

68

CETEM

Série Tecnologia Mineral

Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais

Adão Benvindo da Luz

PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Itamar Franco

VICE-PRESIDENTE DA REPÚBLICA: José Israel Vargas

PRESIDENTE DO CNPq: Lindolpho de Carvalho Dias

DIRETOR DE DESENV. CIENT. E TECNOLÓGICO: José Ubirajara Alves

DIRETOR DE PROGRAMAS ESPECIAIS: Eduardo Moreira da Costa

DIRETOR DE UNIDADES DE PESQUISA: Luiz Belilacqua

CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

CONSELHO TÉCNICO-CIENTÍFICO (CTC)

Presidente: Roberto C. Villas Bôas

Vice-presidente: Antônio Gonçalves Dias

Membros Internos: Juliano Peres Barbosa; Luiz Gonzaga S. Sobral; Ronaldo Luiz Correa dos Santos e Fernando Freitas Lins (suplente)

Membros Externos: Antonio Dias Leite Junior; Arthur Pinto Chaves; Octávio Elísio Alve de Brito; Saul Barisnik Suslick e Luiz Alberto C. Teixeira (suplente)

DIRETOR: Roberto C. Villas Bôas

DIRETOR ADJUNTO: Antônio Gonçalves Dias

DEPTº DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS (DTM): Adão Benvindo da Luz

DEPTº DE METALURGIA EXTRATIVA (DME): Juliano Peres Barbosa

DEPTº DE QUÍMICA ANALÍTICA E INSTRUMENTAL (DQI): Roberto Rodrigues Coelho

DEPTº DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO (DES): Celso de O. Santos

DEPTº DE ADMINISTRAÇÃO (DAD): Denyr Pereira da Silva

Adão Benvindo da Luz

Engenheiro de Minas, pela UFPe, em 1967, especializado em Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa na COPPE/UF RJ (1972), Pesquisador Titular do CETEM. Atualmente tem-se dedicado à área de minerais industriais

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL
CONSELHO EDITORIAL

Editor

Fernando Freitas Lins

Conselheiros Internos

Adão Benvindo da Luz, João Alves Sampaio, Juliano Peres Barbosa, Luiz Gonzaga Sobral, Roberto C. Villas Bôas, Vicente Paulo de Souza

Conselheiros Externos

Antonio E. Clark Peres (UFMG), Henrique Kahn (USP), João Batista Bruno (NATRONTEC), José Aury de Aquino (CDTN/CNEN), José Farias de Oliveira (COPPE/UFRJ), Luiz Alberto Cesar Teixeira (PUC-RJ), Paulo Sérgio Moreira Soares (Consultor), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG)

A **Série Tecnologia Mineral** publica trabalhos na área mineiro-metalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

Celso de O. Santos COORDENAÇÃO EDITORIAL E REVISÃO

Vera Lúcia Ribeiro EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Jacinto Frangella ILUSTRAÇÃO

Indexado no *Chemical Abstracts* e no *Imm Abstracts*.

Luz, Adão Benvindo da

Zeólitas: propriedades e usos industriais/Adão Benvindo da Luz – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

35p. - (Série Tecnologia Mineral, 68)

1. Zeólitas – propriedades. 2. Zeólitas – aplicações industriais. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título III. Série

ISBN 85-7227-052-3

ISSN 0103-7382

CDD 549.68

APRESENTAÇÃO

Os efeitos no meio ambiente originados a partir da produção de minérios têm ocupado grande parte da discussão de ambientalistas e produtores industriais, como parte da preocupação constante do homem com a natureza.

Entretanto, o enfoque da produção de minerais de minérios como auxiliares no combate à poluição e destruição do meio ambiente raramente vem à luz.

Hodiernamente, por força das legislações ambientais serem mais estritas quanto aos seus limites de tolerabilidade e mais eficazes na proposição de penalidades ao infrator, as regulamentações governamentais ficam cada vez mais severas no tangente ao tratamento de águas e disposição de efluentes. Dessa forma, bentonitas, cal, soda, hidróxido de magnésio e zeólitas vêm sendo investigados e utilizados como tais auxiliares no combate à poluição das águas e gases.

A presente monografia, de autoria do Pesquisador Titular Adão Benvindo da Luz, profissional de larga experiência no setor mineiro-metalúrgico, aborda o papel das zeólitas e servirá ao leitor interessado como uma importante referência.

Roberto C. Villas Boas
Diretor do CETEM

SUMÁRIO

RESUMO/ABSTRACT	1
1. INTRODUÇÃO	3
2. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO.....	5
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	11
4. PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS	13
5. ZEÓLITAS NATURAIS.....	15
5.1 Tipos de Depósitos	15
5.2 Reservas de Zeólitas Naturais	17
5.3 Usos das Zeólitas Naturais	18
5.4 Produção de Zeólitas Naturais.....	23
6. ZEÓLITAS SINTÉTICAS	25
6.1 Processos de Síntese.....	25
6.2 Uso da Zeólita Sintética.....	27
6.3 Produção de Zeólitas Sintéticas	28
7. ASPECTOS ECONÔMICOS E TÉCNICOS	29
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
EXTENDED ABSTRACT	36

RESUMO

Neste trabalho é feita uma apreciação sobre zeólitas naturais e sintéticas, envolvendo sua estrutura e classificação, técnicas de caracterização, propriedades, usos industriais, síntese e tendências de mercado. Ficou evidenciado que os catalisadores à base de zeólitas sintéticas são bastante utilizados no refino de petróleo e na indústria petroquímica e que as zeólitas naturais apresentam um bom potencial de aplicação na área ambiental. Considerando-se que, ao nível do conhecimento geológico atual, o País não dispõe de depósitos de zeólita natural de valor comercial, mas face à existência de vários depósitos de caulim no Brasil, recomenda-se estudar a síntese de zeólitas a partir de caulins calcinados, visando aos seguintes fatores: (i) a remoção de metais pesados; (ii) a remoção de nitratos em áreas de criação de animais confinados; (iii) tratamento de esgotos municipais; (iv) abrandamento de águas industriais e domésticas; (v) purificação de gases industriais (CO₂) e (vi) adsorção de vapores de Hg em capelas de casas compradoras de ouro.

