Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.2 Filtragem da água de abrasão

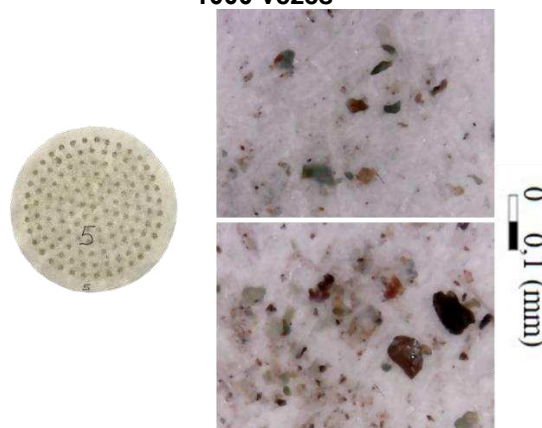
O processo da filtragem consiste em filtrar a água a qual as amostras estavam saturadas, após 30 ciclos de saturação, Figura 12. Utilizou-se filtragem a vácuo, com papel filtro qualitativo 250 g e diâmetro de 12,5 cm. Na sequência o filtro foi seco em estufa à 110°C por 24 horas, permitindo avaliar o peso retido e registro de imagens das partículas em microscópio de 1000 vezes, Figura 13.

Figura 12 – Sistema de filtragem da água de abrasão



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 13 – Exemplo de imagem dos resíduos do filtro de teste coletada com microscópio de 1000 vezes



Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.3 Limpeza por peneiramento

Realizada após 15 ciclos de secagem ao sol, com um intervalo de duas baterias, com umidade higroscópica. Primeiramente, a amostra é passada nas peneiras 6,35 mm e 4,75 mm. O peso do material passante na #6,35 mm é obtido. O material passante na #4,75 mm é novamente peneirado na #600 μm e as proporções

de material passante e retido são tomadas, Figura 14.A. O material passante na #600 Mm é fotografado com o auxílio do papel milimetrado e o microscópio portátil para celular de 60 vezes, Figura 14.B. Esse material não retorna para a ciclagem.

Figura 14 – Materiais utilizados para o processo de peneiramento das amostras. (A) Peneiras utilizadas. (B) Exemplo da análise fotográfica realizada com o microscópio de 60 vezes para celular



Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.4 Índices físicos

O ensaio de índices físicos (IF) foi realizado a partir das recomendações operacionais da NBR 16917:2021, para a fração maior que 4,75 mm, Figura 15. Essa caracterização foi realizada na bateria 0, antes de iniciar o processo da ciclagem, e repetida nas baterias 4, 9 e 12.

Figura 15 – Balança hidrostática utilizada para aferição da massa do agregado submerso na água

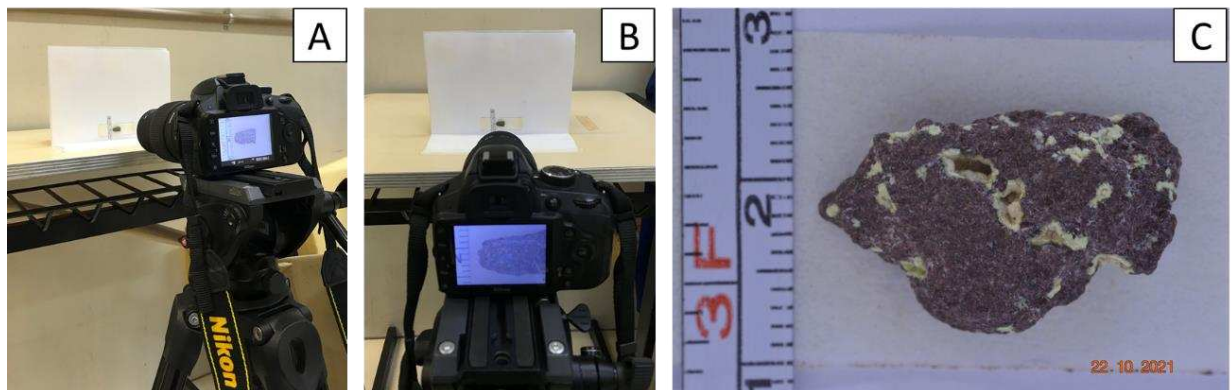


Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.5 Análise qualitativa da superfície dos minerais

O acompanhamento qualitativo das amostras macros deu-se por imagens fotográficas registradas com uma câmera profissional, modelo Nikon/ D3200 AF-S DX NIKKOR e uma lente macro modelo Sigma 105 mm 1:2,8, que possibilita registros em detalhe da superfície dos minerais ao longo dos ensaios de ciclagem. Para garantir a melhor estabilidade da imagem a câmera foi associada a um tripé, modelo Manfrotto/ MVT502AM, a disposição desses equipamentos e o resultado da captação da imagem é apresentado na Figura 16. Fatores como luz, ambiente, posição, configurações da máquina foram mantidos durante todo o processo de ciclagem possibilitando a comparação entre as imagens. Esse registro fotográfico foi realizado a cada 2 baterias de ensaio.

Figura 16 - Sistema utilizado para o registro das imagens macro. (A e B): Disposição dos equipamentos para a foto. (C): Imagem registrada no processo



Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.6 Medição de CO₂

Como forma de monitoramento foi contabilizada a taxa de CO₂ livre e CO₂ total da amostra, ambos os valores foram obtidos pelo método Titulométrico. A medição da taxa de CO₂ presente na amostra é separada em três ensaios: Dióxido de carbônico livre, alcalinidade a fenolftaleína e alcalinidade total.

Esse processo foi realizado a cada 7 ciclos, variando a triplicata analisada (Tabela 3) devido a quantidade de solução de abrasão necessária, 150 mL por amostra, sendo 100 mL para aferição de CO₂ livre e 50 mL para alcalinidade a fenolftaleína e total (amostra pode ser aproveitada).

Tabela 3 – Sequência da triplicata usada para o acompanhamento do CO₂ presente na amostra

Ciclos	Triplicata para análise
7	A
14	B
21	C
30	Mistura de A, B e C

Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.6.1 Gás carbônico livre

Para a taxa de gás carbônico livre, toma-se 100 mL da amostra em um Erlenmeyer e posteriormente adiciona-se 10 gotas de fenolftaleína. Na sequência observar: se a amostra colorir, não contém CO₂, caso mantenha a cor inicial prosseguir. Titular a amostra com solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,02N, gota a gota, até que a amostra obtenha uma coloração rósea que deve ser mantida por pelo menos 30 segundos. O volume total de NaOH gasto deve ser anotado. O valor de CO₂ livre em mg/L é obtido pela Equação 4 (MINISTÉRIO DA SAÚDE; FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE, 2004).

$$V \times 10 \times Fc = \text{mg/L de CO}_2 \text{ livre} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

Fc: fator de correção = 1,022;

V: Volume de NaOH gasto em mL.

3.2.6.2 Alcalinidade a Fenolftaleína

Para a alcalinidade a Fenolftaleína, tomar 50 ml da amostra no Erlenmeyer, na sequência adicionar 1 gota de Tiosulfato de Sódio 0,1 N. Posteriormente adicionar 4 gotas da solução indicadora de fenolftaleína. Se a solução não apresentar coloração rósea a alcalinidade a fenolftaleína é zero. Se aparecer a cor rósea titular com ácido sulfúrico até que ocorra a descoloração da amostra. O valor gasto na titulação deve ser anotado. Na sequência aplica-se os valores na Equação 5 (AMORIM, 2008).

$$\text{CaCO}_3 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 50.000}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde:

V_{H₂SO₄}: Volume da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação em ml;

$N_{H_2SO_4}$: Normalidade da solução de ácido sulfúrico usada = 1;

$V_{amostra}$: Volume da amostra tomada para análise em mL.

