

*Cópia enviada à
Seção de Cerâmica*

*na. via carta
original 26*

S-101/66

São Paulo, 1 de fevereiro de 1966

Dr. Victor Dequesch
Geologia e Sondagens
Av. do Contorno, 6434
Belo Horizonte, Minas Gerais

Prezado Dr. Dequesch:

A presente carta é um resumo dos trabalhos de pesquisa que o IPT está realizando sobre o aproveitamento industrial das argilas verdes de Sacramento, M.G. A razão de enviarmos este resumo é a de darmos conhecimento antecipado ao senhor e ao Dr. Benedito Ferreira Alves dos resultados mais importantes do estudo, antes de enviarmos o relatório final de pesquisa que é bastante extenso e que gostaríamos de enviar na forma definitiva para publicação como boletim pelo D.P.N.M., conforme havia sido combinado quando a presente pesquisa foi contratada. O estudo foi feito em várias etapas, descritas a seguir:

Etapa I - Com argilas coletadas pelo Dr. Pêrsio de Souza Santos no município de Sacramento foram feitos ensaios das amostras no estado natural e após tratamento com carbonato de sódio anidro; esses ensaios foram feitos com argilas secas ao ar, moídas até passarem na peneira U.S.S. nº 200 (abertura de 70 microns), com ou sem adição de carbonato de sódio anidro na proporção de 100 mg/100 g de argila; o tratamento com carbonato de sódio visa transformar o argilo-mineral do grupo da montmorillonita (nontronita) presente nas argilas verdes na forma sódica, que é a mais importante industrialmente. Esse tipo de tratamento foi desenvolvido pelo IPT para a industrialização da bentonita de Ponte Alta, Minas Gerais, transformando esse material (que contém o argilo-mineral montmorillonita propriamente dita) em uma bentonita sódica artificial de excelentes propriedades tecnológicas como aglomerante de areias de moldagem para fundi-

S-101/66

ção, como agente tixotrópico para lamas de perfuração de poços e como agente ligante na pelotização de minério de ferro.

As 25 amostras colhidas e estudadas na Etapa I foram representativas, em extensão, da maioria dos depósitos em exploração do município de Sacramento, sendo todas elas superficiais, isto é, colhidas a cerca de um metro do nível onde começava a argila de cor verde.

As amostras foram ensaiadas como aglomerantes de areias de moldagem e como agentes tixotrópicos para lamas de perfuração de poços.

Os resultados obtidos mostraram o seguinte: 1º - há uma grande variação nessas propriedades entre as 25 amostras dos depósitos estudados; 2º - os resultados como aglomerante de areia de fundição não são bons, principalmente a resistência a verde, que é inferior ao mínimo de 0,5 kg/cm² especificado para a resistência à compressão; 3º - as amostras na forma sódica não deram a viscosidade mínima especificada de 15 cen tipoises, em nenhuma concentração da suspensão aquosa. Nesses ensaios, a única exceção foi uma amostra de características e aspecto semelhante à bentonita de Ponte Alta, que informações locais posteriores indicaram não constituir jazida explorável.

Este estudo na Etapa I deu origem às seguintes questões relativas à industrialização das argilas verdes de Sacramento:

1º) Sendo nontronita (e não montmorilonita propriamente dita como é o caso dos depósitos explorados industrialmente nos outros países) o argilo-mineral predominante nas argilas verdes de Sacramento, seria esse o fator preponderante para as argilas não terem boas propriedades tecnológicas? ou em outras palavras: Seria a nontronita (cujas propriedades tecnológicas são desconhecidas porque não existem depósitos grandes em outras partes do mundo) o fator responsável pelas más propriedades tecnológicas das argilas verdes de Sacramento?

2º) Admitindo que a nontronita possa ter propriedades tecnológicas semelhantes à da montmorilonita propriamente dita, qual seria o fator ou fatores que impedem as argilas verdes de se transformarem em nontronitas sódicas de propriedades tecnológicas semelhantes às das montmorilonitas sódicas?