Palavras-chave: *zeólitas, catálise, adsorção, metal pesado, troca-iônica.*

ABSTRACT

An evaluation on natural and synthetic zeolites has been carried out, involving its structure and classification, properties, techniques of characterization, industrial uses, synthesis and market trends. Synthetic zeolites based catalysts have been quite used in the petroleum refining and petrochemical industry, and the natural zeolites have shown a potencial of industrial use in the environmental field. There is no deposit of natural zeolite of commercial value in Brazil; however, considering the availability of several kaolin deposits, it seems to be attractive for the country to synthesize zeolite from calcined kaolin in order to do the following: (i) remove heavy metals; (ii) promote the adsorption of nitrates associated with animals in close confinement; (iii) treat municipal waste water and effluents; (iv) soften industrial and domestic waters, (v) purify industrial gas (CO₂) and (vi) adsorb Hg vapour during the pyrolysis process.

Key words: *zeolites, catalysis, adsorption, heavy metal, ion-exchange.*

1. INTRODUÇÃO

Com a descoberta da stilbita, as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted. O termo zeólita (zé e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve. São aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio e cálcio ⁽¹⁾. Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. ⁽²⁾

Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio.

É creditado a Barrer (1951) a primeira síntese da zeólita analcima, caracterizada através de difração de raios-X, com reprodutibilidade de resultados, o que não havia sido até então obtido, devido à falta de técnicas adequadas. Em 1980 já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais. No final da década de 80, já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas. ⁽³⁾

No presente trabalho é feita uma revisão sobre as zeólitas, envolvendo sua mineralogia, técnicas de caracterização, tipos de depósito, condições de formação das zeólitas naturais, propriedades, usos industriais, síntese e tendências de mercado.

2. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO

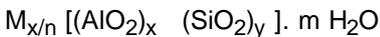
As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio. Na Tabela 1 estão apresentadas as fórmulas naturais das zeólitas mais comuns. As figuras 1A e 1B ilustram a estrutura básica das zeólitas. Nos dois casos, tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga (Figura 1B e 1C).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra. ⁽³⁾

Tabela 1 - Principais zeólitas naturais⁽⁴⁾

Zeólitas	Fórmula Química
laumontita	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3} \text{ Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{ Si}_{13} \text{ O}_{36} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$
stilbita	$\text{Na Ca}_2 \text{ Al}_5 \text{ Si}_{13} \text{ O}_{36} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$
phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2} (\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2 \text{ Al}_4 \text{ Si}_{14} \text{ O}_{36} \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$
offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \text{ Al}_{10} \text{ Si}_{26} \text{ O}_{72} \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$
faujazitita	$(\text{Na}_2 \text{ Ca}) \text{ Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$
chabasita	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
natrolita	$\text{Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
thomsonita	$\text{Na Ca}_2 \text{ Al}_5 \text{ Si}_5 \text{ O}_{20} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) \text{ Al}_2 \text{ Si}_{10} \text{ O}_{24} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
epistilbita	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_6 \text{ O}_{16} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
analcima	$\text{Na}, \text{Al Si}_2 \text{ O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3} \text{ Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{ Si}_{13} \text{ O}_{36} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula TO_4 , o T representa o Si ou o Al. A fórmula química por célula unitária é ⁽³⁾:



Onde:

M = cátion de valência n

m = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por célula unitária

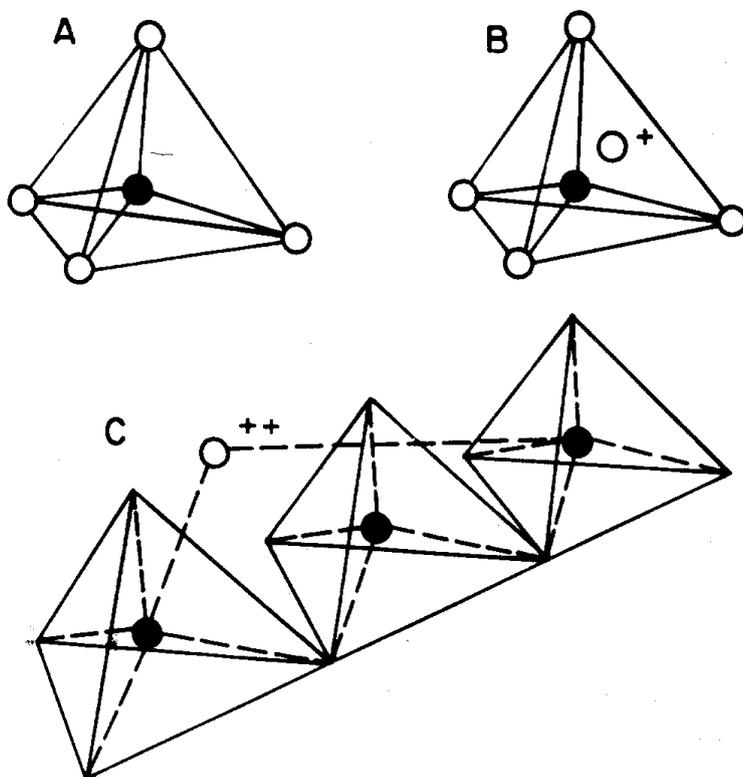


Figura 1 - Unidades estruturais básicas das zeólitas.
A. Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B. Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.(2)

A unidade primária de construção das zeólitas tem a configuração de um átomo central, normalmente de Si ou Al. As unidades de construção secundária (Secondary Building Unit-SBU) contêm até 16T - átomos, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), de acordo com a Figura 2.

Baseado na topologia da estrutura, Breck classificou as zeólitas em 7 grupos ⁽²⁾, segundo a Tabela 2.

A estrutura das zeólitas pode também ser apresentada através de formas poliédricas (Figura 3).

Tabela 2 - Grupos estruturais das zeólitas.

