

Corso di aggiornamento: Materie prime naturali e ambiente: ieri, oggi e domani

Rossella Arletti

Università di Modena e Reggio Emilia
Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche
Via Campi 103 MODENA

Venerdì 25 marzo

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche,
UNIMORE

E-mail: rossella.arletti@unimore.it

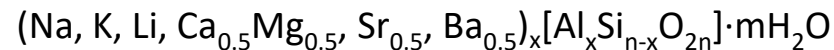


UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

ZEOLITI NATURALI

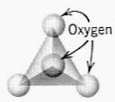
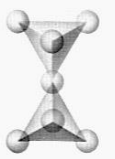
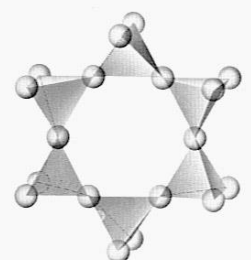
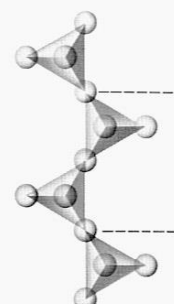
Le zeoliti sono un gruppo di minerali costituito da una cinquantina di specie mineralogiche diverse dal punto di vista chimico, definibili come tettoallumino-silicati idrati di elementi alcalini e/o alcalino-terrosi (essenzialmente Na, K e Ca) e strutturalmente appartenenti alla famiglia dei tetto-silicati, in quanto originate dalla connessione tridimensionale di tetraedri [(Si,Al)O₄].

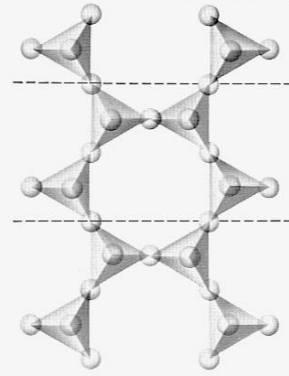
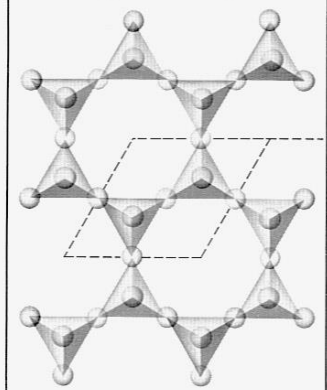
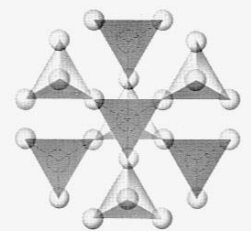
Formula chimica generale:



con $\text{Si} \geq \text{Al}$ e $m < n$

A differenza degli altri tetto-silicati (feldspati, feldspatoidi), l'impalcatura tetraedrica allumino-silicatica delle zeoliti presenta ampie cavità interne, comunicanti tra loro e con l'esterno mediante canali di dimensioni molecolari.

Class	Arrangement of SiO ₄ tetrahedra (central Si ⁴⁺ not shown)	Unit composition	Mineral example
Nesosilicates		(SiO ₄) ⁴⁻	Olivine, (Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Sorosilicates		(Si ₂ O ₇) ⁶⁻	Hemimorphite, Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH)·H ₂ O
Cyclosilicates		(Si ₆ O ₁₂) ¹²⁻	Beryl, Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈
Inosilicates (single chain)		(Si ₂ O ₆) ⁴⁻	Pyroxene e.g. Enstatite, MgSiO ₃

