

CAPÍTULO 39

Zeolitas Naturais

Nélio das Graças de Andrade da Mata Resende¹
Marisa Bezerra de Mello Monte²
Paulo Renato Perdigão de Paiva³

1. INTRODUÇÃO

Zeolita é um termo de origem grega (zein = ferver + lithos = pedra) introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted, para designar certos minerais em alusão ao caráter peculiar de suas respostas quando aquecidos (Mumpton, 1981; Gottardi e Galli, 1985).

Historicamente, as zeolitas vinham sendo consideradas tectossilicatos apresentando uma estrutura tridimensional onde os arranjos dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{4-}$ formavam um arcabouço diversificado, contendo cavidades e canais que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, cambiáveis (Flaningen, 1981). Essa concepção implicava em que a fórmula estrutural obedecesse à razão molar Al_2O_3 : $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} = 1$, e que $\text{O} : (\text{Si} + \text{Al}) = 2$. Posteriormente, constatou-se a existência de minerais contendo todos os requisitos básicos para serem classificados como zeolitas, exceto que continham P, Be, ou outros elementos, que não Si e Al, ocupando posições tetraédricas. Dyer (1995) já se referia à zeolita a partir de um conceito mais amplo, ou seja, a definição sensu stricto de zeolitas — compostos cuja organização comportasse estruturas contendo outros átomos, tipo Fe, Co e P, em coordenação tetraédrica.

Atualmente, a definição de zeolita, defendida pelo Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names (Coombs et al., 1997), extrapola o universo dos tectossilicatos e considera zeolita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém

¹Geólogo/UFPA, Geólogo do Serviço Geológico do Brasil/CPRM.

²Eng^a Química/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

³Eng^o Metalúrgico/UFOP, M.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Doutorando CETEM/UnB.

cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcaço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados. Em fases hidratadas, a desidratação ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400°C, sendo quase sempre reversível. O arcaço pode ser interrompido por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Mineralogia

Na Tabela 1 apresenta-se as zeolitas naturais reconhecidas pela International Mineralogical Association - IMA (Coombs et al.,1997) e suas respectivas fórmulas químicas simplificadas. O IMA atualiza frequentemente essa listagem, com a incorporação de novas espécies descobertas. A descrição e classificação mais tradicionais das estruturas zeolíticas eram definidas em termos de suas unidades fundamentais de construção (unidades primárias e unidades secundárias) e limitavam-se às estruturas constituídas por tetraedros com Si^{+4} e Al^{+3} , como exemplificado na Figura 1.

Os sistemas de canais das zeolitas são formados pelas diferentes combinações de anéis de tetraedros interligados. Quanto mais largos os canais, na sua parte mais estreita, maiores os cátions que podem ser admitidos na estrutura.

Atualmente os minerais de zeolitas são classificadas segundo um código (três letras maiúsculas) para a estrutura-tipo, definido pela Structure Commission of the International Zeolite Association (International Zeolite Association, 2004), exemplos: laumontita = LAU, estilbita = STI, phillipsita = PHI.

Quanto à composição química, as zeolitas eram consideradas aluminossilicatos hidratados, de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos. Apesar da conceituação de zeolitas ter-se ampliado, admitindo outros cátions que não apenas Si e Al, esses ainda prevalecem, conforme se observa na listagem das zeolitas reconhecidas pela IMA. Comportam-se, nesse caso, como tectossilicatos, da mesma forma que o quartzo e os feldspatos, consistindo de um arcaço tridimensional de tetraedros de SiO_4^{4+} , em que todos os íons oxigênio, dos vértices de cada tetraedro, são compartilhados com tetraedros adjacentes. Analogamente aos feldspatos, nas zeolitas parte do Si^{4+} está

substituída por Al^{3+} , gerando uma deficiência de carga positiva, balanceada pela incorporação de cátions (cambiáveis) monovalentes ou divalentes, em algum lugar da estrutura, de forma que a relação alumina: bases = 1.

Os conceitos modernos de substituição iônica e de troca catiônica admitem que os cátions substituem-se livremente, um pelo outro, numa mesma espécie de zeólita e que a única restrição diz respeito ao balanço de carga. Assim, numa determinada espécie, $2Na^{+}$ pode substituir $1Ca^{2+}$, ou $2NH_4^{+}$ substituir $1Sr^{2+}$. É possível, por uma simples lavagem, produzir alterações no conteúdo catiônico, diferindo apenas a natureza do cátion nas posições de troca.

A composição de amostras naturais reflete, em grande parte, a composição da última solução a que estiveram expostas (Mumpton, 1981). Essas características são de grande importância prática, especialmente na obtenção de concentrados zeolíticos homoiônicos.

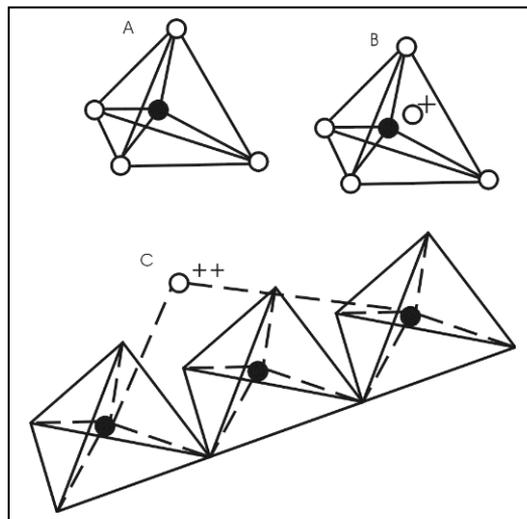


Figura 1 – Unidades estruturais básicas das zeólitas (Clifton, 1987).

Na Figura 1, A é um tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices; B é um 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; e C é um átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

Tabela 1 – Espécies de zeolitas naturais reconhecidas pela IMA até 1997, e respectivas fórmulas.