3.2.6.3 Alcalinidade Total

Para a Alcalinidade Total tomar 50 ml de amostra (pode-se utilizar a mesma amostra do ensaio de alcalinidade a fenolftaleína) em um Erlenmeyer e adicionar 4 gotas da solução indicadora Verde de Bromocresol + Vermelho de Metila. Na sequência uma coloração azul será visualizada na amostra. Titular com ácido sulfúrico padronizado até a mudança da cor azul esverdeada para salmão, anotar o volume gasto na titulação. Aplica-se os valores na Equação 5 (AMORIM, 2008).

3.2.6.4 CO₂ total

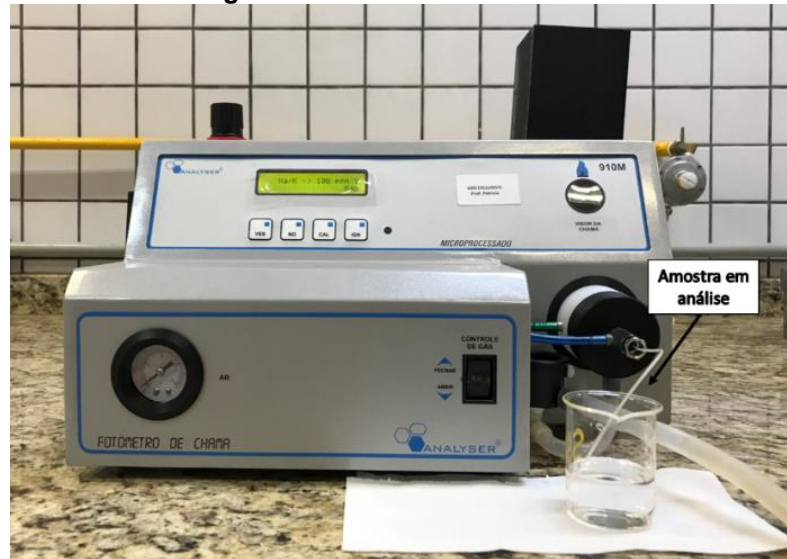
A taxa de CO₂ total é obtida pela Equação 6.

$$CO_2 \text{ total mg/L} = CO_2 \text{ livre} + 0,44 * (2 * \text{Alc. total} + \text{Alc. a fenolftaleína}) \quad \text{Eq. (6)}$$

3.2.7 Concentração de Na, K e Ca

Na análise feita com o fotômetro obtém-se a concentração de Na, K e Ca presente na amostra. Utiliza-se o fotômetro de chamas (Figura 17). Antes das medições o fotômetro é calibrado com padrões de concentração de 0 ppm, água ultrapura do tipo 1, chamada popularmente de água Milli-Q, e concentração de 100 ppm de cada elemento analisado. O equipamento apresenta o resultado do elemento analisado também em ppm. Uma parcela de aproximadamente 20 mL de amostra foi utilizada para essa aferição. Esse acompanhamento foi realizado a cada 7 ciclos de imersão em água.

Figura 17 – Fotômetro de chama

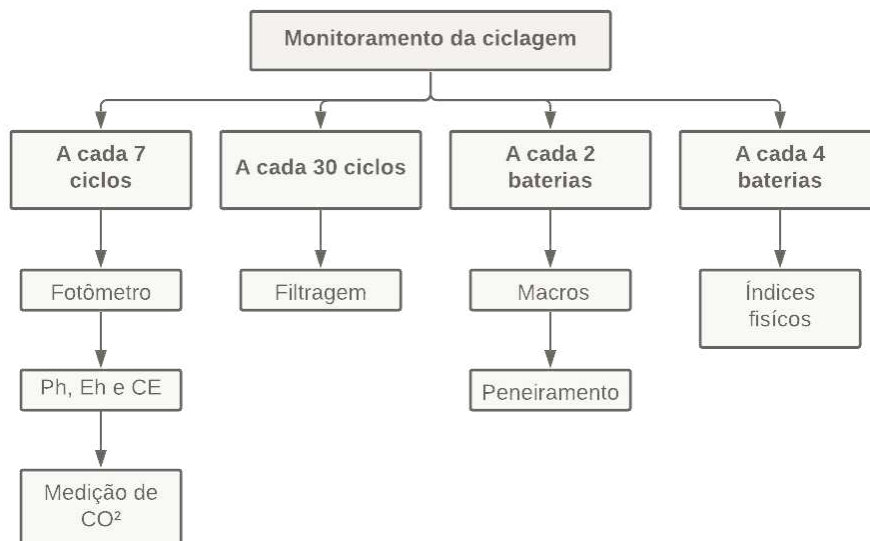


Fonte: Autoria própria (2021)

3.2.8 Resumo do processo de monitoramento da ciclagem em bancada

Em resumo o processo de monitoramento da ciclagem seguiu o organograma apresentado, Figura 18. A medição de CO₂ foi realizada a partir da 10ª bateria, e o ensaio com fotômetro a partir da 11ª bateria em função da aquisição de equipamentos e ajustes metodológicos.

Figura 18 – Organograma do monitoramento da ciclagem



Fonte: Autoria própria (2021)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Número de ciclos realizados

Os números de ciclos por bateria são apresentados na Tabela 4, onde é possível observar que as baterias 4 e 9 tiveram durações diferentes do previsto.

Tabela 4 – Duração das baterias durante a ciclagem

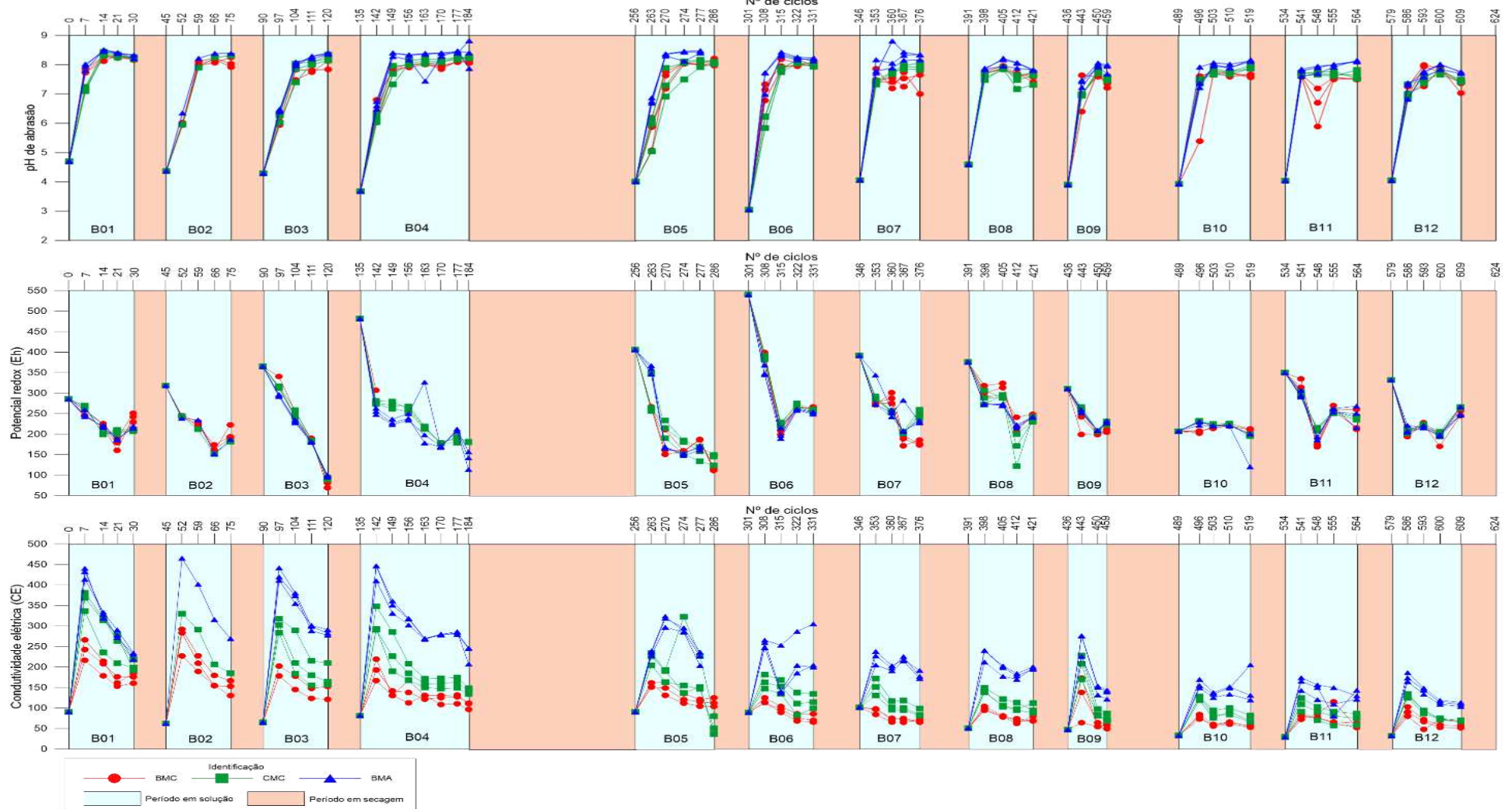
Bateria	Ciclos em saturação	Ciclos em secagem	Total
1	30	15	45
2	30	15	45
3	30	15	45
4	49	72	121
5	30	15	45
6	30	15	45
7	30	15	45
8	30	15	45
9	23	30	53
10	30	15	45
11	30	15	45
12	30	15	45
Total de ciclos do ensaio de ciclagem em bancada			624

