



A Estrutura dos Silicatos

Heloise O. Pastore *

lolly@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo
Criado em Outubro de 2002

Palavras-Chaves

Silicatos
Zeólitos
Zeólitos naturais
Zeólitos sintéticos
Cristais
Estruturas
Preparação
Aplicação

Resumo

Os silicatos são pervasivos na Natureza. Desde os grupos individuais presentes em algumas gemas naturais até os tectossilicatos tridimensionais presentes nos zeólitos naturais e sintéticos. Os zeólitos têm sua maior utilização na purificação de gases e tratamento de água para consumo humano (retirada de cátions NH_4^+). Alguns detergentes em pó já trazem a inscrição “contém catalisador amigo do meio ambiente”. Esse material é um zeólito que retirará os íons cálcio e magnésio da água, de tal maneira que o detergente faça espuma. Além dessas aplicações, um dos passos no refino do petróleo, que é composto de hidrocarbonetos pesados, é o craqueamento catalítico que utiliza zeólitos para quebrar moléculas grandes naquelas que compõem a gasolina, querosene, etc. Este texto abordará diversos aspectos relacionados a esses materiais, sua ocorrência na Natureza, suas estruturas e propriedades correlacionadas a ela, sua descoberta e a química relacionada a sua preparação e atividade nas diversas aplicações.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Introdução

Peneiras moleculares são sólidos porosos, cristalinos ou não, capazes de separar moléculas de acordo com suas dimensões. O termo foi cunhado em 1932 por McBain, para designar materiais que, quando desidratados, absorviam pequenas moléculas orgânicas, mas rejeitavam moléculas maiores. Um verdadeiro efeito de peneiramento com a característica de ocorrer ao nível molecular, isto é, as moléculas eram separadas de acordo com seu tamanho. As peneiras moleculares têm composições as mais variadas, desde os aluminossilicatos, a composição mais pesquisada e a mais comum na Natureza, até aquelas com características extremamente específicas, como sulfetos de estanho e germânio.

Dentre as peneiras moleculares, os materiais mais conhecidos e estudados são, sem dúvida, os zeólitos. Esses são sólidos microporosos, cristalinos, compostos

principalmente por uma rede tridimensional de tetraédros de silício que compartilham vértices. Nos zeólitos, no mínimo, um tetraedro $[\text{SiO}_4]$ por cela unitária é substituído pelo tetraedro $[\text{AlO}_4]$. A denominação tem origem grega e significa “pedra que ferve”. Ela foi dada em 1756, pelo Barão Axel Fredrick Crönsted, um mineralogista sueco, para designar minerais que quando aquecidos pareciam jorrar água.

Como são construídas as estruturas

A alta afinidade do silício pelo oxigênio dá conta da existência de um grande número de minerais de silicatos e compostos sintéticos silício/oxigênio, que são importantes em mineralogia, processamento industrial e no laboratório

* Autor para contato. As fotos foram feitas por J. C. de Andrade

[1]. Aproximadamente 75% da crosta terrestre é composta de silício e oxigênio [2].

As estruturas de silicatos restringem-se ao silício tetracoordenado, tetraédrico, exceto em fases estáveis sob altas pressões, bastante raras. As estruturas complicadas de silicatos são frequentemente fáceis de compreender se a unidade $[\text{SiO}_4]$ for desenhada como um tetraedro, com o átomo de silício no centro e os átomos de oxigênio nos vértices. Frequentemente a simplificação chega a omitir os átomos. Em geral esses tetraedros compartilham os vértices ou arestas ou faces, esses dois últimos casos mais raramente. Cada átomo de oxigênio compartilhado contribui com um elétron em cada ligação ao silício, portanto cada oxigênio terminal, isto é, não compartilhado, provoca o aparecimento de uma carga negativa na unidade. Assim, o ortossilicato é descrito como $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [1].

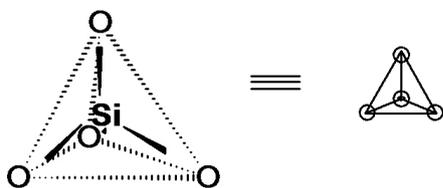


Figura 1: O ânion ortossilicato, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, é assim representado quando tem uma carga (-4).

Os ânions ortossilicato não são muito comuns em minerais, mas estão presentes nas olivinas, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, um componente importante do basalto, que, por sua vez é a rocha extrusiva mais importante da erupção magmática [2]. Em conjunto, todos os minerais que contém unidades ortossilicatos discretas sem compartilhamento de átomos de oxigênio, são conhecidas como neso-silicatos. Embora não ocorram naturalmente, K_4SiO_4 e Na_4SiO_4 , são também considerados ortossilicatos [2]. O Ca_2SiO_4 é usado em uma proporção de 26% no cimento Portland [3]. Outros minerais contendo íons ortossilicato discretos são a fenacita, Be_2SiO_4 , willemita, Zn_2SiO_4 e o zircão, ZrSiO_4 . Os garnetos, que constituem uma grande classe geológica, são minerais com fórmulas $\text{M}_3^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_5$, onde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}^{+2}$, Mg^{+2} ou Fe^{+2} e $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{+3}$, Cr^{+3} ou Fe^{+3} .

