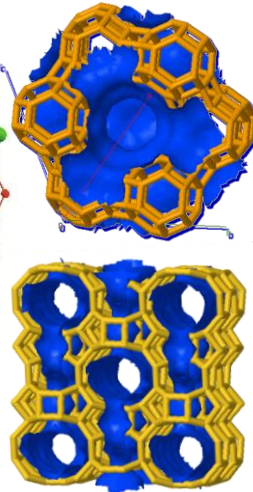
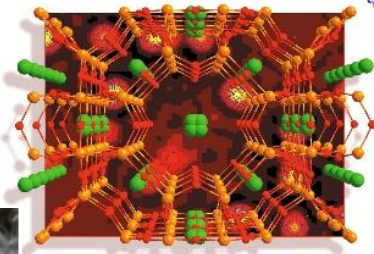
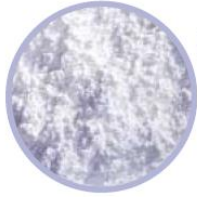


MATERIALI MICROPOROSI: ZEOLITI



Annalisa Martucci, Dipartimento di
Fisica e Scienze della Terra,
Università di Ferrara

MATERIALI MICROPOROSI: ZEOLITI

Cosa sono?

- Struttura
- Cristallografia
- proprietà assorbimento
- proprietà scambio ionico
- proprietà di catalisi

A cosa servono?

Utilizzi ambientali ed industriali:
Separazione purificazione e
disidratazione gas naturali,
detergenza, fertilizzanti,
catalisi, trattamento acque....



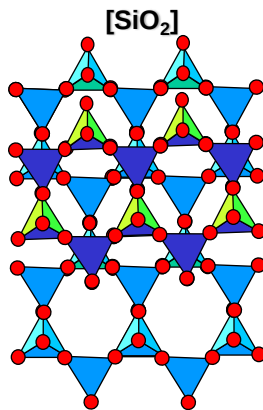
**COSA SI
INTENDE
PER
ZEOLITE?**

Il termine “zeolite” viene introdotto nel 1756 dal mineralogista svedese Cronstedt per descrivere dei minerali naturali che se scaldati in un letto di borace espellono acqua tanto da sembrar bollire (dal greco *zein* = bollire, *lithos* = roccia).

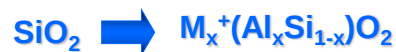


Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze della Terra, Università di Ferrara

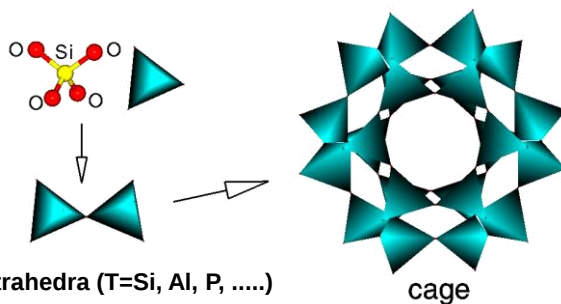
From silicates to zeolites



Isomorphous Substitution: Key Design Parameter



- T-atom substitution: Si by Al, P, Ti, Ga, Co, Zn ...
- M_x^+ : exchangeable cations if charge unbalance

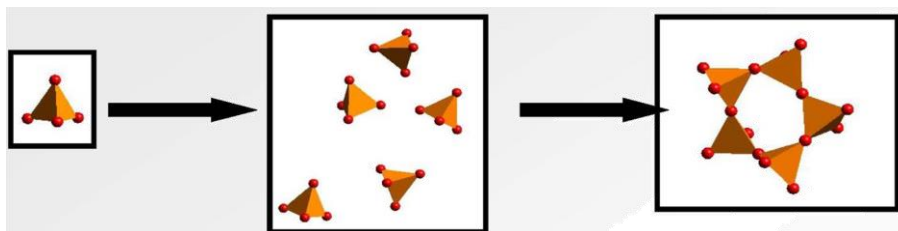


- Open 3-D Framework of TO_4 tetrahedra (T=Si, Al, P,)
- Large cages or channels (1, 2 3-D) accessible to molecules

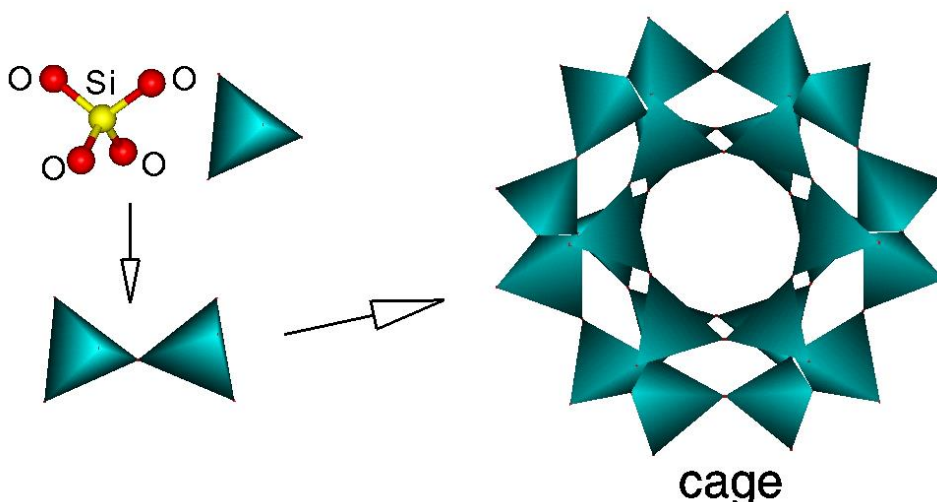
Cosa sono le zeoliti?



Smith (1963): alluminosilicato con impalcatura tetraedrica tridimensionale aperta (framework), contenente cavità occupate da ioni e molecole d'acqua dotati di elevata mobilità (extraframework), e che ne determinano le caratteristiche proprietà di scambio ionico e disidratazione reversibile.

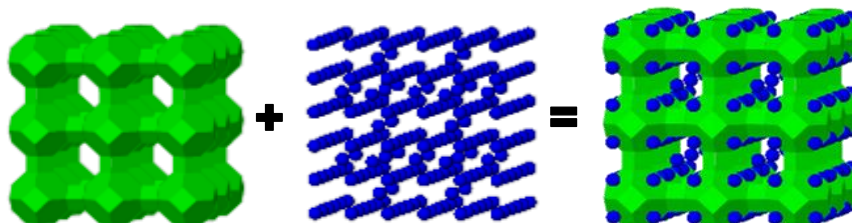


L'impalcatura anionica tridimensionale ha come unità costruttiva fondamentale il tetraedro di coordinazione TO_4 , che pertanto è l'unità costruttiva primaria (Primary Building Unit, PBU).



Cosa si intende oggi per zeolite?