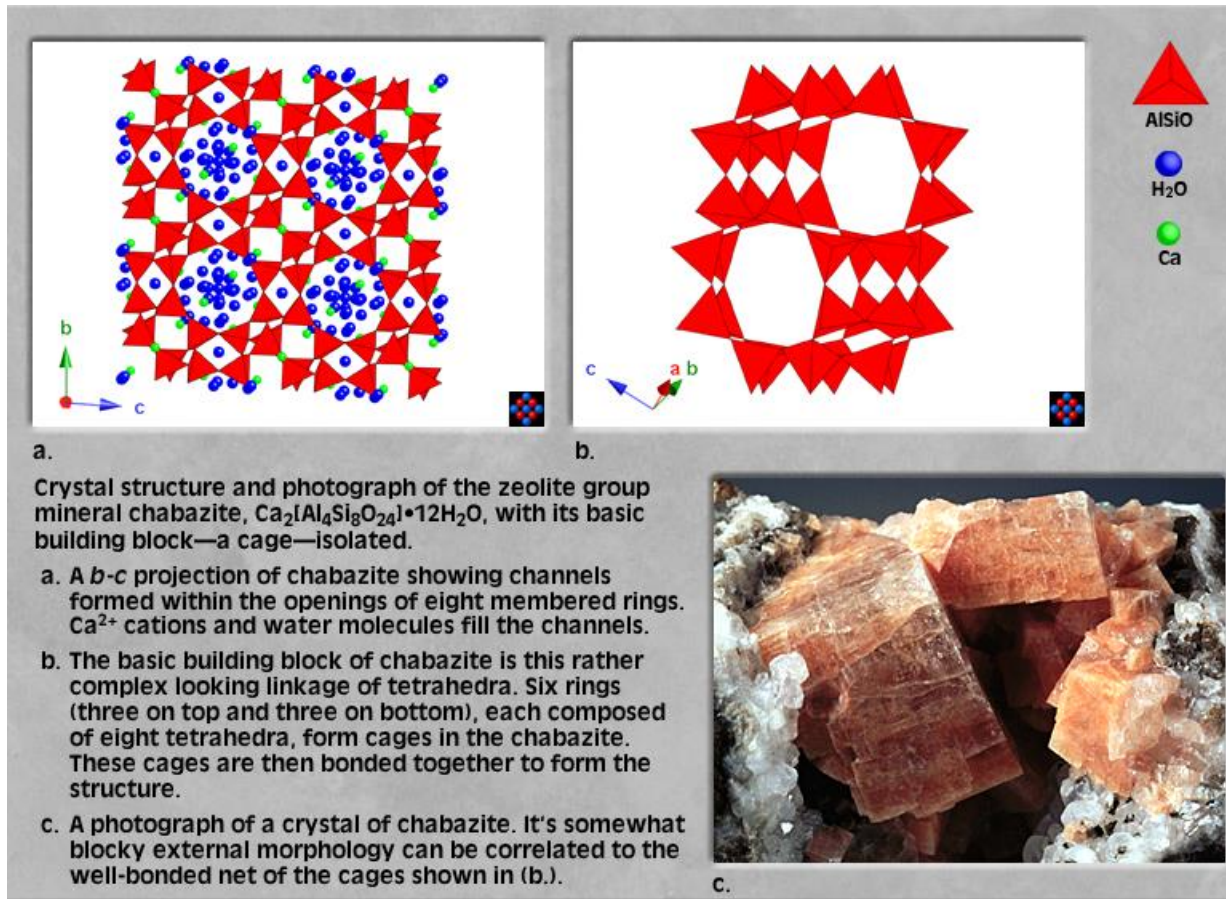
Inosilicates (double chain)		(Si ₂ O ₁₁) ⁶⁻	Amphibole e.g. Anthophyllite, Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Phyllosilicates		(Si ₂ O ₅) ²⁻	Mica e.g. Phlogopite, KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
Tectosilicates		(SiO ₂) ⁰	High cristobalite, SiO ₂

Tettosilicati idrati: ZEOLITI

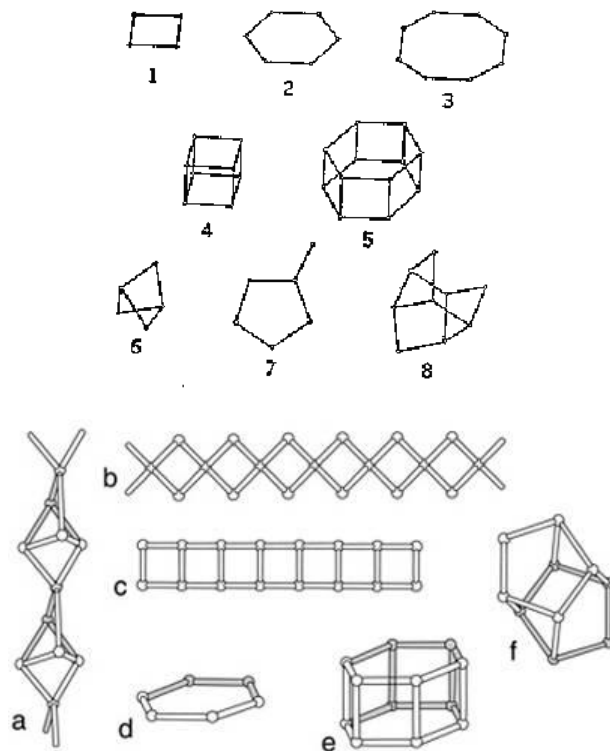
- Analcime $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Natrolite $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Heulandite $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Stilbite $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$