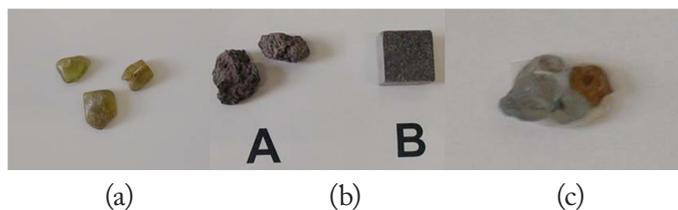


Figura 2: Os minerais: olivina, basalto e zircão. a) Olivina $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$; b) Basalto, rocha extrusiva. A- mineral bruto, B- mineral polido; c) Zircão, ZrSiO_4 .

O compartilhamento de um átomo de oxigênio no vértice do tetraedro com um outro átomo de silício gera os dissilicatos, $[\text{O}_3\text{SiOSiO}_3]^{6-}$. Estruturas minerais contendo os ânions dissilicato também são raras. Os dissilicatos são conhecidos conjuntamente como soro-silicatos e aparecem no mineral thortveíta, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, e no mineral de zinco hemimorfita $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3].

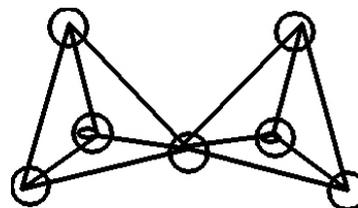


Figura 3: Estrutura dos dissilicatos, $[\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3]$, que geram os soro-silicatos.

Estruturas contendo encadeamento de três tetraedros são extremamente raras, mas ocorrem na aminofita, $\text{Ca}_3(\text{BeOH})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, e kinoíta, $\text{Cu}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Já encadeamentos de quatro tetraedros não existem na Natureza, sendo que o primeiro tetrassilicato, o $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$, foi sintetizado somente em 1979 [3]. Essas estruturas encadeadas onde cada tetraedro de silicato compartilha dois átomos de oxigênio dos vértices com outro tetraedro, são chamadas ino-silicatos [3].

Apesar da aparente simplicidade do motivo estrutural e da estequiometria dos ino-silicatos, a diversidade estrutural aparece por causa das conformações que os tetraedros podem adotar em relação ao outro [3]. Cadeias infinitas de fórmula $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ são encontradas nos piroxênios, como por exemplo a enstatita, MgSiO_3 , a jadeíta, $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$, um dos dois minerais vendidos como jade [1], o diopsídio, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, e o minério de lítio, o espodumênio, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ [2].



Figura 4: Os minerais jadeíta e diopsídio. a) Jadeíta, $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$; b) Diopsídio, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$.

O passo seguinte de complexidade compreende os metassilicatos, ou estruturas com fórmula mínima $[(\text{SiO}_3)^{-2}]_n$, classificadas como ciclo-silicatos encontradas na benitoíta, $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, catapleíta, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dioptrásio, $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e berilo, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ [2]. O berilo é a maior fonte do elemento berílio. A esmeralda

tem a mesma estrutura do berilo onde ocorre a substituição de alguns íons Al^{+3} por Cr^{+3} [1].

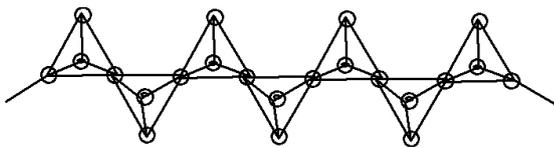


Figura 5: Porção de uma cadeia única infinita, $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$.



(a)

(b)

Figura 6: Os minerais berilo e esmeralda. a) Berilo, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, a maior fonte do elemento berílio; b) Esmeralda, produto da substituição de alguns íons Al^{3+} no berilo, por Cr^{3+} .

O emparelhamento de cadeias leva à formação de encadeamentos duplos, com o compartilhamento de oxigênio por metade dos átomos de silício, e leva à família dos minerais anfibólios, de onde se originam os asbestos [2, 3]. Os anfibólios contêm a unidade de repetição $[\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}]_n$, bem como metais e íons hidróxido, como na crocidolita, $\text{Na}_2\text{Fe}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$, também conhecida como asbesto azul, e na amorita, $(\text{Mg},\text{Fe})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$, um asbesto marron acinzentado [2].

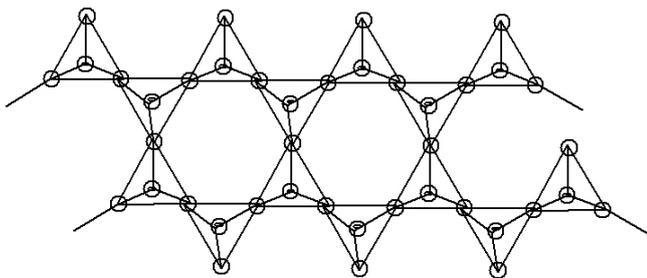


Figura 7: Porção de uma fita ou cadeia dupla, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}]_n$.

Ligação mais extensiva, com o compartilhamento total de três átomos de oxigênio dos vértices por átomo de silício resulta em estruturas planares, os filossilicatos, com fórmula empírica $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2-}$.