La CNMMN (Commission on New Minerals and Mineral Names, Coombs *et al.*, 1998) ha dato una definizione più ampia di "zeolite" includendo anche composti che possono non avere Si e/o Al nel framework ma che possiedono proprietà "zeolitiche":



"una zeolite è caratterizzata da un framework di tetraedri delimitanti cavità aperte che definiscono canali e gabbie comunemente occupati da cationi e molecole d'acqua. Il net tetraedrico può essere interrotto da gruppi (OH,F) i quali occupano i vertici non condivisi di tetraedri adiacenti. I canali sono abbastanza grandi da consentire il passaggio di specie ospiti. Le fasi idrate possono perdere acqua per riscaldamento a temperature normalmente inferiori a 400°C e riacquistarla reversibilmente a temperature più basse".

Cosa si intende oggi per zeolite?

La CNMMN (Commission on New Minerals and Mineral Names, Coombs *et al.*, 1998) ha dato una definizione più ampia di "zeolite" includendo anche composti che possono non avere Si e/o Al nel framework ma che possiedono proprietà "zeolitiche":

"una zeolite è caratterizzata da un framework di tetraedri delimitanti cavità aperte che definiscono canali e gabbie comunemente occupati da cationi e molecole d'acqua. Il net tetraedrico può essere interrotto da gruppi (OH,F) i quali occupano i vertici non condivisi di tetraedri adiacenti. I canali sono abbastanza grandi da consentire il passaggio di specie ospiti. Le fasi idrate possono perdere acqua per riscaldamento a temperature normalmente inferiori a 400°C e riacquistarla reversibilmente a temperature più basse".

Si, Al, P, B, Be
ALPO (aluminophosphates)
SAPO (silicoaluminophosphates)
MeAPO (metalloaluminophosphates)
Me= Be, Mg, Co, Fe, Mn, Zn, B,
Ga, Fe, Ge, Ti, As

e.g. Partheite
 $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$
Pahasapaite
 $\text{Li}_8(\text{Ca,Li,K,Na})_{11}\text{Be}_{24}(\text{PO}_4)_{24} \cdot 38(\text{H}_2\text{O})$
Roggianite
 $\text{Ca}_2\text{Be}(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{Si}_{40}\text{O}_{13} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
Maricopaite
 $\text{Pb}_2\text{Ca}_2(\text{Si,Al})_{48}\text{O}_{100} \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$

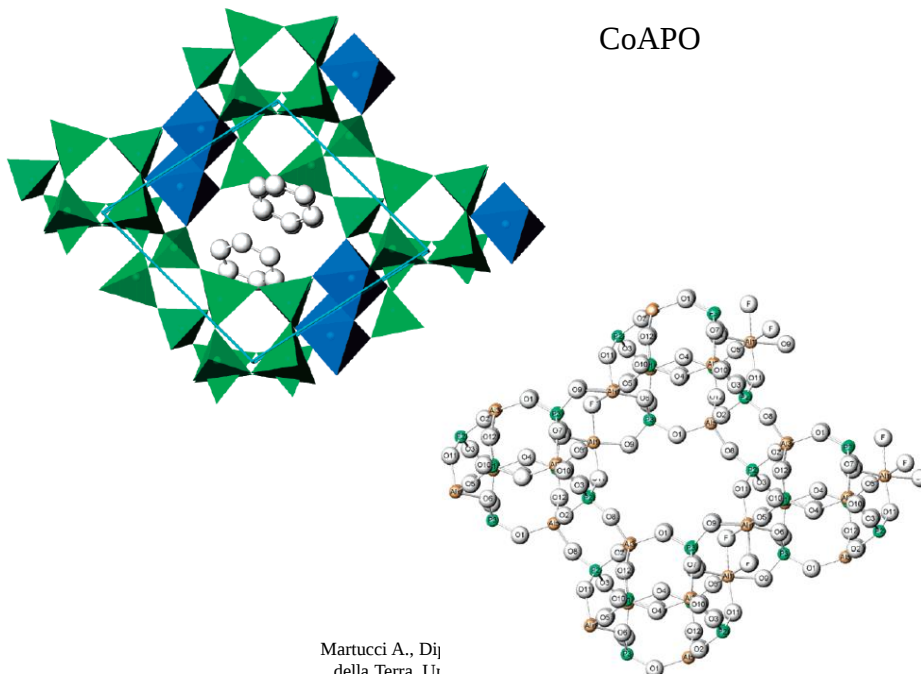
Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

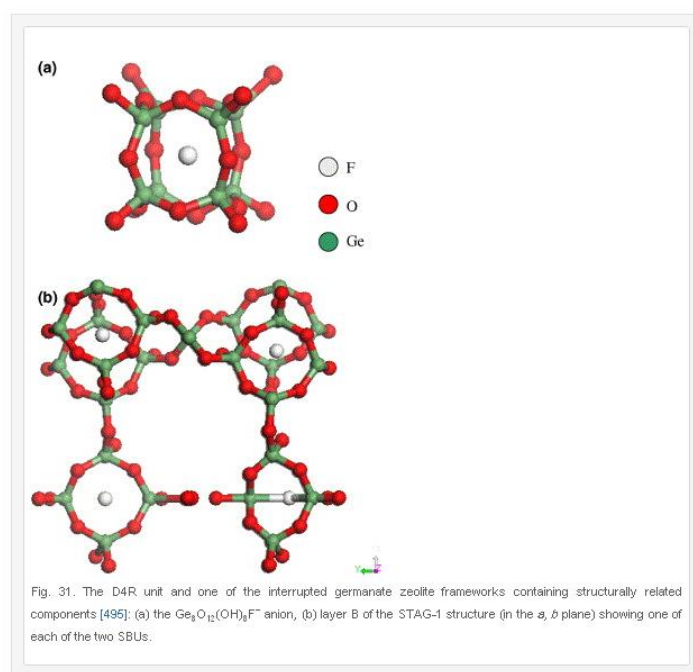
Quali sono le peculiarità di questa definizione di zeolite?

La definizione della CNMMN, decisamente generale, trascura il chimismo delle zeoliti, e permette di definire 'zeoliti' un numero notevole di composti, sia naturali sia sintetici, la cui impalcatura tetraedrica può anche non contenere affatto Si o Al, o può addirittura essere interrotta da parte di parte di gruppi (OH,F);

Essa tiene inoltre conto del fatto che attualmente per via sintetica vengono prodotti materiali dalle proprietà zeolitiche, spesso isostrutturali di zeoliti naturali ma che non sono alluminosilicati (perché la loro impalcatura non contiene né silicio né alluminio) e, talvolta, nemmeno tettosilicati.

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara





della Terra, Università di Ferrara

Classificazione strutturale

Data l'ampia variabilità chimica delle zeoliti, la classificazione è su basi strutturali.

1. Classificazione basata sulla **topologia del framework**.

Non dipende dalla composizione chimica, distribuzione di atomi in T, dimensioni di cella o simmetria.

Si distinguono diversi modi di costruire **reticoli tridimensionali a connessione 4**.

Attualmente sono stati assegnati 229 tipi di framework diversi (framework types).

Ciascun framework type è indicato con un codice di tre lettere (es. HEU, per heulandite e clinoptilolite). A ciascun tipo strutturale appartengono composti che possono essere diversi per composizione, simmetria, dimensioni della cella, contenuto extraframework, ma che hanno la medesima topologia del framework, ossia la stessa simmetria topologica, TS, (Smith, 1974).