Espécies	Fórmula simplificada	Espécies	Fórmula simplificada
Amicitá	$K_4Na_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 10H_2O$	Hsianghualita	$Li_2Ca_3[Be_2Si_3O_{12}]F_2$
Amonioleucita	$(NH_4)[AlSi_2O_6]$	Kalborsita	$K_6[Al_4Si_6O_{20}]B(OH)_4Cl$
Analcima	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Laumontita	$Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 18H_2O$
Barrerita	$Na_2[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$	Leucita	$K[AlSi_2O_6]$
Bellbergita	$(K,Ba,Sr)_2Sr_2Ca_2(Ca,Na)_4[Al_{18}Si_{18}O_{72}] \cdot 30H_2O$	Levynita – Ca	$(Ca_2,Na,K)_2[Al_6Si_{12}O_{36}] \cdot 17H_2O^{(1)}$
Bikitaíta	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Levynita – Na	$K_2Na_2[Be_9Si_{26}O_{72}] \cdot 18H_2O$
Boggsita	$Ca_8Na_3[Al_{19}Si_{7,7}O_{192}] \cdot 70H_2O$	Lovdarita	$(Pb_3Ca_2)[Al_2Si_{36}(O,OH)_{100}] \cdot n(H_2O, OH)$
Brewsterita – Sr	$(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 10H_2O^{(1)}$	Maricopaíta	$(Mg_{2,5}K_2Ca_{1,5})[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$
Brewsterita – Ba		Merlinoíta	$K_2Ca_2[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 22H_2O$
Chabazita – Ca		Mesolita	$Na_9Ca_{16}[Al_{48}Si_{72}O_{240}] \cdot 4H_2O$
Chabazita – Na	$(Ca_{0,5},Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O^{(1)}$	Montesommaíta	$K_6[Al_6Si_{23}O_{64}] \cdot 10H_2O$
Chabazita – K		Mordenita	$(Na_2,Ca,K)_4[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$
Chiavennita	$Ca,Mn[Be_2Si_5O_{13}(OH)_2] \cdot 2H_2O$	Mutinaíta	$Na_3Ca_4[Al_8Si_{85}O_{192}] \cdot 60H_2O$
Clinoptilolita – K		Natrolita	$Na_2[Al_2Si_4O_{10}] \cdot 2H_2O$
Clinoptilolita–Na	$(Na,K,Ca_{0,5},Sr_{0,5},Ba_{0,5},Mg_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O^{(1)}$	Offretita	$CaKMg[Al_2Si_3O_{36}] \cdot 16H_2O$
Clinoptilolita – Ca		Pahasapaíta	$(Ca_{3,5}Li_{3,5}K_{1,2}Na_{0,2} \times_{213,5}Li_8[Be_{24}P_{24}O_{96}]) \cdot 38H_2O$
Cowlesita	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 5,3H_2O$	Partheíta	$Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Dachiardita – Ca		Paulingita-K	$(KCa_{0,5}NaBa_{0,5})_{10}[Al_{10}Si_{32}O_{84}] \cdot 27-44H_2O$
Dachiardita – Na	$(Ca_{0,5},Na,K)_{4,5}[Al_{4,5}Si_{20,19}O_{48}] \cdot 13H_2O^{(1)}$	Paulingita-Ca	$K_9Na(Ca,Sr)[Al_{12}Si_{24}O_{72}] \cdot 15H_2O$
Edingtonita	$Ba[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$	Perliaíta	
Epistilbita	$(Ca,Na)_2[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$	Phillipsita – Na	
Erionita – Na		Phillipsita – K	$(K,Na,Ca_{0,5},Ba_{0,5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12H_2O$
Erionita – K	$K_2(Na,Ca_{0,5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O^{(1)}$	Phillipsita – Ca	
Erionita – Ca		Pollucita	$(Cs,Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$, onde $(Cs+n)=1$
Escolecita	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$	Roggianita	$Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}] \cdot <2,5H_2O$
Estilbita – Ca	$(Ca_{0,5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 28H_2O^{(1)}$	Stellerita	$Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 7H_2O$
Estilbita – Na		Terranovaíta	$NaCa[Al_3Si_7O_{40}] \cdot >7H_2O$
Faujasita – Na		Thomsonita	$Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$
Faujasita – Ca	$(Na,Ca_{0,5},Mg_{0,5},K)_x[Al_xSi_{12-x}O_{24}] \cdot 16H_2O^{(1)}$	Tschernichita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot \sim 8H_2O$
Faujasita – Mg		Tschörtnerita	$Ca_4(K,Ca,Sr,Ba)_3Cu_3(OH)_8[Al_2Si_{12}O_{48}] \cdot nH_2O$
Ferrierita – Mg		Wairakita	$Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 2H_2O$
Ferrierita – K	$(K,Na,Mg_{0,5},Ca_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 8H_2O^{(1)}$	Weinebeneíta	$Ca[Be_3(PO_4)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Ferrierita – Na		Willhendersonita	$K_2Ca_{(1,5-0,5x)}[Al_2Si_2O_{12}] \cdot 5H_2O$; onde $0 < x < 1$
Garronita	$Na,Ca_{2,5}[Al_6Si_{10}O_{32}] \cdot 14H_2O$	Yugawaralita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 4H_2O$
Gaultita	$Na_2[Zn_2Si_2O_{18}] \cdot 5H_2O$		
Gismondina	$Ca[Al_2Si_2O_8] \cdot 4,5H_2O$		
Gmelinita – Ca			
Gmelinita – K	$(Na_2,Ca,K)_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 22H_2O^{(1)}$		
Gobbinsita	$Na_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$		
Gonnardita	$(Na,Ca)_{6-8}[(Al,Si)_{20}O_{40}] \cdot 12H_2O$		
Goosecrockita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 5H_2O$		
Gottardita	$Na_3,Mg_3,Ca_2[Al_{19}Si_{17}O_{272}] \cdot 93H_2O$		
Harmotoma	$(Ba_{0,5},Ca_{0,5},K,Na)_3[Al_3Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$		
Heulandita – Ca		Minerais com status duvidoso de zeolita	
Heulandita – Sr	$(Ca_{0,5},Sr_{0,5},Ba_{0,5},Mg_{0,5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot \sim 24H_2O^{(1)}$	Paranatrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$
Heulandita – K		Tetranatrolita	$(Na,Ca)_{16}[Al_{19}Si_{21}O_{80}] \cdot 16H_2O$
		Tvedalita	$(Ca,Mn)_4Be_4Si_6O_{17}(OH)_4 \cdot 3H_2O$

Obs.: (1) De acordo com a nomenclatura oficial, o símbolo do cátion predominante é indicado quando as espécies integram uma série. Nesses casos a fórmula representa a composição genérica da série. (2) A fórmula simplificada (ou generalizada) deve ser considerada como representativa, não como ideal.

Geologia

As zeolitas podem ser encontradas em uma grande diversidade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos. A literatura é fértil de referências sobre zeolitas preenchendo amígdalas e cavidades em rochas vulcânicas máficas, especialmente lavas basálticas. É desse universo que provêm os mais belos exemplares de cristais zeolíticos, em geral expostos em museus ou disputados por colecionadores. Entretanto, face ao grande potencial de aproveitamento econômico, são os jazimentos associados às rochas sedimentares e/ou vulcano-sedimentares que vêm despertando maior interesse sob uma ótica de prospecção (Rezende e Angélica, 1977). Essas zeolitas são genericamente tratadas na literatura especializada como zeolitas sedimentares. Nesse universo predominam cinco espécies de zeolitas: analcima, clinoptilolita, heulandita, laumontita e phillipsita, e em menor proporção chabazita, erionita, mordenita, natrolita (com gonnardita) e wairakita (Hay, 1981).

A diversidade dos condicionamentos geológicos e a complexidade para se estabelecer uma sistematização desses condicionamentos ficam bem evidentes nos trabalhos que buscam a compreensão dos mecanismos que controlam os jazimentos zeolíticos. Rezende e Angélica (1997) fazem uma abordagem sintética de alguns desses trabalhos.

Uma sistematização bem completa é apresentada por Gottardi (1989). Esse pesquisador propôs uma classificação englobando as diversas possibilidades genéticas para as zeolitas naturais, distinguindo-se quatro mecanismos básicos:

- (i) Diagênese (e metamorfismo de baixíssimo grau);
- (ii) Gênese hidrotermal;
- (iii) Zeolitas em geodos e cavidades de basaltos;
- (iv) Gênese magmática.