Isoladamente essa não é uma estrutura importante, entretanto, se for intercalada com planos de gibsita, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ou brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, teremos estruturas mais importantes:

1. Uma estrutura de camadas de silicato repetidas, ligadas a camadas de hidróxido de alumínio, com átomos de oxigênio ou grupos hidróxido em ponte,

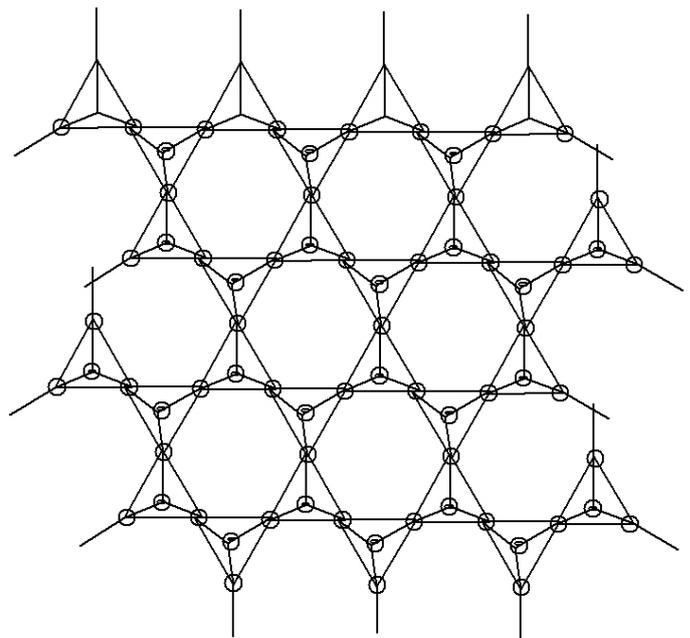


Figura 8: Parte de uma estrutura de lamela de um filossilicato, $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2-}$.

está presente nos minerais de caolim [2] ou argila da China, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$. [3]

2. Uma estrutura de pares de lamelas de silicato, com camadas de íons alumínio entre elas e ligadas por pontes de oxigênio, [2] aparece na pirofilita, $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$. [3]
3. Se o íon alumínio na estrutura do caolim é substituído por magnésio, forma-se a estrutura da serpentina, $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$. Como a camada de brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é pouco maior do que a de silicato, as camadas do mineral tendem a se enrolar. As fibras das camadas enroladas formam a crisotila (Figura 9), ou asbesto branco. [2]
4. Igualmente, o talco (Figura 10), $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, é o análogo de magnésio da pirofilita. Esses minerais tendem a ser moles e oleosos ao toque. [2]

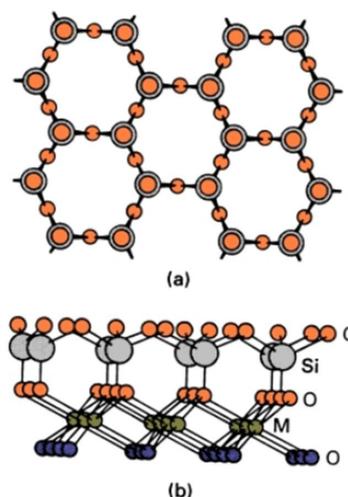


Figura 9: Crisotila - (a) Uma rede de tetraedros SiO_4 com um átomo de O sobre cada átomo de silício se projetando na direção do leitor. (b) Vista lateral da rede acima, com um átomo de oxigênio por silício compartilhado com uma rede de octaedros MO_6 . Quando M é o magnésio, tem-se a estrutura da crisotila. Adaptado da ref. [4].

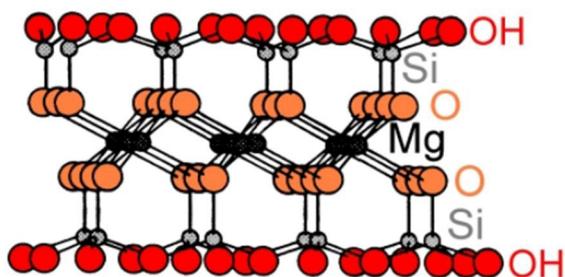


Figura 10: Estrutura do Talco, $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$. Os íons magnésio residem em sítios octaédricos.

A substituição de um dos quatro átomos de silício em $[Si_4O_{10}]^{4-}$ por um íon de alumínio, Al^{3+} , pode ocorrer. Por causa da diferença de carga entre Al^{3+} e Si^{4+} , um íon monocatiónico deve ser adicionado, por íon de silício substituído por alumínio. Assim forma-se a muscovita, ou mica branca (Figura 11), $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$, que está estruturalmente relacionada a pirofilita. Da mesma maneira, a flogopita, ou mica de magnésio, $KMg_3(OH)_2Si_3AlO_{10}$ e a biotita (Figura 12), mica negra, $K(Mg,Fe)_3(OH)_2Si_3AlO_{10}$ são relacionadas ao talco [2].

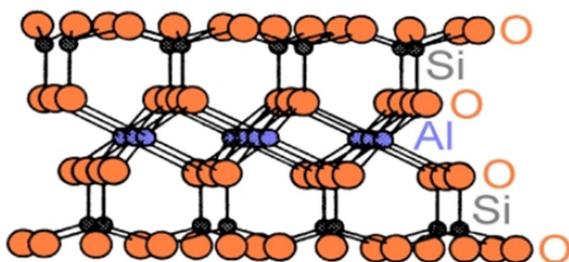


Figura 11: Mica branca, ou mica muscovita, $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$. O K⁺ reside entre as camadas carregadas



Figura 12: Biotita, ou mica negra, $K(Mg,Fe)_3(OH)_2Si_3AlO_{10}$.