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	anel simples de 4 tetraedros (S4R)	analcima, phillipsita
2	anel simples de 6 tetraedros (S6R)	erionita, offretita
3	anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	zeólita A e P
4	anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	faujasita, chabazita
5	complexa 4 - 1 T ₅ O ₁₀	natrolita, thomsonita
6	complexa 5 - 1 T ₈ O ₁₆	mordenita, epistilbita
7	complexa 4 - 4 - 1 T ₁₀ O ₂₀	heulandita, stilbita

Fonte: US Bureau of Mines IC-9140, p.5 ⁽²⁾

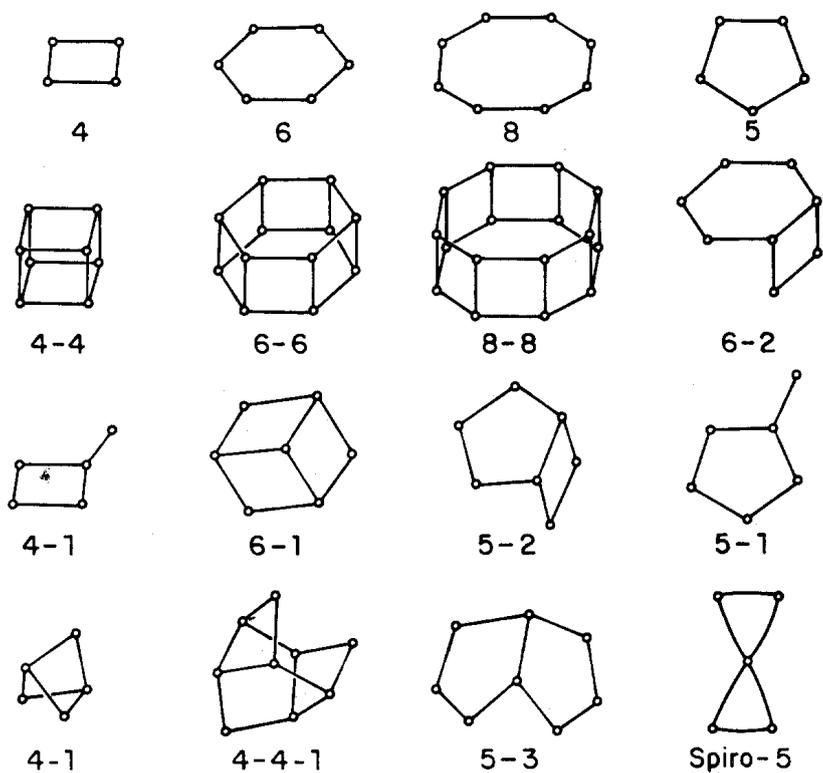


Figura 2 - Unidades de construção secundária.⁽⁵⁾

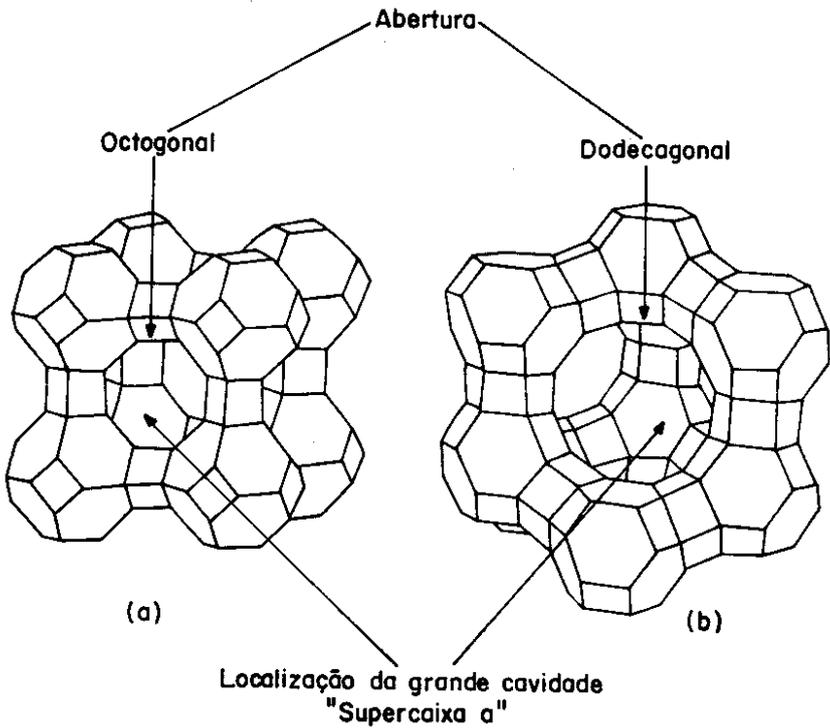


Figura 3 - Estrutura das zeólitas: (a)A; (b)X ou Y.(3)

Zeólita tipo A é normalmente sintetizada na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico e, quando está completamente hidratada e na forma sódica, tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,6 Å. As zeólitas X e Y, apesar do nome diferente, apresentam a mesma estrutura cristalina. As diferenças residem na relação Si/Al intrarreticular. (3)

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para caracterizar uma zeólita, é necessário fazer um estudo de laboratório, utilizando as diferentes técnicas, a fim de determinar as suas propriedades físicas, composição química, estrutura cristalina e morfologia. (3, 6, 7)

Propriedades físico-químicas:

- a) superfície específica (m^2/g);
- b) volume de vazios;
- c) índice de refração;
- d) massa específica (g/cm^3);
- e) capacidade de adsorção de gás e
- f) capacidade de troca catiônica.

A capacidade de adsorção de gás e de troca catiônica de zeólitas naturais do tipo erionita e clinoptilolita foram estudadas por MUNSON. (6)

No primeiro caso, a metodologia empregada consistiu em medir, a diferentes pressões (137,9 a 6205,3 kPa), a quantidade de metano adsorvida sobre a zeólita, em um cilindro de aço de 150 cm^3 . Feita a ativação com gás e atingida a pressão de equilíbrio, o gás adsorvido foi medido, pesando-se a amostra antes e depois da ativação.