A diagênese (e metamorfismo de baixíssimo grau) compreende os processos desenvolvidos a baixas temperaturas (< 200°C). Há duas condições específicas distintas:

1. diagênese acima do lençol freático, envolvendo as ocorrências em solos, em sistemas hidrologicamente abertos, em sistemas hidrologicamente fechados e em geoautoclaves;

diagênese em solos processada em regiões áridas a semi-áridas, onde a concentração de bicarbonato de sódio pode elevar-se, pela evaporação, e desencadear reações com argilominerais, para formar zeolitas, principalmente a analcima;

diagênese em sistemas hidrologicamente abertos basicamente considera os conceitos de Hay (1981), Hay e Sheppard (1981) e Sheppard (1983). Decorre da infiltração lenta de água meteórica através de espessas camadas de tufos vulcânicos (Figura 2). Em geral, apenas uma ou duas zeolitas são formadas nesses sistemas hidrológicos;

diagênese em sistemas hidrologicamente fechados processa-se em bacias fechadas, sem rios efluentes, em cujo centro forma-se um lago salino-alcálico, sendo típicas de áreas de deserto. Configura-se, em termos gerais, aos conceitos descritos por Surdam (1981), reportando-se ao zoneamento concêntrico de minerais autigênicos, envolvendo, da borda para o centro: rocha fresca ou parcialmente alterada (vidro vulcânico), argilominerais, analcima, feldspato alcalino, e, até mesmo, evaporitos, na parte central do lago. Segundo Surdam (1981), os minerais zeolíticos geralmente resultam da reação de vidro vulcânico com águas conatas aprisionadas durante a sedimentação em lagos alcalinos e salinos, ambientes deposicionais considerados excelentes para o desenvolvimento de zeolitas, especialmente analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, mordenita e phillipsita (Figura 3);

a formação de zeolitas em geoautoclaves não pode ser considerada como diagenética, no sensu strictu, devido às elevadas temperaturas envolvidas nesse processo, da ordem de 200°C. Refere-se à zeolitização de depósitos de ignimbritos ou de ash-flows, em que a temperatura interna é maior que a dos tufos vulcânicos comuns;

2. diagênese abaixo do lençol freático, englobando as ocorrências em sedimentos marinhos e a diagênese por soterramento, esta genericamente compartilhando os conceitos descritos na classificação de Boles e Coombs (1977).

Na Figura 2, a zona A é caracterizada por zeolitas (não-alcálicas) ricas em álcali; a Zona B, por analcima ou heulandita; e a zona C por feldspato potássico. Observa-se o zoneamento vertical dos minerais autigênico, como provável efeito da mudança progressiva da composição da água meteórica, devido à reação com o material percolado. Fonte: Hay, (1981).

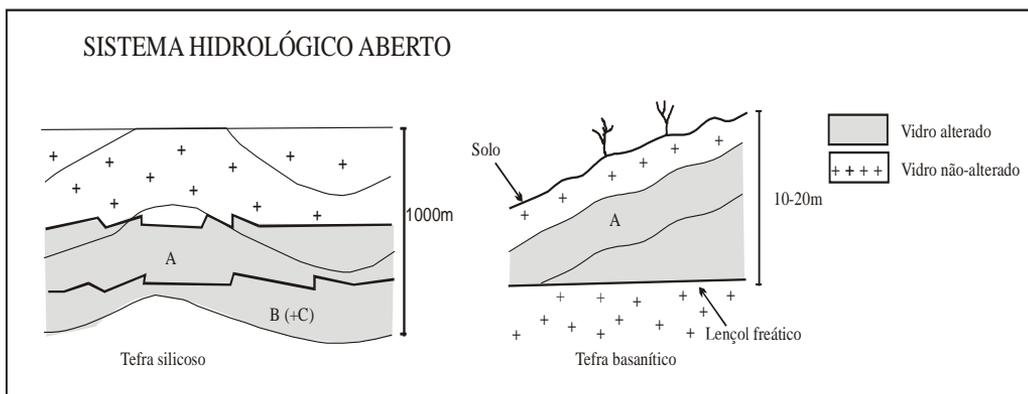


Figura 2 – Diagramas com exemplos de padrões de distribuição de zeólita autigênica e feldspato, em tufos de sistemas hidrológicos abertos.

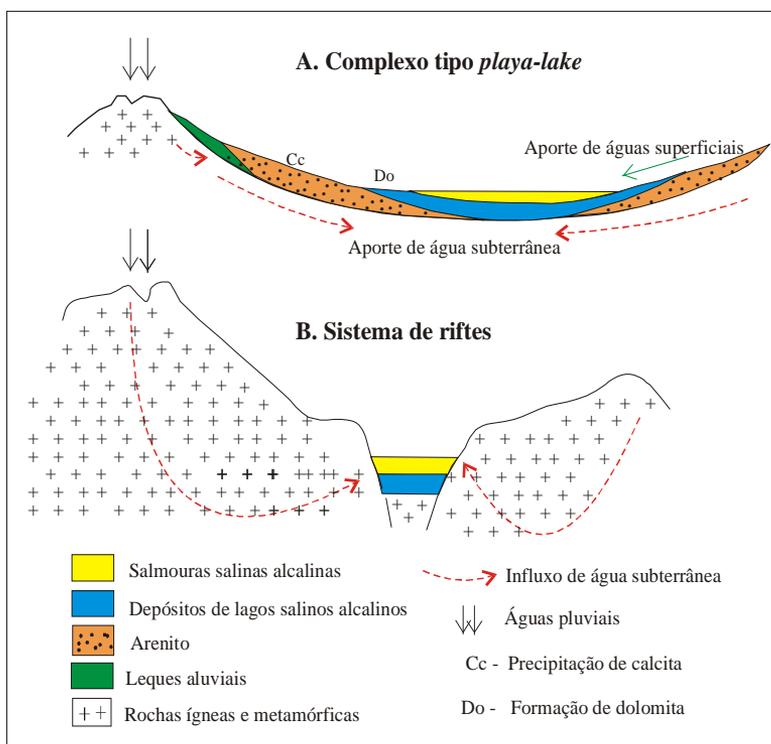


Figura 3 – Representação esquemática de sistemas hidrológicos.
Fonte: Surdam (1981).

A gênese hidrotermal envolve os seguintes modelos:

- (i) campos geotermiais, tipificados pelos sedimentos zeolitizados do Yellowstone National Park;
- (ii) depósitos de minérios hidrotermais, como os depósitos de sulfetos em Andreasberg, Alemanha Ocidental, com cristais grandes e bem formados de harmotoma (phillipsita de bário) e estilbita;
- (iii) formação hidrotermal tardia em pegmatitos, bem caracterizada nos pegmatitos granodioríticos de Elba, que contêm as zeolitas mordenita, dachiardita, estilbita, epistilbita, heulandita e chabazita;
- (iv) veios e geodos hidrotermais em rochas feldspáticas, resultantes da reação da água com minerais de rochas como granitos, granodioritos, gnaisses, anfíbolitos e rochas similares, não-vulcânicas, contendo feldspato granular. Um exemplo desse tipo de concentração é a ocorrência de chabazita e estilbita em veios do Granito Adamello (Itália).

Zeolitas em geodos e cavidades de basaltos - analogamente às rochas não-vulcânicas, decorrem de um processo hidrotermal. Águas termais dissolvem componentes da massa vítrea, nas partes mais quentes do derrame basáltico, conduzindo à formação de zeolitas em zonas de menor temperatura. É importante destacar que a água pode ser considerada hidrotermal mesmo se $T < 100^{\circ}\text{C}$.

A gênese magmática é um caso mais raro, mas admite-se que analcima possa cristalizar-se a partir de uma fusão de silicatos, numa estreita faixa de temperatura e pressão, como no complexo vulcânico de Colima (México), onde essa origem foi confirmada por meio de estudos isotópicos de oxigênio.

Um grande avanço para o entendimento dos possíveis mecanismos genéticos dos jazimentos zeolíticos tem sido dado pelas pesquisas para produção de zeolitas sintéticas. Dentre as variáveis envolvidas nesses processos inclui-se: características físicas e químicas do material-fonte (source material), composição química, concentração e pH das soluções, gradiente químico, temperatura e gradiente geotérmico, pressão litostática e pressão dos fluidos, e a dinâmica hidrológica do ambiente de geração.