As micas são duras porque as camadas são compostas de ligações Si-O-Al fortes. Entretanto, elas são facilmente desfolhadas, isto é, as camadas podem ser separadas, porque o que as mantém juntas são interações eletrostáticas com os cátions potássio localizados entre elas. Existem estruturas mais complexas, intermediárias entre a pirofilita e o talco, com substituição variável de Al^{+3} e Mg^{+2} , onde a eletroneutralidade é mantida por cátions hidratados no espaço interlamelar [2].

O compartilhamento máximo dos átomos de oxigênio por

silício significa a formação de uma estrutura tridimensional, os *tecto-silicatos*. O dióxido de silício pode existir em diversas formas tais como o quartzo (Figura 13), que é a forma estável na temperatura ambiente, tridimita (Figura 14) e cristobalita. Seus nomes tem origens interessantes [3]. Quartzo vem de *kwardy*, em dialeto eslavo, equivalente ao polonês *twardy*, que quer dizer duro. A tridimita é sempre encontrada em agrupamentos de três cristais e o nome vem de *tridymos*, que quer dizer triplo. A cristobalita foi nomeada de acordo com sua origem inicial, as encostas do Monte *Cristobal*, no México.



Figura 13: Quartzo. (A) mineral bruto, branco, espécie de Madagascar, (B) quartzo branco polido, (C) quartzo rosa polido.



Figura 14: Tridimita, espécie do Museu de Minas, Paris, França.

Existem variedades mais densas de óxido de silício. A stishovita, descoberta por S. M. Stishov em 1961, a keatita, descoberta em 1959 por P. P. Keat e a coesita, descoberta por L. Coes, em 1953. Ambas, coesita e keatita foram também encontradas no meteoro de Meteor Crater, a primeira em 1960 e a segunda em 1962. Acredita-se que essas formas densas de óxido de silício tenham se formado no meteoro por causa do impacto com a Terra e rápido resfriamento. [3] Todas essas estruturas contêm tetraedros de silicato, com compartilhamento completo de átomos de oxigênio que são arranjados de maneiras diferentes. Na stishovita os átomos de silício tem seis, ao invés de quatro, átomos de oxigênio ao redor [2].

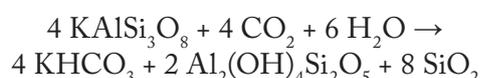
Quando o alumínio substitui o silício na estrutura do silicato, três classes de minerais se formam: os feldspatos, os feldspatóides [4] (ou ultramarinas) e os zeólitos. Os feldspatos, de fórmula geral $Ma_{1-x}Si_{2+x}O_8$, são os minerais

constituintes de rochas mais importantes, compoem aproximadamente 67% das rochas ígneas, como o granito (Figura 15) (que é uma mistura de quartzo, feldspato e mica).



Figura 15: Granito, A. bruto e B. polido. Espécie nigeriana. É fácil perceber seus componentes: a mica, escura, o quartzo, branco, e os feldspatos, rosado e amarelado.

A erosão dos feldspatos gera as argilas [2]:



Os feldspatóides, ou ultramarinas, são caracterizados por uma estrutura aberta e por suas cores intensas. Por causa do espaço interno, eles podem ter sais e, nos feldspatóides naturais, não têm água nas cavidades [4]. A ultramarina azul, $(\text{Na},\text{Ca})_8(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{S},\text{SO}_4)$ que é o análogo sintético do mineral *lâpis-lazuli* (Figura 16), contém ânions S_3^- e S_2^- . O S_3^- dominante dá a cor azul ao mineral. A ultramarina verde também contém esses dois ânions porém em quantidade comparável. Embora esses dois íons sejam também encontrados na ultramarina rosa e violeta, nestes casos a cor é devida a uma terceira espécie, o S_4 ou S_4^- . A sodalita (Figura 17), que contém ânions cloreto, e a noselita, com íons sulfato, são incluídos na categoria de feldspatóides [4].



Figura 16: Lâpis-lazuli, $(\text{Na},\text{Ca})_8(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{S},\text{SO}_4)$. A cor azul desse mineral vem da predominância dos ânions S_3^- .



Figura 17: Sodalita: (A), sodalita natural, polida; (B) a sodalita preparada em laboratório; (C), sodalita sem os ânions cloreto e sulfato e portanto, incolor.

As estruturas dos zeólitos

Os zeólitos são minerais aluminossilicatos estruturados, cristalinos, de fórmula geral $\text{M}_{x/n}^{+n}[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2x+2y}]^{x-} \cdot z \text{H}_2\text{O}$. Eles são caracterizados por estruturas abertas, que permitem a troca de cátions e moléculas de água com o ambiente exterior. Quando os zeólitos são aquecidos, a água que contém é expelida continuamente e não como seria de esperar, em determinadas quantidades em certas temperaturas. É como se a água jorrasse, em vez de pingar. Nos zeólitos sintéticos, as dimensões dos poros dos canais, isto é, a abertura dos canais, podem ser controlados na síntese.

Tanto os zeólitos naturais como os sintéticos são utilizados como trocadores catiônicos porque esses íons podem migrar livremente ao longo da estrutura. Alguns cátions podem se ajustar melhor nas cavidades do que outros. Ainda, certos zeólitos podem funcionar como peneiras moleculares se a água adsorvida nos canais for removida completamente. O substituto mais provável da água expelida é a própria água, assim, os zeólitos desidratados adsorvem prontamente o vapor d'água da atmosfera, agindo como secantes. Entretanto, várias moléculas neutras, CO , NH_3 e compostos orgânicos podem ser seletivamente adsorvidos dependendo somente de seu tamanho em relação ao tamanho dos poros do sólido. Essa adsorção seletiva os torna muito úteis na indústria, como adsorventes. Como os zeólitos naturais ocorrem em depósitos modestos, existe um esforço constante para a produção desses materiais em laboratório.