Zeolite CHABAZITE

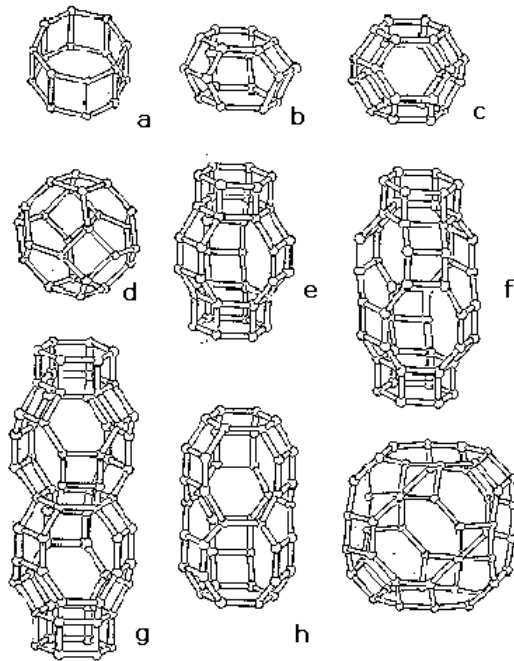


Unità costruttive secondarie (SBU) presenti nelle impalcature delle zeoliti



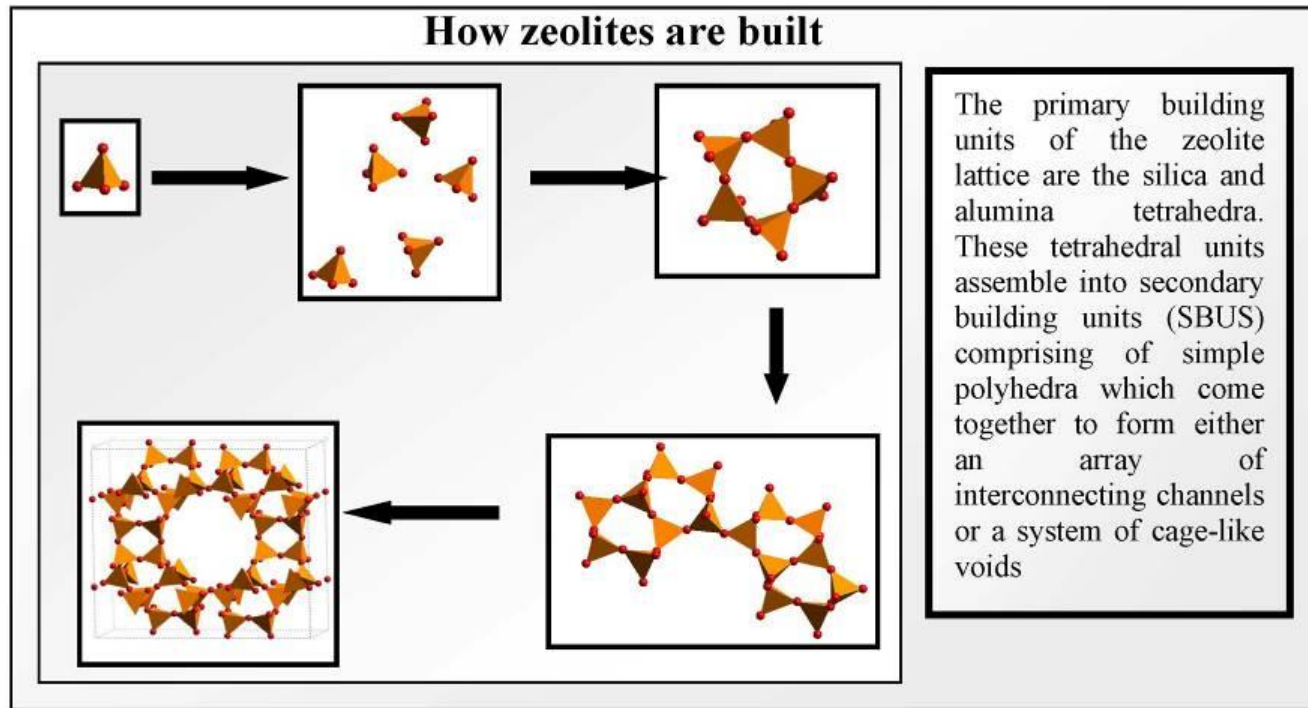
1. anello singolo a 4 tetraedri
2. anello singolo a 6 tetraedri
3. anello singolo a 8 tetraedri
4. anello doppio a 4 tetraedri
5. anello doppio a 6 tetraedri
6. unità tetraedrica $T_5O_{10}(4-1)$
7. unità $T_6O_{12}(5-1)$,
8. unità $T_9O_{18}(4-4-1)$