Indiscutivelmente, a multiplicidade de variáveis envolvidas na formação e/ou transformação de zeolitas no ambiente natural, e a diversidade de combinações de como essas variáveis interagem, compõem um grande leque de alternativas a serem analisadas na definição dos processos genéticos. Raramente, entretanto, as observações de campo proporcionam evidências suficientes sobre a exata maneira de como essas variáveis controlam a formação de zeolitas ou sobre a extensão de seus efeitos.

Zeolitas em rochas sedimentares no Brasil

Rezende e Angélica (1997) desenvolveram essa temática, concentrando a abordagem em três ocorrências cujos condicionamentos geológicos poderiam servir como guias de prospecção regional:

- (i) Zeolitas na Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO);
- (ii) Analcima na Formação Adamantina - Bacia do Paraná (SP);
- (iii) Heulandita na Formação Botucatu - Bacia do Paraná (MS).

Além dessas, menciona-se as ocorrências na Formação Uberaba, também na bacia do Paraná e as ocorrências na Formação Macau, Bacia Potiguar (ver Figura 4).

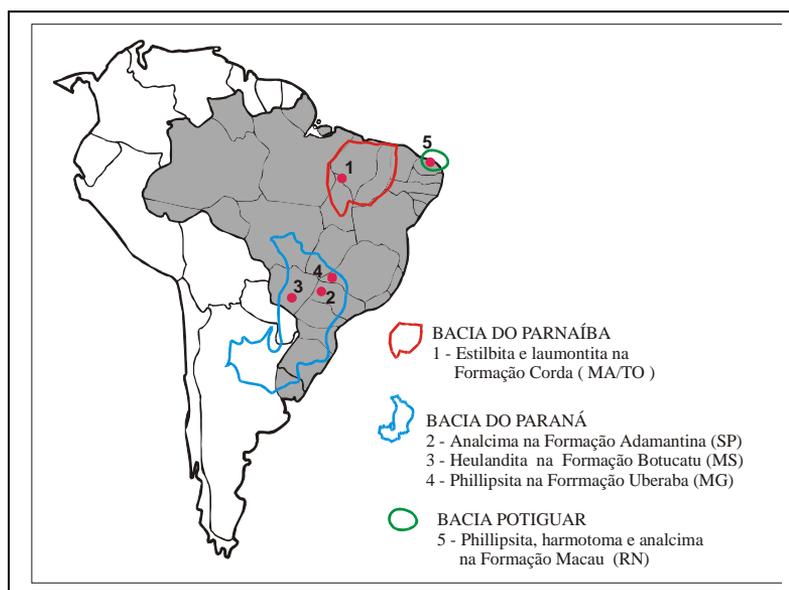


Figura 4 – Principais ocorrências de zeolitas em rochas sedimentares no Brasil.

Heulandita na Formação Botucatu - Bacia do Paraná (MS)

Farjallat e Suguio (1966) registram heulandita em lente de arenito intercalada a derrames de basalto da Formação Serra Geral. A heulandita ocorre como uma importante fase de cimentação. Os arenitos intratrapianos (ou intercalares) constituem, assim, alvos prospectivos merecedores de investigação nas bacias do Paraná e do Parnaíba.

Phillipsita na Formação Uberaba

Ferreira Júnior (1996) e Ferreira Júnior e Gomes (1999) registram a ocorrência de zeolitas na Formação Uberaba como produto de alteração de material vulcânico detrítico e na forma de cimento, preenchendo o espaço intergranular da rocha. As zeolitas seriam formadas nos primeiros estágios da eodiagênese, num processo favorecido pela instabilidade termodinâmica do material vulcânico.

Zeolitas na Formação Macau

Gomes e Fernandes (1995) descrevem phillipsita, harmotoma¹, wellsita e analcima, tanto preenchendo vesícula como ocupando espaços intersticiais nos hialoclastitos da Formação Macau, na Bacia Potiguar (RN), em subsuperfície. Esses hialoclastitos são rochas constituídas por fragmentos de olivina basaltos vítreos, formados a partir da interação entre lavas de composição básica e a água do mar.

Outras áreas potenciais no Brasil

Rezende e Angélica (1996) referem-se a diversos alvos potencialmente prospectáveis em termos de zeolitas, no Brasil (Tabela 2). Os citados autores ressaltam que:

- (i) embora as zeolitas ocorram também em ambiências sedimentares sem qualquer vínculo com episódios vulcânicos/vulcanoclásticos, é nestes que despertam maior interesse;
- (ii) a relativa instabilidade das zeolitas, via de regra, não favorece a subsistência de mineralizações mais antigas que o Neopaleozóico (não se deve descartar, de todo, investigações em áreas um pouco mais antigas, como as bacias de Camaquã, Itajaí e Jaibas, dentre outras).

¹ Harmotoma forma uma série continua com phillipsita-Ca. Wellsita é um termo atualmente desconsiderado pela International Mineralogical Association. Era usado para designar variedades de zeolitas com teores de Ba entre os da phillipsita e os da harmotoma (Coombs et al., 1997).

Tabela 2 – Áreas favoráveis a conter acumulações de zeolitas no Brasil.

Unidade	Idade	Localização	Litologias de interesse
Ilha de Trindade	Terciário/ Quaternário	Ilha Oceânica	Lavas e piroclásticas alcalinas
Ilha de Fernando de Noronha	Terciário	Ilha Oceânica	Lavas, tufos e piroclásticas alcalinas
Formação Boa Vista	Terciário	PB	Basaltos, cineritos e bentonitas
Bacia do Paraná: Fm. Bauru	Cretáceo	MG, PR	Arenitos, tufos, argilas (alteritos)
Fm. Serra Geral	Cretáceo	PR, MS, SP, SC, RS, GO, MG	Lavas vítreas; sedimentos intercalares
Fm. Caiuá	Cretáceo	PR, MS, SP	Arenitos róseos, arroxeados a vermelhos, origem eólica e fluvial
Fm. Uberaba	Cretáceo/ Terciário	MG	Arenitos tufáceos
Bacia Sanfranciscana Fm. Mata da Corda	Cretáceo	MG	Vulcanitos, vulcanoclásticas e rochas sedimentares associadas
Bacia do Takutu	Jurássico/ Cretáceo	RR	Vulcânicas e sedimentos sobrepostos
Grupo Pernambuco: Fm. Ipojuca	CRETÁCEO	PE	Vulcânicas e vulcanoclásticas
Fm. Cabo	Terciário	PE	Conglomerados com fragmentos de vulcânicas

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Os minérios zeolíticos são extraídos principalmente por métodos convencionais de mineração mecanizada e a lavra é realizada a céu aberto. Na mineração Saint Cloud (New México, USA), a produção de clinoptilota inicia-se com o desmonte, exploração, transporte do minério zeolítico até a usina de beneficiamento (Figura 6). A mina em operação possui reservas da ordem de 18,3 milhões de toneladas de clinoptilolita e a sua capacidade nominal é de 500 toneladas por dia. As operações incluem apenas britagem, classificação, secagem, embalagem e expedição. Durante o processo são obtidos produtos finais classificados de acordo com a granulometria, que varia entre 0,053 e 12 mm. A Figura 7 mostra uma visão parcial das instalações da usina Saint Cloud (www.stcloud.mining.com, 2004).



Figura 6 – Mina a céu aberto do minério zeolítico da mineração Sant Cloud nos EUA.