Após a retirada da água, a estrutura dos zeólitos muda muito pouco. Sob este aspecto ela se comporta como uma esponja: quando a água é expelida por compressão da esponja, ela retorna as suas dimensões e características iniciais podendo reabsorver água. No caso dos zeólitos, os espaços vazios podem ser rapidamente ocupados por moléculas de outras substâncias. Daí vem a denominação peneira molecular; os espaços intracristalinos serão ocupados por moléculas que tenham dimensões apropriadas que permitam sua passagem pelo poro ou janela, na superfície externa do cristal. Assim, o zeólito "peneira" as moléculas. Em uma mistura de vários compostos, aqueles cujas dimensões moleculares forem maiores que as janelas não terão acesso ao espaço interno. Portanto, zeólitos podem ser usados como purificadores para diversos fluidos.

Essas propriedades podem ser exploradas de outra maneira. É possível armazenar substâncias químicas nos espaços intrazeolíticos, isolando-as do exterior e de quaisquer processos que ocorram no exterior do cristal.

Quando for necessário liberar essas substâncias ocluídas pode-se aquecer o zeólito ou fazê-lo entrar em contacto com ou outro tipo de composto que seja absorvido mais facilmente ou mais fortemente do que aquele já contido no zeólito. Esse novo composto assume então o lugar do hóspede anterior, tornando-o livre para reação.

Até este ponto de nossa descrição, a única característica para que um silicato seja considerado zeólito é que tenha uma estrutura cristalina, composta de silício e alumínio, com espaços livres internos no cristal.

Os zeólitos naturais

Alguns zeólitos naturais (Figura 18) estão entre os espécimes minerais mais belos conhecidos e encontram aplicações importantes.

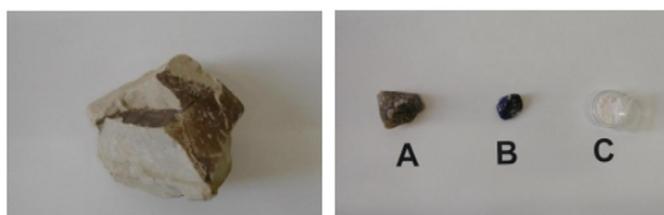


Figura 18: Zeólitos Naturais. I) Clinoptilolita, um dos zeólitos com estrutura HEU. Amostra cubana; II) O mineral sodalita (A), a sodalita natural polida (B) e a sodalita preparada em laboratório (C), sem os ânions cloreto e sulfeto e portanto, incolor.

A cabazita (Figura 19), $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, deriva seu nome do grego, khalazios, para granito [5]. Ela é utilizada industrialmente como peneira molecular na purificação de gases, bem como na separação do metano dos demais gases gerados em fermentação bacteriana. Esse zeólito pode ser encontrado em várias partes do mundo, especialmente na Grã-Bretanha. A cabazita geralmente ocorre junto com a calcita, CaCO_3 , mas a diferenciação é fácil porque a cabazita não se dissolve em ácidos enquanto a calcita forma uma solução muito rapidamente, com evolução de gás.

A escolecita (Figura 20), $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, foi reconhecida como um mineral distinto em 1813 por A. F. Gehlen e J. N. von Fuchs [5]. Seu nome deriva do grego scolex que significa verme porque esse mineral, quando aquecido, forma espirais e assume formas vermiculares. A olho nu, dificilmente se distingue a escolecita da natrolita e mesolita, mas o aquecimento da escolecita mostrará suas formas vermiculares que a distinguem, indubitavelmente. Além disso, a mesolita e a natrolita contêm sódio, que não está presente na escolecita.

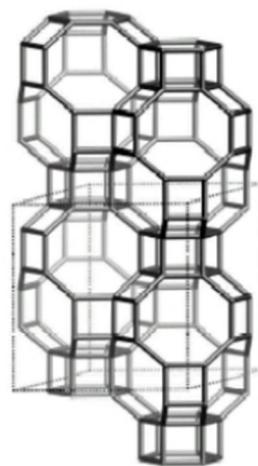


Figura 19: CHA = cabazita

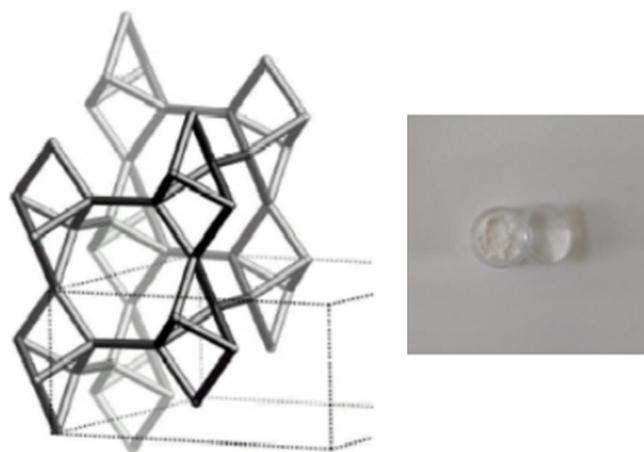


Figura 20: NAT = Escolecita

A estilbita (Figura 21), $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, é um dos zeólitos naturais com ampla ocorrência. Ela é geralmente branca mas pode ocorrer nas cores rosa, amarela e até vermelho-tijolo. Seu nome vem do grego *stilbos*, que significa brilhante [5], uma das características marcantes desses cristais. Ela foi identificada em 1801 por René Just Haüy, mineralogista e cristalógrafo francês. Os melhores espécimes de estilbita foram encontrados nas Ilhas Färoe, Dinamarca e nas vizinhanças de Puna, na Índia. Esse é um zeólito abundante em San Diego, estado da Califórnia, Estados Unidos.