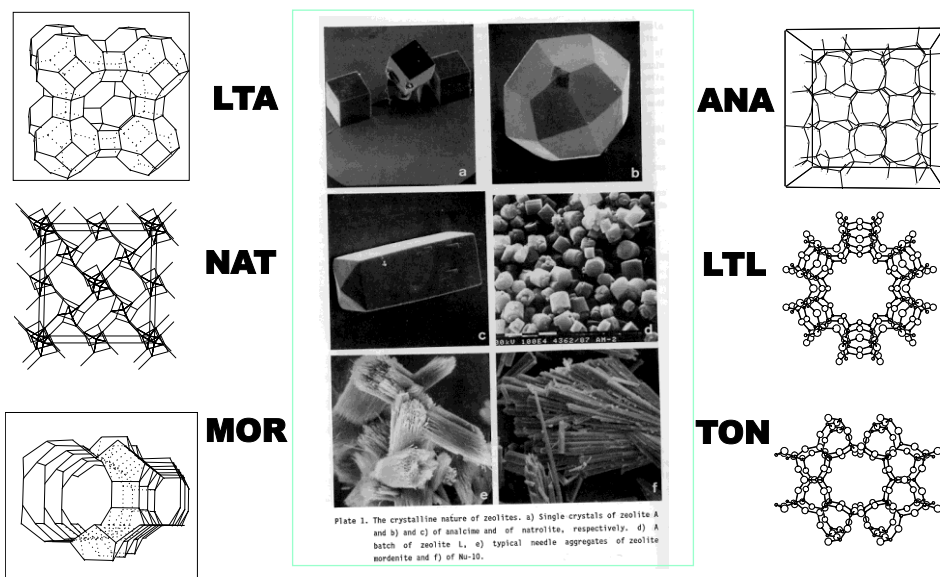
Il termine tipo strutturale è quindi sinonimo di impalcatura.

L' Atlas of Zeolite Framework Types raccoglie le diverse topologie di framework riconosciute.

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



Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra - Università di Ferrara



From Silicates to Zeolites
 Muriel C. Spagnol
 della Terra, Università di Ferrara



Welcome to the Database of Zeolite Structures



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 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

Classificazione strutturale delle zeoliti: basata sulla topologia del framework; tipi strutturali

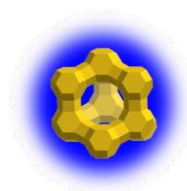
Database of Zeolite Structures

Enter the name of a zeolite material

Material name

find FTC

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	AVL	AWO	AWW	BCT	*BEA	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
EET	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETR	EUO	*-EWT	EZT	FAR	FAU
FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	IFW	IFY
IHW	IMF	IRN	IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	*-ITN	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	*MRE	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MOV	MWW	NAB	NAT
NES	NON	NPO	NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR
PAU	PCR	PHI	PON	POS	PSI	PUN	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	SFW	SGT
SIV	SOD	SOF	SOS	SSF	*-SSO	SSY	STF	STI	*STO	STT	STW
-SVR	SVV	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS
UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YUG
ZON											



Database of Zeolite Structures

HEU

Framework Type

References

Powder Patterns

Building Schemes

Disordered Structures

Other Links

Framework

Type Material

Related Materials

3D drawing

References

Powder Pattern

Building Schemes

PDF

Credits

Help

Framework Type HEU

Framework

Space Group: C2/m

Cell Parameters:

$a = 17.523 \text{ \AA}$ $b = 17.644 \text{ \AA}$ $c = 7.401 \text{ \AA}$
 $\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 116.104^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$
 Volume = $2054.84 \text{ \AA}^3$
 $R_{DLS} = 0.0019$

Framework density (FD_{SI}): $17.5 \text{ T/1000 \AA}^3$

Topological density: $TD_{10} = 909$ $TD = 0.778254$

Ring sizes (# T-atoms): 10 8 5 4

Channel system: 2-dimensional

Maximum diameter of a sphere:

that can be included: $5.97 \text{ \AA}$
 that can diffuse along: $a: 3.05 \text{ \AA}$ $b: 1.34 \text{ \AA}$ $c: 3.67 \text{ \AA}$

Secondary Building Units: 4-4=1

Composite Building Units:



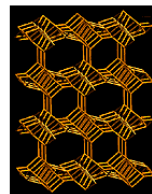
bre

Coordinates: [List](#) (T-atoms), [CIF](#) (T and O atoms)

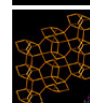
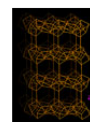
Coordination sequences: [List](#)

+ Vertex symbols

Click on any of the images below
to get a larger version



Viewed along [001]



Database of Zeolite Structures

HEU

Framework Type

References

Powder Patterns

Building Schemes

Disordered Structures

Other Links

Framework

Type Material

Related Materials

3D drawing

References

Powder Pattern

Building Schemes

PDF

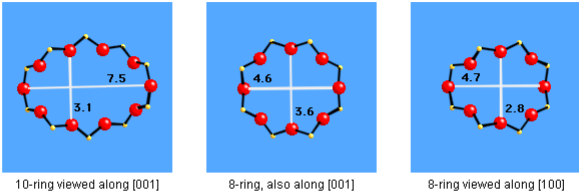
Credits

Help

Framework Type HEU

Type Material

Material Name: Heulandite
Chemical Formula: $[Ca^{2+}_4(H_2O)_{24}][Al_6Si_{28}O_{72}]HEU$
Unit Cell:
monoclinic Cm (# 8)
 $a = 17.718\text{\AA}$ $b = 17.897\text{\AA}$ $c = 7.428\text{\AA}$
 $\alpha = 90.0^\circ$ $\beta = 116.42^\circ$ $\gamma = 90.0^\circ$
Framework density: $17.1\text{ T}/1000\text{ \AA}^3$
Channels: $([001] 10\ 3.1 \times 7.5^* + 8\ 3.6 \times 4.6^*) \leftrightarrow [100] 8\ 2.8 \times 4.7^*$ (variable due to considerable flexibility of framework) (2-dimensional)



References:
Alberti, A. "On the Crystal Structure of the Zeolite Heulandite", *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **18**, 129-146 (1972)
Merkle, A.B. and Slaughter, M. "The crystal structure of heulandite (Ca,Na2)[Al2Si7O18]·6H2O", *Am. Mineral.*, **52**, 273-276 (1967)

[Go back to the top of the page](#)
[Go back to the main menu](#)

Database

Database of Zeolite Structures

HEU

Framework Type

References

Powder Patterns

Building Schemes

Disordered Structures

Other Links

Framework

Type Material

Related Materials

3D drawing

References

Powder Pattern

Building Schemes

PDF

Credits

Help

Framework Type HEU

Related Materials

*Heulandite
Merkle, A.B. and Slaughter, M.
Am. Mineral., **52**, 273-276 (1967)
*Heulandite
Alberti, A.
Tschermaks Min. Petr. Mitt., **18**, 129-146 (1972)
Clinoptilolite
Koyama, K. and Takeuchi, Y.
Z. Kristallogr., **145**, 216-239 (1977)
Dehyd. Ca,NH₄-Heulandite
Mortier, W.J. and Pearce, J.R.
Am. Mineral., **66**, 309-314 (1981)
Heulandite-Ba
Larsen, A.O., Nordrum, F.S., Dobelin, N., Armbruster, T., Petersen, O.V. and Erambert, M.
Eur. J. Mineral., **17**, 143-153 (2005)
LZ-219
Breck, D.W. and Skeels, G.W.
U.S. Patent 4,503,023, (1985)