Figura 7 – Vista parcial das instalações da usina Sant Cloud nos EUA.

No Brasil, entretanto, é preciso estabelecer preliminarmente uma produção local, e para isso são necessários investimentos tanto no melhor conhecimento geológico quanto tecnológico das zeolitas. A partir deste conhecimento, outros estudos de caracterização e beneficiamento são necessários para a correta recomendação da aplicação da zeolita, principalmente com relação às características físicas.

Os primeiros estudos de beneficiamento e concentração das zeolitas brasileiras foram realizados pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Esse estudo abordou as zeolitas estilbita e laumontita que ocorrem como cimento de arenitos eólicos e fluviais da Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO) (Rezende e Angélica, 1997). As operações incluem britagem, moagem, classificação e concentração, como mostra o fluxograma apresentado na Figura 8. A produção do concentrado zeolítico foi avaliada por algumas operações unitárias: separação magnética, mesa vibratória e espiral de Humphreys. A Tabela 3 compara os rendimentos dos concentrados zeolíticos usando estes três métodos de separação para a mesma amostra original (ROM) (Paiva et al., 2004; Monte et al., 2002).

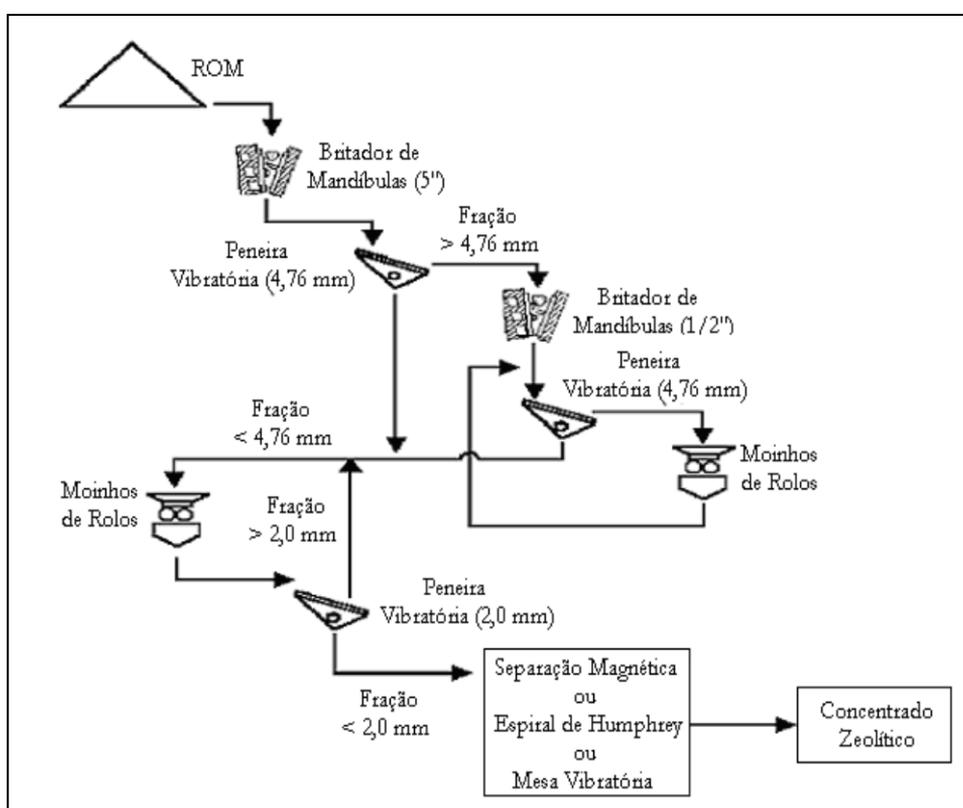


Figura 8 – Fluxograma desenvolvido no CETEM para os estudos de beneficiamento e concentração das zeolitas estilbita e laumontita que ocorrem como cimento de arenitos eólicos e fluviais da Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO).

Tabela 3 – Comparação entre os métodos de concentração.

Método de Separação	Concentrado Zeolítico (%)
Separação Magnética	41.8
Espiral de Humphrey	59.1
Mesa Vibratória	66.8

O objetivo da etapa de concentração é o aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) do concentrado zeolítico, de forma que este apresente uma melhor resposta à incorporação de íons e/ou nutrientes.

Outra etapa do processamento, realizada no CETEM, é baseada na modificação química e saturação do concentrado zeolítico. Por ser constituída por diversos cátions de compensação, a composição zeolítica foi modificada para obtenção de uma forma homoiônica para minimizar a competição entre os cátions, os íons específicos de sua estrutura são removidos e em seu lugar são adicionadas quantidades equivalentes de um único íon selecionado. Entre os reagentes que podem ser utilizados para a modificação química estão o NaCl, H₃PO₄, KCl, NaOH, KOH, entre outros.

Nos processos onde a finalidade é o fornecimento de íons e/ou nutrientes para o meio, realiza-se uma etapa adicional de saturação do concentrado zeolítico modificado. Nesta etapa ocorre a incorporação (saturação) de íons e/ou nutrientes que serão posteriormente dessorvidos no ambiente. Com este objetivo, o concentrado zeolítico modificado é saturado com pelo menos um dos seguintes nutrientes ou reagentes (incluindo as fórmulas hidratadas): nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, ferro, manganês, zinco, cobre, boro, molibdênio, cloro, amônio, compostos de nitrogênio [KNO₃, Ca(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, Fe(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, HNO₃]; compostos de enxofre (K₂SO₄, MgSO₄, MnSO₄, H₂SO₄), compostos de potássio (KOH, KO₂), compostos de magnésio (MgSO₄), compostos de zinco (ZnO), compostos de manganês (MnSO₄), compostos de ferro (Fe₂O₃, FeO), compostos de cobre (CuO, CuO₂), compostos de molibdênio (H₃BO₄), compostos de boro, compostos de fósforo (KH₂PO₄, H₃PO₄); compostos de cloro (KCl, CaCl₂), carbonatos, iodetos (KI); apatita, entre outros (Paiva et al.2005).

4. USOS E FUNÇÕES

O vasto campo de aplicação tecnológica das zeolitas deve-se à composição química e à estrutura cristalina dessa grande família de minerais (Breck, 1974, 1983; Mumptom, 1981; Branco, 1984; Passaglia e Galli, 1991; Luz, 1994; Colella, 1996; Ciullo, 1996;). Sua importância econômica tem estimulado o crescimento da sua obtenção por síntese de forma que, além das mais de 80 espécies naturais reconhecidas, centenas de tipos diferentes já foram produzidas em laboratório.

Dentre as características importantes das zeolitas destaca-se que, quando desidratadas, possuem baixa densidade e grande volume de vazios, com canais relativamente uniformes, além de, em geral, manterem a estabilidade da sua estrutura cristalina. Essas propriedades favorecem seu uso como peneiras moleculares, isto é, podem, seletivamente, separar moléculas de acordo com suas formas e/ou tamanhos.

Outra propriedade intrínseca das zeolitas é a elevada capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC é uma medida do número de cátions, por unidade de peso, disponíveis para troca por outros cátions. É normalmente expressa em miliequivalentes por 100 g de material.

A vantagem das zeolitas sintéticas é apresentar uniformidade no tamanho e forma dos canais, e composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, as zeolitas sintéticas são reservadas aplicações que exigem características mais uniformes de estrutura e composição, como nos processos de catálise de hidrocarbonetos e na indústria de detergentes e não serão abordadas neste capítulo.