A analcima (Figura 22), $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, é um mineral também bastante comum, apresentando cristais brancos ou rosados. Ela é o produto da alteração geológica da sodalita e nefelita, dois feldspatóides. Embora fosse conhecida desde a Antiguidade, ela foi oficialmente descoberta na Sicília, no século XVIII, pelo geólogo francês Dolomieu [5]. Seu nome deriva do grego para fraco ou sem força. Existem grandes depósitos de analcima na Escócia, Irlanda do Norte e Estados Unidos.

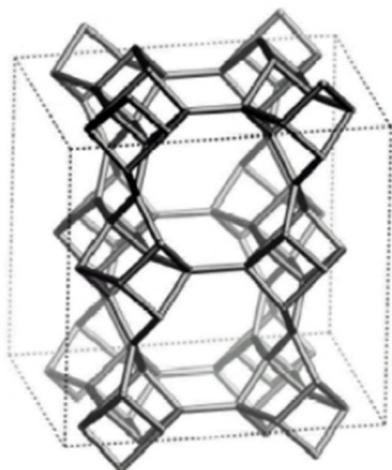


Figura 21: EPI = estilbita

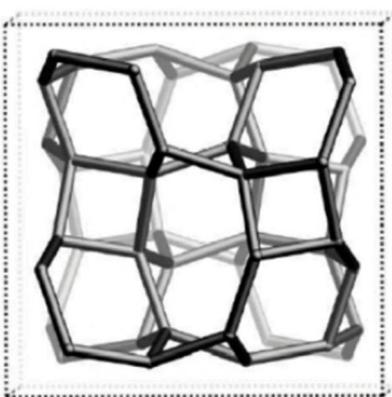


Figura 22: ANA = analcima

A heulandita (Figura 23), $(\text{Na,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al, Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, é encontrada em muitos países mas raramente em grandes quantidades. Esse mineral, assim como outros zeólitos, é usado para eliminar os gases sulfídrico e amônia das baías dos animais em fazendas japonesas. Nos Estados Unidos são usados para remover o cheiro das caixas de excrementos de gatos domésticos. A heulandita foi batizada em 1822 pelo cristalógrafo Henry James Brooks, em homenagem ao negociante e colecionador de minerais Henry Heuland [5]. A fórmula acima mostra que sua composição é muito variável e por longo tempo foi confundida com a estilbita. Existem depósitos de heulandita em Nova Gales do Sul (Austrália), Rio Grande do Sul (Brasil), Islândia e Índia. Na Itália, região de Trentino, encontram-se exemplares de heulandita vermelha.

A natrolita, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é um dos zeólitos mais comuns, sendo, em geral, branca, amarela ou incolor, podendo também assumir tonalidades róseas. Seu nome, que vem do grego natrium para sódio, foi dado em 1803 por Heinrich Martin Klaproth [5], químico alemão famoso por ter descoberto o cério, o urânio e

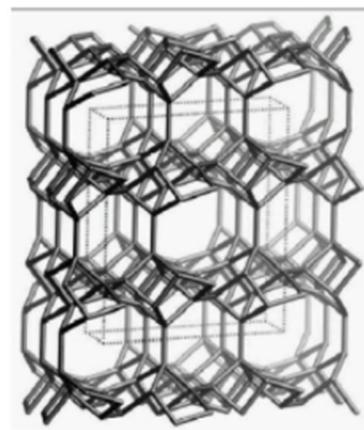


Figura 23: HEU = heulandita

o zircônio. A natrolita ocorre na Colúmbia Britânica e Quebec (Canadá), Puy-de-Dôme (França), Bombaim e Puna (Índia), Vicenza (Itália), San Benito (Califórnia, EUA), Strathclyde (Escócia) e no Condado de Antrim (Irlanda do Norte). A natrolita é comumente utilizada no amolecimento da água, isto é, retirada dos íons cálcio e magnésio, que ocorre porque os cátions intrazeolíticos (na natrolita, os cátions sódio) são móveis e podem migrar para a superfície do cristal e daí para a solução. Para manter a neutralidade no zeólito, algum cátion presente na água deve migrar para dentro do sólido. Esse processo é chamado troca iônica.