A capacidade de troca catiônica da zeólita foi determinada contactando uma solução aquosa contendo de 1 a 5 moles de cloreto do cátion a ser trocado. A solução contendo o pó da zeólita é ajustado levemente a um pH alcalino com o hidróxido

de cátion que foi trocado. A troca se completa mais facilmente quando se usa um tempo de contato menor e temperatura mais elevada (30 min e 165°C).

Para a determinação da estrutura cristalina, é empregada a técnica de difração de raios-X (DRX). É possível fazer determinação quantitativa de zeólita, através de DRX, desde que se disponha de um padrão, fator da maior importância no controle da produção industrial.^(7, 8) Na DRX, a técnica de Rietveld tem sido empregada na identificação de zeólitas naturais.⁽⁹⁾

A técnica de espectroscopia de infra-vermelho é usada para avaliar a cristalinidade da zeólita, sendo um complemento à DRX.

Para estudar a morfologia das zeólitas, é usada a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e/ou varredura (MEV). Com isso, no caso de se tratar de uma zeólita sintética, é possível observar as faces desenvolvidas dos cristais formados.⁽¹⁰⁾

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é também uma técnica bastante usada na caracterização das zeólitas, pois essa técnica fornece informações sobre o estado da molécula de água nas zeólitas hidratadas. A RMN de Si permite a determinação de sítios não equivalentes cristalograficamente.⁽⁷⁾

4. PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS (2, 11)

A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, tais como:

- a) alto grau de hidratação;
- b) baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- c) estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- d) propriedades de troca catiônica;
- e) canais uniformes nos cristais desidratados;
- f) condutividade elétrica;
- g) adsorção de gases e vapores e
- h) propriedades catalíticas.

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A mordenita tem uma superfície interna de 400 m²/g, e a da clinoptilolita é de 300 m²/g. Para o caso da mordenita a quantidade de SO₂ adsorvido é 47-120 ml/g.

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade.

A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca.

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica.

5. ZEÓLITAS NATURAIS

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas.

Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas.⁽¹¹⁾ Dentre essas se incluem: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita.

5.1 Tipos de Depósito

A maioria das ocorrências de zeólita pode ser encontrada em um dos seis ambientes geológicos (1, 2, 12, 13) relacionados abaixo: salino ou lagos alcalinos, solos alcalinos, diagenético, sistema aberto, hidrotermal e sedimentos marinhos.

5.1.1 Depósito Salino

Característico de bacias fechadas em regiões áridas ou semi-áridas, sendo, portanto, muito rico em carbonatos de sódio dissolvidos, resultando em um pH próximo de 9,5 . A trona (carbonato de sódio natural) se forma nesse tipo de ambiente, e sabe-se que está associada com a mineralização de zeólita, no lago de Magadi no Kenya, onde o carbonato de sódio é minerado. As zeólitas mais comuns desse tipo de ambiente são phillipsita, clinoptilolita e erionita.

5.1.2 Depósito de Solo Alcalino

Forma-se em regiões áridas e semi-áridas e em ambientes de pH elevado, devido à concentração de sais de sódio, resultantes dos processos de evaporação. Nas imediações de Olduvai, Tanzânia, existem depósitos de zeólita de solo alcalino.

5.1.3 Depósito Diagenético

A formação de zeólita nesse tipo de ambiente é característico de diagênese em espessos pacotes de sedimentos vulcanoclásticos. Como exemplo, tem-se os depósitos da região de Green Tuff-Japão, que têm sido minerados como fonte de zeólita, durante muitos anos.

5.1.4 Depósito de Sistemas Abertos

Formado a partir de material vulcânico, em sistemas abertos de lagos de água doce ou sistemas de água subterrânea. Como exemplo desse tipo de depósito, tem-se os tufos alterados da formação John Day, no estado de Oregon, Estados Unidos da América.

5.1.5 Depósito Hidrotermal

Inclui aquelas zeólitas associadas com depósitos metálicos do distrito de East Tintic, Utah-Estados Unidos da América e ,principalmente, com depósitos do tipo "hot spring".

5.1.6 Depósito de Sedimentos Marinhos

As zeólitas formam uma grande variedade de sedimentos marinhos e ocorrem em um grande número de extratos de rochas sedimentares. A maioria das zeólitas nos sedimentos marinhos formaram-se através da reação de material vítreo com os fluidos aprisionados, mas normalmente a quantidade do argilo-mineral excede o conteúdo de zeólita. Isto representa um estágio intermediário de zeolitização, principalmente na formação da phillipsita. Esta ocorre no Oceano Pacífico e é característica de regiões de sedimentação lenta.

5.2 Reservas de Zeólitas Naturais

Os dados sobre reservas mundiais de zeólita são pouco conhecidos. DEFFEYS ⁽¹³⁾ fez uma estimativa sobre os depósitos de zeólitas nos Estados Unidos, no entanto, reconheceu ser impossível fazer o mesmo para outros países. A Tabela 3 mostra os dados disponíveis e os países que apresentam reservas potenciais, mas não conhecidas.

Tabela 3 - Reservas Mundiais de Zeólita.

Ano	País	Reserva (10 ⁶ t)
1968	Estados Unidos ⁽¹³⁾	120
	França	-
	Hungria	-
	Bulgária	-
	Japão	-
1990	Cuba (45% clinoptilolita) ⁽²²⁾	669

No Brasil, até o momento, não se tem notícia de depósitos naturais de zeólitas, em exploração comercial, existindo apenas, vários estudos sobre ocorrências que não apresentaram possibilidades de aproveitamento econômico.⁽¹⁴⁾ Os basaltos e diabásios da bacia do Paraná são muitas vezes portadores de vários tipos de zeólita (analcima, chabazita, thomsonita,

clinoptilolita, natrolita, scolecita, mesolita, laumontita, stilbita, stellerita e heulandita). Nos basaltos, esses minerais ocorrem em cavidades, enquanto nos diabásios, se localizam nas zonas de cisalhamento.⁽¹⁵⁾ Mais recentemente, MURATA et al. ⁽¹⁶⁾ estudaram a possibilidade de definir, em profundidade, um zoneamento das espécies de zeólita, nas pilhas de lavas da bacia do Paraná. As primeiras ocorrências de zeólita no Nordeste foram noticiadas por BHASKARA RAO e SILVA, ^(17, 18) que identificaram chabazita, heulandita, stilbita e mordenita nas drusas e cavidades da zona de contato dos tactitos e micaxistos, na Mina Barra Verde, Currais Novos, RN. Em amostras coletadas nas fraturas do diabásio da Pedreira Brasil, município de Campinas-SP, foram identificadas, através de difração de raios-X, as zeólitas laumonita e lenhordita. ⁽¹⁹⁾

