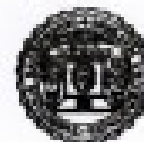




Unione Europea  
Fondo Sociale Europeo

Sede amministrativa  
**Università degli Studi di Sassari**  
*Dipartimento di Zoologia e Genetica Evoluzionistica*



1562

SCUOLA DI DOTTORATO IN  
*Scienze della Natura e delle sue Risorse*

INDIRIZZO

*Scienza e Tecnologia delle Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale*

XXXIII CICLO

# Caratterizzazione tecnologica di una Pb-clinoptilolite

IL DIRETTORE DELLA SCUOLA

Prof. Marco Apollonio

IL COORDINATORE DI INDIRIZZO

Prof. Giacomo Oggiano

IL DOTTORANDO

Dott. Massimo Calla

IL TUTOR

Dott. Guido Cerri

	pag.
<b>1. INTRODUZIONE</b>	3
<b>2. MATERIALI E METODI</b>	7
<b>2.1. Materiali</b>	7
<b>2.2. Metodi</b>	8
2.2.1. Preparazione della frazione arricchita in clinoptilolite	8
2.2.2. Analisi mineralogica quantitativa di CZ1	9
2.2.3. Preparazione della clinoptilolite in forma piombo	9
2.2.4. Micronizzazioni	10
2.2.5. Trattamenti termici	10
2.2.6. Test di cessione	10
2.2.7. Analisi chimiche degli eluati	11
2.2.8. Misure del pH	11
2.2.9. Analisi chimiche dei solidi	11
2.2.10. Determinazione della Capacità di Reidratazione (R.C.)	12
2.2.11. Analisi in diffrattometria X	12
2.2.12. Analisi Termogravimetriche	13
<b>3. Risultati</b>	14
3.1. Composizione mineralogica del materiale arricchito in clinoptilolite	14
3.2. Risultati del processo di preparazione della forma piombo	16
3.3. Diffrattogrammi dei materiali trattati termicamente	18
3.4. Risultati dei test di cessione in acetato di sodio	23
3.5. Risultati delle determinazioni della Capacità di Reidratazione	26
3.6. Risultati delle analisi Termogravimetriche	27
<b>4. Discussione</b>	31
<b>5. Conclusioni</b>	42
<b>6. Bibliografia</b>	43

## 1. INTRODUZIONE

Le zeoliti naturali sono dei silicoalluminati idrati di metalli alcalini ed alcalino-terrosi, nei quali la disposizione dei tetraedri  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$  è tale da formare una struttura aperta, con “canali” e “gabbie”, ove si collocano sia i cationi che neutralizzano il difetto di carica dovuto alle sostituzioni  $\text{Si} \leftrightarrow \text{Al}$ , che molecole d’acqua, queste ultime in quantità dipendente dalla  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  nell’ambiente. Questi tectosilicati sono minerali relativamente diffusi in natura, infatti esistono più di ottanta specie di zeoliti naturali (Coombs *et al.*, 1998), ma solo alcune si riscontrano in depositi passibili di coltivazione (Eyde & Holmes, 2006); in particolare, nell’Italia peninsulare centro-meridionale esistono giacimenti di phillipsite e chabazite all’interno di litotipi piroclastici (de’Gennaro & Langella, 1996), mentre in Sardegna sono presenti depositi di clinoptilolite sia in litotipi sedimentari che piroclastici (Cerri *et al.*, 2001; Sanna *et al.*, 2010).

I processi minerogenetici che conducono alla nucleazione di zeoliti – di norma a partire da un precursore vetroso di origine vulcanica – sono numerosi. Secondo Hay e Sheppard (2001) l’alterazione può avvenire: in sistemi idrologici aperti o chiusi (inclusi i laghi alcalini); per opera di fluidi idrotermali; per diagenesi; in ambiente di mare profondo; nei suoli; in condizioni di “pseudo geo-autoclave”. Recentemente è stato riscontrato che la zeolitizzazione può avvenire in mare anche in prossimità della battigia (Cerri *et al.*, 2010a).

L’interesse legato a questi minerali è dovuto alle loro molteplici applicazioni, effettive o potenziali (Mumpton, 2000; Eyde & Holmes, 2006); la peculiare struttura ne determina le proprietà e, di conseguenza, gli impieghi. In breve, le zeoliti possiedono microporosità aperta, elevata superficie specifica, proprietà adsorbenti, elevata stabilità termica e capacità di scambio ionico, peraltro selettivo. I cationi originariamente presenti all’interno del minerale possono essere scambiati con altri cationi, nel rispetto dell’equilibrio totale della carica elettrica. Lungo i canali possono muoversi liberamente anche le molecole d’acqua, pertanto questi minerali hanno la capacità di idratarsi e deidratarsi reversibilmente.

Le zeoliti naturali sono principalmente impiegate: come integratori nella nutrizione animale; in acquacoltura; nella deodorizzazione; nelle lettiere per animali domestici; nella purificazione dei acque potabili; come *carriers* per fungicidi o pesticidi; nel trattamento di acque di scarico municipali ed industriali; nell’adsorbimento di gas; come correttori dei suoli in agricoltura; come adsorbenti di oli; come catalizzatori; come disidratanti; come materia prima avente attività pozzolanica nell’industria dei leganti; nella produzione di aggregati

leggeri (*Virta, 2010*). La produzione mondiale di zeoliti naturali si è attestata fra 2.8 e 3.3Mt nel 2009, con quella italiana – che riguarda solo cabasite e phillipsite – compresa fra 3 e 5 kt (*Virta, 2010*). Attualmente la clinoptilolite è la zeolite con le maggiori potenzialità dal punto di vista commerciale (*Eyde & Holmes, 2006*)

La scoperta di alcuni depositi a clinoptilolite nella Sardegna centro-settentrionale da parte di ricercatori dell'Istituto Scienze Geologico-Mineralogiche dell'Università di Sassari (*de Gennaro et al., 1995*) ha avviato una serie di studi miranti ad approfondire le conoscenze geologiche e minerogenetiche dell'area (*Ghiara et al., 1999; Langella et al., 1999; Cerri, 2000; Cerri et al., 2001; Cerri e Oggiano, 2002; Sanna et al., 2010*), caratterizzare dal punto di vista tecnologico le zeoliti rinvenute (*Cappelletti et al., 1999; Cerri, 2000; Langella et al., 2000; Cerri et al., 2002; Langella et al., 2003*) e testare possibili campi di impiego (*De Gennaro et al., 2003; De Gennaro et al., 2004; Cerri et al., 2004; Cerri et al., 2006; Brundu et al., 2006; Bonferoni et al., 2007; De Gennaro et al., 2007; Cerri et al., 2009a, 2010b; Pansini et al., 2010*).

L'*uptake* dello ione piombo da parte della clinoptilolite in differenti condizioni sperimentali è un argomento ampiamente studiato, e l'elevata selettività del minerale nei confronti del metallo è ben documentata (*Semmens & Seyfarth, 1978; Blanchard et al., 1984; Loizidou & Townsend, 1987; Semmens & Martin, 1988; Zamzow & Eichbaum, 1990; Langella et al., 2000; Sprynsky et al., 2006; Trgo et al., 2006; Inglezakis et al., 2007; Vukojević Medvidovic et al., 2007; Wang et al., 2008*). Se è evidente l'impiego che questa zeolite può avere nell'abbattimento dello ione  $Pb^{2+}$  in reflui e/o in suoli inquinati, le problematiche inerenti il destino degli scambiatori "esausti" utilizzati - in particolare il potenziale rilascio del metallo da queste matrici zeolitiche e/o gli aspetti relativi alla loro inertizzazione - sono argomenti che meriterebbero altrettanta considerazione. Di fatto, la clinoptilolite utilizzata in un ipotetico intervento di depurazione rappresenterebbe un rifiuto speciale potenzialmente capace di agire a sua volta da fonte di inquinamento, infatti, in funzione delle condizioni al contorno e della quantità di piombo adsorbito, questo può essere desorbito parzialmente o totalmente (*Semmens & Seyfarth, 1978; Loizidou & Townsend, 1987; Langella et al., 2000; Um & Papelis, 2004*). Ad ulteriore riprova di ciò, recenti esperimenti hanno dimostrato che, nonostante l'elevata selettività della clinoptilolite verso il  $Pb^{2+}$ , il metallo risulta comunque biodisponibile, infatti piante di grano cresciute su substrati contenenti clinoptilolite a vari tenori di piombo sono state in grado di assimilare parte del metallo (*Hamidpour et al., 2010*).

Le considerazioni sulle problematiche legate alla gestione di scambiatori esausti costituiti da clinoptilolite contenenti piombo, hanno portato ad avviare uno studio sulle proprietà di una Pb-clinoptilolite a temperatura ambiente confrontate con quelle di aliquote dello stesso materiale riscaldate per due ore a temperature fra 200 e 900°C (*Brundu, 2008*). Per simulare le condizioni di massima pericolosità potenziale di un ipotetico scambiatore esausto, si è scelto di studiare il comportamento di una clinoptilolite il cui contenuto di piombo sia il più elevato possibile. La cessione di  $Pb^{2+}$ , testata a 25°C in  $KCH_3COO$  0.5 M, ha evidenziato un rilascio incompleto del piombo presente, infatti il materiale *unheated* ha ceduto il 47% del  $Pb^{2+}$  inizialmente presente nella clinoptilolite (2.29 meq/g); trattamenti termici fino a 400 °C hanno determinato riduzioni progressive, ma contenute (43% a 400°C), nel rilascio di piombo, che invece è diminuito notevolmente a temperature superiori: 35% a 500°C; 17% a 600°C; 1% a 700°C; nessuna cessione a  $T \geq 800^\circ C$  (*Brundu, 2008; Brundu et al., 2008a; Cerri et al., 2009b*). In seguito al riscaldamento la capacità di reidratazione (R.C.) della Pb-clinoptilolite si è ridotta in modo lineare fra 200 e 600°C, dove si è attestata al 70% della R.C. del materiale *unheated*, mentre è crollata al 15% a 700°C (9% a 900°C); ad ogni modo i trattamenti termici non hanno influenzato allo stesso modo la R.C. ed il rilascio di  $Pb^{2+}$ , infatti se a 500°C entrambi i parametri si sono attestati a circa il 75% dei rispettivi valori riscontrati nel materiale non riscaldato, a 600°C il rilascio di piombo è sceso al 35%, quando la R.C. era ancora al 70% (*Brundu, 2008*). Coerentemente ai risultati sulla capacità di reidratazione e sul rilascio di piombo, le analisi in diffrazione X hanno evidenziato la persistenza della struttura della Pb-clinoptilolite fino a 600°C, mentre il materiale riscaldato per due ore a 700°C è risultato amorfo, e a partire da 800°C si è osservata la presenza di feldspato di piombo (*Brundu, 2008; Brundu et al., 2008a,b; Cerri et al., 2009b*).

L'obiettivo della presente Tesi di Dottorato è proseguire la caratterizzazione tecnologica delle clinoptiloliti condotte in forma piombo, concentrandosi su alcuni aspetti emersi nel corso delle ricerche condotte da *Brundu (2008)*; utilizzando lo stesso materiale di partenza, ed analoghe procedure volte all'arricchimento del materiale in clinoptilolite ed alla preparazione della Pb-form, si intende:

1. stabilire con maggior dettaglio la temperatura di amorfizzazione della zeolite, attualmente definita nell'intervallo 600-700°C;
2. misurare le cessioni di  $Pb^{2+}$  anche in soluzione sodica, sia della Pb-clinoptilolite *unheated* che di sue aliquote trattate termicamente;
3. determinare la capacità di reidratazione sia per termogravimetria (approccio dinamico) che per calcinazione in muffola (approccio statico);

4. mettere in relazione le fasi che nucleano ad elevata temperatura, rilevate per diffrazione X, con l'andamento delle curve DTA del materiale, contestualizzandole rispetto al sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ .

## 2. MATERIALI E METODI

### 2.1. Materiali

Il litotipo impiegato è lo stesso utilizzato da Brundu (2008): si tratta di una epiclastite cineritica di ambiente fluvio-lacustre di età è oligo-aquitana (Cerri, 2000; Cerri *et al.*, 2001), campionata da uno scavo a trincea presente in località *Bortivuile*, lungo la valle del fiume *Tirso* (figura 2.1). Lo spessore del deposito è di circa 5 m, con una copertura variabile ma comunque esigua, costituita da sedimenti recenti. Il litotipo, coerente, si presenta di colore bianco-verdastro e contiene diffuse pomici di dimensioni millimetriche. Nella parte sommitale del deposito i componenti litici, angolari o subangolari, sono rari e di dimensioni da millimetriche a centimetriche; verso il basso, a contatto con il basamento ercinico (Oggiano, 1994), sono molto più frequenti, di dimensioni decimetriche, e passano a *rounded* o *well rounded*. Le caratteristiche generali del deposito ed il contesto geologico-strutturale presentano affinità significative con i depositi epiclastici zeolitizzati del *Logudoro orientale* (Cerri & Oggiano, 2002), tuttavia i dati disponibili al momento consentono solo di ipotizzare una continuità fra il deposito di *Bortivuile* e la formazione epiclastica di “*Badu ‘e Giaga*”.

Fig. 2.1 – Sito di campionamento.