A thomsonita (Figura 24), $\text{NaCa}_2(\text{Al,Si})_{10}\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, é um membro razoavelmente comum da família dos zeólitos. Ela é, em geral, de um branco puro, mas pode às vezes ter um tom avermelhado, ocasionalmente podem ser esverdeadas, rosadas ou amareladas. Seu nome atual foi dado em 1820, em homenagem a Thomas Thomson, químico e geólogo escocês [5]. Antes dessa época era chamada por diversos nomes. Ela não tem utilização específica e é geralmente empregada na indústria em misturas com outros zeólitos. Thomsonita de boa qualidade pode ser encontrada nas Ilhas Fãroe (Dinamarca), onde também se encontram depósitos de estilbita, Eifel (Alemanha), Catânia e Ligúria (Itália), Kern, Califórnia, Table Mountain, Colorado, Cook County, Minnesota e Globe, Oregon (Estados Unidos) e em Kilpatrick e Bishopton (Escócia).

No amaciamento de água, além da natrolita mencionada acima, é também muito utilizada a filipsita (Figura 25), $(\text{Ca,Na}_2,\text{K}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Esse zeólito pode se apresentar como cristais brancos, avermelhados, amarelados ou incolores. Ele foi descoberto nas encostas do Monte Vesúvio, em 1815 e foi batizada em homenagem ao mineralogista inglês J. W. Phillips [5]. Os melhores

depósitos encontram-se e Victoria (Austrália), em Idar-Oberstein (Alemanha), em Roma e na Sicília (Itália) e um County Antrim (Irlanda do Norte).

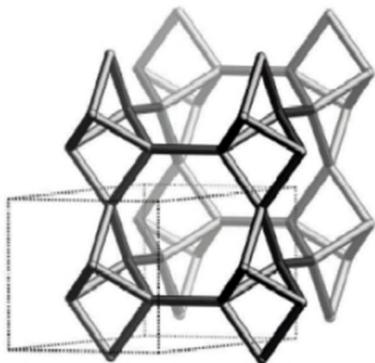


Figura 24: THO = thomsonita

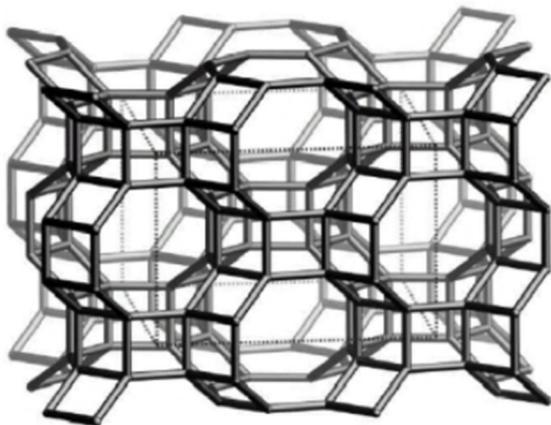


Figura 25: PHI = filipsita

Amplamente difundida no planeta é a laumontita (Figura 26), $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que, junto com a heulandita, é empregada em bandejas sanitárias de animais domésticos. Foi descoberta no século XVIII por Gillet de Laumont, geólogo francês, na Bretanha, norte da França [5]. Ela ocorre nas cores branca, castanho rosado, amarelada ou avermelhada e é encontrada junto com a heulandita na Escócia, na Índia e na Islândia, além de isolada na Toscana e em Bolzano (Itália). A laumontita é às vezes encontrada em rochas formadas por pequenos fragmentos de rocha que se fundiram, amalgamados no solo. Quando a laumontita perde a água dos cristais de modo natural, por exposição ao ar seco, torna-se esfarelada, e é chamada leonardita.

A mesolita, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ é normalmente incolor mas também pode ser branca, rosada, vermelha ou verde à depender da presença e da natureza das impurezas que contém. Normalmente, ela é encontrada na forma de cristais finos e longos que irradiam de um ponto central. O nome desse mineral tem origem grega e significa

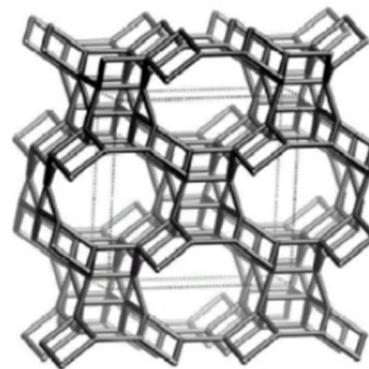


Figura 26: LAU = laumontita

pedra que fica no meio, referindo-se às semelhanças químicas e físicas existentes entre ela, a natrolita e a escolcita, de quem a distinção só é segura quando feita por especialistas. Existem depósitos importantes desses materiais na Austrália, Índia, Itália, Estados Unidos, Escócia e Irlanda do Norte [5].

Os zeólitos sintéticos

Como os depósitos de zeólitos naturais são dispersos e não são especialmente ricos, muitos zeólitos foram preparados em laboratório, na intenção de viabilizar sua utilização em larga escala. Alguns desses minerais sintéticos são análogos aos naturais, porém outros são completamente novas. Baseado no que foi exposto, a estrutura em organização tridimensional dos tetraedros TO_4 (T=Si ou Al) pode ser muito complexa e é a única característica de um zeólito que pode ser precisamente especificada [6]. Um número infinito de estruturas é teoricamente possível, porém aproximadamente 32 topologias foram identificadas em zeólitos.

Para uma descrição detalhada da topologia, é necessário reduzir o padrão aos seus aspectos mais simples, como já mencionado ao descrever a unidade ortossilicato como um tetraedro simples. As estruturas zeolíticas podem ser reduzidas ainda mais se os tetraedros adjacentes forem unidos a partir de seus centros, como mostrado na Figura 27 para diversos ciclos de seis membros significando que em cada vértice do hexágono está um átomo de silício ou alumínio e aproximadamente no meio da aresta está o átomo de oxigênio compartilhado. Então, uma estrutura mais complexa como a unidade sodalita pode ser descrita de duas maneira possíveis, como na Figura 28.