Fonte: Autoria própria (2021)

4.2 Parâmetros físico-químicos da água de abrasão

A Figura 19 apresenta os dados acumulados dos parâmetros físico-químicos da água de abrasão dos ensaios de ciclagem.

Figura 19 – Parâmetros físicos – químicos da água de abrasão no ensaio de ciclagem de agregados em bancada

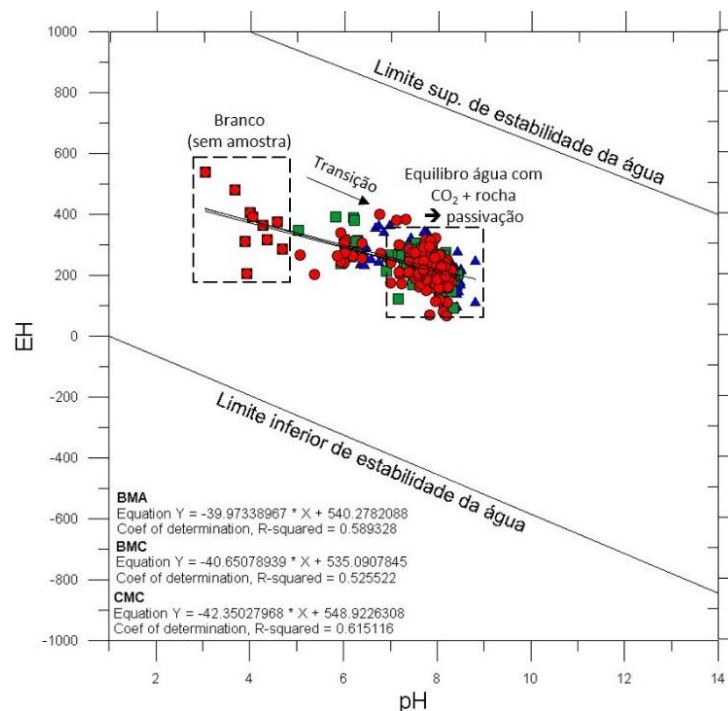


Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com os gráficos da Figura 19, pode-se observar que o pH inicial de 4,4, aproximadamente, estabilizou em 8,5 para BMA até a bateria 7 e aproximadamente em 8,0 nas baterias 8, 9, 10, 11 e 12. Para o litotipo BMC, até a bateria 6 o pH se estabilizou em 8,0, depois em pH de 7,5. As amostras CMC, apresentaram valores intermediários entre BMC e BMA. Observou-se ainda que até a bateria 6 o pH tende a se estabilizar com 15 dias de saturação, já a partir da bateria 7 o pH de equilíbrio ocorre já nos primeiros 7 dias da bateria. Com isso, pode-se dizer que a partir da bateria 7 a velocidade de alteração pode ser menor por uma possível estabilização química dos minerais presentes nas faces dos agregados.

Quanto mais baixo o pH de início do ensaio (sem amostra), mais alto é o eH inicial da solução. Assim, a presença de CO₂ na água tende a elevar o potencial de oxidação do meio aquoso. Ao plotar os valores no Gráfico de Pourbaix (eH x pH), verifica-se que embora não seja possível delimitar uma equação de correlação entre os dados, os valores de branco tendem a se posicionar no lado esquerdo do gráfico, Figura 20. Já quando a água saturada com CO₂ entra em equilíbrio com os basaltos, os valores tendem a ir para o lado direito do gráfico. A região de equilíbrio químico poderia ser atribuída a zona de passividade dos basaltos do diagrama de Pourbaix.

Figura 20 - Gráfico de Pourbaix



Fonte: Autoria própria (2021)

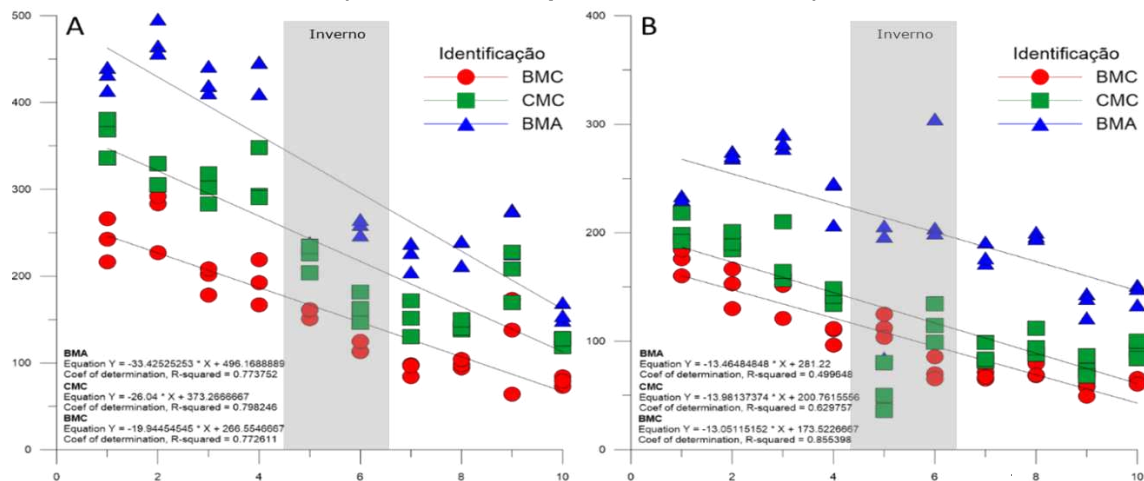
Para compreender os valores da condutividade elétrica, fez-se necessário entender a influência do CO₂ na água. A água destilada pura apresentou valores inferiores a 5 mS/cm. Ao saturar com CO₂ este valor sobe para 51 uS/cm e decai até 38 uS/cm ao final de cada bateria (valores médios).

Quando a salmoura de CO₂ é introduzida no material rochoso também ocorre elevação de CE na primeira semana de ciclagem (maior valor foi de 496,1 uS/cm da amostra BMA-B) e sua redução nos ciclos sequenciais (menor valor foi de 51,41 uS/cm da amostra BMC-B). A CE também reflete a mineralogia da rocha, em relação ao pH e eH, sendo maior esses valores para agregados com presença de argilominerais (BMA > CMC).