La roccia utilizzata ha un contenuto di clinoptilolite pari al 66% ( $\pm 4\%$ ); altre fasi presenti sono feldspati ( $18\pm 2\%$ ), opale-CT ( $13\pm 1\%$ ), quarzo ( $3\pm 1\%$ ), tracce di biotite e smectite; la zeolite presente è una Ca-clinoptilolite avente la seguente unità formula (Cerri, 2000; Cerri *et al.*, 2002; 2004):



## 2.2. Metodi

### 2.2.1. Preparazione della frazione arricchita in clinoptilolite

E' stata utilizzata la stessa procedura impiegata da Brundu (2008), che si era mostrata particolarmente efficace allo scopo, sebbene sia piuttosto *time-consuming*. La roccia è stata granulata con un frantoio a mascelle in acciaio, sino ad una pezzatura inferiore a 4 cm. Successivamente il materiale è stato progressivamente abraso a secco in un mulino planetario (*Retsch*) privato delle masse battenti. Ciò ha consentito di procedere per abrasione progressiva, piuttosto che per macinazione *s.s.*, traendo vantaggio dalla scarsa durezza e ridotte dimensioni dei cristalli di clinoptilolite, che tende pertanto a concentrarsi nelle frazioni fini più velocemente rispetto al quarzo ed ai feldspati, entrambi più duri e con cristalli di maggiori dimensioni. E' stato eseguito un ciclo di macinazione di 10 minuti a 30 rpm. La polvere ottenuta è stata vagliata per 15 minuti in un setacciatore automatico *Controls D407*, recuperando separatamente le frazioni granulometriche comprese fra 125 e 90  $\mu\text{m}$  e fra 90 e 64  $\mu\text{m}$ . Queste sono state poste a sedimentare in una lama d'acqua demineralizzata (*Dexal*) alta 36 cm, per tempi rispettivamente di 35 s (frazione 125-90  $\mu\text{m}$ ) e di 69 s (frazione 90-64  $\mu\text{m}$ ); allo scadere di tali tempi le sospensioni sono state separate dalle rispettive aliquote sedimentate. I tempi sono stati calcolati utilizzando la legge di *Stokes*, considerando la velocità teorica di sedimentazione di una particella sferica di quarzo avente diametro pari al punto medio di ciascuna delle due classi granulometriche (quindi 108 e 77  $\mu\text{m}$ ). In linea di principio allo scadere di tali tempi le particelle di clinoptilolite si saranno maggiormente concentrate nella frazione surnatante, mentre gran parte del quarzo, del feldspato e della biotite, più densi, si saranno concentrati nella frazione sedimentata. Le due sospensioni recuperate sono state miscelate e poste ad asciugare in stufa a 70°C. Successivamente la polvere è stata posta a reidratare per 24 h in un condizionatore, costituito da una campana contenente sul fondo una soluzione satura di  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , atta a creare un microambiente con umidità relativa prossima al 50% a *c.n.*

Il materiale ottenuto, denominato CZ1, è stato impiegato per le successive fasi sperimentali.

Il procedimento utilizzato, almeno nella fase iniziale, presenta delle analogie con il metodo di arricchimento per *autogenous comminution* proposto da Ibrahim & Inglethorpe (1996), sebbene sia sviluppato in modo differente nelle fasi successive. A differenza di altri metodi di arricchimento (*de' Gennaro e Franco, 1979; Ibrahim & Inglethorpe, 1996; Yusupov et al., 2000*), quello adottato nella presente ricerca, per quanto laborioso, presenta il vantaggio di non implicare l'uso di liquidi pesanti quali ioduro di metilene e miscela



bromoformio/acetone (ormai banditi data la loro pericolosità per la salute umana), inoltre non richiede né separazioni magnetiche, né l'uso di tavole a scosse, né l'impiego dei costosi tensioattivi necessari nelle separazioni per flottazione, che peraltro potrebbero rimanere in parte adsorbiti sulla zeolite, variandone le caratteristiche originarie.

### **2.2.2. Analisi mineralogica quantitativa di CZ1**

Un'aliquota di CZ1 è stata miscelata con  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Buehler*) in un rapporto in peso 80:20; successivamente la miscela è stata micronizzata in un mulino *McCrone*. L'analisi diffrattometrica è stata eseguita presso i laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università "Federico II" di Napoli, con il metodo RIR (*Chipera & Bish*, 1995). È stato impiegato un diffrattometro *Philips PW 1730/3710*, dotato di un tubo al rame e di un monocromatore a grafite sul fascio secondario, nelle seguenti condizioni operative: 40 kV; 30 mA; range di  $2\theta$  3-80°; step size 0.020° di  $2\theta$ ; 10 s/step.

### **2.2.3. Preparazione della clinoptilolite in forma piombo**

Nell'ottenere forme piombo di minerali del gruppo clinoptilolite-heulandite, è prassi comune condurli preventivamente in forma sodio, poiché è sperimentalmente dimostrato che tale passaggio consente di ottenere migliori un maggiore uptake dello ione Pb<sup>2+</sup> (*Semmens & Seyfarth*, 1978; *Gunter et al.*, 1994). Tale metodo ha in effetti consentito anche a Brundu (20008) di massimizzare il contenuto del metallo nella zeolite, pertanto si è seguito lo stesso iter che ha fornito buoni risultati con lo stesso litotipo. 30 g di CZ1 sono stati messi a contatto con 1000 ml di una soluzione 1 M di NaCH<sub>3</sub>COO (*Merck RPE*, grado di purezza  $\geq 99\%$ ) in una bottiglia di vetro *Simax* chiusa con un tappo a vite in PP. Sono stati eseguiti 10 cicli di scambio, della durata di 2 h ciascuno, ad una temperatura di 65 °C mantenuta costante inserendo la bottiglia in un bagno termoregolato (piastra riscaldante *IKA RCT basic* e termostato *IKA ETS-D5*). Durante lo scambio la soluzione è stata mantenuta in agitazione continua (ancoretta magnetica rivestita in *Teflon*; 500 rpm). Al termine di ogni ciclo di scambio liquido e solido sono stati separati utilizzando una centrifuga *Hettich Universal 320* fino a completa sedimentazione della polvere. Dopo l'ultimo scambio il materiale è stato lavato 10 volte con acqua deionizzata (deionizzatore *Smeg WP3000*) per eliminare la soluzione di NaCH<sub>3</sub>COO residua.

La polvere ottenuta, denominata CZ2, è stata asciugata in stufa per una notte a 70 °C e successivamente posta a reidratare nel condizionatore per 24 h.

Per passare dalla *Na-form* alla *Pb-form*, un quantitativo di 23 g di CZ2 è stato messo a contatto con 767 ml di una soluzione 0.5 M di  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (realizzata a partire dal sale tri-idrato -  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  *Normapur RPE-ACS*; grado di purezza >99.5%). Le condizioni di temperatura, agitazione meccanica e rapporto solido/liquido adottate sono state le medesime impiegate nello scambio con il sodio, ma in questo caso sono stati eseguiti 4 passaggi di 2 h ciascuno. Al termine dell'ultimo scambio, dopo aver separato solido e liquido per centrifugazione, la polvere è stata lavata 10 volte con acqua deionizzata per eliminare la soluzione di  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  residua, asciugata in stufa a 70 °C e successivamente posta a reidratare nel condizionatore per 24 h.

La polvere ottenuta dopo quest'ultimo processo di scambio è stata denominata CZ3.

#### **2.2.4. Micronizzazioni**

Una quantità pari a 21 g di CZ3 è stata micronizzata (*McCrone*). Le micronizzazioni sono state effettuate ponendo nel mulino 1200 mg di polvere con 10 ml di acqua deionizzata per un tempo di 15'. Il materiale è stato asciugato in stufa e posto nel condizionatore per 24 h.

Tutte le fasi sperimentali successive sono state sviluppate su CZ3 micronizzato, se non diversamente indicato.

#### **2.2.5. Trattamenti termici**

Undici aliquote da 1800 mg di CZ3 sono state sottoposte ad altrettanti distinti trattamenti termici, di 2 ore ognuno, alle temperature di 200, 300, 400, 500, 600, 625, 650, 675, 700, 800 e 900°C utilizzando una muffola *Controls*. Dopo il trattamento i materiali sono stati posti nel condizionatore per 24 ore.

#### **2.2.6. Test di cessione**

Sono stati eseguiti test di cessione di  $\text{Pb}^{2+}$  su CZ3 e sulle polveri trattate termicamente a 200, 300, 400, 500, 600, 675, 700, 800 e 900°C. I rilasci sono stati valutati nei confronti di una soluzione 0.5 M di  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (*Merck RPE*, grado di purezza  $\geq 99\%$ ). Per ogni test 1200 mg di materiale sono stati posti in una provetta in policarbonato a contatto per 2 h con 40 ml di soluzione, lavorando pertanto con lo stesso rapporto solido/liquido (30 g/l) utilizzato in tutti gli scambi precedenti. Sono stati eseguiti 10 cicli di scambio, con agitazione periodica, ad una temperatura di 25°C. Al termine di ogni ciclo liquido e solido sono stati separati per

centrifugazione. Conclusi gli scambi, le polveri sono state lavate 10 volte con acqua deionizzata, asciugate in stufa a 70°C e poste nel condizionatore per 24 h.

### 2.2.7. Analisi chimiche degli eluati

Le analisi chimiche degli eluati sono state effettuate in assorbimento atomico (AAS) presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università "Federico II" di Napoli impiegando uno spettrofotometro *Perkin Elmer 2100*. Sui bianchi e sugli eluati relativi agli scambi con NaCH<sub>3</sub>COO sono stati determinati K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>; su quelli derivanti dal caricamento a piombo sono stati rilevati Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>.

### 2.2.8. Misure del pH

Il pH dei bianchi e degli eluati è stato misurato con un *pHmetro XS PH510*. I pH delle soluzioni di partenza, e degli eluati raccolti al termine di ogni ciclo di scambio, sono stati misurati alle stesse temperature alle quali sono avvenuti gli scambi.

### 2.2.9. Analisi chimiche dei solidi

Aliquote di CZ2 e CZ3 sono state analizzate in plasma massa presso i laboratori della *ActLab* di *Ancaster (Ontario, Canada)* con il metodo *Fusion-ICP/MS*. Per ogni campione sono stati analizzati gli elementi maggiori ed il contenuto in piombo. Per il campione CZ3 è stata eseguita un'ulteriore misura del contenuto di piombo per *ICP-OES*.

Poiché la *ActLab* richiede un quantitativo di 5 g per la determinazione della L.o.I., e non potendo "sacrificare" una così elevata aliquota dei campioni CZ2 e CZ3 per tale finalità, la perdita al fuoco è stata misurata nel laboratorio di Sassari. Per ogni determinazione sono state prelevate due aliquote da 200 mg ciascuna, le quali sono state poste in muffola per 2 h a 1000°C. Al termine della calcinazione il materiale è stato pesato e la perdita al fuoco è stata calcolata utilizzando la seguente formula:

$$L.o.I. = \frac{(P_i - P_f)}{P_i} \times 100$$

dove:

$P_i$  è il peso iniziale del campione;

$P_f$  è il peso finale del campione.

## 2.2.10. Determinazione della Capacità di Reidratazione (R.C.)

La valutazione della R.C. (*Rehydration Capacity*) a seguito di trattamenti termici è stata eseguita utilizzando la procedura proposta da *Langella et al.* (2003), adottata anche da Brundu (2008). L'assunto su cui si basa tale procedura è che l'intera perdita di peso per calcinazione compete ad acqua situata nei canali della zeolite. Al materiale idratato e non trattato termicamente viene attribuita una R.C. del 100%. Concettualmente a questo valore sono riferiti i recuperi di peso, in seguito a reidratazione per 24 h al 50% di U.R., dei materiali riscaldati alle diverse temperature. Nella pratica la formula utilizzata è la seguente:

$$R.C. = 100 - \frac{P_R - P_{TR}}{P_R - P_{calc}} \times 100$$

dove:

$P_R$  è il peso iniziale del campione (condizionato per 24 h al 50% di U.R.);

$P_{TR}$  è il peso dello stesso campione trattato termicamente alla temperatura T per 2 h e successivamente posto a reidratare per 24 h al 50% di U.R.;

$P_{calc}$  è il peso finale del campione calcinato a 1000 °C.

È evidente che per il materiale non trattato termicamente  $P_R = P_{TR}$ , pertanto R.C. = 100%.

La determinazione della R.C. è stata eseguita su 22 aliquote da 200 mg ciascuna di CZ3 (due aliquote per ciascuno degli 11 trattamenti termici eseguiti). Durante l'esecuzione della prova l'umidità relativa (R.H.%) all'interno del condizionatore è stata monitorata con un data logger di temperatura ed umidità (Ebro EBI 20 TH).

## 2.2.11. Analisi in diffrazione X

Le determinazioni diffrattometriche sono state realizzate impiegando un diffrattometro *Siemens D5000*, radiazione  $\text{CuK}\alpha$ , voltaggio 40 kV, amperaggio 30 mA, *range* di  $2\theta$  da 2° a 80°, *step size* 0.020° di  $2\theta$ , *time per step* 2 s, software di gestione *Bruker Diffrac Plus*. Tutti i campioni sono stati miscelati con  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (in un rapporto 80:20 in peso) e micronizzati. Sono state eseguite le analisi di CZ1, CZ2, CZ3 e di tutti i campioni trattati termicamente, incluso il campione di CZ3 dopo la calcinazione a 1000°C atta alla determinazione della L.o.I. Per poterli confrontare fra loro, i diffrattogrammi sono stati normalizzati rispetto al *pattern* dell'allumina sia per intensità che per posizione dei riflessi.

### 2.2.12. Analisi Termogravimetriche

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite presso il *Department of Earth Sciences* della *Indiana University* a Bloomington (Indiana, USA), utilizzando un apparecchio TA SDT 2960. I risultati sono stati elaborati con il software TA Universal Analysis 2000 V4.2E. Prima di ogni analisi sono state registrate le condizioni di temperatura ed umidità relativa con le quali si sono equilibrate le aliquote di campione destinate all'analisi. Sono state eseguite cinque analisi, tutte in aria, di aliquote fra 15 e 19 mg, del campione CZ3 eseguite con le seguenti modalità:

1. da temperatura ambiente fino a 1000°C, con un gradiente di 10°C/min, partendo da RH 42%;
2. da temperatura ambiente fino a 1000°C, con un gradiente di 10°C/min, partendo da RH 52%;
3. da temperatura ambiente fino a 1000°C, con un gradiente di 10°C/min, mantenendo per 3 ore il campione a 1000°C;
4. da 26°C fino a 100°C, con un gradiente di 10°C/min; il campione è stato tenuto per 2 ore a 100°C poi raffreddato, con lo stesso gradiente, fino a 26°C, temperatura che è stata mantenuta per due ore; questo ciclo è stato ripetuto ogni 100°C fino a 900°C, con 3 ore finali a 26°C prima di concludere l'analisi;
5. rappresenta un dettaglio dell'analisi precedente nell'intervallo 600-700°C; nello specifico si è partiti da 26°C riscaldando il campione fino a 600°C, temperatura che è stata mantenuta per 2 ore, e poi raffreddandolo fino a 26°C temperatura che è stata mantenuta per 2 ore; questo loop è stato ripetuto per temperature di 625, 650, 675 e 700°C; gradiente di 10°C/min sia in riscaldamento che in raffreddamento.