Etapa II - Sabendo, por informações verbais de indú

S-101/66

trias de São Paulo que tentaram industrializar as argilas verdes de Sacramento, que, às vezes, eram recebidos lotes que apresentaram boas propriedades tecnológicas, após secagem e moagem com carbonato de sódio anidro, pareceu-nos que a pergunta 1ª do item anterior tinha resposta negativa, isto é, que nontronita pode ter propriedades tecnológicas iguais às da montmorilonita propriamente dita.

Para verificar experimentalmente, separamos de amostras colhidas na jazida de Sr. E. Brigagão, uma argila cerosa, de cor verde-abacate, de preenchimento de fendas entre matações de argila verde, provenientes da alteração esferoidal de lava por intemperismo. A amostra separada manualmente foi analisada quimicamente e sua composição mineralógica determinada por análise química, capacidade de troca de cátions, difração de raios X e análise térmica diferencial. Esse material mostrou-se ser um argilo-mineral membro da série mineralógica nontronita-beidelite, do grupo da montmorilonita. Os ensaios tecnológicos da forma sódica (obtida pela moagem normal com adição de carbonato de sódio anidro) foram satisfatórios, passando as especificações como aglomerante para areias de fundição e agente tixotrópico para lamas de perfuração de poços.

Desta forma, a pergunta 1ª do item anterior ficou respondida, ficando em aberto a 2ª questão: Quais os fatores que impedem as argilas verdes de Sacramento em se transformarem em nontronitas sódicas tecnologicamente aproveitáveis? Como hipóteses de trabalho, esses fatores poderiam ser: A) Variação no teor de nontronita, em extensão e em profundidade, nas diferentes jazidas, variação essa devida ao teor variável de materiais inertes (rocha matriz não decomposta; magneto-ilmenita ou magnetita; quartzo ou sílica; outros minerais), consequência da ação do intemperismo sobre a rocha matriz, muito embora possa haver jazidas de origem hidrotermal na região. B) Variação no teor e na natureza dos cátions trocáveis em extensão e em profundidade nas jazidas.

Etapa III - Nesta etapa, o estudo das amostras superficiais foi abandonado e somente os testemunhos de sondagem foram estudados. Dos testemunhos de sondagem de Sacramento e Carmo do Paranaíba enviadas ao I.P.T. (87 caixas) foram tiradas 304 amostras de cerca de 500 gr. cada, ao longo dos furos, cada vez que, visualmente, o testemunho mudava de aspecto, cor, textura ou em outro característica detectável visualmente. As 68 amostras dos furos 18, 20 e 21 da jazida de Sr. E. Brigagão foram sa-

S-101/66

metidas ao ensaio de aglomerantes de areias de fundição; as 304 amostras foram ensaiadas como agente tixotrópico; todas as amostras ensaiadas foram secas a 80°C, o carbonato de sódio anidro adicionado por homogeneização após moagem, seguindo-se um intervalo de 3 dias à temperatura ambiente para transformar a amostra em nontronita sódica.

Referindo-se nesta carta apenas aos resultados de viscosidade, somente 5 amostras deram viscosidades de 15 cp em concentrações de 9% ou seja, apenas 1,7% das amostras poderiam ser transformadas em nontronitas sódicas tecnologicamente aproveitáveis, o que é um resultado muito desanimador.

Contudo, um fato experimental interessante foi observado: no Furo 18 da jazida do Sr. E. Brigagão, foi observada em cerca de 10 amostras, de profundidades crescentes, uma variação crescente na viscosidade e na resistência à compressão, desde valores inferiores às específicas até um máximo para decrescer aos valores baixos iniciais. Desta forma, tínhamos em mãos, uma série de amostras (que, sendo do mesmo furo de sondagem, é razoável admitir terem a mesma origem) em que os fatores que impedem a transformação em nontronita sódica apresentavam uma variação, dentro de uma faixa de valores, que permitiram, ou não, as argilas se transformarem em nontronitas sódicas tecnologicamente aproveitáveis.