Gabbie presenti nelle zeoliti naturali

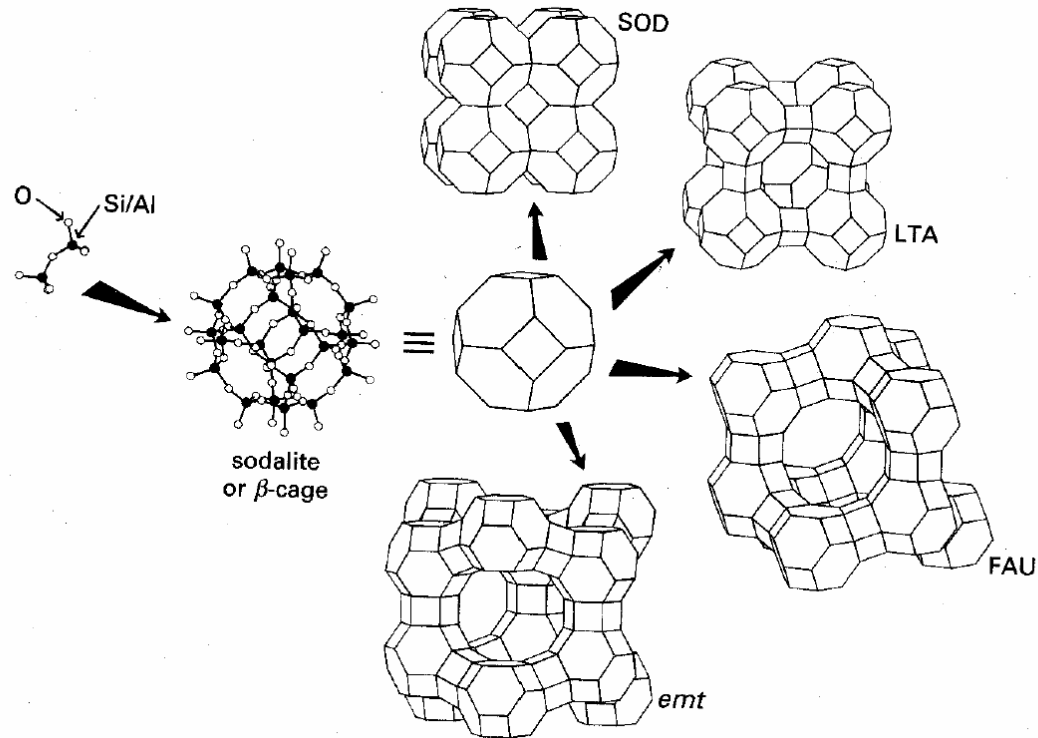


- a** - doppio anello a 8 (d cage)
- b** - gabbia della cancrinite (e cage)
- c, d** - gabbia della sodalite (b cage)
- e** - gabbia della gmelinite (g cage)
- f** - gabbia della chabasite
- g** - gabbia della levyna
- h** - gabbia dell'erionite
- i** - cubo-ottaedro tronco (a cage)

Esempio di costruzione di una impalcatura zeolitica:



Esempio di costruzione di una impalcatura zeolitica:



Welcome to the Database of Zeolite Structures

fully revised 2017

This database provides structural information on all of the Zeolite Framework Types that have been approved by the Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC).



It is searchable and includes:

- descriptions and drawings of each framework type*
- user-controlled animated displays of each framework type*
- crystallographic data and simulated powder diffraction patterns for representative materials*
- relevant references*
- detailed instructions for building models*
- descriptions of some families of disordered zeolite structures*
- measured powder patterns from "Verified Syntheses" (3rd edition)*
- [²⁹Si MAS NMR spectra for pure silica zeolites](#)*

If you run into any difficulties with the new database or have any suggestions for improvements, please contact [Christian Baerlocher](#).