Ainda sobre CE, verificou-se que existe um ponto de máximo aos primeiros 7 dias de imersão e um padrão de decréscimo até 30 dias de saturação. Ao individualizar esses valores, pode-se ter uma regressão linear dos valores de máximo (Figura 21.A) e mínimo (Figura 21.B) ao longo das baterias. Com relação aos valores de máximo, as curvas de regressão apresentam coeficiente de correlação (R²) de 0,77, 0,79 e 0,77 para as amostras BMA, CMC e BMC, respectivamente. Para os valores de mínimo os valores de R² são de 0,49 (BMA), 0,62 (CMC) e 0,85 (BMC);

BMA seguido do CMC (Menos de 10% de argilomineral) mostraram que os argilominerais são mais sensíveis à temperatura ambiente, pois com diminuição da temperatura ambiente (inverno) houve uma descontinuidade nos valores de CE entre as baterias 4 (Março) e 5 (Junho), Figura 21. Na bateria 4 a média de temperatura foi de 26,4°C e na bateria 5 de 21,5°C.

Figura 21 – Curva de regressão. (A) Pontos de máximo (maior valor de CE registrado em uma bateria). (B) Pontos de mínimo (menor valor de CE registrado em uma bateria). (Eixo horizontal pH e eixo vertical CE)



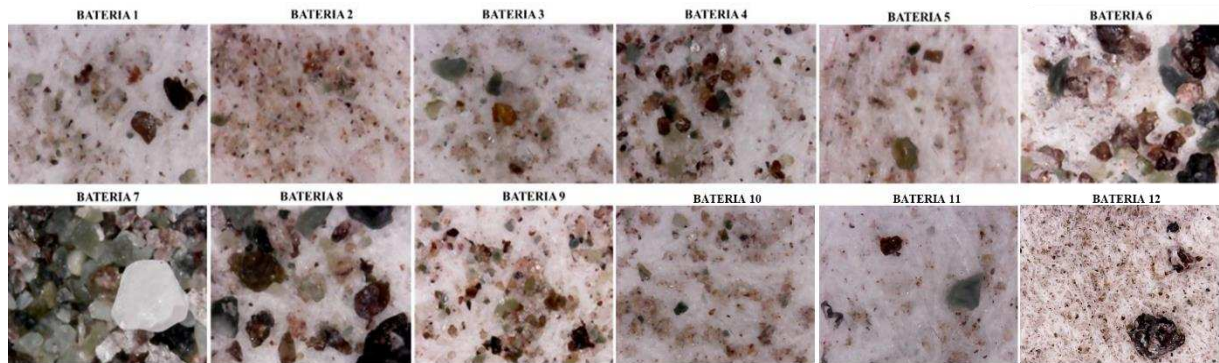
Fonte: Autoria própria (2021)

4.3 Perda de peso por filtragem

Ao microscópio observa-se que nas amostras BMA predominam o desprendimento de partículas submilimétricas de argilominerais presentes nas microamígdalas na matriz, nota-se também um aumento no diâmetro das partículas desprendidas nas baterias 6, 7 e 8 da amostra BMA (Figura 22), que somam partículas submilimétricas de rocha e minerais secundários de cor verde e brancos. Na bateria 12 verificou-se maior desprendimento de partículas muito finas.

Nas amostras BMC (Figura 23), nas baterias 6 e 8 foi quando se verificou partículas maiores e em maior frequência. Nas amostras CMC (Figura 24) a bateria 8 também apresentou maior quantidade e dimensão de partículas. Em BMC e CMC as partículas observadas são de fragmentos submilimétricas da matriz de basalto. As observações visuais corroboram com os valores quantitativos de perda de partículas por filtragem, Tabela 5. Ao final das baterias, o litotipo BMA apresentou os maiores valores, com perda de resíduos de filtragem, de até 2,602 g de partículas submilimétricas (inferiores a 1 mm).

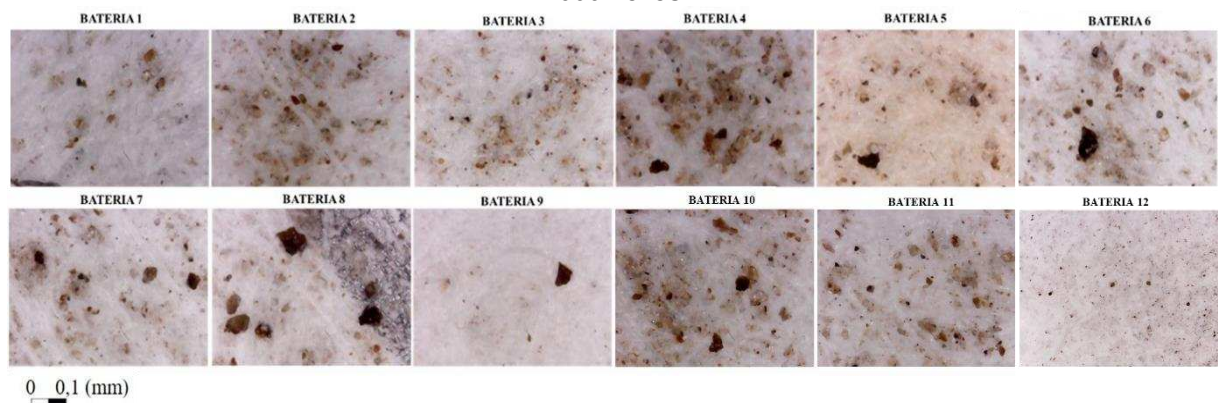
Figura 22 – Comparação do material filtrado, amostra BMA, imagens feitas com microscópio de 1000 vezes



0 0,1 (mm)

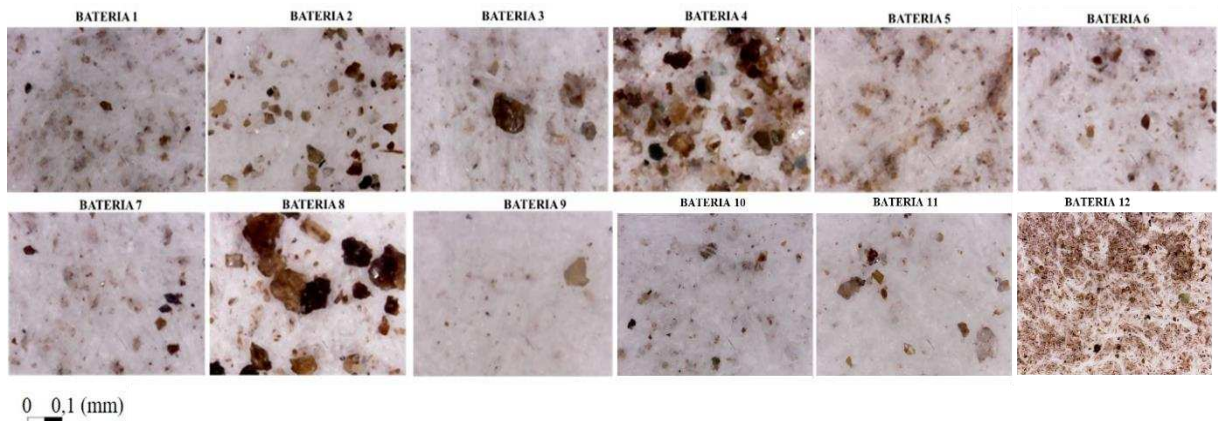
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 23 - Comparação do material filtrado, amostra BMC, imagens feitas com microscópio de 1000 vezes



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 24- Comparação do material filtrado, amostra CMC, imagens feitas com microscópio de 1000 vezes



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 5 – Peso dos resíduos filtrados (g) por bateria. (*): Água de saturação não filtrada, destinada a ensaios futuros