5.3 Usos das Zeólitas Naturais

Desde a época dos romanos, as cinzas vulcânicas desvitrificadas e rochas tufosas alteradas têm sido usadas na fabricação de cimento pozolânico e concreto e, no decorrer da história, em diversas partes do mundo, como agregados leves na construção civil. No entanto, só nos últimos 40 anos, as zeólitas passaram a ser identificadas na maioria desses materiais. A partir da década de cinquenta, ocorreram as descobertas de centenas de depósitos sedimentares de zeólita, motivadas pelos baixos custos de lavra desses depósitos e pela potencialidade de uso industrial da zeólita natural, a partir das propriedades físicas e químicas da sua estrutura cristalina. ⁽¹²⁾

A seguir, são apresentados, em ordem de importância, os principais usos das zeólitas naturais. (1, 3, 11, 12, 14, 20)

5.3.1 Uso em Construção

a) Bloco de rocha

Os tufos vulcânicos zeolíticos têm baixa densidade aparente, alta porosidade e podem ser cortados ou serrados facilmente em blocos. Por isso, muitas catedrais e prédios públicos na Europa foram construídos de tufos zeolíticos. O primeiro uso industrial da zeólita foi há dois mil anos no México, pelos Maias, que utilizaram blocos de rocha contendo, segundo MUMPTON,⁽¹²⁾ 85-90% de mordenita e clinoptilolita.

b) Cimento pozolânico e concreto

Os antigos romanos foram os primeiros a usar matéria-prima pozolânica contida nos tufos amarelos napolitanos, encontrados próximo a Pozzuoli, Itália. Cerca de 95% das zeólitas naturais podem ser usadas como material ativo na produção de cimento com 5 a 20% de zeólita. As zeólitas conferem propriedades pozolânicas importantes para o cimento hidráulico, onde o concreto deve permanecer estável debaixo d'água, em um ambiente corrosivo. ⁽²⁰⁾

c) Agregados leves

Pesquisas realizadas na Jugoslávia (1970) mostraram que tufos ricos em clinoptilolita, quando calcinados a altas temperaturas (1200 - 1400°C), formam agregados de baixa densidade e alta porosidade, com características adequadas para utilização no campo de agregados leves. ⁽²⁰⁾

5.3.2 Carga na Indústria de Papel

No Japão existem depósitos significativos de turfos contendo clinoptilolita que, após moagem e cicloclassificação resultam em

um produto com alvura de 80%, índice de abrasão abaixo de 3% e granulometria em torno de 10 μm . Essas características têm permitido ao Japão utilizar esse produto como carga na indústria de papel, em substituição ao caulim tradicionalmente utilizado, mas dependente de importação.

5.3.3 Uso Dependente das Propriedades de Troca Catiônica

Cada zeólita tem as suas características de seletividade e capacidade de troca catiônica. Essas características podem ser mudadas por fatores, tais como pH, temperatura, presença de outros íons na solução etc. A seguir, são apresentados os diferentes usos das zeólitas, apropriando-se da sua capacidade de troca catiônica.

a) Agricultura

Há mais de um século que o Japão vem usando a clinoptilolita moída para melhorar a qualidade do solo destinado à agricultura. A capacidade de troca catiônica das zeólitas favorece a retenção de nutrientes, tais como potássio e nitrogênio, pelo solo. Por outro lado, devido à sua alta capacidade na retenção de água, também é utilizada como condicionador de solo.

A alta capacidade de troca catiônica faz das zeólitas efetivos suportes para herbicidas e fungicidas.

b) Detergentes

A clinoptilolita é adicionada em detergentes de lavanderia, visando amolecer a água através da troca catiônica. No entanto, uma das principais razões para o uso de zeólitas em detergentes, está relacionada à redução do uso de tripolifosfato de sódio (ver as razões no capítulo 7).

c) Tratamento de água e efluentes

As zeólitas naturais são usadas no tratamento de efluentes, águas residuais provenientes de áreas urbanas e de agricultura e em sistemas circulantes de água, para remoção de amônia. Nos Estados Unidos várias plantas industriais utilizam zeólita, reduzindo com isso a concentração de amônia nos efluentes de 15 ppm para 2 ppm. A zeólita pode ser regenerada com salmoura, e a amônia recuperada é usada na agricultura.

Íons metálicos tóxicos, tais como de cádmio, chumbo, arsênio e outros, podem ser removidos com o uso de zeólitas.

d) Tratamento de licores radioativos

As zeólitas clinoptilolita e chabazita têm sido usadas para a remoção de íons radioativos de cézio (^{137}Cs) e estrôncio (^{90}Sr) provenientes dos licores radioativos de usinas nucleares nos Estados Unidos, Alemanha, Ex-União Soviética, Canadá, França etc. Quando o trocador, no caso as zeólitas, atinge a saturação, elas são substituídas e encapsuladas em depósitos de cimento.

As zeólitas natural e sintética foram utilizadas na operação de limpeza de Three Mile Island, Pensilvânia. Bombeou-se a água radioativa através de colunas contendo a mistura das zeólitas e, dessa forma, removendo o cézio e o estrôncio.

5.3.4 Usos em Função das Propriedades de Adsorção

a) Dessecação/aquecimento solar/refrigeração

Controle de umidade a níveis onde outros dessecantes, tais como os géis de sílica e alumina, são menos eficientes.