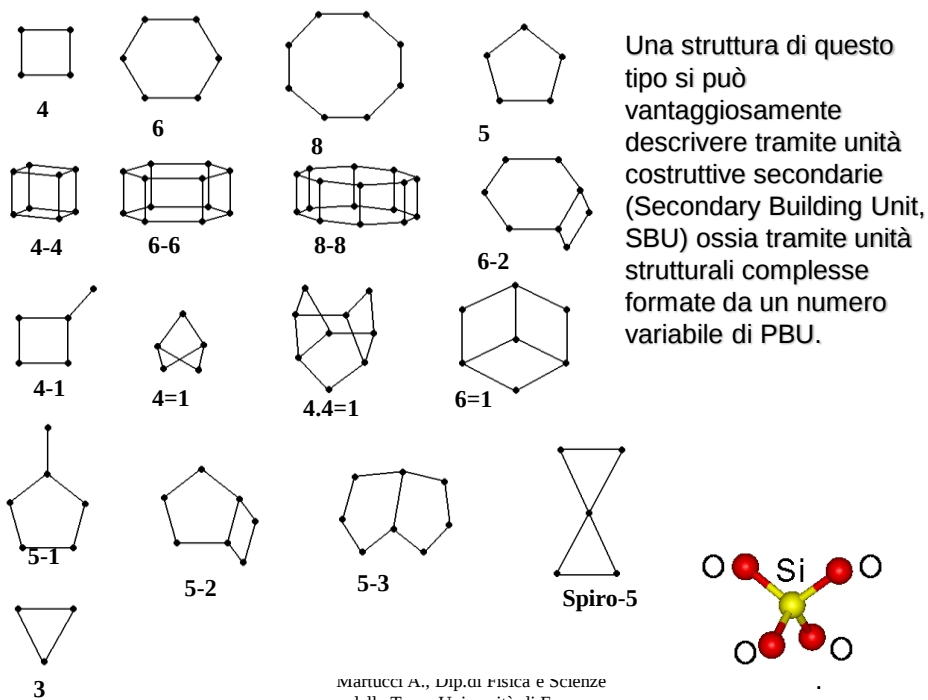
I criteri di inclusione in una definizione più ampia di zeolite, così come è formulato dall'ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES sono essenzialmente due:

impalcatura tridimensionale tetraedrica

densità del framework (FD) inferiore a circa 20.5 tetraedri per nm³ (1000Å³).

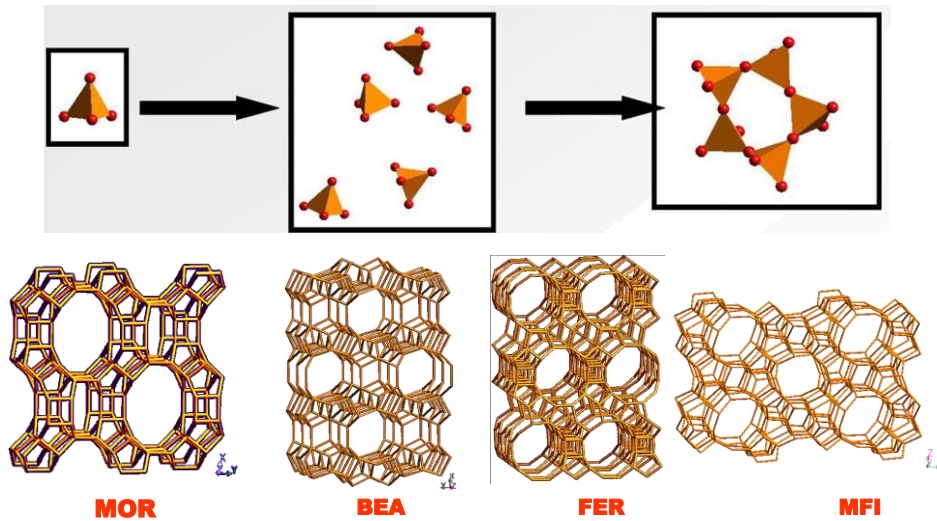
Vengono quindi considerate pertinenti alle zeoliti anche strutture tipo rappresentate da minerali e composti sintetici anche anidri come nel caso della sodalite, Na₈Al₆Si₆O₂₄×2NaCl, un feldspatoide con isotipi sintetici idrati, le idrosodaliti e le idrossisodaliti, o glicolati come la varietà di sola silice.

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara



Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

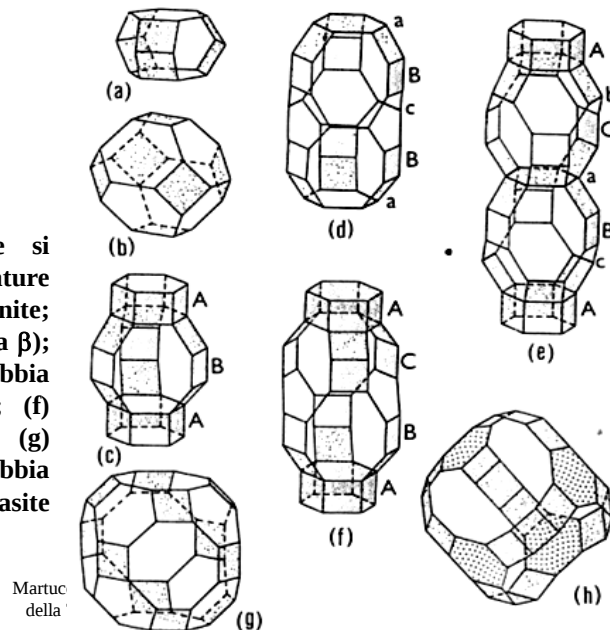
Come costruire il framework delle zeoliti? L'esempio delle Pentasil zeoliti