Amostra	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	Soma (g)
BMC - A	0,031	0,013	0,116	0,088	0,136	0,048	0,057	0,074	0,083	0,231	0,219	0,068	1,164
BMC - B	0,055	0,001	0,113	0,107	0,008	0,347	0,048	0,048	0,057	0,208	0,211	0,162	1,365
BMC - C	0,037	*	*	*	*	*	*	0,028	0,001	0,204	0,234	0,121	0,625
BMA - A	0,054	0,082	0,177	0,094	0,158	0,126	0,594	0,409	0,093	0,163	0,211	0,441	2,602
BMA - B	0,046	0,148	0,141	0,109	0,114	0,097	0,234	0,226	0,034	0,136	0,268	0,724	2,277
BMA - C	0,079	*	*	*	*	*	*	0,313	0,004	0,130	0,216	0,297	1,039
CMC - A	0,039	0,013	0,159	0,091	0,091	0,044	0,016	0,224	0,004	0,185	0,241	0,197	1,304
CMC - B	0,023	0,015	0,089	0,031	0,031	0,009	0,011	0,024	0,001	0,180	0,206	0,442	1,062
CMC - C	0,026	*	*	*	*	*	*	0,218	0,021	0,169	0,190	0,077	0,701

Fonte: Autoria própria (2021)

4.4 Perda de peso por peneiramento

Esse procedimento permitiu observar que a porcentagem da amostra retida na

peneira 6,35mm está diminuindo com o decorrer dos ciclos, principalmente na amostra BMA (basalto maciço com argilomineral), com até 27% de perda de peso, Tabela 6. Grande parte do material passante na #6,35 fica retido na peneira de diâmetro inferior de #4,75. Ao analisar as Figuras 26, 27 e 28 observa-se que a perda de peso está relacionada basicamente ao abatimento das arestas ou desprendimento de partículas submilimétricas das faces ou microamígdalas dos agregados, e não a rocha que está se quebrando, pois, o material continua sendo fino. Assim como no procedimento da filtragem a pilha BMA apresentou maior perda de resíduos (Tabela 7). Com a Figura 25 é possível ver que a pilha CMC apresentou perda de peso intermediária entre a BMA e a BMC. Em relação ao resíduo total perdido pelas amostras (Filtragem + peneiramento) observa-se que a BMA continuou apresentando maior perda de material fino (Tabela 8), perdendo até 3,49 g em partículas submilimétricas.

Tabela 6 - Variação da porcentagem de amostra retida na peneira 6,35mm

Amostra	B0	B2	B4	B6	B9	B12
BMC - A	99,92	98,35	94,93	94,79	94,07	91,66
BMC - B	100,25	97,87	95,53	95,33	97,66	93,00
BMC - C	99,81	99,17	96,77	96,3	96,24	96,09
BMA - A	89,69	87,74	75,06	74,72	76,83	74,97
BMA - B	97,79	88,39	72,4	72,13	72,94	75,36
BMA - C	87,19	81,49	76,28	76,03	77,65	78,78
CMC - A	101,64	97,77	95,06	95,71	96,16	97,40
CMC - B	99,42	97,7	97,23	97,17	98,1	98,11
CMC - C	99,5	98,45	96,1	96	97,03	97,32

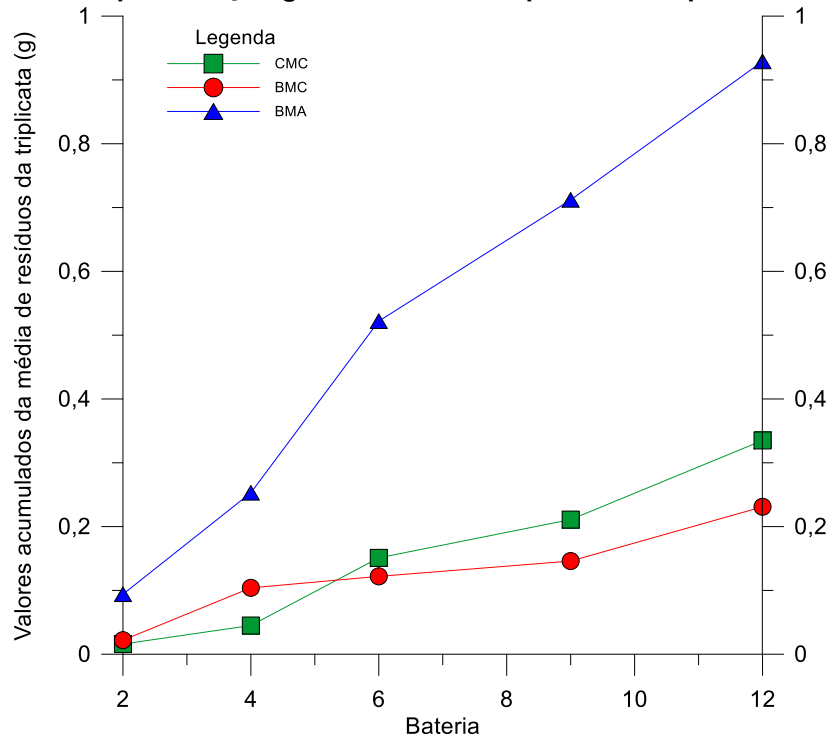
Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 7 – Perda de peso por peneiramento, material passante na peneira #600 Mm em gramas

Bateria	BMC	BMA	CMC
2	0,022	0,094	0,016
4	0,082	0,159	0,029
6	0,018	0,269	0,106
9	0,024	0,19	0,06
12	0,085	0,217	0,124

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 25 – Representação gráfica do material passante na peneira #600 Mm



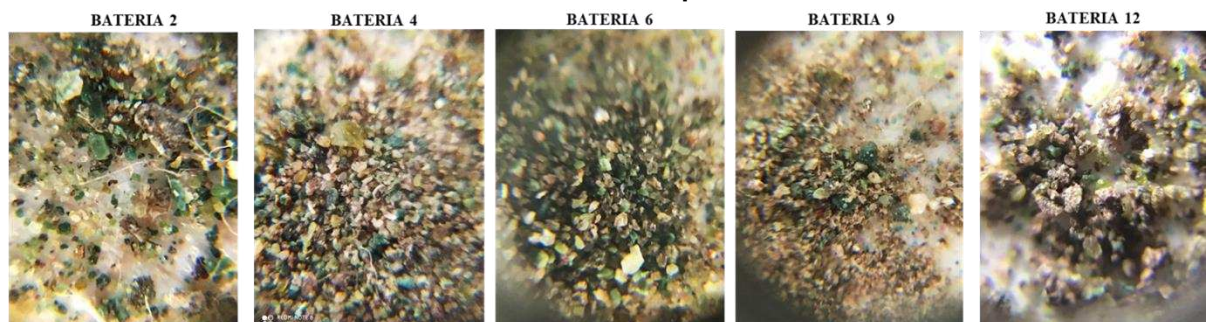
Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 8 – Perda de peso total (Filtragem + Peneiramento)

Amostra	Perda total (g)
BMC - A	1,939
BMC - B	1,715
BMC - C	0,774
BMA - A	3,493
BMA - B	2,968
BMA - C	1,958
CMC - A	1,654
CMC - B	1,427
CMC - C	1,242

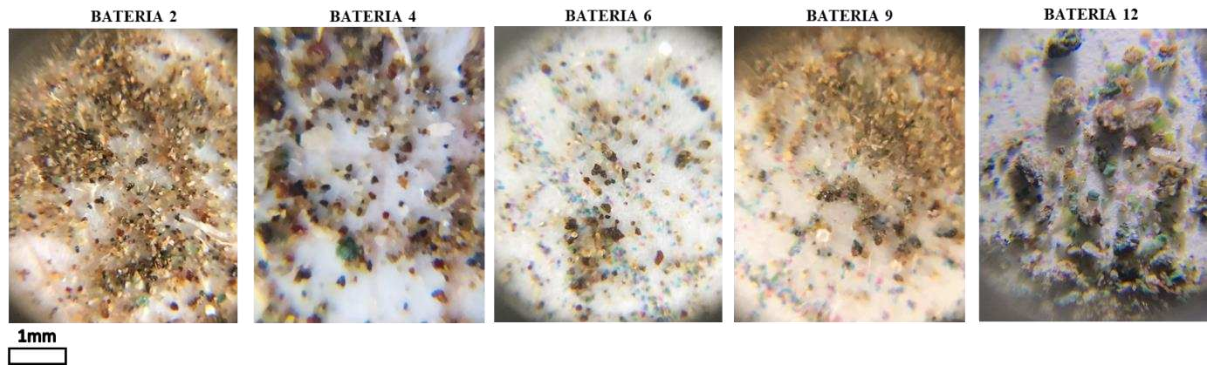
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 26 – Material P#600, decorrente da limpeza por peneiramento (BMA-A). Foto realizada com o auxílio do microscópio 60 vezes