A clinoptilolita e chabazita são usadas como armazenadores e fornecedores de calor proveniente da energia solar. A desidratação durante o dia e sua hidratação durante a noite podem resultar numa troca de calor suficiente para resfriar ou aquecer ambientes.

b) Purificação e separação industrial de gases

A chabazita tem sido usada para purificar gás metano através da remoção de contaminantes, tais como água, SO₂, CO₂. Desde 1968 que os Estados Unidos vêm utilizando industrialmente a mordenita na adsorção de CO₂ de gás natural.

c) Controle de odor

As zeólitas têm sido utilizadas para controlar o odor resultante da exalação de amônia e gás sulfídrico, em áreas onde se pratica a criação de animais confinados.

d) Catálise

Igualmente à adsorção, as reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades dos minerais de zeólita. As mais eficazes na catálise são aquelas que têm poros de tamanho grande; entretanto, zeólitas com essa característica, tal como a faujasita, não ocorrem na natureza em quantidade que justifique uma exploração comercial. Dessa forma, predomina nos processos industriais de catálise o uso da zeólita sintética, exceção feita à Hungria, onde se usa a mordenita e a clinoptilolita modificada, para catalizar a isomerização do xileno.

e) Nutrição animal

A utilização de 5 a 10% de clinoptilolita e mordenita na dieta alimentar de animais (galinha, porco, bezerro) mostrou-se eficaz no ganho de peso e controle de doenças intestinais. Trabalhos realizados quanto à função bioquímica das zeólitas na nutrição parecem indicar que a propriedade adsorvente da zeólita faz com que as moléculas do nutriente sejam retidas no sistema de digestão animal por um período mais prolongado permitindo assim, um uso mais eficiente da alimentação.

5.4 Produção de Zeólitas Naturais

É difícil prever a produção mundial de zeólitas naturais, uma vez que os dados disponíveis não são confiáveis. Como parte das zeólitas naturais produzidas em vários países do mundo é utilizada como agregado leve e pedras ornamentais, as estatísticas se reportam a esses segmentos da construção civil e não às zeólitas.⁽²¹⁾

Cuba, além de detentora de grandes reservas de zeólita, desponta como o maior produtor mundial, depois da Ex-União Soviética. (Tabela 4) Cuba já prepara suas usinas para atingir uma capacidade instalada de 1 milhão t/ano. ⁽²²⁾

Tabela 4 - Produção e uso de zeólita natural por país, excluindo agregados leves e pedras ornamentais.

País	Ano	Uso	Produção (10 ³ t)
Japão	1990	Indústria de papel	60
Estados Unidos	1991	Agricultura, aditivo alimentar, cultura d'água	18
Ex-URSS	1989	Descontaminação radioativa de Cher-nobil	1000
Cuba	1991	Diversos usos	600
Alemanha	1989	Tratamento d'água e suplemento alimentar	150
Produção mundial estimada			1800

Fonte: Mining Engineering (junho 89/90/91)

6. ZEÓLITAS SINTÉTICAS

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes. (3)

6.1 Processos de Síntese

Existem dois processos básicos usados comercialmente na produção de zeólitas (23). São eles: a formação e cristalização a partir de um hidrogel alumino-silicatado e a cristalização a partir de caulim calcinado.

a) Processo Hidrogel

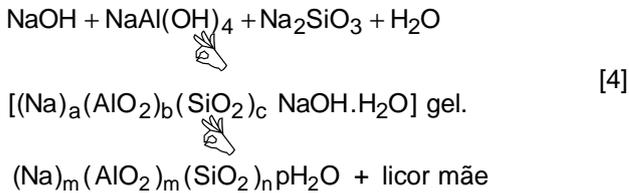
As zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130°C e pressão de 100 psi (reação 1), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (reação 2):



O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio: (reação 3)



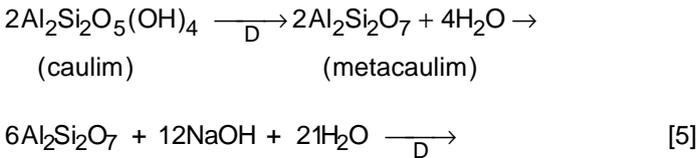
A seguir tem-se a reação do aluminato de sódio com silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese. Para uma zeólita com alta relação sílica/alumina, sílica gel pode ser adicionada à mistura da reação. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, onde o aluminato e os anions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada.

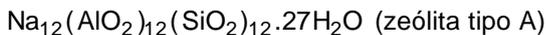


Os principais fatores que afetam a estrutura de formação das zeólitas são os seguintes: temperatura e tempo de cristalização, relação sílica/alumina da mistura de reação e tipo de cátion presente.

b) Processo de Conversão do Caulim

A primeira etapa do processo consiste na desidratação do caulim através de calcinação (500 - 600°C). As zeólitas são formadas sem aglutinante, onde o caulim pré-formado é convertido "in situ" pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100°C (23, 24). As reações de síntese da zeólita "A" a partir do caulim são as seguintes:





6.2 Uso da Zeólita Sintética

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina.

Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas:

- a) craqueamento;
- b) hidrocraqueamento;
- c) hidroisomerização;
- d) transformação de metanol em gasolina;
- e) alquilação;
- f) isomerização de aromáticos;
- g) polimerização;
- h) síntese orgânica e
- i) química inorgânica.

6.3 Produção de Zeólitas Sintéticas

A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhões t/ano, sendo que dois terços se destinam à manufatura de detergentes, e o terço restante aos processos de catálise.⁽²⁰⁾

A produção brasileira se resume à da PETROBRÁS, que em associação com Akzo Chemie (holandesa) produz em sua fábrica (Fábrica Carioca de Catalisadores-FCC), no Rio de Janeiro, 25 mil t/ano do catalisador destinado ao craqueamento catalítico de petróleo.