Etapa IV - Selecionadas essas dez amostras do Furo 18 da jazida do Sr. E. Brigagão, procurou-se determinar se o teor de material inerte (resíduo em peneira nº 325) ou de material magnético acompanhava a variação na resistência à compressão ou na viscosidade. Esses teores foram praticamente constantes, o que indicaria que o teor de nontronita, obtido por diferença, era praticamente constante nas amostras. Procuramos verificar se havia alguma diferença entre as amostras detectável por análise térmica diferencial ou difração de raios X, nada tendo sido encontrado.

Desta forma, pode-se admitir, como hipótese de trabalho que a nontronita de todas as amostras do Furo 18 tem a mesma capacidade de troca de cátions; logo, se todas as amostras desse furo contém aproximadamente o mesmo teor de nontronita elas devem apresentar aproximadamente o mesmo valor da capacidade de troca de cátions; feitas as medidas, valores em torno de 80 meq/100 g de argila foram encontrados para a capacidade de troca de cátions total, o que indica cerca de 80% de nontronita nas amostras, valores da mesma ordem de grandeza encontrado por outro método

S-101/66

(material inerte).

Esses resultados permitiram a seguinte conclusão: Pelo menos nas amostras estudadas no Furo 18, os fatores responsáveis pela variação no comportamento nos ensaios de resistência à compressão e de viscosidade são os cátions trocáveis presentes nas amostras e não uma variação no teor de material inerte ou de nontronita; se outros fatores existem além desses, nos os desconhecemos.

Etapa V - O problema a resolver a seguir era o de mostrar experimentalmente que são os cátions trocáveis os fatores responsáveis pelas más propriedades tecnológicas das argilas verdes de Sacramento e de Carmo do Paranaíba.

Como uma primeira aproximação à solução do problema, usamos um ensaio denominado "teor de colóides" que indica a porcentagem de argilo-mineral montmorilonítico que pode entrar em suspensão estável (deflocula ou peptiza) em água; as melhores bentonitas sódicas apresentam os valores mais elevados dessa propriedade.

Feito o ensaio nas amostras do Furo 18, tratadas com carbonato de sódio anidro conforme foi descrito na Etapa III, observou-se um paralelismo completo entre a variação no teor de colóides, viscosidade e resistência à compressão. Desta forma, conclui-se que o que não houve troca total por sódio nas amostras piores; as amostras em que houve maior troca por sódio (maior teor de colóides) apresentaram os melhores valores de viscosidade e resistência à compressão.

Portanto, chega-se à seguinte conclusão: cátions trocáveis flocculantes impedem a troca satisfatória por sódio nas argilas do Furo 18.

Etapa VI - Se são cátions trocáveis flocculantes que impedem a troca por sódio (os usuais são Ca, Mg, Al, Fe, Hidrogênio), obviamente a experiência seguinte é verificar quais são os cátions trocáveis existentes nas amostras do Furo 18. Os cátions encontrados foram cálcio e magnésio; alumínio e ferro não foram encontrados; espectralmente os mesmos elementos foram encontrados em todas as amostras.

Tentativas feitas com diversas substâncias químicas de forçar a troca por sódio na amostra F18/11 (ruim falharam; foram usados ácidos nítrico, acético, oxálico, cítrico, tartárico, versênico e alguma melhoria foi obtida pelo tratamento com fluorêto de sódio, amberlite IR-120

S-101/66

sódico e eletrodialise. Com este último tratamento troca uma melhoria de 5 vezes o valor da viscosidade a 9%; de 4,3 cp passou a 20,4 cp, ultrapassando do pois o mínimo de 15 cp exigido pelas normas do American Petroleum Institute e pela Petrobrás.