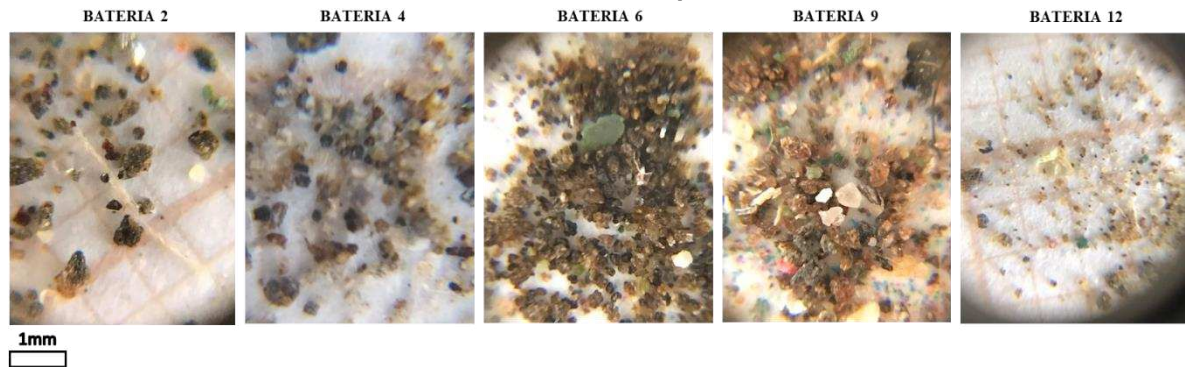
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 27 – Material P#600, decorrente da limpeza por peneiramento (CMC-C). Foto realizada com o auxílio do microscópio 60 vezes



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 28– Material P#600, decorrente da limpeza por peneiramento (BMC-A). Foto realizada com o auxílio do microscópio 60 vezes



Fonte: Autoria própria (2021)

4.5 Índices físicos

Os resultados dos IF estão resumidos na Tabela 9. Ao levar em consideração que a secagem em estufa, necessária para obter o peso seco das amostras, pudesse influenciar na ciclagem da rocha, o ensaio de Índices físicos foi realizado apenas na triplicata B.

As oscilações nos índices de porosidade da rocha ao longo das baterias pode estar relacionada à precipitação de minerais nos poros das rochas, como apresentado por Tang et al. (2020). No presente estudo, observou-se que após cada bateria ocorre a precipitação de Ca no fundo das cápsulas ao secar a água de abrasão em estufa, Figura 29.

Para as amostras BMC e CMC o maior aumento na absorção de água foi na bateria 9, de 2,02% para 2,16% e de 1,87% para 2,31%, respectivamente. Já para a pilha BMA, a absorção teve seu valor aumentado até a bateria 12 (2,87% para 3,31%). A porosidade também teve aumento nas pilhas BMC (de 6,09 para 6,67%, aumento de 8,7%), CMC (de 5,42 para 6,99%, aumento de 22,5%) e para BMA (8,06 para

8,33%, aumento de 3,24%). Estes resultados mostram que a interação da água saturada com CO₂ no basalto foi depreciativa, assim como nos estudos de Tang et al. (2020), com rochas sedimentares (porosidade inicial menos que 0,4%), em que o maior aumento na porosidade foi de 5,94%.

Tabela 9 – Resultados dos Índices físicos, no decorrer das baterias. pa: Massa específica aparente; η : Porosidade aparente; A: absorção de água

Agregado	Bateria	pa (g/cm ³)	η (%)	A (%)
BMC	0	3,01	6,09	2,02
	4	2,86	5,32	1,87
	9	2,85	6,19	2,16
	12	3,14	6,67	1,91
CMC	0	2,914	5,42	1,87
	4	2,86	6,25	2,28
	9	2,83	6,56	2,31
	12	3,05	6,99	1,95
BMA	0	2,88	8,06	2,87
	4	2,73	8,76	3,28
	9	2,73	8,48	3,09
	12	3,31	8,33	3,31

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 29 – Precipitação de Ca, após evaporação da água de abrasão



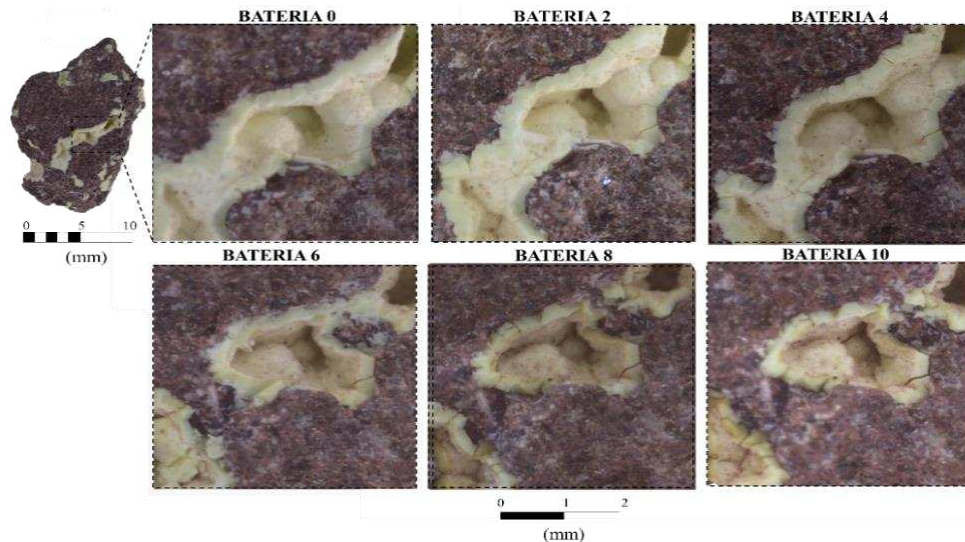
Fonte: Autoria própria (2021)

4.6 Análise qualitativa

Na Figura 30 é possível observar como ocorre a perda das partículas de argilominerais do grupo BMA, verificado nos procedimentos de filtragem e

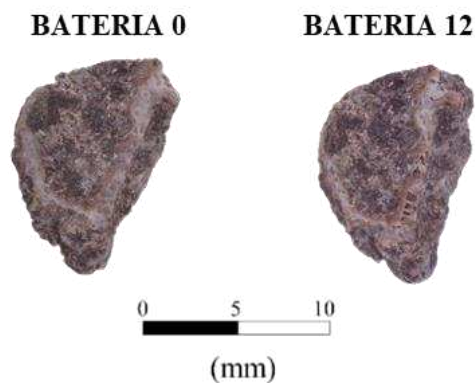
peneiramento. Inicia-se pela fissuração do revestimento/preenchimento das microamígdalas, seguido de desprendimento de partículas, que se intensifica de fora para dentro das cavidades. Já nos basaltos rosados do grupo CMC, verifica-se uma leve intensificação da descoloração da matriz, Figura 31. Nas rochas de basalto maciço cinza (BMC), as imagens se destacam pela leve oxidação na face da rocha, Figura 32.