Latest news from the Structure Commission

- 26-Jun-19 **First NMR added:**
²⁹Si MAS NMR spectra of some pure silica zeolites have been added to the database.
- 26-Apr-19 New framework type codes approved: **AVE, SOV, PWN**
- 20-Aug-18 New framework type codes approved: **MRT, *PCS, POR, PWO, PWW, *UOE**
- 15-May-18 New framework type codes approved: ***CTH, SOR, *.SVY, YFI**
- 11-Dec-17 **New features added:**
A subset of the measured powder patterns from "Verified Syntheses" book (3rd edition), published by the Synthesis Commission, are now included in the database (Powder Pattern tab). You can zoom in, rescale, add your own pattern and print the resulting plot as for the simulated patterns. Links to the recipes are also included for these phases.
- 15-Aug-17 Database now fully functional on mobile devices
Origin of names of Type Material and derivation of 3-letter code added to Type Material page
Search added for number of topologically distinct T-atoms (on Channel System search page)
- 18-Jul-17 New framework type codes approved: **EWS, -IFT, SWY**
- 17-Mar-17 Fully revised version of the Database of Zeolite Structures launched
- 1-Oct-16 20 years of Zeolite Structures on the web (Learn more about the history of the database [here](#))

Zeolite Framework Types

Search for a Framework Type Code

Enter one character to search for a code or two or more to search for a code or material name

or select one from the tables below:

Fully ordered
Type Materials *

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX
AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL	AWO
AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF
CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI
EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	EUO	EWS	EZT	FAR	FAU	FER	FRA
GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU	IFW	IFY	IHW	IMF	IRN
IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW
JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA
LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ
MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO
NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POR	POS
PSI	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF
SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO
SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SOV	SSF	SSY	STF	STI	STT	STW
-SVR	SVV	SWY	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ
USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON			

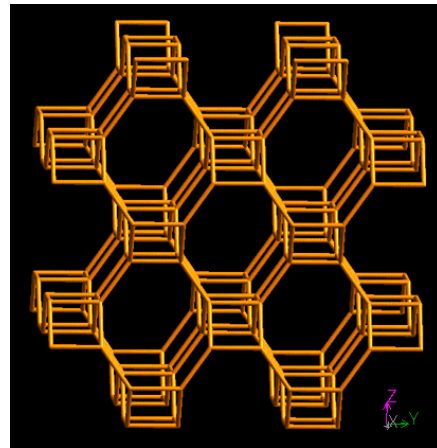
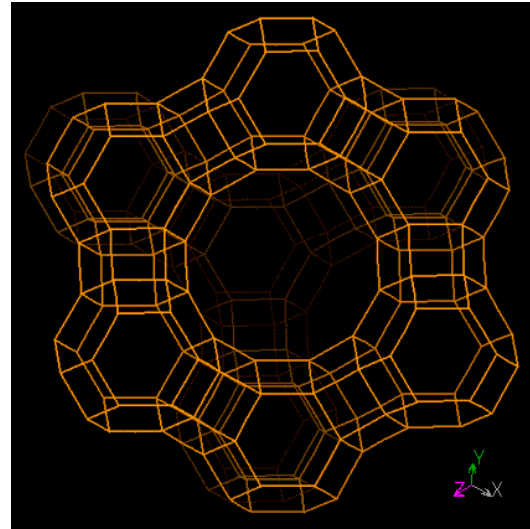
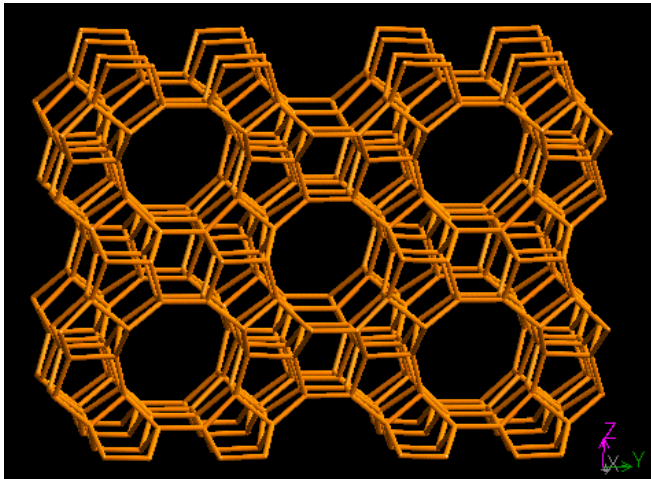
Partially disordered
Type Materials

*BEA
*CTH
*EWT
*ITN
*MRE
*PCS
*SFV
*SSO
*STO
*SVY
*UOE

* A "-" sign preceding a three-letter code indicates that the framework is interrupted. That is, not all T atoms are 4-connected.