As zeolitas naturais, por outro lado, são relativamente abundantes e apresentam menor custo de produção, especialmente se aplicadas in natura, ou requerendo processos de beneficiamento pouco complexos. Jazimentos explorados comercialmente nos EUA, Cuba, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia e Coreia, em geral, têm conteúdo zeolítico maior que 60%, podendo alcançar até 90% (Dyer, 1995). O maior consumo concentra-se na Ásia, onde a China tem se tornado o maior produtor e o maior consumidor.

Zeolitas na área ambiental - a elevada CTC e o alto poder de adsorção habilitam as zeolitas, dentre outros usos, para recuperação de áreas afetadas por derrames de petróleo, óleo combustível e gasolina; águas contaminadas por metais pesados como mercúrio, níquel, zinco, cádmio, prata, cromo, chumbo, cobalto, molibdênio e urânio; tratamento de drenagens ácidas de minas e solidificação e estabilização de rejeitos venenosos, além de águas poluídas por material orgânico. Reduz também a lixiviação de fertilizantes nitrogenados para o subsolo.

Condicionadores de solos - para isso contribuem a habilidade para retenção de água e a capacidade de armazenar nutrientes como nitrogênio, potássio e fósforo, liberando-os lentamente, além de facilitarem maior aeração do solo. Reduzem a perda por lixiviação de nutrientes, com significativa economia de fertilizantes, e conseqüente proteção ambiental.

Fertilizantes - podem ser usadas como cargas de nutrientes, além de algumas espécies conterem naturalmente significativas quantidades de potássio e baixa proporção de sódio.

Tratamento de águas poluídas - podem ser usadas como filtros para retirada de contaminantes sólidos, além da remoção de nitrogênio e metais pesados como ferro, arsênico, chumbo, etc.

Controle de odores - uma das principais causas de odores incômodos em ambientes de criação de animais (cama de aviário, p.ex.) é a geração de amônia, a partir da uréia e de esterco. As zeolitas podem capturar os compostos nitrogenados e prevenir a formação desses odores. Paralelamente, retêm umidade e evitam a contaminação do solo por lixiviação do nitrogênio. O produto resultante desse uso pode ser empregado como fertilizante. Como removedoras de odores, as zeolitas têm múltiplos usos, como em camas de animais domésticos (pet litter), em purificadores de ar, banheiros, geladeiras e clínicas veterinárias. Típicas aplicações incluem, por exemplo, aterros sanitários municipais.

Nutrição animal - a incorporação de zeolitas na alimentação animal tem proporcionado aumento nas taxas de crescimento e ganho de peso, melhorando a conversão alimentar e reduzindo problemas de doenças.

Filtragem de ar - zeolitas têm sido usadas para separação de gases como nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico.

Aqüicultura - zeolitas são efetivas na remoção de amônia de aquários e tanques criatórios de peixes e camarões. A remoção do nitrogênio das águas inibe o crescimento de algas nos tanques.

Construção civil - como pozolanas, na indústria do cimento, e na produção de agregados leves.

No Quadro 1 mostra alguns exemplos de aplicação efetiva de zeolitas naturais em Cuba, um grande produtor mundial desse bem mineral, especialmente clinoptilolita e mordenita (Garcia, 1996).

Quadro 1 – Algumas aplicações de zeolitas naturais (experiência cubana).

Purificação de águas residuais	Tratamento de enfermidades diarréicas
Filtros para piscinas e esgotos	Camas para animais domésticos
Refrigeração	Conservação de grãos e cereais
Agricultura e piscicultura	Aplicação de fungicidas e pesticidas
Produtos farmacêuticos e medicinais	Condicionamento de solos
Produção de álcool	Descompactação de solos
Substrato de campos esportivos	Em mistura com fertilizantes
Material de construção	Tratamento de solos salinos
Fabricação de cimentos especiais	Cultivos hidropônicos e em canteiros
Purificação de gás	Substrato para sementeiras
Tratamento de resíduos radioativos	Filtros para bebidas e licores
Suplemento dietético na alimentação animal	

A desidratação (ou ativação) das zeolitas é um fenômeno endotérmico, enquanto a reidratação é um fenômeno exotérmico. Essa propriedade permite que sejam aplicadas em processos de refrigeração. Tufo zeolítico da região desértica de Mohave, no sul da Califórnia, por exemplo, são naturalmente bastante desidratados e, ao contato com a língua, causam uma leve sensação de aquecimento (Mumpton, 1981).

Enfim, as principais zeolitas naturais explotadas no mundo são clinoptilolita, chabazita, mordenita e phillipsita. Especialmente no campo da proteção ambiental, já existem diversas usinas de produção de zeolitas em escala industrial para remover amônia de águas poluídas por lixo urbano, ou cério/estrôncio radiativos de águas de usinas nucleares (Pansini, 1996). As zeolitas podem também ser uma ferramenta útil para remover mercúrio da água (Lazoff et al., 1999).

Quanto as zeolitas da bacia do Parnaíba, foram iniciados estudos no CETEM visando à aplicação na agricultura, no controle de poluição do meio ambiente e como matéria-prima para obtenção de zeolitas sintéticas, com resultados promissores até o momento (Monte et al. 2004; Bernardi et al. 2005; Paiva et al. 2006; Monte et al. 2006).

A produção mundial de zeolitas naturais foi calculada em torno de 2,5 a 3,0 Mt, baseado em informações e estimativas publicadas no Diário do Comercio de alguns países. As estimativas individuais mostram a China, 1,75 a 2,25 Mt; Republica da Coréia, 175.000 t; Japão, 140.000 a 160.000 t; Estados Unidos, 65.500 t; Cuba, 35.000 a 45.000 t; Hungria e Turquia, 30.000 a 35.000 t cada; Eslováquia, 25.000 t; Nova Zelândia, 18.000 a 22.000 t; Bulgária e África do Sul, 15.000 t cada; Austrália, 10.000 a 12.000 t; Geórgia, 5.000 a 7.000 t; Canadá, Grécia, Itália e a Comunidade dos Estados Independentes, 3.000 a 5.000 t cada. Também foram produzidas pequenas quantidades de zeolitas naturais na Indonésia (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>, 2006).

5. ESPECIFICAÇÕES

Mundialmente, a especificação e comercialização da zeolita são baseadas na sua aplicação. Uma importante diferença entre as zeolitas sintética e natural, por exemplo, é que a natural pode conter impurezas e não apresentar cavidades uniformes, além da distribuição de tamanho de partículas ser heterogênea, enquanto que as zeolitas sintéticas apresentam alta pureza por conta do processo de síntese química. As naturais, conforme já mencionado, são demandadas pela suas propriedades adsorptivas e capacidade de troca catiônica (Harben, 1995). A capacidade de troca catiônica nas zeolitas naturais comercializadas variam muito. A zeolita natural pode ainda ser comercializada na forma in natura ou como um produto manufaturado, o que confere um aumento de suas propriedades e conseqüentemente do seu valor agregado.

Nas Tabelas 4, 5 e 6 apresentam a composições mineralógica e química médias de uma rocha rica em zeolitas bem como algumas de suas propriedades físicas, respectivamente (INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2000). Nas Tabelas 7, 8 e 9 apresentam alguns produtos à base de zeolita natural comercializados mundialmente e suas respectivas especificações.

Tabela 4 – Composição mineralógica média de uma rocha rica em zeolita de Majerovce, Eslováquia.