### 3. RISULTATI

#### 3.1. Composizione mineralogica del materiale arricchito in clinoptilolite

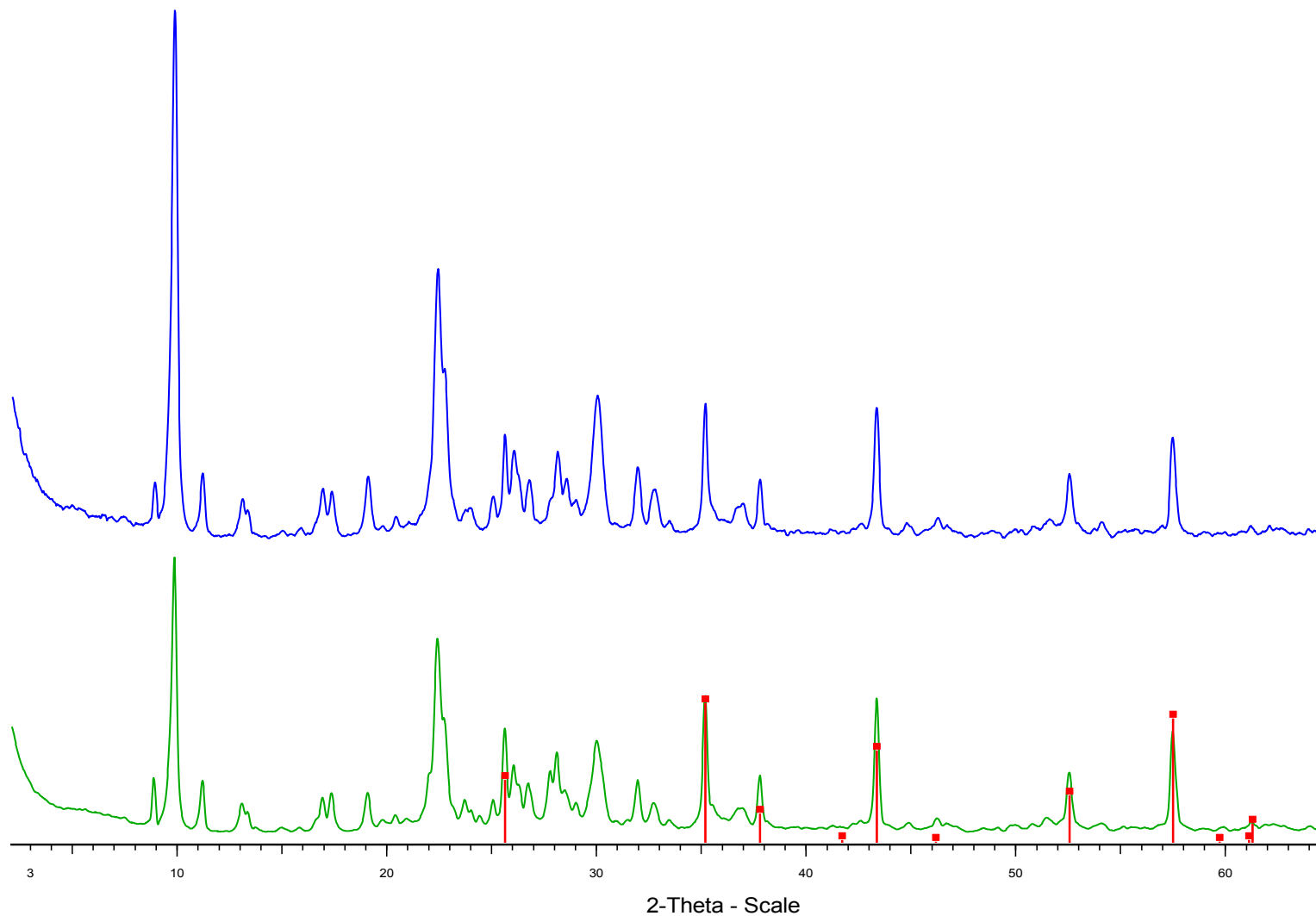
La tabella 3.1 illustra la composizione mineralogica quantitativa di CZ1:

**Tab. 3.1** – Composizione mineralogica (% in peso) di CZ1.

	<b>clinoptilolite</b>	<b>feldspato</b>	<b>biotite</b>	<b>quarzo</b>	<b>TOTALE</b>	<b>Vetro (per diff.)</b>
<b>CZ1</b>	90	2	tracce	tracce	92	8
<b>Errore</b>	±5	±1	-	-	±6	-

Nella figura 3.1 è riportato il confronto fra il materiale tal quale e quello arricchito (CZ1), con i diffrattogrammi normalizzati rispetto al contenuto in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Fig. 3.1** – Confronto fra i diffrattogrammi del materiale tal quale (verde) ed arricchito (CZ1, in blu), normalizzati rispetto al contenuto in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (pattern in rosso).



### 3.2. Risultati del processo di preparazione della forma piombo

Nelle tabelle 3.2 e 3.3 sono riportate le composizioni chimiche del materiale condotto in forma sodio (CZ2) e successivamente in forma piombo (CZ3).

Tab. 3.2 – Composizione chimica di CZ2 e CZ3 (%).

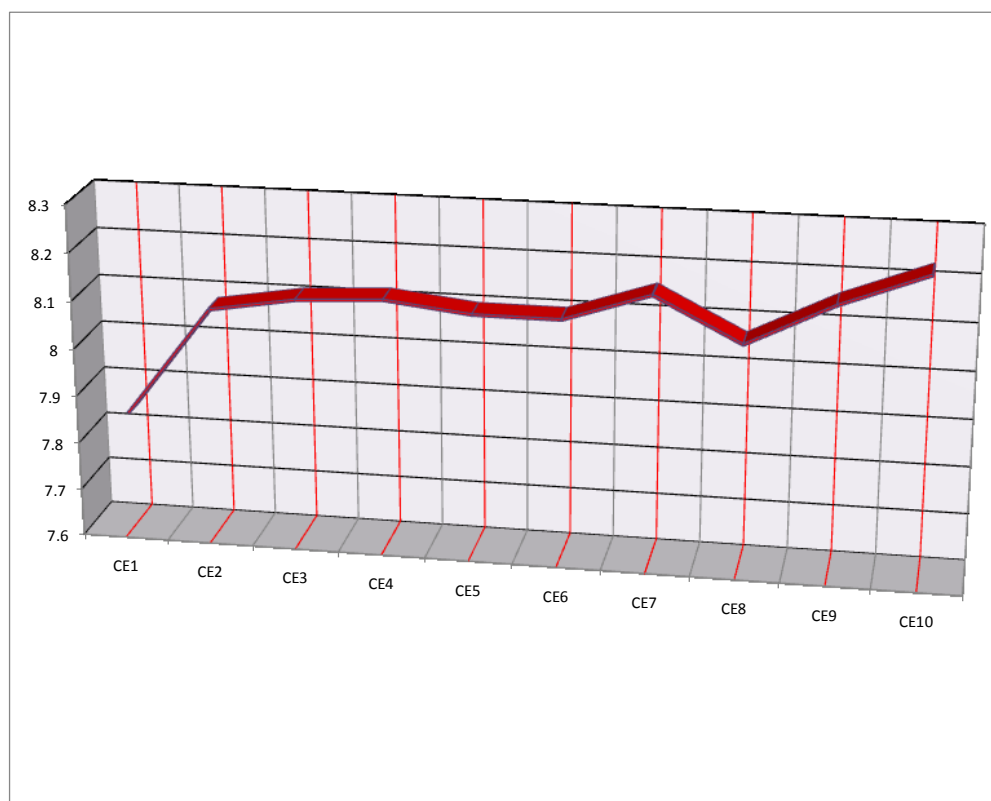
SAMPLE	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PbO	LOI	Total
CZ2	63.49	12.39	0.69	0.01	0.47	0.31	6.08	0.44	0.19	0.02	0.00	14.98	99.07
CZ3	51.01	10.03	0.54	0.01	0.36	0.26	0.21	0.31	0.16	0.02	26.82	12.41	102.14

Tab. 3.3 – Composizione chimica di CZ2 e CZ3 espresse su base anidra (%).

SAMPLE	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	PbO	Total
CZ2	75.50	14.73	0.82	0.01	0.56	0.37	7.23	0.52	0.22	0.02	0.00	100.00
CZ3	56.85	11.18	0.60	0.01	0.40	0.29	0.23	0.35	0.18	0.02	29.89	100.00

La soluzione di acetato di sodio utilizzata per la preparazione di CZ2 aveva un pH compreso fra 8.2 e 8.3; nella figura 3.2 è riportato l'andamento del valore di pH registrato al termine dei 10 cicli di scambio eseguiti.

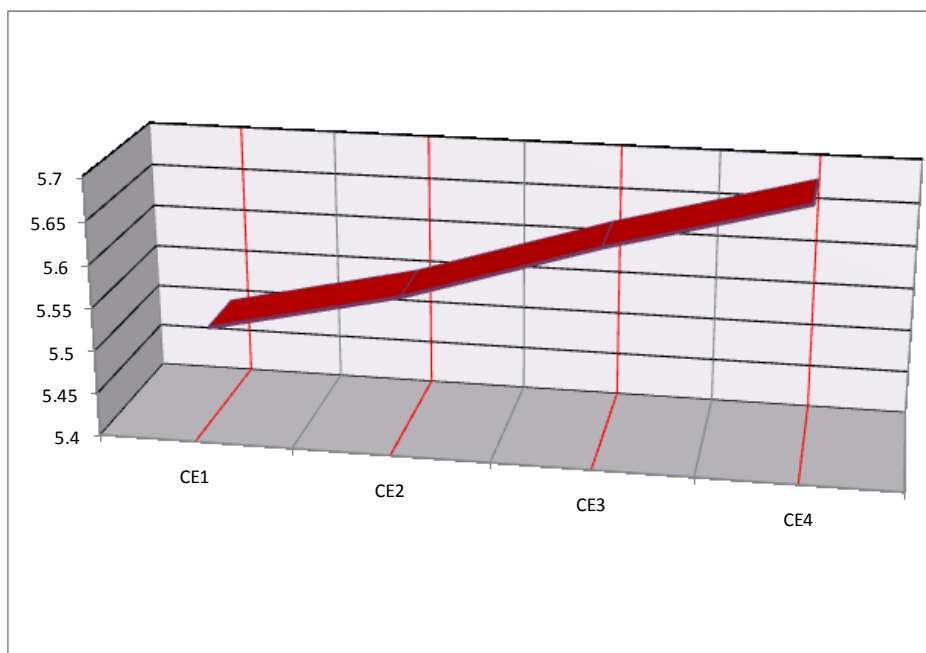
Fig. 3.2 – Valori di pH registrati al termine di ogni ciclo di scambio eseguito in acetato di sodio





La soluzione di acetato di piombo utilizzata per la preparazione di CZ3 aveva un pH compreso fra 5.5 e 5.6; nella figura 3.3 è riportato l'andamento del valore di pH registrato al termine dei 4 cicli di scambio eseguiti.

**Fig. 3.3** – Valori di pH registrati al termine di ogni ciclo di scambio eseguito in acetato di piombo

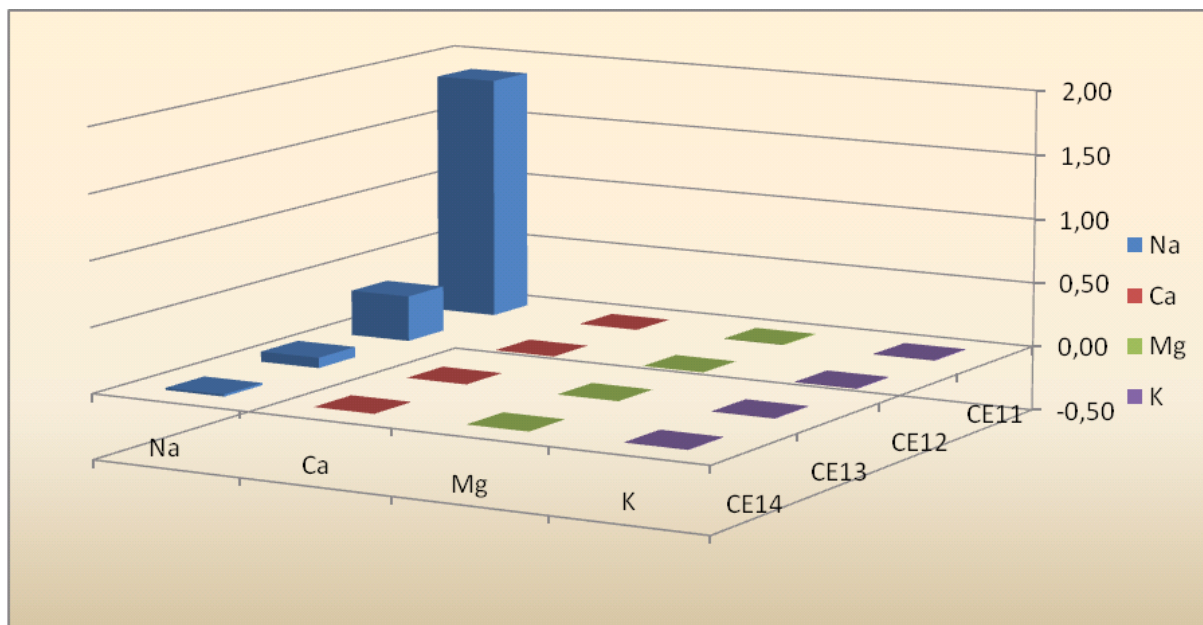


I risultati delle analisi in AAS eseguite sugli eluati ottenuti durante il passaggio dalla forma sodio a quella piombo sono indicati nella tabella 3.4 ed in figura 3.4.