<http://www.iza-structure.org/databases/>

Esempi di impalcature zeolitiche



Proprietà della zeoliti

Per le loro peculiarità cristallografiche, le zeoliti presentano quindi le seguenti proprietà chimico-fisiche:

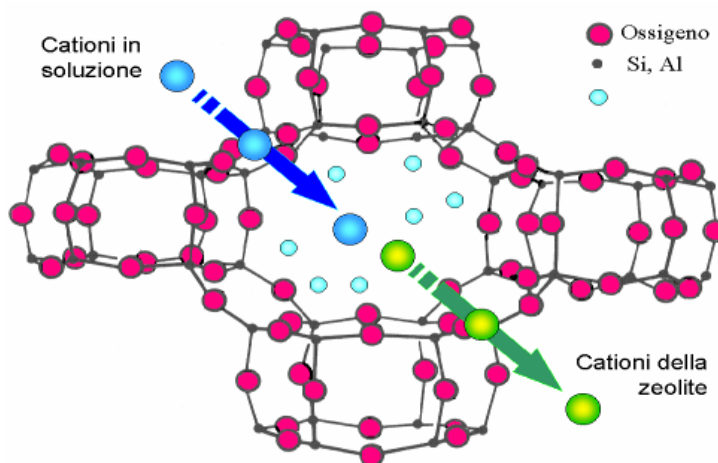
- ✓ scambio cationico elevato (CSC = 2 - 4 meq/g) e selettivo per NH_4 , K;
- ✓ elevata microporosità strutturale (dal 20 al 50% del volume del cristallo);
- ✓ disidratazione reversibile;
- ✓ capacità di agire come setacci molecolari.

Tali proprietà variano, sia dal punto di vista quantitativo che qualitativo, in funzione del tipo e chimismo della specie zeolitica

Proprietà della zeoliti

Ai diversi tipi strutturali corrispondono diverse forme e volumi delle cavità (dal 20 al 50% dell'intero volume del cristallo) e diverse forme e diametri dei canali (da 2.5 a circa 7 Å; 1 Å = 10⁻⁸ cm).

Allo stato naturale, le cavità e i canali sono occupati da cationi (Na, K, Ca) e da molecole d'acqua.

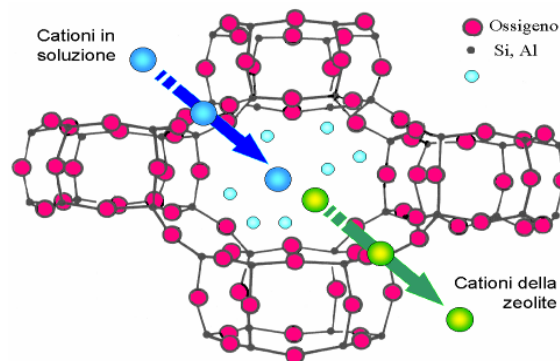


I cationi sono necessari per bilanciare le cariche elettriche negative dell'impalcatura tetraedrica, dovute alla parziale sostituzione di Si⁴⁺ con Al³⁺ al centro dei tetraedri, ed il loro numero aumenta al diminuire della valenza del catione e all'aumentare del contenuto in atomi di Al.

Proprietà della zeoliti

Essendo debolmente legati all'impalcatura tetraedrica, i cationi godono di una certa libertà di movimento e possono uscire, attraverso i canali, dalle cavità e quindi dal cristallo, per essere sostituiti da altri cationi comportanti lo stesso numero di cariche elettriche positive.

Tale proprietà, definita "**capacità di scambio cationico**" (**CSC**), ha intensità (espressa in meq/g) crescente con l'aumentare del contenuto in Al nei tetraedri e varia da circa 2 meq/g nelle zeoliti povere in Al (clinoptilolite, ferrierite) a 3-4 meq/g nelle zeoliti ricche in Al (chabasite, phillipsite).



Proprietà della zeoliti

- **L'acqua**, dal 10 al 20% in peso a seconda della specie zeolitica, può essere facilmente, ed in modo più o meno continuo, rimossa per riscaldamento al di sotto di 300-350°C, spesso con modeste modificazioni dell'impalcatura tetraedrica.
- Le zeoliti così disidratate presentano un'ampia superficie interna (fino a qualche centinaio di m² per grammo di sostanza) disponibile ad ospitare ancora molecole d'acqua od altre molecole dotate di polarità naturale od indotta.