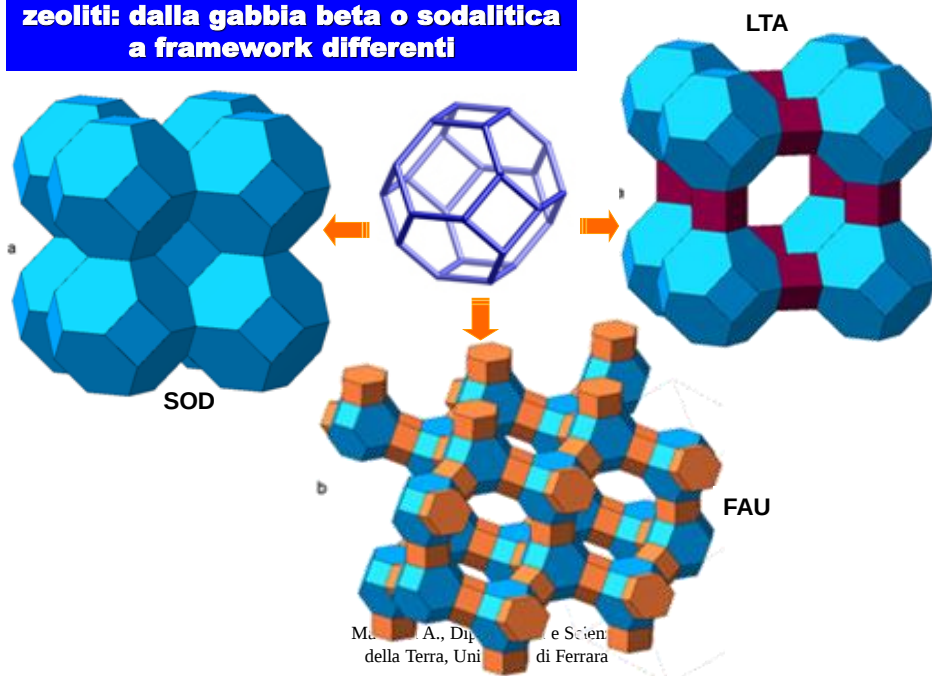
Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

**Le SBU sono poi organizzate tridimensionalmente per dare origine a
dei poliedri dalla cui connessione risulta il reticolo tridimensionale**

Alcune delle gabbie che si ritrovano nelle impalcature zeolitiche: (a) gabbia cancrinite; (b) gabbia sodalite (o gabbia β); (c) gabbia gmelinite; (d) gabbia erionite; (e) gabbia levyna; (f) gabbia chabazite; (g) cubottaedro troncato (o gabbia α); (h) gabbia faujasite (Tsitsishvili et al., 1992).



Classificazione strutturale delle zeoliti: dalla gabbia beta o sodalitica a framework differenti



Cristallochimica delle zeoliti



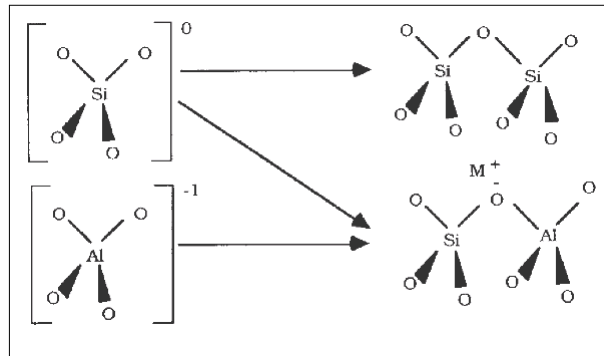
Martucci A., Dip. di Fisica della Terra, Università di

Cristallochimica delle zeoliti

Per una zeolite naturale si può assumere la seguente formula generale:



M_x = cationi metallici più o meno facilmente scambiabili, es. Na, K, Li
 D_y = cationi quali Mg, Ca, Sr, Ba e, di rado, Fe^{2+} e Mn,
 T = cationi normalmente in coordinazione tetraedrica quali Al e, in minore quantità Fe^{3+}



Cristallochimica delle zeoliti

La variabilità cristallografica delle zeoliti è legata al tipo di cationi ammessi nella struttura, compatibilmente con il loro raggio e la loro carica, e al rapporto Si/Al. Quest'ultimo varia da 1 a 7 nelle zeoliti naturali, da 1 a infinito nelle zeoliti sintetiche.

Il limite inferiore di tale rapporto è determinato dalla regola di Lowenstein, in base alla quale è improbabile che un tetraedro AlO_4 si possa legare ad un altro tetraedro AlO_4 mediante la condivisione degli ossigeni apicali.

Quando il rapporto Si/Al è uguale ad 1, i tetraedri del Si e quelli dell'Al si alternano regolarmente per costituire una struttura ordinata

Molecole di H₂O e cationi extraframework

Molecole di H₂O possono entrare nei canali e cavità aperte e formare sfere di idratazione attorno ai cationi extra-framework.

Heulandite: $[Al_9 Si_{27} O_{72}]^{9-}$ $R_a = 0.75$

$$R_a = Si / Si + Al$$

(Na, K)Ca₄ [Al₉ Si₂₇ O₇₂] · 24 H₂O

Clinoptilolite: $[Al_6 Si_{30} O_{72}]^{6-}$ $R_a = 0.83$

(Na, K)₆ [Al₆ Si₃₀ O₇₂] · 20 H₂O

Il contenuto di H₂O può essere estremamente variabile. Cationi divalenti (Ca²⁺, Mg²⁺) tendono ad avere più ampie sfere di idratazione rispetto ai cationi monovalenti (Na⁺, K⁺).

Cationi extra-framework: Ca, Na, K, Mg, Sr, Ba, Cs, Cu (in zeoliti naturali)

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Extra-framework

I cationi extra-framework possono essere scambiati senza che il framework subisca sostanziali modificazioni



PROPRIETA' SCAMBIO IONICO

Le molecole di H₂O possono essere perse e riacquistate: idratazione e disidratazione reversibile



PROPRIETA' DI ADSORBIMENTO

Presenza di cavità e canali di dimensioni limitate (< 20 Å)



PROPRIETA' DI SETACCIO
MOLECOLARE

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

The Evolution/Transition in Properties as framework Si/Al increases from 1 to ∞

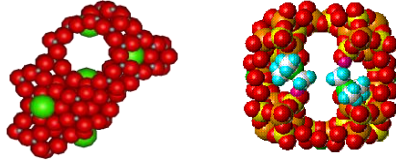
□ Natural zeolites.

Si/Al ratio between 1.0 (e.g. gismondine) and 7.6 (mutinaite). The negative charge of the framework is compensated by alkali cations (mainly Na, K, Ca, Mg) in extraframework sites.

□ Synthetic zeolites

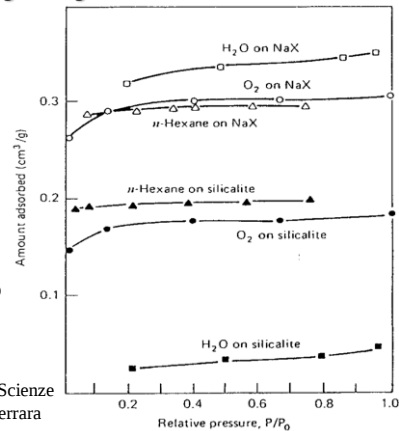
Low Si/Al ratio, between 1.0 (e.g. zeolite A, zeolite X) and 9-10 (e.g. synthetic mordenite) if synthesized using alkali as counter-cations.

High Si/Al ratio ($10 < \text{Si/Al} \leq \infty$) if synthesized using an organic molecule as structure direct agent (SDA) or template material.