Figura 30 - Comparação das fotos macros no decorrer dos ciclos (BMA)



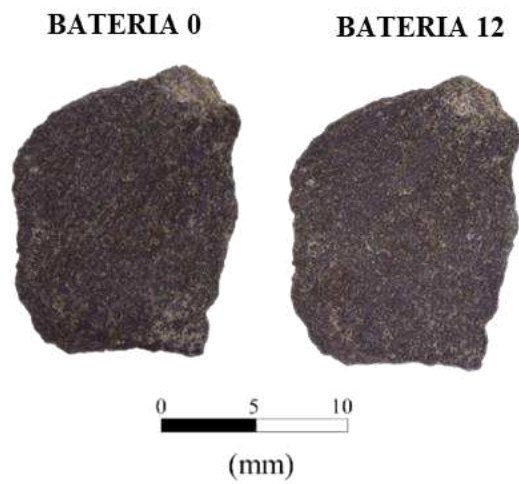
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 31 - Comparação das fotos macros antes da ciclagem e após 12 baterias, amostra do grupo CMC



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 32 - Comparação das fotos macros antes da ciclagem e após 12 baterias, amostra do grupo BMC

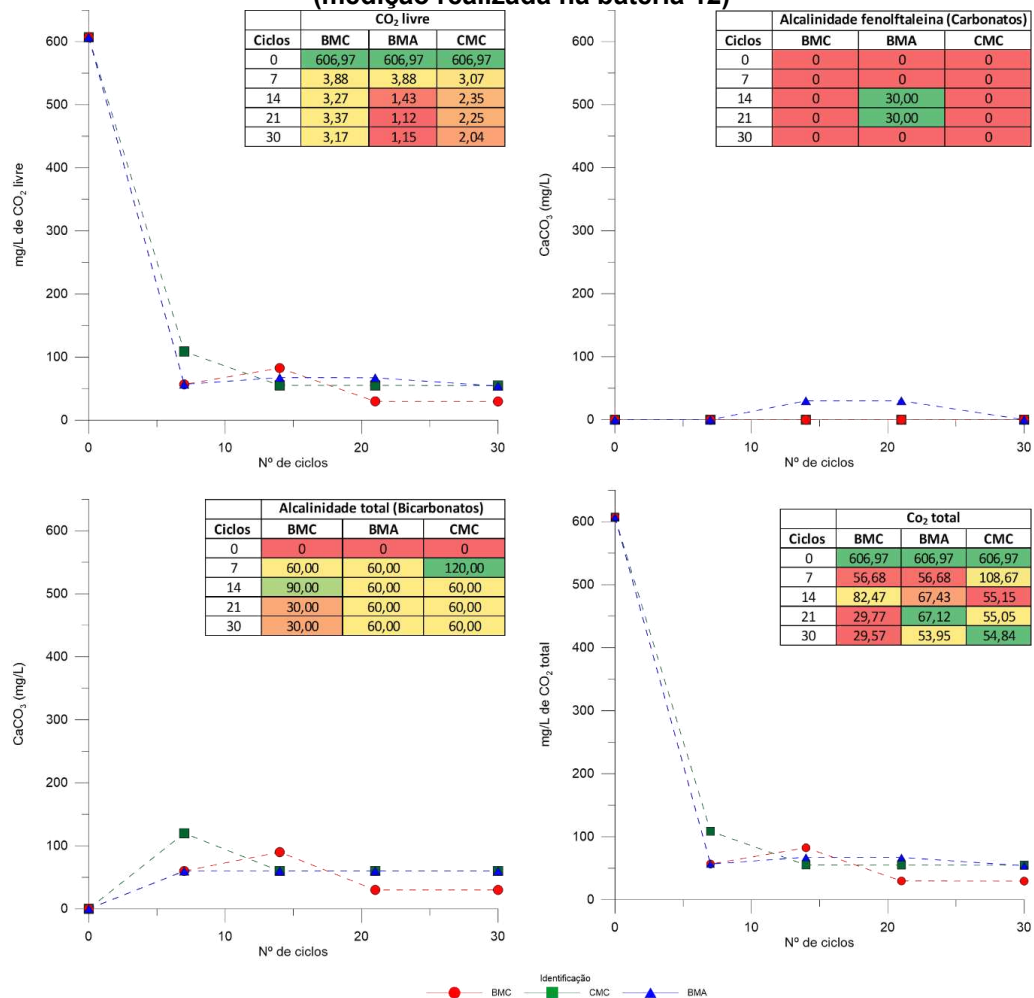


Fonte: Autoria própria (2021)

4.7 Medição de CO₂

Na Figura 33 são apresentados a taxa de CO₂ e carbonatos e bicarbonatos durante a ciclagem. Em relação aos dados de CO₂ livre, verificou-se que, imediatamente após a saturação da água destilada com o gás, a concentração de CO₂ livre foi de 606±45 mg/L. No decorrer da bateria ocorre uma rápida redução do CO₂ livre nos primeiros 7 ciclos, atingindo valores inferiores a 10 mg/L. Essa alta variação na taxa de CO₂ mostra que grande parte do gás retornou para a atmosfera. Pode-se observar, também, que para a pilha BMA houve maior retenção de CO₂ livre na água, um equilíbrio do valor de CO₂ total comparado as pilhas BMC e CMC na taxa de carbono da solução de abrasão, ou seja, o CO₂ livre que estava na solução de abrasão reagiu formando bicarbonatos e carbonatos.

Figura 33 – Taxas de CO₂ livre, alcalinidade total, alcalinidade a fenolftaleína e CO₂ total (medição realizada na bateria 12)

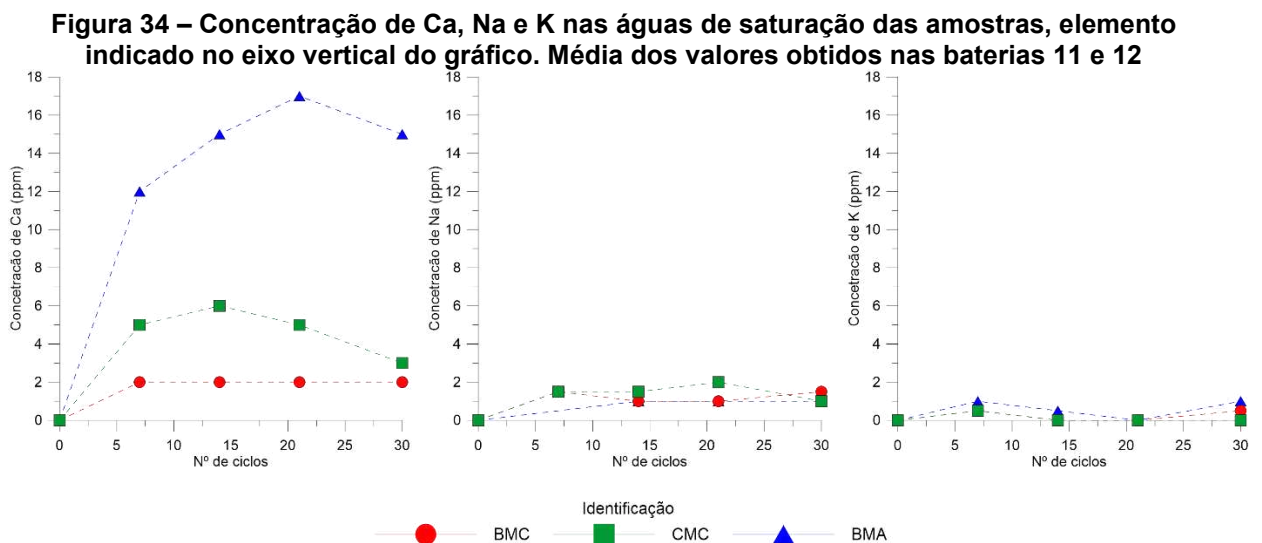


*CO₂ total: CO₂ livre + 0,44 *(2* Alc. total + Alc. a fenolftaleína)

Fonte: Autoria própria (2021)

4.8 Concentração de Na, K e Ca

Como pode ser observado na Figura 34, a liberação de cálcio na água de saturação foi registrada nos primeiros 7 ciclos e se manteve quase constante até o final da bateria. Para BMA a concentração de Ca foi de 15 ± 1 ppm nas primeiras semanas de saturação e de 16 ± 1 ppm após 14 ciclos. Para BMC o valor máximo foi de 2 ppm de Ca. Em termos de K e Na, os valores foram inferiores a 2 ppm para as 3 pilhas. Quando relacionamos os dados obtidos pelo fotômetro e os dados das taxas de CO_2 , pode-se observar que mesmo com o escape do gás para a atmosfera, houve a niteração com a rocha, pois a amostra, em maior escala na BMA, apresentou valores de carbonatos, resultantes das reações de carbonatação. Também conclui se que os argilominerais são mais reativos a presença de CO_2 , pois as amostras BMA e CMC apresentam ao longo de uma bateria menos CO_2 livre maior concentração de bicarbonatos/carbonatos e dissolução de cálcio na água de abrasão.