**Tab. 3.4** – Cessioni di  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  da CZ2 nello scambio con acetato di piombo (meq/g).

Scambio	CEC (meq/g)				Tot.
	Na	Ca	Mg	K	
CE11	1,88	0,00	0,01	0,01	1,90
CE12	0,35	0,00	0,00	0,00	0,36
CE13	0,08	0,00	0,00	0,00	0,08
CE14	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
Tot.	2,33	0,00	0,01	0,02	2,35

**Fig. 3.4** – Rappresentazione grafica dei risultati in tabella 3.5



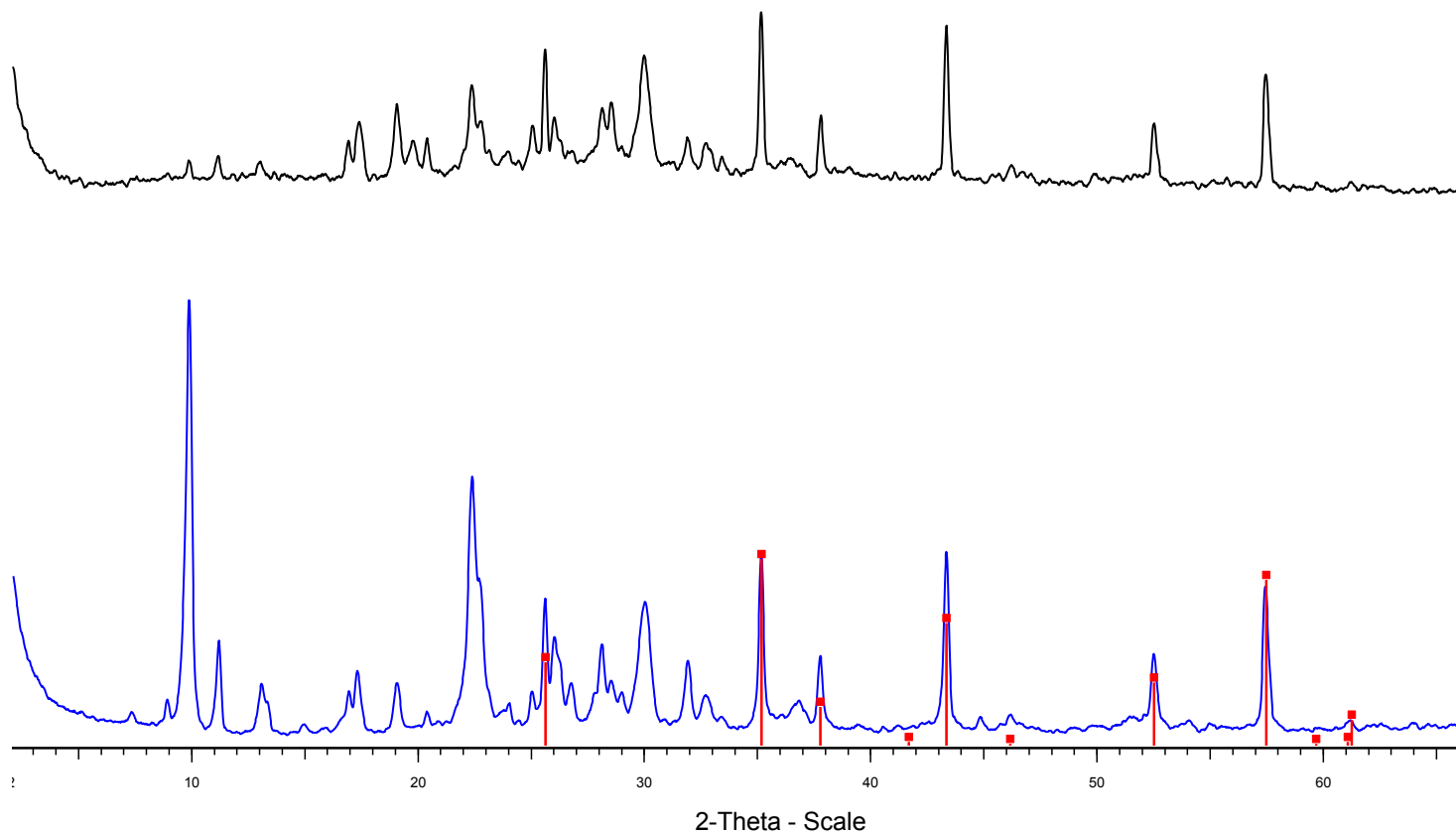
Sulla base della somma dei meq/g di sodio, potassio, calcio e magnesio ceduti, CZ3 risulta contenere 2.35 meq/g di piombo.

Le differenze dei pattern rilevati mediante le analisi in diffrazione X fra il materiale in forma sodio e quello in forma piombo sono mostrate nella figura 3.5.

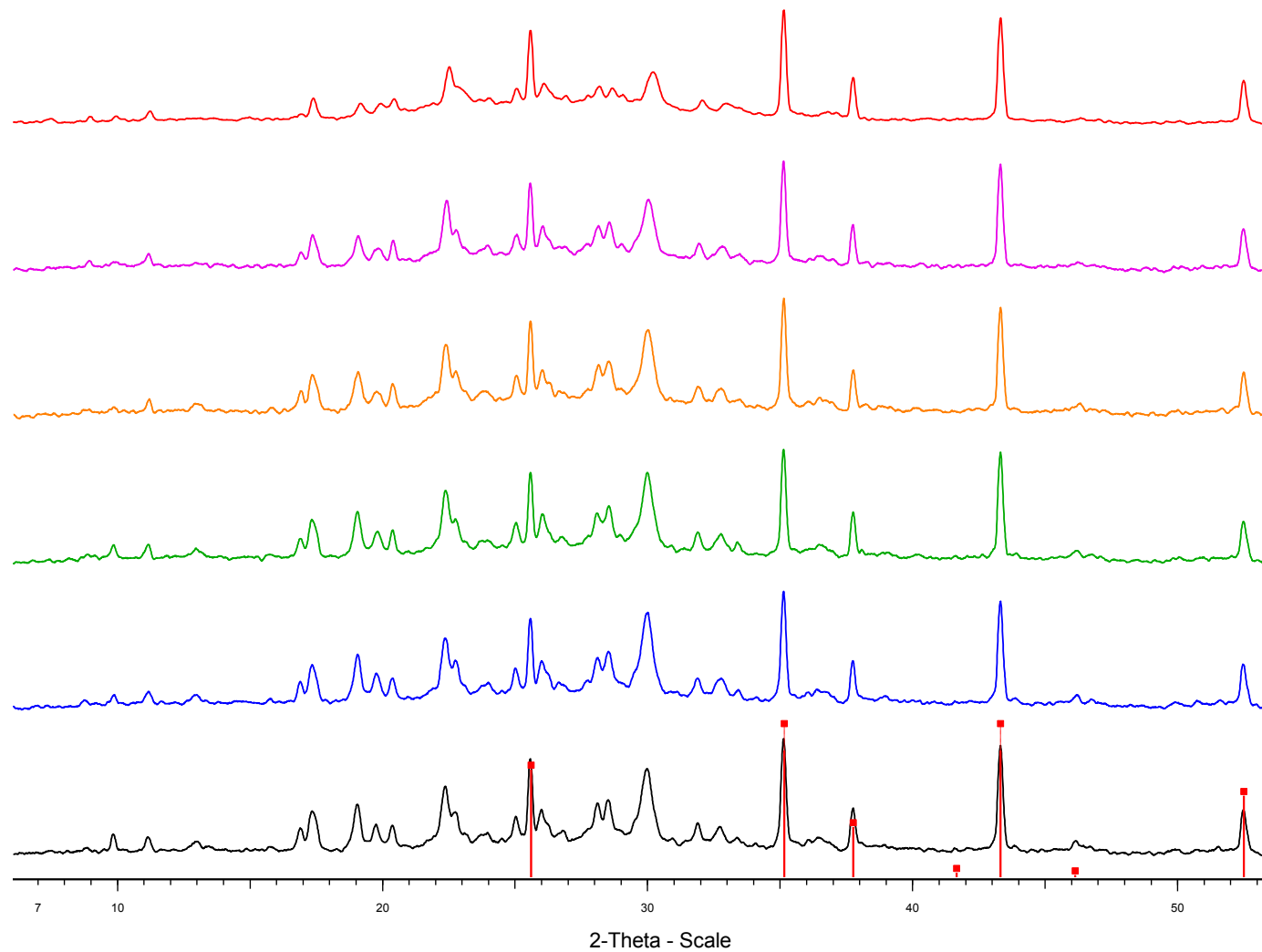
### 3.3. Diffattogrammi dei materiali trattati termicamente

Nelle figure da 3.6 a 3.8 sono riportati i diffattogrammi XRPD delle aliquote di CZ3 sottoposte ai diversi trattamenti termici. Le intensità dei picchi relativi alla  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sono normalizzate in tutti i diffattogrammi.

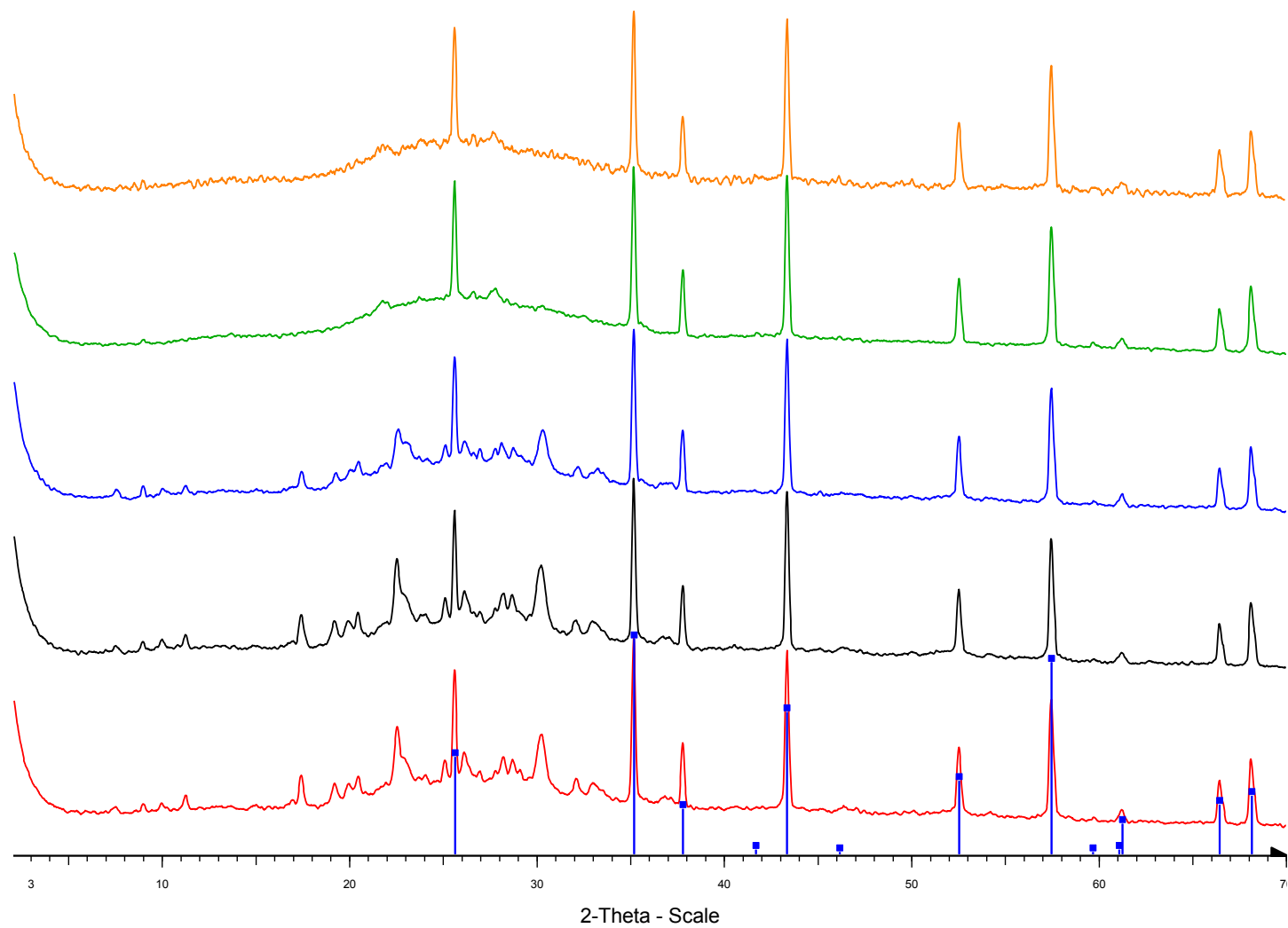
**Fig. 3.5** – Confronto fra i diffrattogrammi del materiale in forma sodio (CZ2, in blu) ed in forma piombo (CZ3, in nero), normalizzati rispetto al contenuto in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pattern in rosso).