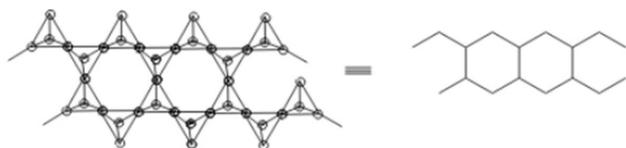


Figura 27: Uma lâmina de silicato, composta de anéis de seis membros, mostrada da maneira mais simples possível e a mais utilizada na área de zeólitos e peneiras moleculares.

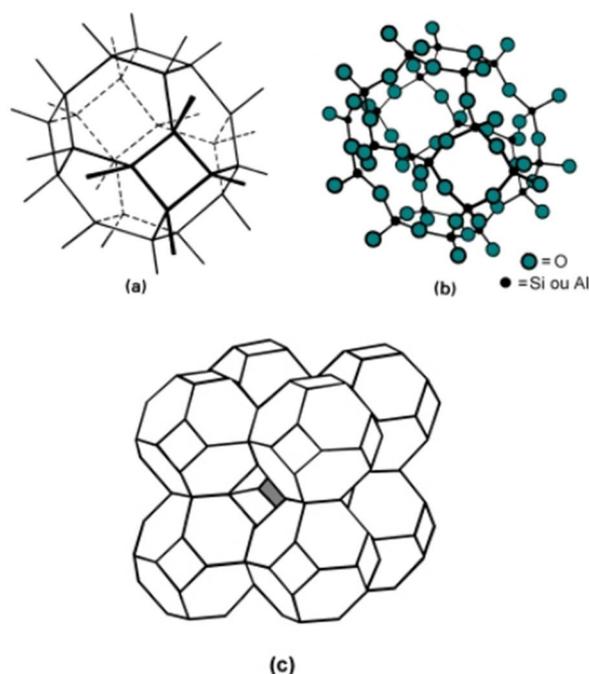


Figura 28: Representações estruturais da sodalita. (a) A representação mais simples, em cada vértice se encontra um átomo de silício ou alumínio e aproximadamente no centro de cada aresta pode ser encontrado o átomo de oxigênio. (b) a mesma estrutura da sodalita, agora com os átomos constituintes e a estereoquímica correta. (c) a estrutura do mineral sodalita, constituído de diversas cavidades sodalita, como em (a), unidas diretamente pelas faces quadradas.

Assim, é possível descrever qualquer estrutura zeolítica como a polimerização ou condensação de estruturas pequenas e definidas descritas na Figura 29. Essa pequenas estruturas foram chamadas UNIDADES SECUNDÁRIAS DE CONSTRUÇÃO, SBU (sigla para “secondary building units”) [4] já que o próprio tetraedro TO₄ é a unidade primária de construção.

Ainda assim, resta um problema. A variação composicional é livre, desta maneira, diversas estruturas zeolíticas podem se repetir, com uma ligeira diferença na composição dos átomos T estruturais. Tendo propriedades diferentes, esses materiais serão considerados diferentes zeólitos. Portanto, seguindo as regras apresentadas pela Comissão de Nomenclatura de Zeólitos da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) códigos de três letras

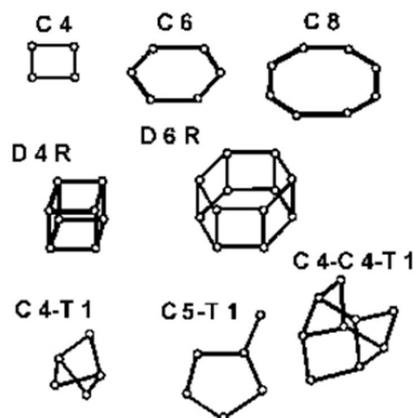


Figura 29: Unidades Secundárias de Construção. As letras C designam ciclos, D significam anéis duplos, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado, como em C₅-T₁, ou que completa um outro ciclo, como em C₄-T₁.

maiúsculas, chamados códigos de tipos estruturais, são atribuídos aos zeólitos pela Comissão de Estrutura da IZA (*International Zeolite Association*), desde 1986. Os tipos estruturais não dependem da composição, da distribuição dos átomos T (Si ou Al), dimensões da cela cristalina unitária ou sua simetria.

Até abril de 2002, 136 códigos [7] haviam sido atribuídos, no caso dos zeólitos naturais discutidos anteriormente, esses códigos são bastante diretos:

ANA	= analcima
CHA	= cabazita
EPI	= estilbita
PHI	= filipsita
HEU	= heulandita
LAU	= laumontita
NAT	= natrolita, mesolita, escolcita
THO	= thomsonita

Referências

1. **Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.**, *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
2. **Huhey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.**, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper Collins, 4ª Edição, New York, 1993.

3. **Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.**, Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Singapura, 1989.
4. **Breck, D. W.**, Zeolite Molecular Sieves. Harper and Row, New York, 1970.
5. Coleção Minerais e Pedras Preciosas, Editora Globo, 1997
6. **Smith, J. V.**, Advances in Chemistry Series 101,171-220, 1971.
7. IZA Structure Commission, em <http://www.iza-structure.org> Acessado em 31/Jul/2002