Mineral	%	Mineral	%
Clinoptilolita	55-60	Mica	1
Quartzo	2-3	Outros minerais	2
Feldspato potássico	11-13	Vidro amorfo	15-18
Cristobalita	4-8	-	-

Tabela 5 – Composição química média de uma rocha rica em zeolita de Majerovce, Eslováquia.

Elementos	%	Elementos	%	Elementos	ppm
SiO ₂	73,42	MgO	0,85	Sn	2
Al ₂ O ₃	12,43	CaO	2,94	Hg	< 0,01
TiO ₂	0,12	K ₂ O	2,5	Cu	10
Fe ₂ O ₃	1,05	Na ₂ O	0,24	Pb	32
FeO	0,31	P ₂ O ₅	0,04	As	< 2

Tabela 6 – Algumas propriedades físicas de uma rocha rica em zeolita de Majerovce, Eslováquia.

Propriedades Físicas	
Porosidade	30-40%
Capacidade de absorção	15-20%
CTC	120 meq/100g
H ₂ O a 350°C	3%

Tabela 7 – Activated Zeolite Prime A (Quantun Wide, 2004).

Composição	%	Composição	%
SiO ₂	72,58	MgO	0,96
Al ₂ O ₃	12,49	K ₂ O	1,41
Fe ₂ O ₃	1,54	Na ₂ O	1,31
TiO ₂	0,3	MnO	0,03
CaO	0,91	PF	8,47
CTC _{total}	171,74 meq/100g %	Granulometria	< 0,104 mm

Produto Agrícola – biologicamente neutro, melhora a estrutura do solo e aumenta a retenção de água.

Tabela 8 – NUFERT® Premium Organic - Zeolita Natural de Nova Zelândia (New Zeland Natural Zeolite, 2004).

CTC (g/100g)					
Nitrogênio total	1,61-1,76	Fósforo	0,86-0,94	Potássio	0,868-0,95
Cálcio	3,2-3,6	Ferro	3,32-3,36	Boro	0,004
Sódio	0,35-0,38	Zinco	0,146	Enxofre	0,267-0,29
Magnésio	0,58-0,62	Manganês	0,211-0,231	Cobre	0,025

Produto Agrícola – Fertilizante de liberação lenta de nutrientes, potássio e nitrogênio.

Tabela 9 – ZELflocc® - Clinoptilolita da Austrália (Envirozel LTD, 2004).

Composição	%	Composição	%	Composição	%
SiO ₂	68,26	MgO	0,83	-	-
Al ₂ O ₃	12,99	K ₂ O	4,11	-	-
Fe ₂ O ₃	1,37	Na ₂ O	0,64	SO ₃	0,00
TiO ₂	0,23	MnO	0,06	PF	8,87
CaO	2,09	P ₂ O ₅	0,06	Total	99,51

Para tratamento de efluentes industriais; CTC = 120 meq/100g; Íon amônio 104.meq/100g.

Na Tabela 10 apresenta as composições químicas médias de uma rocha brasileira rica em zeolitas. Com base nestes resultados foi elaborada a fórmula molecular mais provável para a amostra original (ROM) e para o concentrado zeolítico (zeólita concentrada), respectivamente, apresentada a seguir (Paiva et al., 2004; Monte et al., 2002):

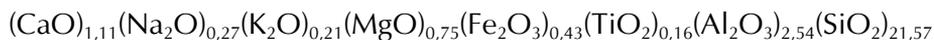
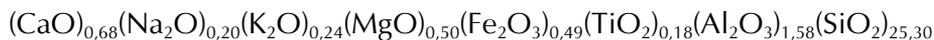


Tabela 10 – Composição química obtida por via úmida para as zeolitas estilbita e laumontita (Formação Corda - Bacia do Parnaíba).

Óxidos/Amostra	ROM (%)	Concentrado Zeolítico (%)
SiO ₂	75,9	64,7
Al ₂ O ₃	7,9	12,7
Na ₂ O	0,61	0,8
K ₂ O	1,1	0,97
CaO	1,9	3,1
MgO	1,0	1,5
Fe ₂ O ₃	3,7	3,3
MnO	0,05	0,06
P ₂ O ₅	0,12	0,12
TiO ₂	0,67	0,60
CoO	0,02	0,02
NiO	< 0,01	< 0,01
ZnO	< 0,01	< 0,01
Cr ₂ O ₃	0,11	0,05
BaO	0,08	0,12
PF	5,0	9,0

Embora tenha sido observada uma variação significativa no teor de zeólita nas amostras coletadas (entre 15 e 50%), uma simples etapa de processamento (método de concentração gravítica) foi capaz de obter concentrados zeolíticos compatíveis com o pleno uso comercial do produto. A vantagem da etapa de concentração residiu no aumento da Capacidade de Troca Catiônica do material que passou de 1,69 meq/g na amostra original para 2,55 meq/g no concentrado zeolítico, além da eliminação dos principais contaminantes.

No estudo do processamento da zeólita, proveniente da Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO), nas formas concentrada e modificada, para uma análise de adsorção/dessorção de nutrientes, como por exemplo, fósforo (na forma de fosfato), foi possível observar que a zeólita na forma homoiônica mostra maior eficiência na adsorção de nutrientes, quando comparada a zeólita natural concentrada. Em relação à adsorção de fosfato, as amostras modificadas com KNO_3 apresentaram um rendimento cinco vezes maior que a zeólita natural concentrada. Os ensaios de dessorção comprovaram que ocorre uma liberação lenta de fosfato pela zeólita. Dessa forma, o desenvolvimento de novas tecnologias torna possível a aplicação desses insumos minerais na obtenção de fertilizantes de liberação lenta de nutrientes, substratos para crescimento de plantas e agentes de condicionamento de solos (Paiva et al., 2004; Monte et al., 2002).

6. CONSIDERAÇÕES COMPLEMENTARES

Apesar da reconhecida importância econômica das zeólitas naturais, apenas recentemente o Brasil despertou para a necessidade de uma avaliação potencial dos depósitos passíveis de exploração. Além disso, o Brasil ainda não tem tradição na área de comercialização desses minerais de diversificada aplicação industrial. O mercado interno é abastecido, na sua totalidade, por produtos zeolíticos importados. Há, porém, algumas ocorrências que apontam para possibilidade de uma futura reversão desse quadro. Nesse contexto, destacam-se os jazimentos da Bacia do Parnaíba, cujos estudos de processamento e aplicação tem recomendado o prosseguimento das investigações, objetivando o seu possível aproveitamento econômico (Rezende, 2002; Monte et al. 2004; Bernardi et al. 2005; Paiva et al. 2006; Monte et al. 2006). Ainda há muito o que se pesquisar sobre o potencial zeolítico no Brasil. Tanto sob o ponto de vista geológico como o de processamento e aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERNARDI, A. C. C.; WERNECK, C. G.; BARROS, F. S.; AMORIM, H. S.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; RESENDE, N. G. A. M.; HAIN, P. G (2005). Teores de nitrato em alface cultivada em substrato com zeólitas. Comunicação técnica elaborada para o XXX Congresso Bras.Ciencias do Solo - Sustentabilidade e qualidade ambiental - Recife de 17-22 de julho. p. 1- 4.
- BOLES, J. R. e COOMBS, D. S. (1977). Zeolite facies alteration of sandstones in Southland Syncline, New Zealand. *American Journal of Science*, 277: 982-1012.
- BRANCO, P. M. (1984). Importância econômica das zeolitas sedimentares. *Mineração e Metalurgia*, 452, 28-34.
- BRANDT NETO, M.; BARELLI, N.; BARCHA, S. F. e COIMBRA, A. M. (1987). Ocorrência de analcima em sedimentos da Formação Adamantina em Macedônia (Estado de São Paulo), uma evidência de hidrotermalismo no Grupo Bauru. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 6, Rio Claro. São Paulo, SBG, vol. 1. p. 113-121.
- BRECK, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. New York, John Wiley and Sons, 771 pp.
- BRECK, D. W. (1983). Synthetic zeolites: properties and applications. In: LEFOND, S. C. (ed.) *Industrial Minerals and Rocks*. New York: SME. p. 1399-1413.
- CIULLO, P. A. (1996). Zeolite. In: *Industrial Minerals and their Uses: A Handbook and Formulary*. Noyes Publication. p. 78-81.
- CLIFTON, R. A. (1987). Natural and synthetic zeolites. Washington: Bureau of Mines, 21p. (Information Circular; 9140)
- COLELLA, C. (1996). Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineral Deposita*, 31: 554-562.
- COOMBS, D. S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J. D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J. A.; MINATO, H.; NICKEL, E. H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D. R.; QUARTIERI, S.; RINALDI,