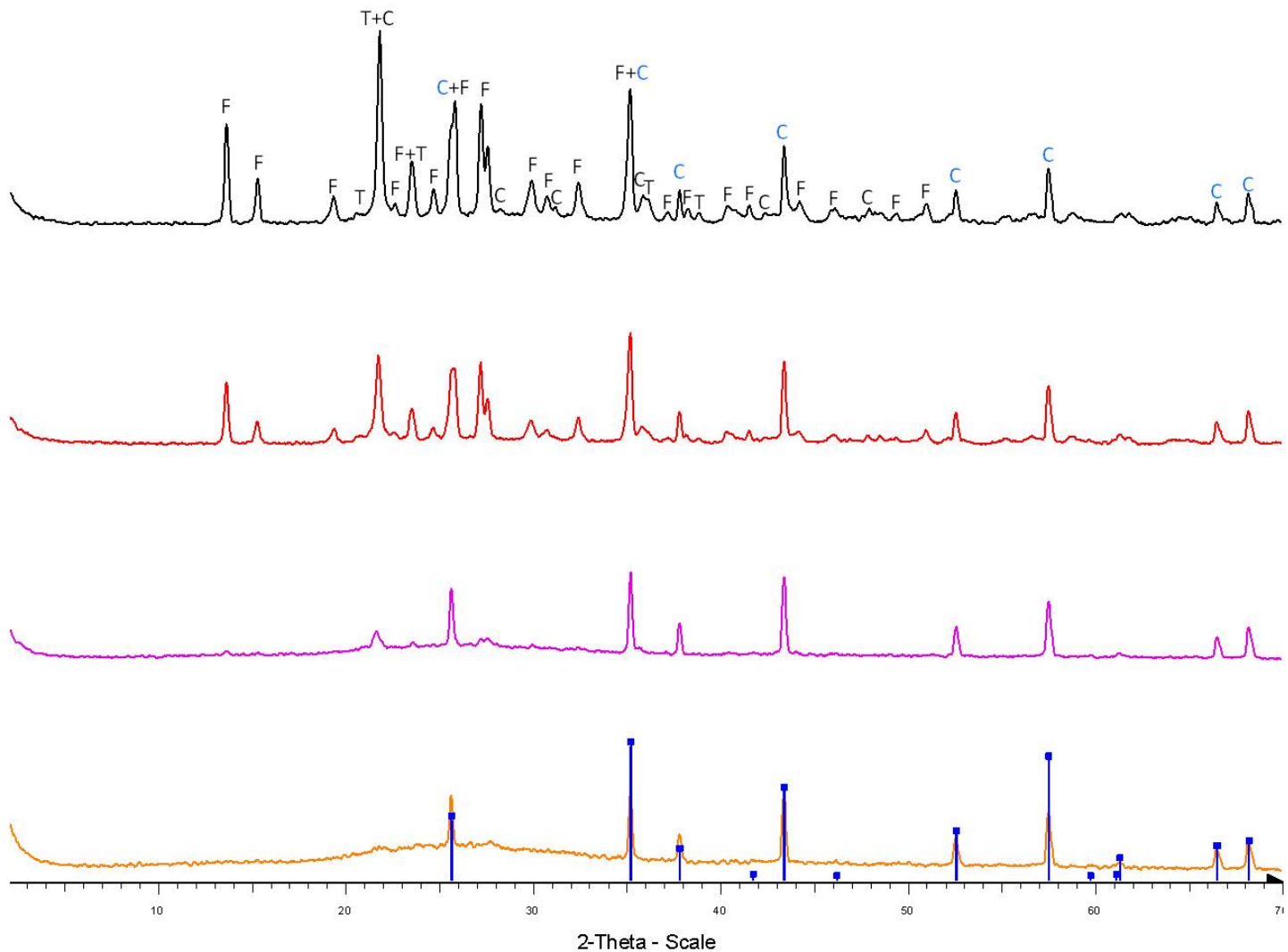
**Fig. 3.6** – Diffratogrammi di CZ3 unheated (nero), e riscaldato rispettivamente a 200°C (blu), 300°C (verde), 400°C (arancione), 500°C (viola) e 600°C (rosso), normalizzati rispetto al contenuto in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pattern in rosso).



**Fig. 3.7** – Diffratogrammi di CZ3 riscaldato rispettivamente a 600°C (rosso), 625°C (nero), 650°C (blu), 675°C (verde) e 700°C (arancione), normalizzati rispetto al contenuto in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Fig. 3.8** – Diffratogrammi di CZ3 riscaldato rispettivamente a 700°C (arancione), 800°C (viola), 900°C (rosso) e 1000°C (nero), normalizzati rispetto al contenuto in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (pattern in blu e lettera C). F: Pb-Feldspato; T: Tridimite; C: Cristobalite



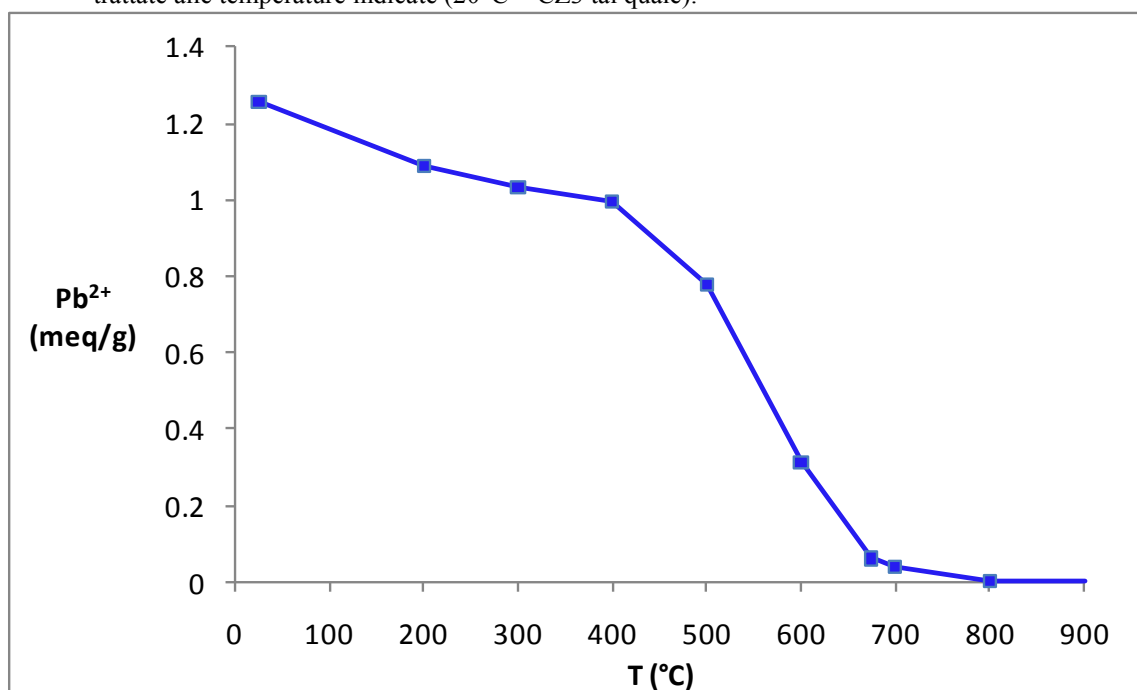
### 3.4. Risultati dei test di cessione in acetato di sodio

Dalle analisi in AAS sugli eluati ed i rispettivi bianchi sono state ricavate le cessioni di piombo in  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  da parte dei diversi campioni di CZ3: i risultati sono riportati nella tabella 3.5; il totale del  $\text{Pb}^{2+}$  ceduto dalle varie aliquote di CZ3 è diagrammato in figura 3.9 in funzione della temperatura alla quale lo stesso campione è stato sottoposto.

**Tab. 3.5** – Cessioni di  $\text{Pb}^{2+}$  (in meq/g) durante i cicli di scambio in  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  da parte di CZ3 unheated e delle aliquote di CZ3 trattate alle temperature indicate ( $20^\circ\text{C}$  = CZ3 tal quale).

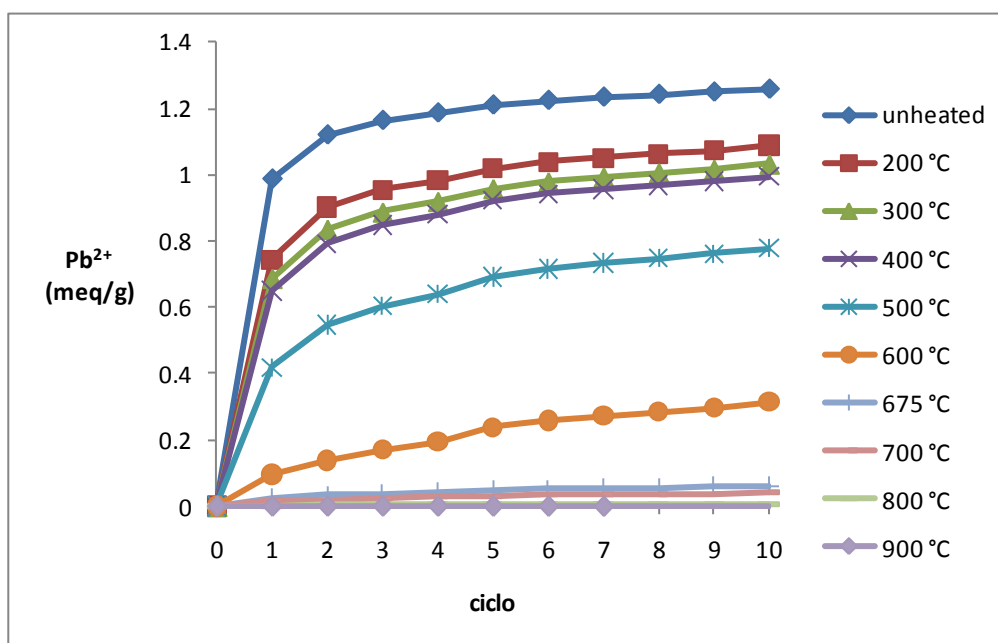
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	tot.
<b>20 °C</b>	0.99	0.13	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>1.26</b>
<b>200 °C</b>	0.74	0.16	0.05	0.03	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>1.09</b>
<b>300 °C</b>	0.69	0.15	0.05	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	<b>1.03</b>
<b>400 °C</b>	0.65	0.14	0.05	0.03	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	<b>1.00</b>
<b>500 °C</b>	0.42	0.13	0.06	0.04	0.05	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	<b>0.78</b>
<b>600 °C</b>	0.10	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	<b>0.31</b>
<b>675 °C</b>	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.06</b>
<b>700 °C</b>	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.04</b>
<b>800 °C</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>
<b>900 °C</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<b>0.00</b>

**Fig. 3.9** – Totale di  $\text{Pb}^{2+}$  ceduto (meq/g) nei test in  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  da parte di CZ3 unheated e delle aliquote di CZ3 trattate alle temperature indicate ( $20^\circ\text{C}$  = CZ3 tal quale).



Nella figura 3.10 sono indicati, per le diverse aliquote di CZ3, gli andamenti della cessione (cumulata) di piombo misurata nel corso dei dieci cicli di scambio eseguiti in acetato di sodio.

**Fig. 3.10** – Cessioni cumulate di  $Pb^{2+}$  (meq/g) nel corso dei dieci cicli di scambio in  $NaCH_3COO$  da parte di CZ3 unheated e delle aliquote di CZ3 trattate alle temperature indicate ( $20^\circ C = CZ3$  tal quale).



Per quanto concerne gli ioni potassio, calcio e magnesio, le cui cessioni sono riportate nella tabella 3.6, si è osservato quanto segue: nessuno dei materiali ha ceduto calcio, le cessioni di magnesio non hanno mai superato gli 0.01 meq/g e quelle di potassio gli 0.05 meq/g (nell'aliquota trattata a  $600^\circ C$ ). Non si sono osservate cessioni di questi cationi da parte dei materiali trattati a partire da  $700^\circ C$ .

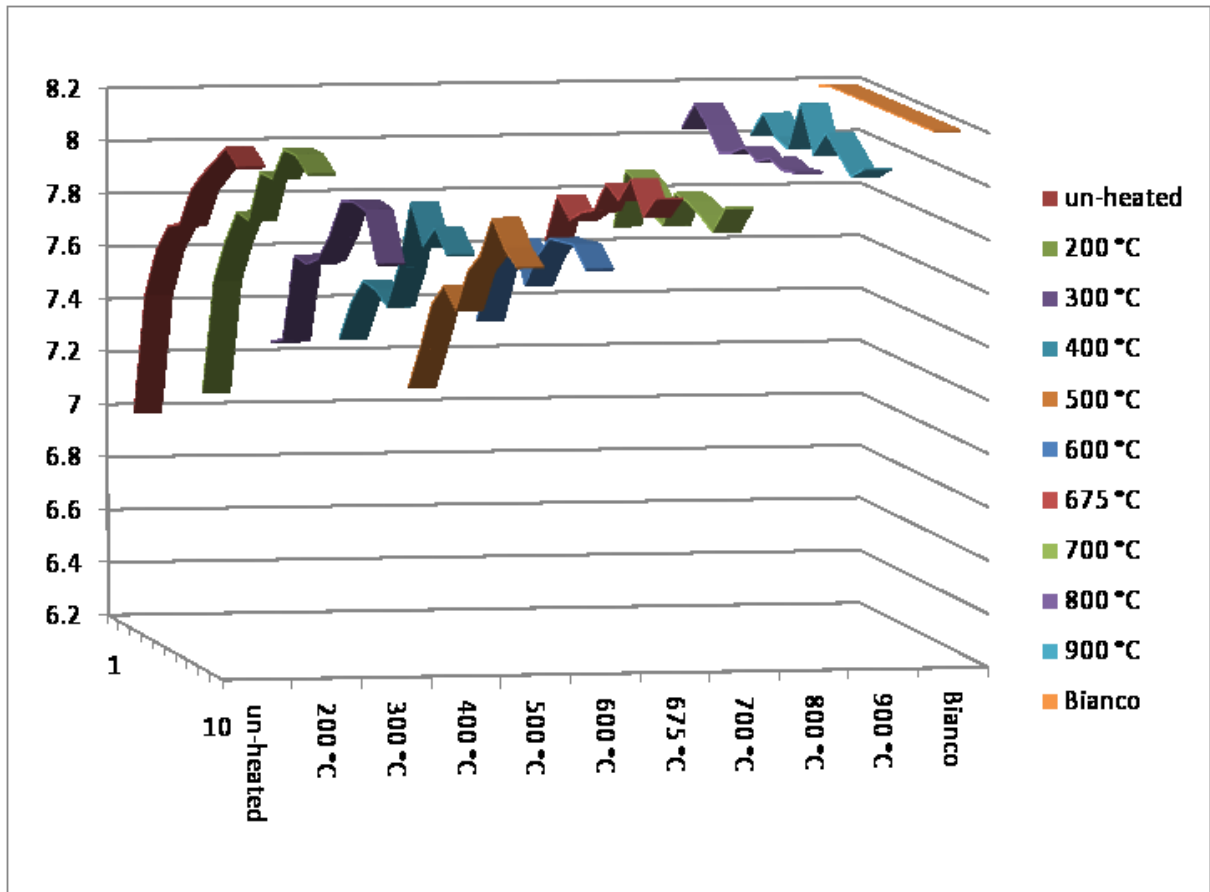
**Tab. 3.6** – Cessioni di  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  (in meq/g) durante i cicli di scambio in  $NaCH_3COO$  da parte di CZ3 trattato alle temperature indicate ( $20^\circ C = CZ3$  tal quale).