7. ASPECTOS ECONÔMICOS E TÉCNICOS

A zeólita natural não vem apresentando o sucesso comercial das zeólitas sintéticas, que têm a preferência por serem são monominerálicas. Além disso, apresentam um único tipo de cátion com capacidade de troca catiônica prevista, têm poucas impurezas e poros, assim como apresentam canais e cavidades com dimensões pré-estabelecidas. Uma das vantagens da zeólita natural estaria no preço, pois existe uma relação de 4:1 entre uma zeólita sintética de sódio tipo A (US\$ 551/t) e uma clinoptilolita (US\$ 138/t) ⁽²⁾. Na Tabela 5 encontram-se os preços de zeólitas sintéticas.

Tabela 3-Preço de zeólita sintética nos Estados Unidos (US\$/kg).

Ano	Zeólita A	Peneira Molecular		
		3A	4A	5A
1981	0,55	3,52	3,08	4,60
1986	0,55	-	1,54	-
1988	0,52	2,31	1,98	2,97

Fonte: CEH Product Review ⁽²³⁾

Os principais produtos usados em detergentes são tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), zeólita sintética e sulfato de sódio. Durante muitos anos utilizou-se somente um tipo de "builder" para o detergente em pó de lavanderia, o tripolifosfato de sódio. O fósforo, por ser um nutriente, contribui para a criação de um ambiente eutrófico. Isto, em abundância, pode resultar num crescimento rápido de algas, que por outro lado resulta em consumo excessivo de oxigênio e, finalmente, a morte das algas. A falta de oxigênio e a produção de H_2S , metano e CO_2 , gerados pela deteriorização das algas, pode levar à morte de peixes e outros organismos.⁽¹⁷⁾ Por isso, na última década vem se observando a substituição do tripolifosfato de sódio, nos detergentes, pela zeólita, principalmente nos países da Europa Ocidental e Estados Unidos (Figura 4).

Em 1991 foram usados 700 mil toneladas de zeólita tipo A, na manufatura de detergente, em todo o mundo. Para o ano 2000, o consumo mundial de zeólita está previsto em 2,75 milhões t/ano.⁽²⁵⁾

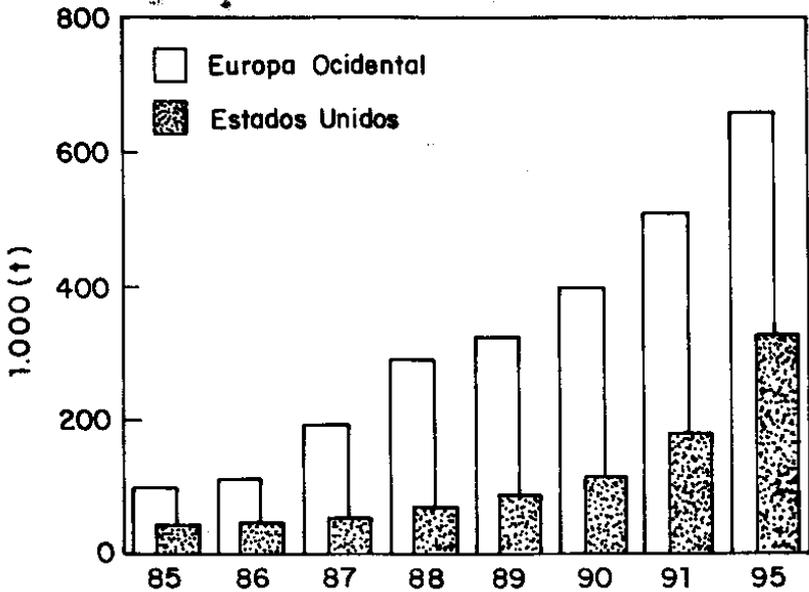


Figura 4 - Consumo de zeólitas em detergentes. (20)

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a realização do presente trabalho ficou evidente que os catalisadores, à base de zeólitas sintéticas, são largamente utilizados no craqueamento de petróleo e na indústria petroquímica. Da mesma forma, está caracterizado o grande potencial de aplicação das zeólitas sintéticas na área ambiental, embora, por razões econômicas, predomine o uso das naturais.

Pelo conhecimento atual da geologia do País, não há registro de depósito de zeólitas naturais, de significado comercial.

Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima da requerida para síntese de zeólita tipo A, com propriedades adequadas ao uso ambiental, e face à existência de muitos depósitos de caulim no País, julgamos oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação na área de tecnologia ambiental, a saber:

- a) remoção de nitratos contidos em urinas de animais (áreas de criação confinada), visando evitar a contaminação de lençóis freáticos;
- b) remoção de metais pesados (Pb, As, Cd, Hg, Zn) em efluentes mineiro-metalúrgicos;
- c) tratamento de esgotos municipais ("sewage");
- d) uso em detergentes de lavanderia, em regiões de água dura;
- e) abrandamento de águas industriais e domésticas;
- f) purificação de gases e efluentes industriais (adsorção de CO_2) e

- g) adsorção de vapores de mercúrio em capelas queimadoras de amálgamas (compradores de ouro).

Embora, por razões econômicas, sejam usadas apenas as zeólitas naturais, na área ambiental, a possibilidade técnica de eluição dos adsorvatos poderá viabilizar economicamente o uso das zeólitas sintéticas nessa área.