- R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R. A.; TILLMANN, E. e VEZZALINI, G. (1997). Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can. Mineral*, 35:1571-1606.
- DYER, A. (1995). Zeolite surface and reactivity. In: D. J. VANGHAN & R. A. D. PATTRICK (eds.) *Mineral Surfaces. The Mineralogical Society Series*, nº 5. London, Chapman & Hall. p. 333-354.
- ENVIROZEL LTD (2004). Database of zeolite products <http://www.zeolite.com.au/products>.
- FARJALLAT, J. E. S. e SUGUIO, K. (1966). Observações sobre zeolitização em basalto e arenito, Nioaque, Mato Grosso. *Bol. Soc. Bras. Geol.* 15(3): 51-58.
- FERREIRA JR., P. D. (1996). Modelo deposicional e evolução diagenética da Formação Uberaba, Cretáceo Superior da Bacia do Paraná, na Região do Triângulo Mineiro. Ouro Preto. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. 176p. (Tese de Mestrado).
- FERREIRA JR., P. D. e GOMES, N. S. (1999). Petrografia e diagênese da Formação Uberaba, Cretáceo Superior da Bacia do Paraná no Triângulo Mineiro. *Rev. Bras. Geociências*, 29 (2): 163-172.
- GARCIA, O. P. (1997). Informe de amostra de zeolita. Primeira etapa de el estudio. CIMTEC. Habana/Cuba. (Relatório Inédito).
- GOMES, N. S. e FERNANDES, S.M. (1995). Contribuição à petrologia e diagênese dos hialoclastitos da Formação Macau, Bacia Potiguar, RN, Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. 9 (2): 223-236.
- GOTTARDI, G. (1989). The genesis of zeolites. *Eur. J. Minerl.*, 1: 479-487.
- HARBEN, P. W. (1995). Zeolites. In: *Industrial Minerals HandyBook II*: p. 200-202.
- HAY, R. L (1981). Geology of zeolites in sedimentary rocks. In: Mumpton, F. A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. *Reviews in Mineralogy*, 4. p. 53-64.

- HAY, R. L. e SHEPPARD, R.A. (1981). Zeolites in open hydrologic systems. In: Mumpton, F. A. (ed.) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p. 93-102).
- INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. (2000). Database of Zeolite Structures. <http://www.iza-structure.org>. Acessado em 01.11.2004.
- LAZOFF, S.; LIANG, L. e WIRZ, J. P. (1999). Dissolved mercury removal by adsorption on zeolites. In: Mercury as a Global Pollutant – INTERNATIONAL CONFERENCE, 5. Rio de Janeiro. Anais, 23-29 Maio/1999. p 306.
- LUZ, A. B. (1994). Zeolitas: propriedades e usos industriais. Série: Tecnologia Mineral, vol. 68, 37p., CETEM/MCT.
- MONTE, M. B. M; DUARTE, A. C. P.; LUZ, A. B. (2002). Effect of chemistry modification of stilbite zeolite on removing heavy metals from wastewaters. Contribuição Técnica elaborada para o Congresso The 12th International Clay Conference 2001 a Clay Odyssey and 12th International Symposium on Activated Clay, 22-28 julho. Rio de Janeiro: CETEM.
- MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; BERNARDI, A. C. C.; WERNECK, C. G.; BARROS, F. S.; AMORIM, H. S.; RESENDE, N. G. A. M.; HAIN, P. G. (2004). Teores e extração de N, P e K pelo tomate cultivado em substrato com zeólita. In: FERTIBIO, 19-23 de julho, Lages- SC. 4p.
- MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; BERNARDI, A. C. C.; WERNECK, C. G.; BARROS, F. S.; AMORIM, H. S.; RESENDE, N. G. A. M.; HAIN, P. G. (2006). Produção, aparência e teores de nitrogênio, fósforo e potássio em alface cultivada em substrato com zeólita. Comunicação técnica elaborada para a revista Horticultura Brasileira, vol. 23 , nº 04, out/dez.200, Rio de Janeiro: CETEM, p. 920-924.
- MUMPTON, F. A. (1981). Natural zeolites. In: Mumpton, F. A. (ed.) Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. Mineralogical Society of América. Reviews in Mineralogy, 4. p.1-17.
- NEW Zeland Natural Zeolite (2004). Database of zeolite organic fertilizer. http://www.zeolite.com.nz/organic_fertilizer.html.

- PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; BARROS, F. S.; MORIM, H. S.; BERNARDI, A. C. C.; REZENDE, N. G. A. M. (2005). Composição Mineral Zeolítica, Processos de Modificação e Utilização. PI 0503121-4.
- PAIVA, P. R. P. ; MONTE, M. B. M.; DUARTE, A. C. P; SALIM, H.; BARROS, F. S (2004). Aplicação de zeólita natural como fertilizante de liberação lenta. In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios. Florianópolis, 15-18 de junho.
- PAIVA, P. R. P. ; MONTE, M. B. M.; DUARTE, A. C. P; SALIM, H.; BARROS, F. S; HAIN, P. G. (2004). Avaliação agrônômica de substratos contendo zeólita enriquecida com nitrogênio, fósforo e potássio. Comunicação Técnica elaborada para o Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento da EMBRAPA Solos, nº 57, dez.2004, Rio de Janeiro: CETEM, p. 5-28.
- PANSINI, M. (1996). Natural zeolites as cations exchangers for environmental protection. *Mineral. Deposita*, 31: 563-575.
- PASSAGLIA E. e GALLI, E. (1991). Natural zeolites: mineralogy and applications. *Eur. J. Mineral.*, 3: 637-640.
- QUANTUM Wide (2004). Database of zeolite products. <http://www.quantumwide.com/zeolite.html>.
- REZENDE, N. G. A. M. e ANGÉLICA, R. S. (1997). Geologia das zeolitas sedimentares no Brasil. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. (eds) Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM, vol. 4-B, p. 193-212.
- SANT Cloud Mining (2004). <http://www.stcloudmining.com> Acessado em 12.11.2004.
- SHEPPARD, R. A. (1983). Zeolites in sedimentary rocks. In: LEFOND, S. L. (Ed.), *Industrial Minerals and Rocks*. Society of Mining Engineers, New York, 1413-1418. Reprinted from USGS Professional Paper 820, p. 689-694.
- SURDAM, R. C. (1981). Zeolites in closed hydrologic systems. In: Mumpton, F. A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América.
- U. S. G. S Minerals Information: Zeolites – Statistics and Information (2006). <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>