	20 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	675 °C	700 °C	800 °C	900 °C
$K^+$	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00
$Ca^{2+}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$Mg^{2+}$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00



Il pH della soluzione di NaCH<sub>3</sub>COO utilizzata per gli scambi (preparata in tre momenti diversi, dato il volume richiesto) è risultato compreso pari a 8.2. I valori di pH degli eluati, determinati al termine di ogni ciclo di scambio, sono riportati nella figura 3.12

Fig. 3.11 – pH della soluzione di NaCH<sub>3</sub>COO (bianco) e negli eluati al termine di ogni ciclo di scambio.



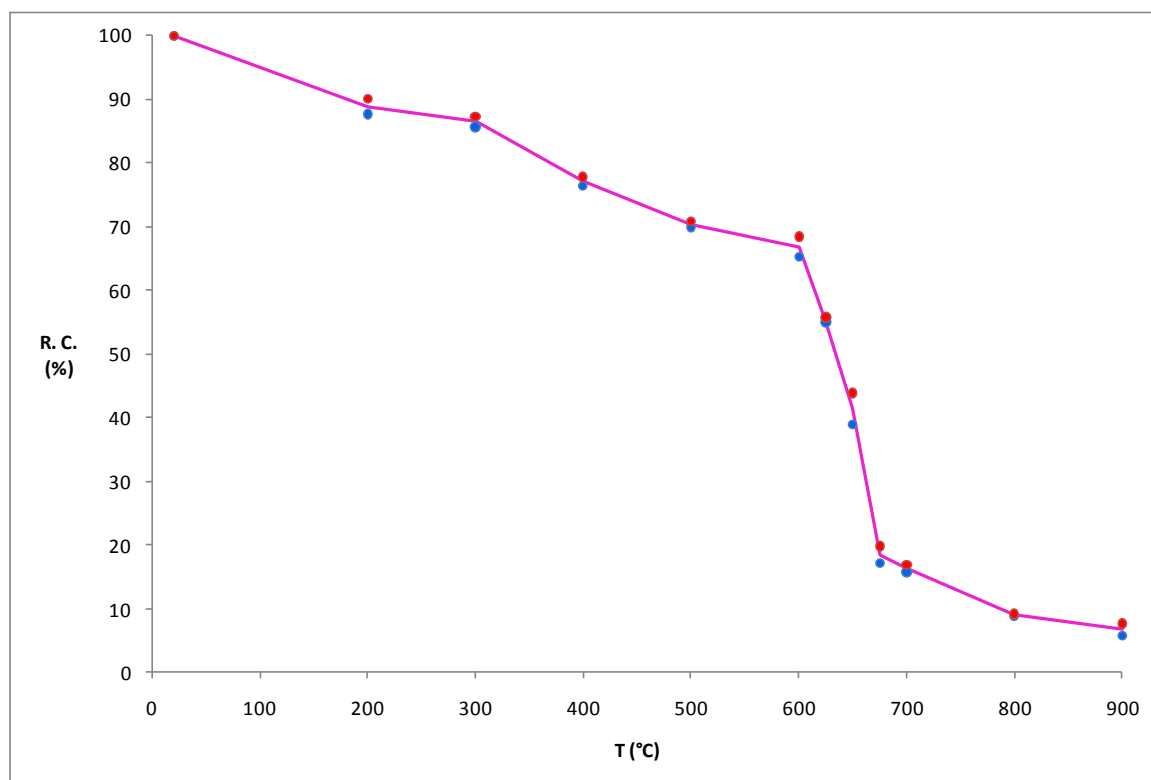
### 3.5. Risultati delle determinazioni della Capacità di Reidratazione

I risultati delle determinazioni della Capacità di Reidratazione delle varie aliquote di CZ3, riscaldato e non, sono riportati nella tabella 3.7 e diagrammati nella figura 3.12. Si ricorda che al materiale non trattato termicamente (CZ3 – 20°C) viene attribuita una R.C. pari al 100%.

**Tab. 3.7** – R.C. delle aliquote di CZ3 unheated e trattate termicamente alle temperature indicate.

T (°C)	20	200	300	400	500	600	625	650	675	700	800	900
T condiz. (°C)		16	16	17	18	20	20	20	20	20	20	20
R. H. condiz. (%)		25	25	45	45	52	52	52	52	52	52	52
		72	72	60	60	55	55	55	55	55	55	55
<i>A</i>	100	87.6	85.7	76.5	70.0	65.3	55.0	38.9	17.1	15.7	8.8	5.7
<i>B</i>	100	90.0	87.3	77.8	70.9	68.4	55.7	43.9	19.8	16.9	9.2	7.6
<b>R. C. (%)</b>	<b>100</b>	<b>88.8</b>	<b>86.5</b>	<b>77.1</b>	<b>70.4</b>	<b>66.9</b>	<b>55.4</b>	<b>41.4</b>	<b>18.4</b>	<b>16.3</b>	<b>9.0</b>	<b>6.7</b>
<i>scarto</i>	-	±1.2	±0.8	±0.7	±0.5	±1.6	±0.4	±2.5	±1.4	±0.6	±0.2	±1.0

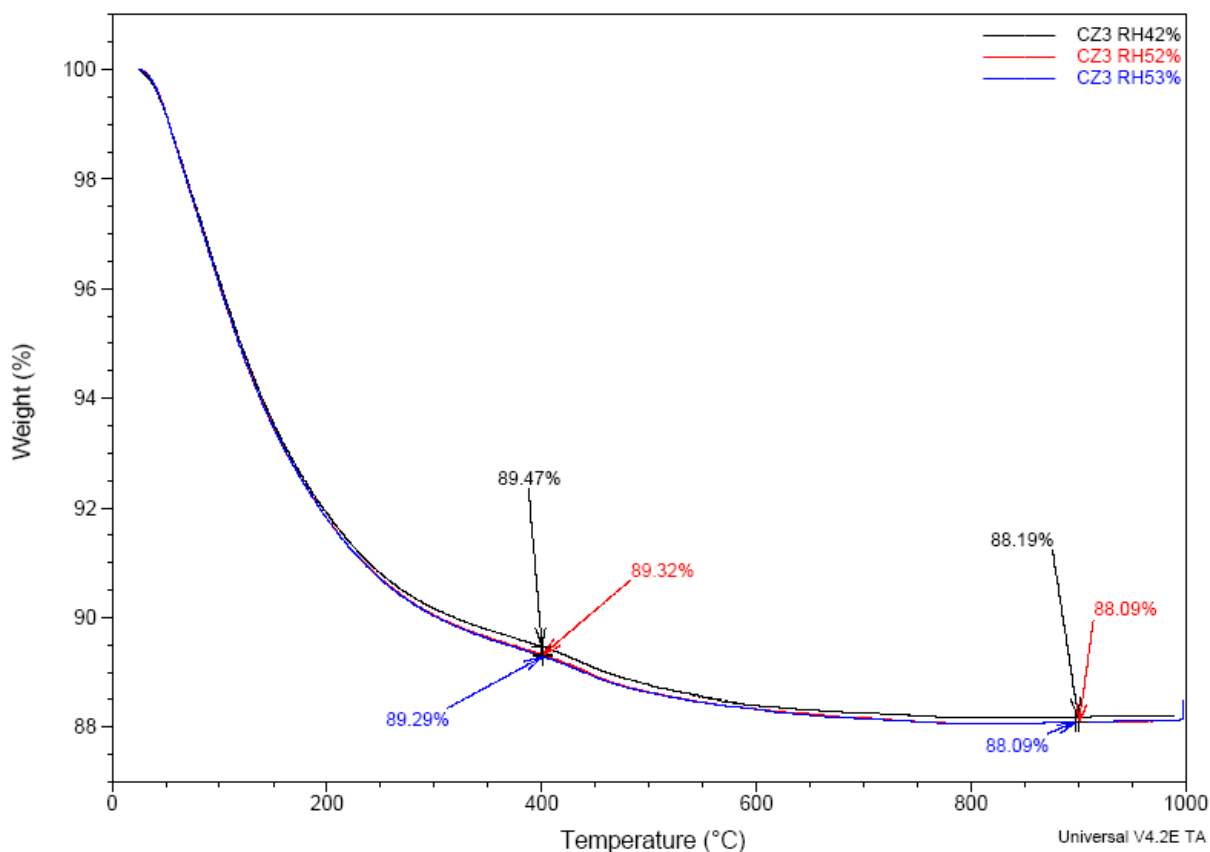
**Fig. 3.12** – R.C. delle aliquote di CZ3 unheated e trattate termicamente alle temperature indicate.



### 3.6. Risultati delle analisi Termogravimetriche

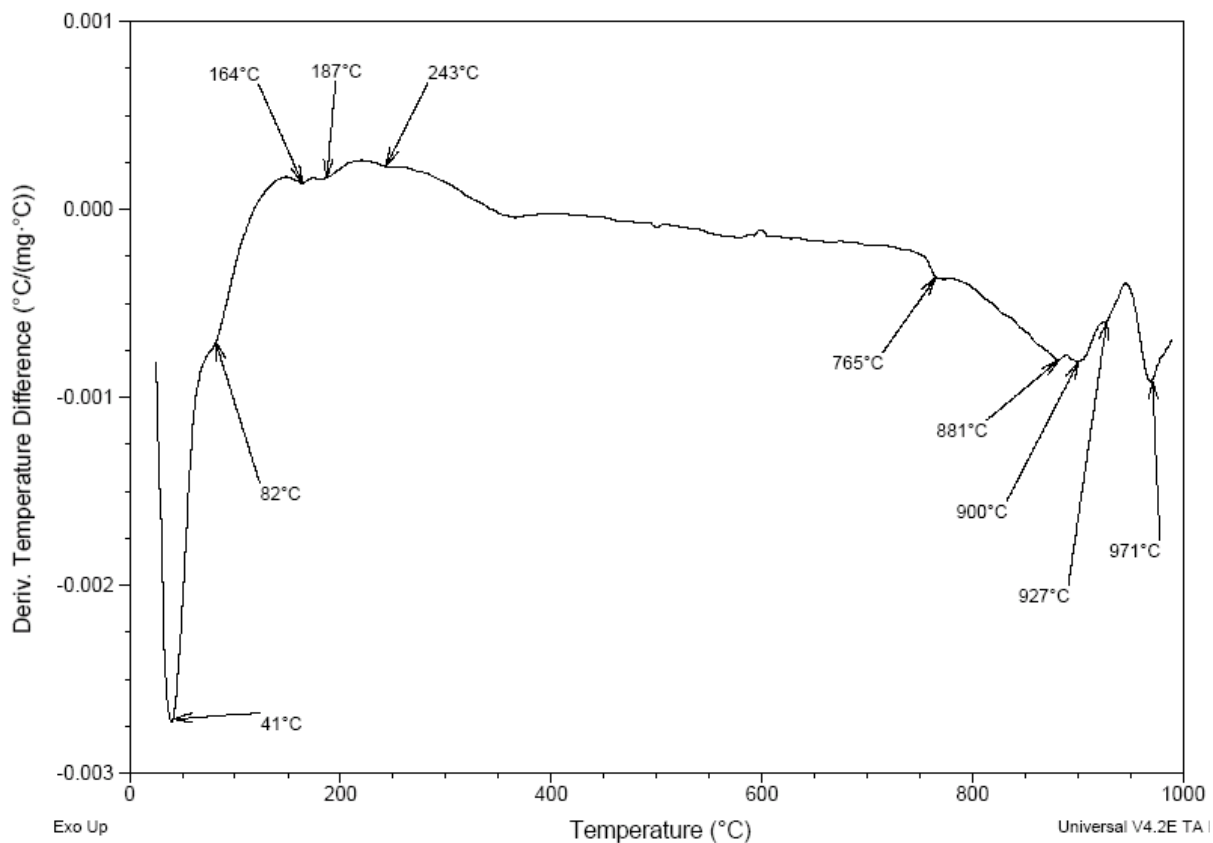
La figura 3.13 riporta le curve TG di tre campioni di CZ3 condizionati ai valori di umidità relativa (RH%) indicati. Gli andamenti sono identici, con perdite di peso che si differenziano leggermente, risultando ordinate in modo crescente con il valore della RH%.

Fig. 3.13 – Curve TG di CZ3 condizionati a differenti valori di umidità relativa (RH%).



Le figure da 3.14 a 3.16 riportano le curve DTA corrispondenti ai tre campioni di CZ3. Si nota un primo endotermico molto marcato fra 36 e 41°C, seguito da un secondo a 81-82°C; successivamente, nell'ambito di un blando esotermico che si estende grosso modo fra 150 e 350°C, si rilevano tre deboli endotermici rispettivamente a 162-164°C, 186-188°C e 241-247°C. A 765-768°C vi è un altro picco endotermico, seguito da una coppia di endotermici piuttosto ravvicinata che si collocano il primo fra 881 e 890°C, il secondo fra 900 e 908°C. Un blando endotermico a 925-927°C non è altrettanto individuabile su una delle tre curve, mentre è molto marcato su tutte le DTA il picco endotermico a 969-971°C.