Portanto, cátions complexantes não melhoram a argila mas quando se retiram cátions por troca e substituição por sódio, há melhoria.

Conclusão: Se o fator for um cátion trocável, esse cátion é o hidrogênio ou oxônio (H_3O^+); se não for, há um fator completamente desconhecido para nós influenciando no comportamento das nontronitas de Sacramento.

Etapa VII - Tomamos a pior (F18/11) e a melhor amostra (F18/14) e determinamos diretamente o teor de cada um dos cátions trocáveis (Al, Fe, Ca, Mg, Na, K); o hidrogênio ácido foi determinado por diferença; a amostra 11 tem mais hidrogênio ácido trocável que a 14.

Esse resultado foi inesperado, pois, a bentonita de Ponte Alta (e outras do Brasil do mesmo tipo) é essencialmente de hidrogênio e não tem dificuldade alguma em trocar o sódio com carbonato de sódio anidro para se transformar uma bentonita sódica de ótimas propriedades tecnológicas.

Dada essa contradição, o mais lógico seria admitir a existência de um outro fator desconhecido e abandonar a hipótese de serem cátions os fatores responsáveis pelo comportamento das argilas de Sacramento, principalmente porque já havíamos conseguido um método (eletrolise) de melhorar de cerca de 5 vezes as propriedades tecnológicas das argilas.

Etapa VIII - Contudo, dados da literatura sobre a montmorilonita propriamente dita, chamam a atenção para o fato de que montmorilonita ácida não pode ser seca por aquecimento acima de 100°C, sob pena de liberação de íons alumínio e ferro da camada octaédrica; tratamento semelhante em montmorilonitas potássicas provoca um colapso estrutural e transformação em argilo-minerais do grupo das micas hidratadas.

Admitindo uma labilidade especial para a nontronita com teor de oxônio acima de um dado valor, uma secagem exagerada (teor de umidade baixo) poderia impedir a troca de sódio quando este cátion se acha na forma de carbonato de sódio sólido. Então, se juntássemos o sódio, na

S-101/66

forma de carbonato de sódio, não na forma sólida, mas na forma de solução aquosa saturada, êsse problema poderia ser contornado e se obter uma nontronita sódica tecnologicamente satisfatória.

Experimentada a idéia, com 78 amostras de Sacramento e Carmo do Paranaíba, 48 ultrapassaram a viscosidade de 15 cp em concentração de 9% e mesmo de 6%. Uma série de ensaios colaterais mostraram que hoje troca por sódio, e que as amostras que apresentavam menor humidade quando recebidas no I.P.T. responderam pior ao tratamento; as amostras de Carmo do Paranaíba, com testemunhos mais úmidos, deram aumentos maiores de viscosidade do que as de Sacramento.

CONCLUSÕES

1ª - O fator responsável pela nontronita das argilas verdes de Sacramento e de Carmo do Paranaíba não trocaram sódio com carbonato de sódio sólido é a presença de ion oxônio, acima de um determinado teor e uma baixa unidade da argila.

2ª - Essa troca pode ser obtida facilmente se for feita em argila úmida e por meio de solução saturada de carbonato de sódio em proporções adequadas.

Os resultados obtidos mostram que a maioria dos depósitos já estudados podem ser aproveitados industrialmente para fundição e perfuração de poços, se bem que o processo de industrialização não seja muito simples. Os estudos para pelotização de minério de ferro consumiriam tanto os testemunhos de sondagem disponíveis, o que parece não ser de interesse da firma Geologia e Sondagens.

Seria de interesse frente a êsses resultados, ser agora feito um estudo novo de uma única jazida, procurando-se achar um processo que seja o mais econômico possível e permita obter a melhor nontronita sódica, para compensar o custo do processo.

Sugerimos uma visita dos interessados a êste Instituto para discutir êstos resultados com o Dr. Pérsio de Souza Santos, antes de enviarmos o relatório final de pesquisa.

Atenciosamente

F. J. Maffei
Superintendente