Fonte: Autoria própria (2021)

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, destaca-se as seguintes considerações:

- Ao ter contato com a rocha, a solução de saturação apresenta tendência de estabilidade de pH na casa de $8 \pm 0,5$, valores que se assemelham com os obtidos por Tang et. al (2020);
- A presença de argilominerais tende a elevar os valores de condutividade elétrica. Neste sentido, a redução de CE ao longo das baterias pode ter relação com o desprendimento desses minerais secundários da superfície dos agregados, constatado pelo registro fotográfico dos filtros e peneiramento. Nas baterias onde obteve-se maior desprendimento de argilominerais (baterias 6, 7 e 8 do litotipo BMA), a condutividade elétrica iniciou o decaimento de seus valores;
- As amostras BMA mostram-se mais alteráveis em relação às BMC. CMC apresenta-se com alterabilidade intermediária, visto que em sua composição há presença dos litotipos BMC e BMA. Após a 4ª bateria, os agregados BMA apresentam-se mais friáveis durante o manuseio para os ensaios auxiliares (registro fotográfico e peneiramento, principalmente);
- O decréscimo rápido da taxa de CO₂ livre nos primeiros 7 ciclos mostra que a maior parte do gás se perdeu para a atmosfera. No entanto, os valores de Ca resultantes no fotômetro mostram que mesmo com esse decaimento houve a interação da rocha com o CO₂;
- O litotipo BMA apresentou redução de granulometria em 27% de sua amostra, também foi o material que teve maior aumento de absorção, com depreciação de 14% (de 2,87 para 3,31);
- O litotipo BMC apresentou a menor perda de peso, com leve oxidação nas faces, justificada pela mineralogia favorável deste litotipo (ausência de argilominerais);
- O estudo permitiu contribuir com relação à análise do agregado como material de construção para filtro de drenos, pois mostra que a presença de CO₂ na água pode interferir no desempenho do material rochoso, em termos de granulometria e índices físicos. Com relação aos estudos de captura de CO₂, quando o destino do material for para rochagem, então verificou-se que é mais interessante à presença de litotipos basálticos com argilominerais, pois são mais reativos a presença de CO₂. Por outro

lado, quando o objetivo for o armazenamento subterrâneo, com mínima interação com o material rochoso deve-se evitar a presença destes argilominerais.

REFERÊNCIAS

AMINU, M. D. et al. A review of developments in carbon dioxide storage. **Applied Energy**, v. 208, n. December 2016, p. 1389–1419, 2017.

AMORIM, E. L. C. DE. Alcalinidade - Método Titulométrico. **Notas de aula: Técnicas Experimentais em Controle Ambiental.**, p. 4, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16917:** Determinação da densidade e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2021.

BRANCO, P. DE M. Rochas. **Serviço Geológico do Brasil**, 2015.

CHIOSSI, N. J. **Geologia Aplicada à Engenharia**, 1979.

COLA, G. P. A.; SIMÃO, J. B. P. **Rochagem como forma alternativa de suplementação de potássio na agricultura agroecológica.** Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 7, n. 4, p. 15–27, 2012.

CURY, A. **O código da inteligência.** A formação de mentes brilhantes e a busca pela excelência emocional e profissional. Rio de Janeiro: Thomas Nelson / Ediouro, 2008.

FARJALLAT, J. E. S. **Estudos Experimentais sobre a Degradação de rochas basálticas: Basaltos da Barragem de Capivara**, Rio Paranapanema. p. 125, 1971.

GROHMANN, F. **Superfície específica do solo de unidades de mapeamento do estado de São Paulo: I - Estudo de perfis com horizonte B textural e horizonte B latossólico.** Bragantia, n. unico, 1972.

IPCC Carbon Dioxide Capture and Storage: Summary for Policymakers and Technical Summary. Metz, B., Davidson, O., Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. (Eds). **IPCC Special Report.** 2005. Disponível em: <http://www.ipcc.ch>. Acesso em: abril, 2021.

JESUS, F. W. A. Métodos titulométricos: Precipitação e neutralização. **Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Química Analítica**, 2012.

JIN, M. et al. **Geochemical modelling of formation damage risk during CO₂ injection in saline aquifers**. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 35, p. 703–719, 2016.

KAMPMAN, N. et al. **Fluid flow and CO₂-fluid-mineral interactions during CO₂-storage in sedimentary basins**. Chemical Geology, v. 369, p. 22–50, 2014.

KOLOSZ, B. W.; SOHI, S. P.; MANNING, D. A. C. CASPER: **A modelling framework to link mineral carbonation with the turnover of organic matter in soil**. Computers and Geosciences, v. 124, n. January, p. 58–71, 2019.

LEFEBVRE, D. et al. **Assessing the potential of soil carbonation and enhanced weathering through Life Cycle Assessment: A case study for Sao Paulo State, Brazil**. Journal of Cleaner Production, v. 233, p. 468–481, 2019.

LOPES, P. M. **Alterabilidade e comportamento geomecânico de rochas no AHE somplício**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil, 2019.

MINISTÉRIO DA SAÚDE; FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE. **Manual Prático de Análise de Água**. [s.l: s.n.]. v. 1^a ed.

OLIVEIRA, P. C. **Caracterização Geológico-Geotécnica de Diferentes Litotipos Basálticos: Basalto Denso, Basalto Vesículo-Amigdaloidal e Brecha Basáltica**. Universidade de São Paulo, 2012.

OLIVEIRA, P. C. et al. **Estudo laboratorial da alteração de agregados de basalto em diferentes condições geoquímicas**. IX Congreso Uruguayo de Geología, p. 97–101, 2019.

OLIVEIRA, P. C. **Alterabilidade de rocha e a relação com a durabilidade de estruturas auxiliares de barragens de terra – enrocamentos, drenos e filtros.** Doutorado (texto de Qualificação). Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, 2020.

PRESS, F. et al. **Para Entender a Terra.** Porto AlegreBookman, 2006.

RENFORTH, P. **The potential of enhanced weathering in the UK.** Internacional Journal of Greenhouse Gas Control, v. Volume 10, p. 229–243, 2012.

SAUERBRONN, W. M.; CAETANO-CHANG, M. R. **Potencial mineral de rochas metamáficas e metaultramáficas da faixa Itapira - Amparo para uso em processo de carbonatação mineral no sequestro de CO₂.** p. 101–117, 2013.

TANG, Y. et al. **Experiment on CO₂-brine-rock interaction during CO₂ injection and storage in gas reservoirs with aquifer.** Chemical Engineering Journal, n. July, p. 127567, 2020.

TOLEDO, M. C. M. DE. **Intemperismo E Pedogênese.** p. 134–157, 2005.

VASCONCELOS, E. **Intemperismo por ação Química.** Disponível em: <<https://www.logicambiental.com.br/intemperismo-quimico/>>. Acesso em: 19 jun. 2021.