**Fig. 3.14** – Curva DTA di CZ3 condizionato al 42% di umidità relativa (RH%).



**Fig. 3.15** – Curva DTA di CZ3 condizionato al 52% di umidità relativa (RH%).

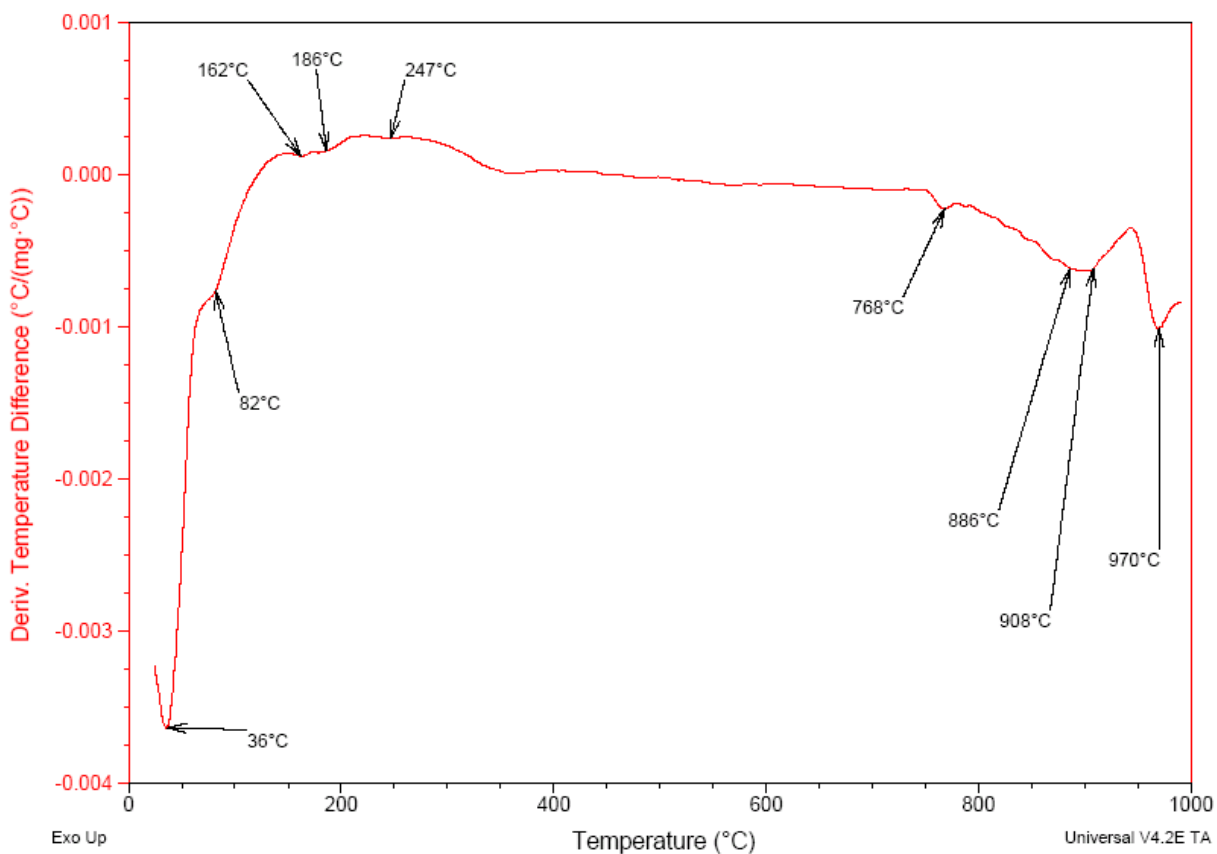
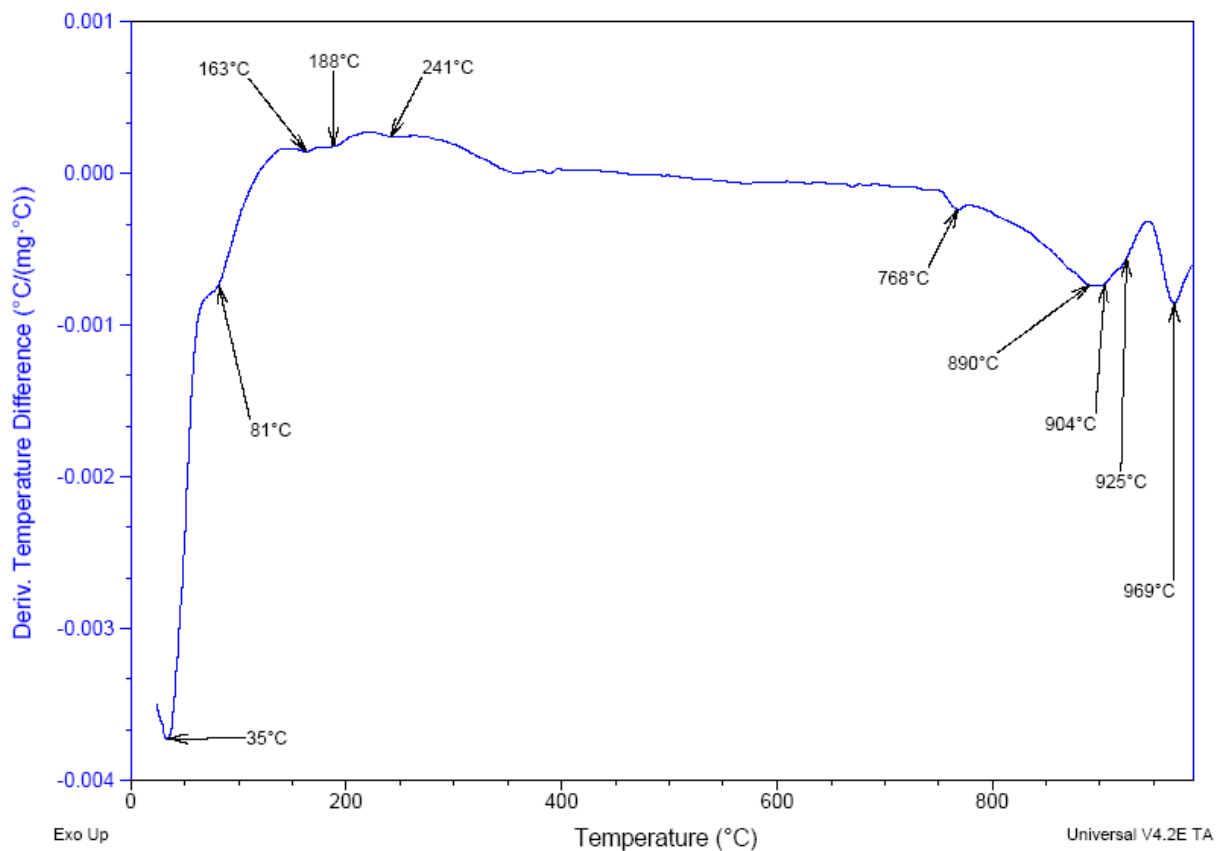
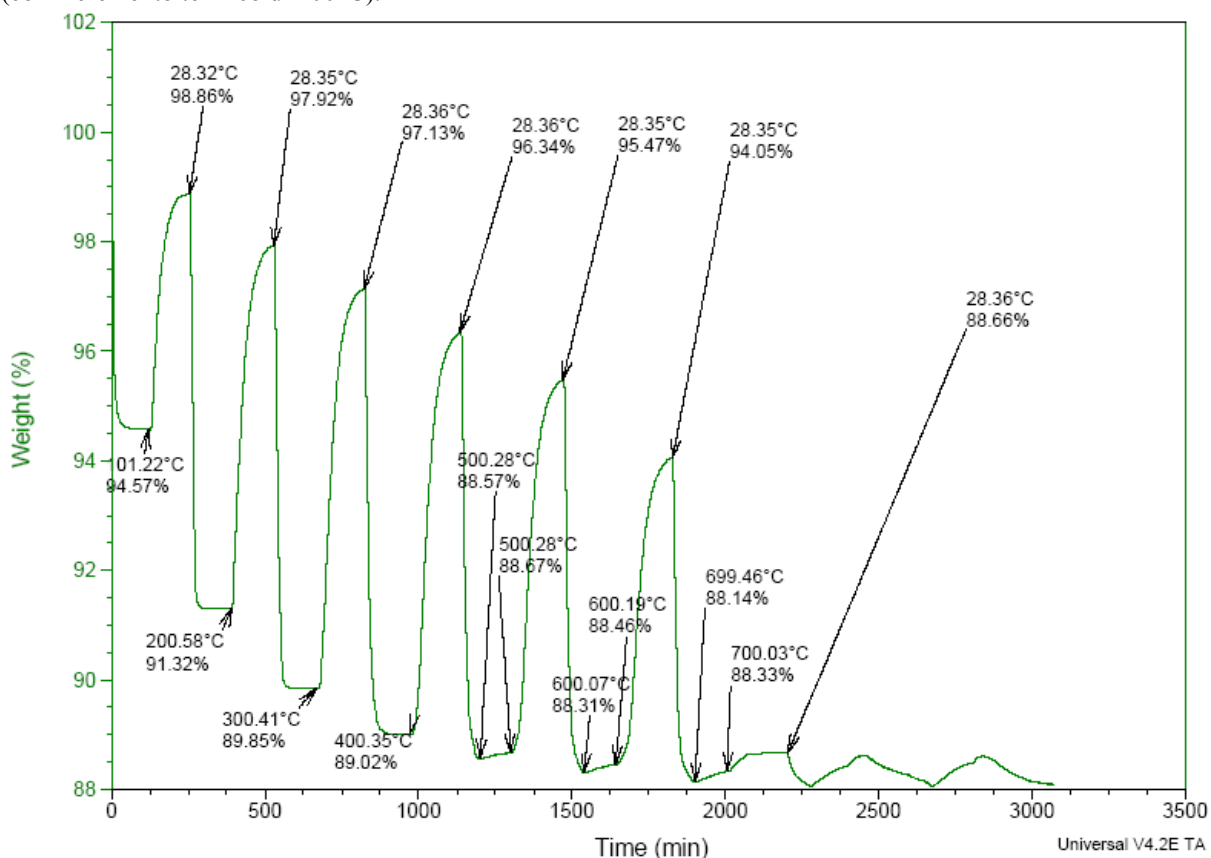


Fig. 3.16 – Curva DTA di CZ3 condizionato al 53% di umidità relativa (RH%).

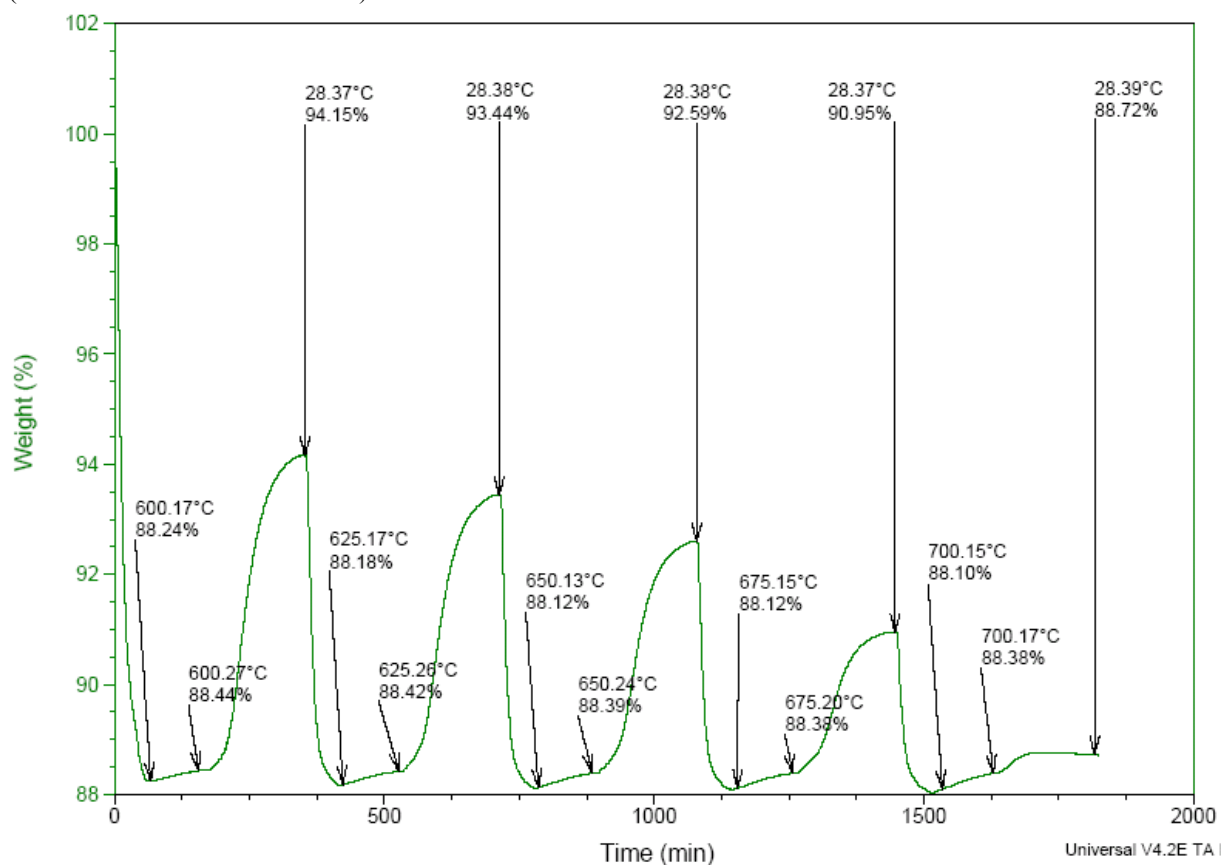


Le figure 3.17 e 3.18 riportano le curve TG relativa alle analisi dei due campioni di CZ3 sottoposti a ripetuti cicli riscaldamento-raffreddamento come descritto dettagliatamente nel paragrafo 2.2.12.