Proprietà della zeoliti

- Il processo di **disidratazione-reidratazione** è **reversibile** pressoché all'infinito e l'assorbimento di molecole polari avviene secondo una rigida "selezione" basata "in primis" sulle dimensioni delle molecole e, secondariamente, sul loro grado di polarità.

GENESI DELLE ZEOLITI

In conseguenza della bassa densità strutturale e della composizione chimica (elevato contenuto in acqua ed elementi alcalini), le zeoliti si possono formare esclusivamente in condizioni chimico-fisiche di elevata alcalinità ($\text{pH} > 7$), di bassa temperatura ($< 300^\circ\text{C}$) e di bassa pressione ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 2\text{Kb}$).

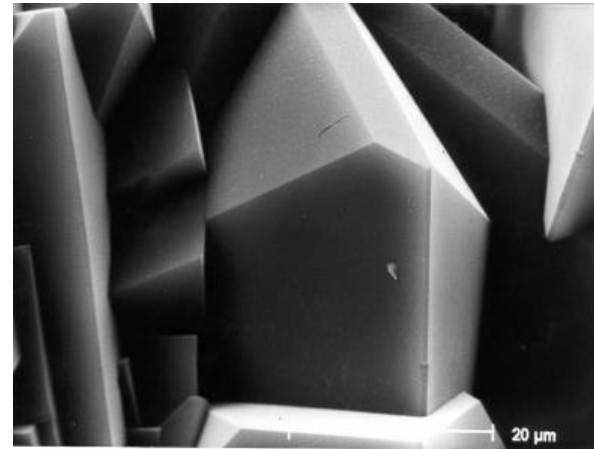
Tali condizioni si ritrovano in natura in:

- **genesi idrotermale,**
- **diagenesi**
- **metamorfismo di bassissimo grado**

Genesi idrotermale



Cristalli macroscopici confinati in cavità e fratture di rocce ignee (essenzialmente basalti) e depositati da fluidi idrotermali.



Genesi idrotermale

La cristallizzazione avviene da soluzioni acquose calde e solitamente assai diluite, il cui contenuto cationico, essenziale per la formazione delle zeoliti (Si, Al, Na, K, Ca, Mg), deriva dal magma originario e/o dalla dissoluzione di fasi silicatiche amorfe (vetro) e cristalline della roccia nelle cui fenditure e fratture le soluzioni circolano sotto la spinta della pressione interna.

La deposizione delle zeoliti avviene a seguito dell'abbassamento di T subito dalle soluzioni durante la loro risalita verso la superficie e/o dal cambiamento di ambiente chimico (normalmente, pH) ed è tipicamente limitata all'interno di fratture e cavità della roccia.

A questo tipo di genesi vanno attribuite le zeoliti rinvenute in rocce interessate da manifestazioni geotermali, in depositi metallici idrotermali, in pegmatiti, in vene e geodi di rocce feldspatiche e in fratture e cavità di rocce effusive basiche (basalti s.l.).

Diagenesi

Per diagenesi si intende la cristallizzazione di un minerale per alterazione (trasformazione secondaria) di pre-esistenti componenti di un sedimento.

Si formano microcristalli (1-20 μ m) uniformemente distribuiti nella roccia e depositati da soluzioni originate dalla dissoluzione della componente silicatica (essenzialmente vetro vulcanico) di rocce piroclastiche (tufi, tufiti, ignimbriti).

Il processo nel suo insieme (dissoluzione – ricristallizzazione) avviene ad opera di acque circolanti di origine meteorica e si realizza a bassa temperatura (<200°C), a bassa pressione sia al di sopra (*sistemi idrologicamente aperti e chiusi, geoautoclavi*) che al di sotto della falda freatica (*diagenesi di seppellimento ed ambiente marino*).

Diagenesi

Nel caso specifico delle zeoliti, il sedimento deve essere ricco in componenti silicatiche e di sufficiente porosità da permettere la percolazione delle acque. Tali condizioni si verificano, soprattutto, nelle rocce piroclastiche (tufi, tufiti, ignimbriti) la cui componente silicatica prevalente (vetro vulcanico) viene fortemente e lentamente disciolta dalle acque permeanti.

Dalla risultante soluzione, ricca in Si, Al, Na, K, Ca, Mg, etc., raggiunto il grado di saturazione, precipita la zeolite compatibile con le condizioni chimico-fisiche esistenti (T, P, pH, contenuto e rapporto cationico della soluzione).