Low to high Si/Al:

- » Stability from $\leq 700^\circ\text{C}$ to $\sim 1300^\circ\text{C}$
- » Surface selectivity from hydrophilic (with cations) to hydrophobic (SiO_2 or AlPO_4)
- » Increase in acid strength
- » Structure from 4, 6 & 8-rings to 5-rings



Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze della Terra, Università di Ferrara (Flanigen 2001)

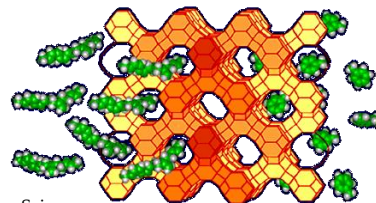
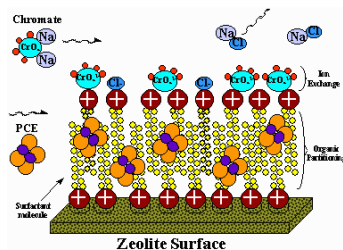
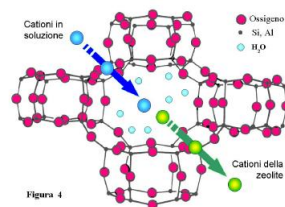
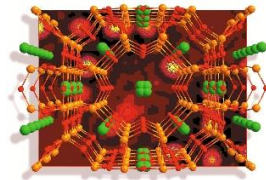
Relazione tra proprietà e struttura delle zeoliti

Le zeoliti possono quindi:

✓ assorbire e rilasciare in modo reversibile grandi quantità di acqua (zeoliti idrofiliche, Si/Al = 1)

✓ impedire l'accesso ai canali della zeolite di molecole d'acqua (zeoliti idrofobiche, Si/Al =

∞)



A., Dip.di Fisica e Scienze della Terra, Università di Ferrara

Cristallochimica delle zeoliti di sintesi

Per una zeolite di sintesi si può assumere la seguente formula chimica:



M_x = cationi metallici più o meno facilmente scambiabili es. Na, Ca, K

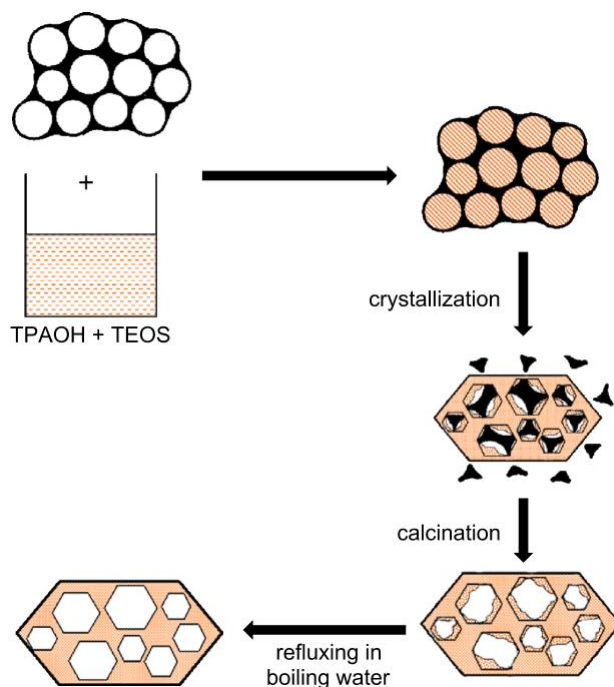
N_y = ioni non metallici, frequentemente molecole organiche

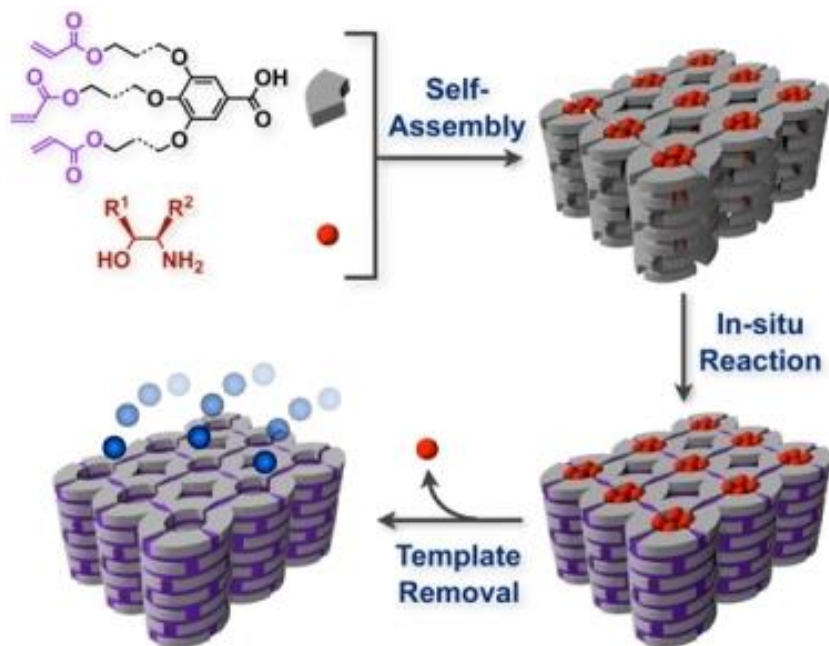
T = cationi normalmente in coordinazione tetraedrica

Q = molecole adsorbite, per lo più, ma non necessariamente, H_2O .

Molte delle zeoliti di sintesi sono ottenute in presenza di una base organica nota come templante, che può essere presente anche nella successiva fase cristallina. La struttura e le proprietà delle zeoliti dipendono fortemente dalla natura chimica e fisica dei reagenti utilizzati per preparare la miscela di reazione, dalla composizione chimica globale e dal tipo di catione o templante organico e infine dalle condizioni di temperatura, pressione e durata del trattamento termico

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

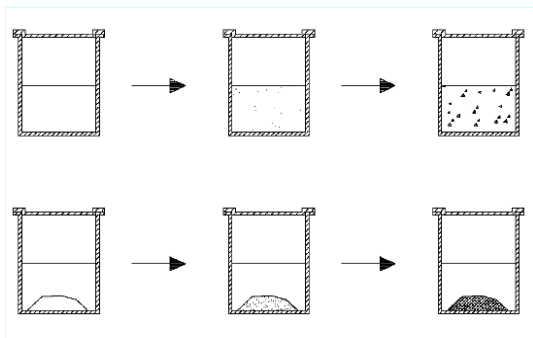




della Terra, Università di Ferrara

SINTESI DELLE ZEOLITI

Due teorie (meccanismi estremi) sono state proposte per la sintesi delle zeoliti: meccanismo di trasporto in soluzione e meccanismo di trasformazione in fase solida