Por fim, face ao interesse crescente pela aplicação das zeólitas naturais nas áreas agrícolas, pecuária, nuclear, nutrição animal etc, talvez seja oportuno para o País reavaliar as possibilidades geológicas, visando definir depósitos de zeólita de interesse comercial, já que as ocorrências até hoje conhecidas apresentaram interesse puramente acadêmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CLARKE, C. Zeolites: Take off for the Tuff Guys; *Industrial Minerals*, p. 21-32. Feb. 1980.
2. CLIFTON, R. A. *Natural and synthetic zeolites*, Washington: Bureau of Mines, 1987. 21p. (Information Circular; 9140).
3. GIANNETO, P. *Zeólitas: características, propriedades y aplicaciones industriales*. *In: Síntese de Zeólitas*. [s.l.]; Editorial Inovación Tecnológica, 1989. cap. 2 e 4.
4. FLEISCHER, M., MANDARINO, J.A. Glossary of mineral species, The Mineralogical Record Inc-Tucson-USA, 1991 (Atualizado até 24 de maio 1993).
5. MEIER, W.M., OLSON, D.H. *Atlas of Zeolites Structure_Types*; 3. ed. rev. London, Butterworth; Heinemann, 1992.
6. MUNSO, R.A. Property of natural zeolites. Bureau of Mines, 1973. (Report of Investigations; 7744).
7. OLIVEIRA, K.D., MUNIZ, L.R. *Zeólitas: síntese e fabricação*. São Paulo. Departamento de Engenharia Química da EPUSP, 1989.
8. CHANDWADKAR, A.J., BHAT, R.N.; RATNASAMY, P. Synthese of iron silicate analogs of zeolites mordenite, *Zeólitas*, v. 11, p.42-47, Jan, 1991.
9. BISH, D.L.; Applications of advanced X-Ray powder diffraction methods to natural zeolites, *In* INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY; ICAM'93 Fremantle, Western Australia, May, 31/June, 2. 1993. *Proceedings*.
10. SHEDD, K.B., VIRTA, R.L.; WYLE, A.G. *Size and shape characterization of fibrous zeolites by electron microscopy*, Washington, Bureau of Mines, 1982. 19p. (Report of Investigations; 8674).

11. JIEXIANG, G., SUREN, T. The application of natural zeolite in China, *In: PROCEEDING OF THE INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY; ICAM'93*, Fremantle, Wester Australia, May, 31/June, 2, 1993.
12. MUMPTON, F.A. Worldwide deposits and utilization of natural zeolites, *Industrial Minerals*, p. 30/45, Oct. 1973.
13. SHEPPARD, R.A. *Zeolite in sedimentary rocks: Industrial Mineral and Rocks*. 4.ed. [New York]: AIME, 1975. p. 1257-1262.
14. RODRIGUES, S., SANTOS, P.S. *Zeólitas e seus usos industriais*. [São Paulo]: EPUSP, 1984. Tese (Doutorado).
15. FRANCO, R.R. Zeólitas dos basaltos do Brasil Meridional. *Boletim, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP. Mineralogia*, n. 10, 1952. 162p.
16. MURATA, K.J. et al, Distribution of zeolites in lavas of southeastern Paraná-Basin. *Journal of Geology*, v. 95, n.4, p. 455/467, 1987.
17. BHASKARA RAO, A. Nota preliminar dos estudos com DTA sobre alguns minerais do Nordeste. *Notícias de Pesquisas. Jornal Clube Mineralogia*, v.2, n.34, p. 50, 1961`.
18. BHASKARA RAO, A., e SILVA, J. C. Mineralogia de alguns zeólitos do Nordeste. *Arquivos de Geologia*. Recife, n. 4, p. 33-47, 1963.
19. SVISERO, D.P., ANACLETO, R. Zeólitas e minerais associados da Pedreira Brasil. Município de Campinas. *Gemologia*, São Paulo, v. 20, n. 40, p. 13-14, 1974.
20. The economics of zeolites [s.l.]: Roskil Information Services, 1990, p. 23/68.
21. EYDE, T.H. Zeolites. *Mining Engineering*, p. 578-579, 1992.
22. EYDE, T.H., SHELTON, V. Zeolites. *Mining Engineering*, p. 618-619, 1991.

23. SNIART, M. Zeolites. CEH Product Review. In: Chemical Economic Handbook. Stanford: SRI, 1988.
24. MURAT et al. Synthese of zeolites from thermally activated kaolinite: some observations on nucleation and growth. *Clay Minerals*, v. 27, p. 119-130, 1992.
25. HARRIES, K. Mineral in detergents forever blowing bubbles, *Industrial Minerals*, p. 37-49, Nov. 1992.

EXTENDED ABSTRACT

An evaluation on natural and synthetic zeolites has been carried out, regarding its structure and classification, techniques of characterization, properties, industrial uses, synthesis and market trends.

Zeolites are hydrated aluminosilicates of the alkali or alkaline earth metals (mainly sodium, potassium, magnesium and calcium). The zeolites are three-dimensional crystalline frameworks of tetrahedral silica or alumina anions strongly bonded at all corners.

X-ray diffraction, infrared spectroscopy, transmission electronic microscope, scanning electronic microscope and nuclear magnetic resonance are the main techniques used for zeolites characterization.

The main properties of the zeolites for industrial processes are the following: low bulk density, high degree of hydration, cationic exchange, uniform channels, gas and vapor adsorption and catalytic properties.

There are almost 40 natural zeolite species, but just a few have been used: mordenite, clinoptilolite, heulandite, phillipsite, erionite and chabazite.

Cuba owns the biggest world deposits of natural zeolites (669×10^6 t) and, nowadays, it is the major world producer (600×10^3 tpy).

The main uses of natural zeolites are presented in the order of their importance as following: dimension stone, pozzolanic cement, lightweight aggregate, fillers in paper, agriculture, detergents, water treatment, heavy metal removal, radioactive wastes treatment, industrial gas separation and purification, odour control, catalysis and animal nutrition.

Synthetic zeolites are produced from saturated aqueous solution of known composition, under pre-determined temperature and pressure.

The world production of synthetic zeolite is 1.5 million tpy. Two thirds of this production goes to detergent manufacture and the rest is used in catalytic processes.

The "Fabrica Carioca de Catalisadores", in Rio de Janeiro, produces 25,000 tpy of catalysts used in cracking of petroleum.

To minimize the environmental problem caused by the sodium tripoliphosphate used as detergent builder, the first has been replaced by zeolites.

Synthetic zeolites based catalysts have been quite used in the petroleum refining and petrochemical industry. The natural zeolites, on its turn, have shown a potential for industrial use in the environmental field.

There is no deposit of natural zeolite of commercial value in Brazil; however, considering the availability of several kaolin deposits, it seems to be attractive to the country to synthesize zeolite from calcined kaolin in order to do the following: (i) promote the adsorption of nitrates associated with animals in close confinement; (ii) remove heavy metals; (iii) treat municipal waste water and effluents; (iv) soften industrial and domestic waters, (v) purify industrial gas (CO₂) and adsorb Hg vapour during the pyrolysis process.