Diagenesi

- Le zeoliti diagenetiche sono note con il termine di “zeoliti sedimentarie” (commercialmente anche come “zeoliti naturali”) e le rocce che ne contengono quantità superiori al 50% sono definibili come “ZEOLITITI”

A tali rocce il processo di zeolitizzazione conferisce:

- tutte le proprietà delle zeoliti (microporosità strutturale, capacità di scambio cationico e di adsorbimento selettivo, idrofilia, disidratazione reversibile) in quantità e qualità proporzionali, rispettivamente, alla percentuale e al tipo strutturale di zeolite presente;
- consistenza litoide;
- porosità tessiturale;
- basso peso specifico.

Zeoliti idrotermali

Oltre 50 specie diverse

Cristalli macroscopici confinati in fratture e cavità di rocce magmatiche (intrusive ed effusive) e metamorfiche, di cui costituiscono parte subordinata

Esclusivo interesse scientifico e museologico

Zeoliti sedimentarie

- Ristretto numero di specie (circa 10) di cui solo 8 frequenti: analcime, laumontite, mordenite, phillipsite, chabasite, erionite, offretite
- Cristalli sub-microscopici (1-20 μ m) uniformemente distribuiti nella roccia (tufi, tufiti, ignimbriti) di cui costituiscono parte essenziale e preponderante (fino al 90%)
- Interesse scientifico e applicativo

Zeoliti sedimentarie

Caratteristiche:

- limitato numero di tipi strutturali
- limitato grado di purezza (60-70%), variabile all'interno del deposito
- costo commerciale: qualche centesimo di Euro al Kg.

Campi applicativi: zootecnia, trattamento delle acque e dell'aria, agricoltura, edilizia.

Zeoliti sintetiche

- Si producono a partire da gel di silice e allumina e con vari cationi anche organici (es. tetrametilammonio) oppure da caolini naturali.
- Tempi di sintesi brevi (ore) e temperature basse (inferiori ai 120°)
- Sintesi mirate all'uso che si farà del materiale, con canali delle opportune dimensioni e rapporti Si/Al adatti all'uso.
- La silicalite (composizione SiO_2) ha canali vuoti (in pratica è un polimorfo delle fasi della silice)
- Dalle sintesi si ottengono polveri microcristalline.

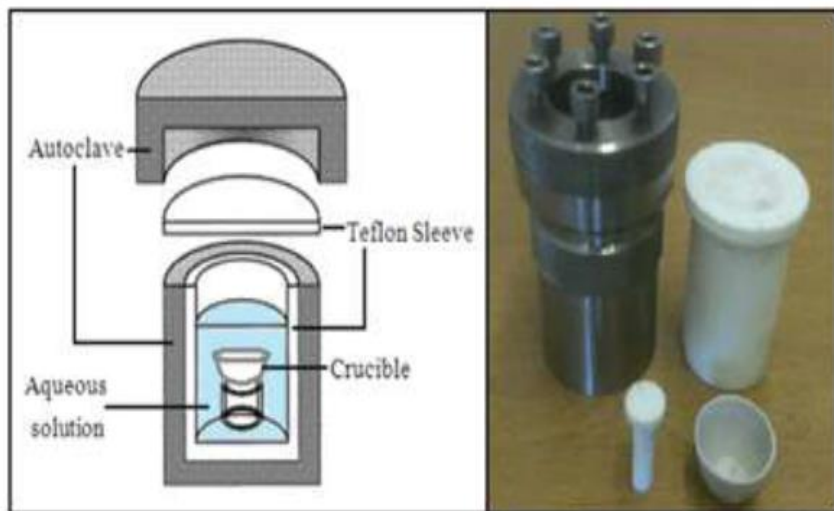
Zeoliti sintetiche

Caratteristiche:

- disponibilità illimitata
- grande varietà di tipi strutturali idonei alle diverse necessità
- elevato e costante indice di purezza (circa 100%)
- costo commerciale: qualche Euro al Kg.

Campi applicativi : industria petrolchimica e dei detersivi, setacci molecolari

1. Hydrothermal method



An aluminate solution and a silicate solution are mixed together in an alkaline medium to form a milky gel or in some instances, clear solutions. Various cations or anions can be added to the synthesis mixture. The structure-directing agent is also added as a template in the mixture. Synthesis proceeds at elevated temperatures (60-200 °C) where crystals are formed through the nucleation step.