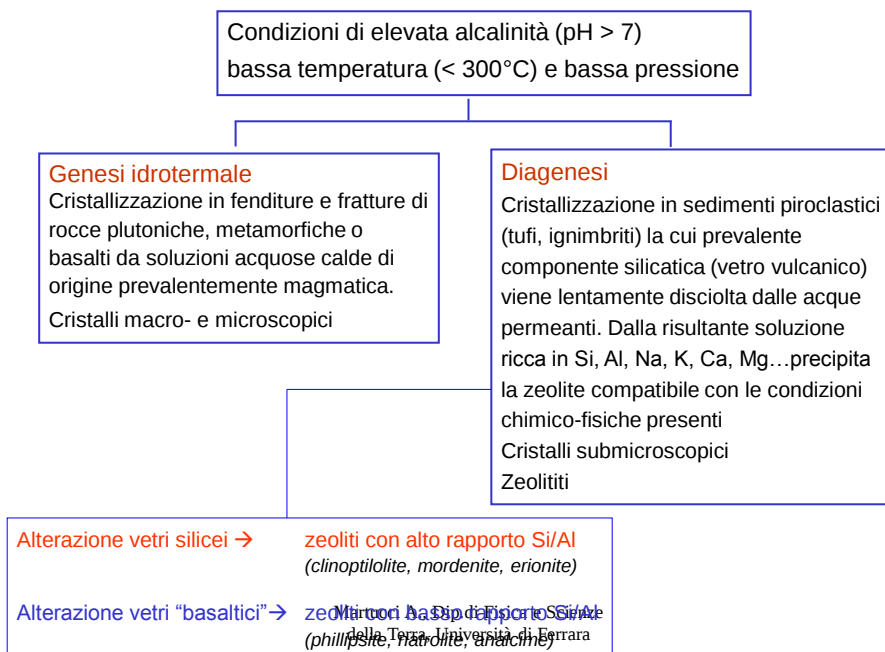
Nella sua evoluzione il sistema procede da uno stato iniziale disordinato (fase di miscelazione dei reagenti usati nella sintesi), con un'entropia molto alta, ad uno stato con ordine microscopico (formazione dei nuclei), fino allo stato finale con ordine macroscopico (formazione dei cristalli).

della Terra, Università di Ferrara

Zeoliti naturali

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Genesi - zeoliti naturali



Dove si trovano - zeoliti naturali

Zeoliti di genesi idrotermale:

Pochi cristalli, la componente zeolitica è modesta (5-10%) rispetto al volume della roccia totale

52 specie riconosciute
Importanza scientifica
museologica



Zeoliti diagenetiche (o sedimentarie):

Uniformemente distribuite all'interno di rocce piroclastiche diagenizzate, componente zeolitica preponderante rispetto al volume totale della roccia (zeolititi)

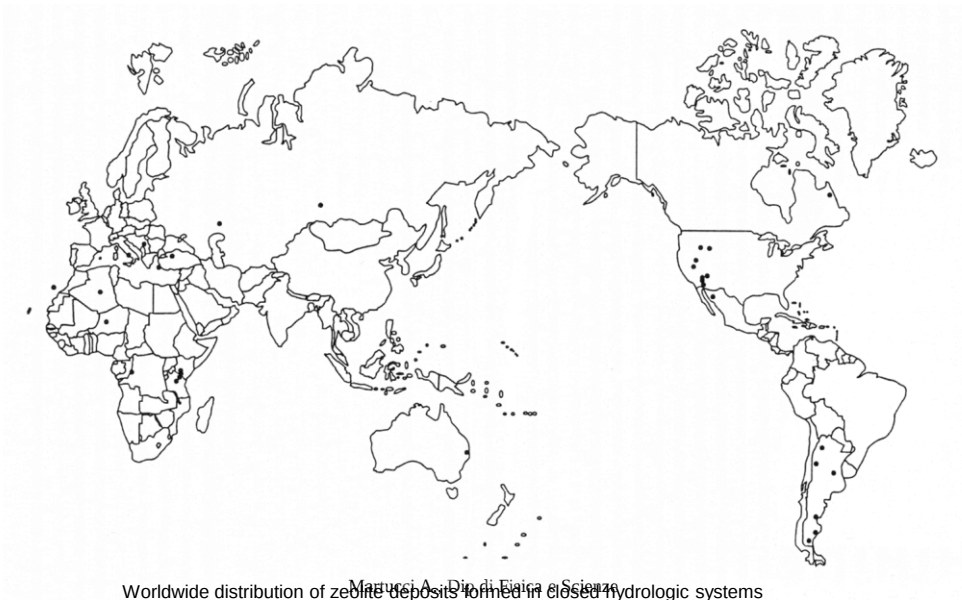


8 specie riconosciute
(analcime, chabazite,
heulandite, clinoptilolite,
phillipsite, mordenite...)

Importanza economica per
applicazioni industriali

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Distribuzione zeoliti naturali



Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Applicazioni delle zeoliti naturali e di sintesi

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

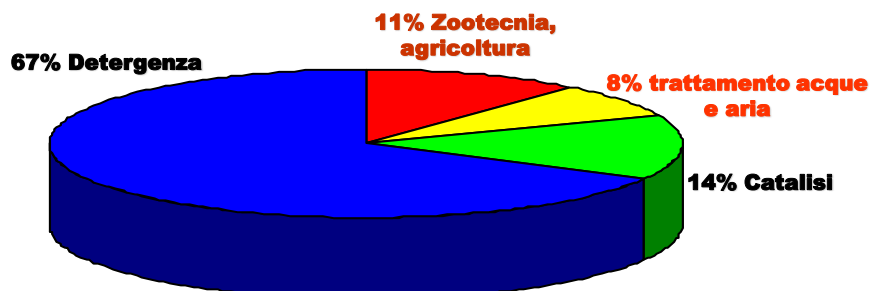
APPLICAZIONI DELLE ZEOLITI

Zeoliti sintetiche

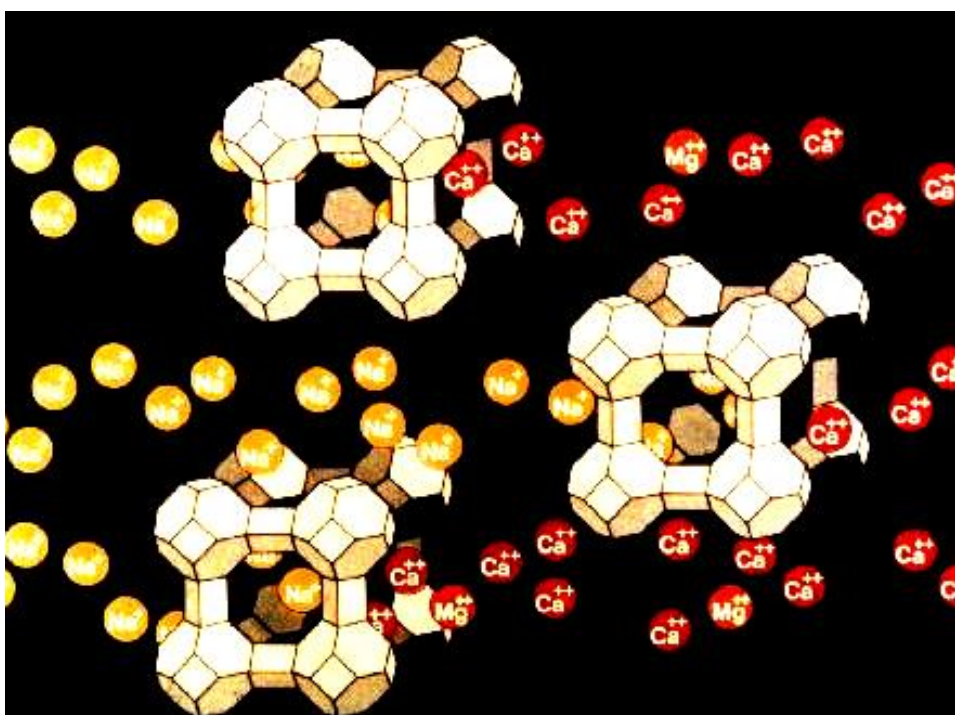
1. Disponibilità illimitata
2. Grande varietà di tipi strutturali idonei alle diverse necessità;
3. Elevato e costante grado di purezza
4. Costo commerciale: qualche centinaia di euro al Kg

Zeoliti naturali

1. Disponibilità elevata ma non illimitata
2. Limitato numero di tipi strutturali
3. Limitato grado di purezza (60-70%)
4. Costo commerciale: qualche decina di euro al Kg



Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara



Applicazioni delle zeoliti naturali nell'industria

IMPIEGHI DI ZEOLITI NATURALI

Applicazione	Settore di Impiego	Tipo di zeolite
<i>Scambio ionico</i>	abbattimenti di inquinanti di diversa origine NH_4^+ , Ca^+ ,	Clinoptilolite Clino- Mordenite
<i>Adsorbimento</i>	essiccazione e deumidificazione	Varie
	purificazione di gas di combustione SO_2 , NO_x	Mordenite, Clino
	purificazione gas naturale	Cabasite più Erionite
<i>Setacciamento molecolare</i>	separazione di ossigeno ed Azoto nell'aria	Mordenite (Clino, Cabasite)
<i>Impieghi vari</i>	Cementi Carta Agricoltura Zootecnia	Varie Clinoptolite Clinoptolite Clino- Mordenite

DaColella1989

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Impieghi zeoliti naturali



Waste Water Treatment



Removal of heavy metals & ammonia

Natural zeolites are **excellent ion exchangers** for the **removal and recovery of heavy metal cations** (Pb, Cu, Cd, Zn, Co, Cr, Mn and Fe; Pb, Cu as high as 97%) from drinking and waste-waters.

Ammonia is a major issue for the treatment of municipal wastewater. This remarkable mineral has a **huge capacity for adsorbing ammonia**. Ammonia levels in municipal wastewaters can be reduced to 10-15 ppm after treatment facilities.



Natural Zeolite as Soil Conditioner



Zeolites are slow release fertilisers. Plant nutrients such as nitrogen and potassium are held by the negatively charged clinoptilolite structure, and released on demand. Zeolite is very porous with an incredibly large surface area. The selectivity of zeolite for ammonium helps buffer the soil and prevents toxicity, which occurs when excess ammonium is applied.

Da <http://www.zeoliteproducer.com/soilconditioner.html>

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Impieghi zeoliti naturali



Zeolites as Feed Additive



Strong affinity for ammonium provides superior odour control and a healthy environment
Reduction of gastrointestinal diseases



Radioactive Waste Treatment



SORBENT BARRIERS FOR RADIOACTIVE WASTE:

Permeable barriers incorporate sorbent materials, including zeolite, to selectively contain contaminants that are percolating from shallow land burial sites of low-level radioactive waste. The zeolites are combined with clays and other materials that retard the migration of leachate for a period long enough to allow exchange and/or decay of radioactive ions.

RADIOACTIVE WASTE TREATMENT:

Natural zeolite has a high ion exchange capacity and a particular affinity for heavy metal cations. It can absorb elements such as strontium 90, caesium 137 and other radioactive isotopes from solution, and hold them in its 3 dimensional crystal framework. Zeolites react readily with cement and glass systems thus allowing the radioactive waste to be entrapped and contained safely. Zeolites are physically robust and resistant to nuclear degradation, and they are less expensive than organic ion exchange resins.

Da <http://www.zeoliteproducer.com/soilconditioner.html>

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Esempi di impieghi di zeoliti naturali



Chabasite 60 ± 5; **Phillipsite** 5 ± 3;
K-feldspato 13 ± 5; **Augite** 2 ± 1;
Mica 5 ± 3; **vetro vulcanico** 15 ± 8.

Zeolitite	SPECIE ZEOLITICA PREVALENTE	ZEOLITE (%)	CSC (meq/g)	RITENZIONE IDRICA (%)	DENSITA' APPARENTE
ZEOVER	Chabasite	65 ± 5	2.2 ± 0.2	34	0.78
CAMP	Chabasite Phillipsite	54 ± 4	1.7 ± 0.2	31	0.80
GRE	Clinoptilolite	53 ± 2	1.3 ± 0.1	14	1.06
CECA	Clinoptilolite	54 ± 2	1.4 ± 0.1	22	0.94
CUBA	Clinoptilolite	60 ± 2	1.5 ± 0.1	20	0.94

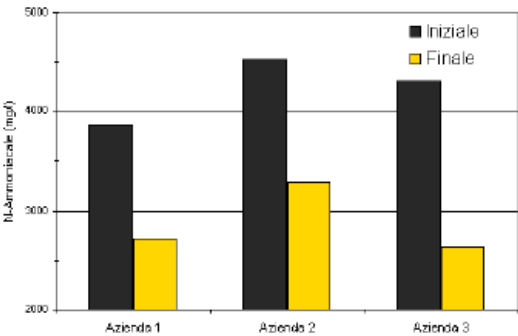
ZEOVER: zeolitite a chabasite della Toscana; **CAMP**: zeolitite a chabasite e phillipsite della Campania; **GRE**: zeolitite a clinoptilolite della Grecia; **CECA**: zeolitite a clinoptilolite della Repubblica Ceca; **CUBA**: zeolitite a clinoptilolite di Cuba

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Impieghi

Nutrizione animale

Aggiunta di ZEOVER (2-3%) ai tradizionali mangimi



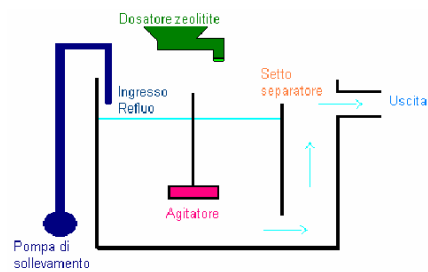
Riduzione (~ 30% rispetto ai valori iniziali) del contenuto in N-ammoniacale dei liquami delle tre aziende

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Impieghi

Depurazione acque reflue

Acqua di scarico urbano e percolato da discarica di RSU (rifiuti solidi urbani)



	ZEOVER (g/l)	NH ₄ In (mg/l)	NH ₄ Out (mg/l)	CEC operativa (meq/g)
Acqua di scarico urbano	1.25	18 ± 1	6 ± 2	0.55
Percolato da discarica RSU	200	1475 ± 10	375 ± 20	0.30

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara

Impieghi

Eluato da fango di industria ceramica

Zeover:fango Zeover:fango
1:4 1:2

Elemento	A	B	C
Pb	1160	735	424
Zn	760	757	750
Ba	20.7	16.2	14.8
Cu	0.31	0.05	< 0.05
Cd	0.52	0.44	0.44

Martucci A., Dip.di Fisica e Scienze
della Terra, Università di Ferrara