**Fig. 3.17** – Curva TG di CZ3 sottoposto a cicli riscaldamento-raffreddamento nell'intervallo termico 26-900°C (con incremento termico di 100°C).



**Fig. 3.18** – Curva TG di CZ3 sottoposto a cicli riscaldamento-raffreddamento nell'intervallo termico 600-700°C (con incremento termico di 25°C).



## 4. DISCUSSIONE

Poiché obiettivo della presente Tesi è quello di proseguire la caratterizzazione tecnologica delle clinoptiloliti condotte in forma piombo iniziata da Brundu (2008), il primo passo è verificare quanto il materiale qui ottenuto e la forma piombo realizzata siano confrontabili con quelle realizzate nel succitato studio.

Il processo di arricchimento ha consentito di conseguire un risultato analogo a quello raggiunto da Brundu (2008), ottenendo un materiale con un tenore in clinoptilolite del 90%, con residui di vetro e feldspato, e tracce di quarzo e biotite.

L'analisi chimica di CZ2 indica che si è ottenuto un materiale in forma sodica sostanzialmente identico a quello realizzato da Brundu (2008), del resto anche i valori di pH registrati durante il processo di scambio mostrano andamenti analoghi. Il materiale in forma piombo risulta invece leggermente più ricco nel metallo rispetto a quello del primo studio (cfr. Tabella 4.1).

**Tab. 4.1** – Confronto fra le analisi chimiche (su base anidra) dei campioni in forma sodio e piombo del presente studio (CZ2 e CZ3, rispettivamente) e quelli ottenuti da Brundu, 2008 (Z2: Na-form; Z3: Pb-form).

SAMPLE	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO
Z2	75.62	14.43	0.88	0.01	0.57	0.34	7.27	0.60	0.24	0.02	
Z3	56.72	11.87	0.67	0.01	0.41	0.26	0.31	0.40	0.18	0.02	29.15
CZ2	75.50	14.73	0.82	0.01	0.56	0.37	7.23	0.52	0.22	0.02	
CZ3	56.85	11.18	0.60	0.01	0.40	0.29	0.23	0.35	0.18	0.02	29.89
Diff Z2-CZ2	0.12	-0.30	0.06	0.00	0.01	-0.03	0.04	0.08	0.01	0.00	
Diff Z3-CZ3	-0.13	0.69	0.07	0.00	0.01	-0.03	0.07	0.05	0.01	0.00	-0.74

I dati ottenuti dalle analisi in AAS, eseguite sugli eluati derivanti dagli scambi in soluzione di acetato di piombo, indicano anch'essi un maggiore uptake di Pb<sup>2+</sup> in questo studio rispetto a quello precedente: 2.35±0.12 contro 2.07±0.04 meq/g. In realtà 2.35 meq/g rappresentano una CEC che è superiore a quella teoricamente disponibile nella clinoptilolite presente nel materiale utilizzato, che è pari a 2.29 meq/g (Brundu, 2008); tenuto conto che il tenore di clinoptilolite nell'arricchito realizzato è del 90±5%, vi è un eccesso di circa 0.28±0.11 meq/g. Anche tenendo conto del leggero incremento della CEC che si registra eseguendo un precondizionamento in forma sodio (Semmens & Seyfarth, 1978), lo scarto risulta eccessivo per essere interamente attribuibile a questo fenomeno. D'altra parte il superiore contenuto di piombo non dovrebbe derivare da fasi contenenti il metallo precipitate durante lo scambio, in quanto i valori di pH registrati (cfr. figura 3.3) non sono compatibili con la precipitazione dell'idrossido (Kovačević et al., 2000), inoltre la concentrazione della soluzione utilizzata (0.5 M) è stata – ai fini di una possibile precipitazione del piombo – molto meno estrema di quella

usata da *Gunter et al.* (1994) nella preparazione di una Pb-heulandite (soluzione di acetato di piombo 2 M). E' verosimile che l'eccesso di piombo riscontrato sia dovuto alla nucleazione di Zeolite A, in forma piombo, avvenuta durante lo scambio in acetato di piombo per trasformazione del poco vetro residuo (ca. 8%) presente nel materiale; tale zeolite è infatti stata rilevata in CZ3, in quantità pari al  $2\pm 1\%$ , durante una ricerca - ancora in corso - sviluppata in collaborazione con il *Department of Earth Sciences dell'Indiana University* (USA), di cui sono stati presentati alcuni risultati preliminari (*Cerri et al.*, 2010c). Poiché la Zeolite A presenta una CEC di 5.3 meq/g (*García-Sosa & Solache-Ríos*, 2001) un quantità del 2-3% (CEC corrispondente pari a 0.11-0.16 meq/g) contribuirebbe a spiegare, nei limiti dell'errore sperimentale, l'eccesso di piombo riscontrato. Ad ogni modo, *almeno* l'88% della CEC del materiale è attribuibile alla clinoptilolite, che pertanto determina le caratteristiche d'insieme del materiale.

Poiché il sistema di canali della clinoptilolite è sviluppato lungo piani paralleli al piano reticolare (020), ed essendo tali canali occupati dal piombo, a causa dell'elevato assorbimento di raggi X da parte di questo elemento, il riflesso relativo al piano reticolare (020), a  $2\theta$  ca.  $9.8^\circ$ , risulta molto attenuato nel diffrattogramma di CZ3 (al contrario di CZ2, cfr. fig. 3.5), e tale dato è coerente alle simulazioni sul pattern diffrattometrico di un Pb-clinoptilolite eseguite con il programma XPow (*Down et al.*, 1993). Nel complesso, il diffrattogramma di CZ3 presenta un basso rapporto segnale/rumore, quindi picchi poco risolti. In effetti i raffinamenti strutturali di minerali del gruppo dell'heulandite/clinoptilolite e ricchi di elementi pesanti come Cs, Ba e Pb, sono stati eseguiti utilizzando la radiazione  $MoK_\alpha$  ( $17.5\text{keV} \rightarrow \lambda=0.70\text{\AA}$ ), più penetrante della  $CuK_\alpha$  ( $8.0\text{keV} \rightarrow \lambda=1.54\text{\AA}$ ): *Smyth et al.*, 1990; *Gunter et al.*, 1994; *Godelitsas & Armbruster*, 2003; *Larsen et al.*, 2005. Inoltre *Larsen et al.* (2005), nell'analizzare una heulandite ricca in bario, sottolineano il problema della bassa risoluzione ottenuta con un diffrattometro avente geometria Bragg-Brentano ed equipaggiato con un tubo al rame. Infine *Godelitsas & Armbruster* (2003) discutono, anche in riferimento al raffinamento strutturale di una heulandite in *Pb-form*, i motivi che portano a preferire la diffrattometria su cristallo singolo rispetto a quella su polveri, oltre alle ragioni che sconsigliano di intraprendere raffinamenti di Pb-clinoptiloliti rispetto a Pb-heulanditi, ancor più se su materiali non costituiti da sola zeolite. Di fatto nella letteratura scientifica non esistono raffinamenti strutturali di Pb-clinoptilolite, mentre è stato osservato l'abbassamento di simmetria (da *C2/m* a *Cm*) che si verifica nell'heulandite nel passare dalla *Na-form* alla *Pb-form* (*Gunter et al.*, 1994; *Godelitsas & Armbruster*, 2003).



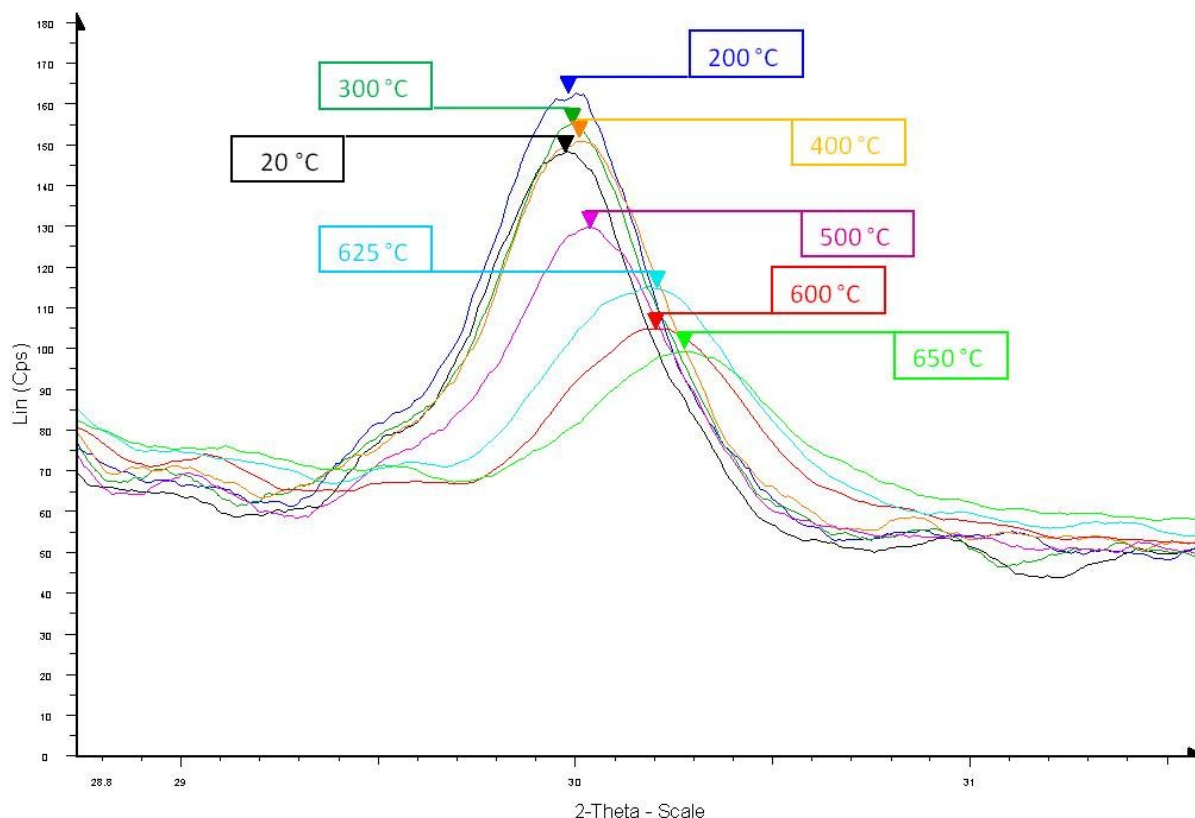
E' evidente che le condizioni sperimentali del presente lavoro manifestano tutti i limiti sopra elencati, sia strumentali (diffrattometro con geometria Bragg-Brentano; radiazione  $CuK\alpha$ ) che per quanto concerne i materiali (diffrattometria su polveri costituite da miscele ricche di clinoptilolite con elevato tenore di piombo). D'altra parte negli impieghi industriali, ivi incluso l'abbattimento di piombo in reflui inquinati, è possibile pensare di utilizzare clinoptilolite piuttosto che heulandite (Armbruster, 2001) e ciò giustifica la scelta operata riguardo i materiali, essendo l'aspetto strumentale legato invece alle circostanze contingenti. Pur nei limiti degli aspetti elencati, le analisi diffrattometriche eseguite si sono mostrate in grado - come si vedrà - di fornire utili informazioni.

Nei diffrattogrammi di CZ3, passando da quello *unheated* fino a quello riscaldato due ore a  $675^{\circ}C$  (figure 3.6 e 3.7), si osserva come l'intensità dei riflessi della clinoptilolite si attenui progressivamente, fino a quando i picchi non sono più rilevabili ed il materiale si presenta amorfo, a meno dei picchi relativi al corindone aggiunto come standard (figura 3.7 – CZ3 riscaldato 2 h a  $675^{\circ}C$ , in verde). Un altro aspetto che è possibile cogliere su molti riflessi della clinoptilolite è un progressivo leggero spostamento dei picchi verso destra, pertanto, una diminuzione dello *spacing* del piano reticolare corrispondente. Nonostante la scarsa risoluzione dei picchi, questo trend generale - ossia la diminuzione di intensità del picco ed il suo spostamento verso valori di  $2\theta$  più alti man mano che aumenta l'intensità del trattamento termico – è osservabile su diversi riflessi; la tabella 4.2 illustra questo aspetto relativamente a quattro picchi, mentre nella Fig. 4.1 è presentato un dettaglio di tale fenomeno relativamente al riflesso a  $2\theta \approx 30^{\circ}$  ( $d \approx 2.97\text{\AA}$ ).

**Tab. 4.2** – Intensità e posizione di alcuni picchi in relazione alla temperatura di riscaldamento.

T (°C)	riflesso a $2\theta \approx 9.82^{\circ}$		riflesso a $2\theta \approx 16.85^{\circ}$		riflesso a $2\theta \approx 17.3^{\circ}$		riflesso a $2\theta \approx 30^{\circ}$	
	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (cps)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (cps)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (cps)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> (cps)
<b>20</b>	9.04124	58.7	5.25736	68.0	5.12249	91.1	2.97884	148
<b>200</b>	9.00994	50.9	5.25678	69.3	5.12194	91.9	2.97822	163
<b>300</b>	9.02833	56.5	5.25562	65.2	5.12469	91.6	2.97721	155
<b>400</b>	9.00743	46.1	5.24780	67.5	5.11974	90.3	2.97552	152
<b>500</b>	8.96787	45.0	5.24649	58.0	5.11425	81.3	2.97291	130
<b>600</b>	8.94766	44.5	5.24554	47.8	5.10496	69.3	2.95667	105
<b>625</b>	8.93671	50.5	5.23685	49.4	5.10670	72.4	2.95644	115
<b>650</b>	8.90777	45.5	-	-	5.10127	61.1	2.94979	100

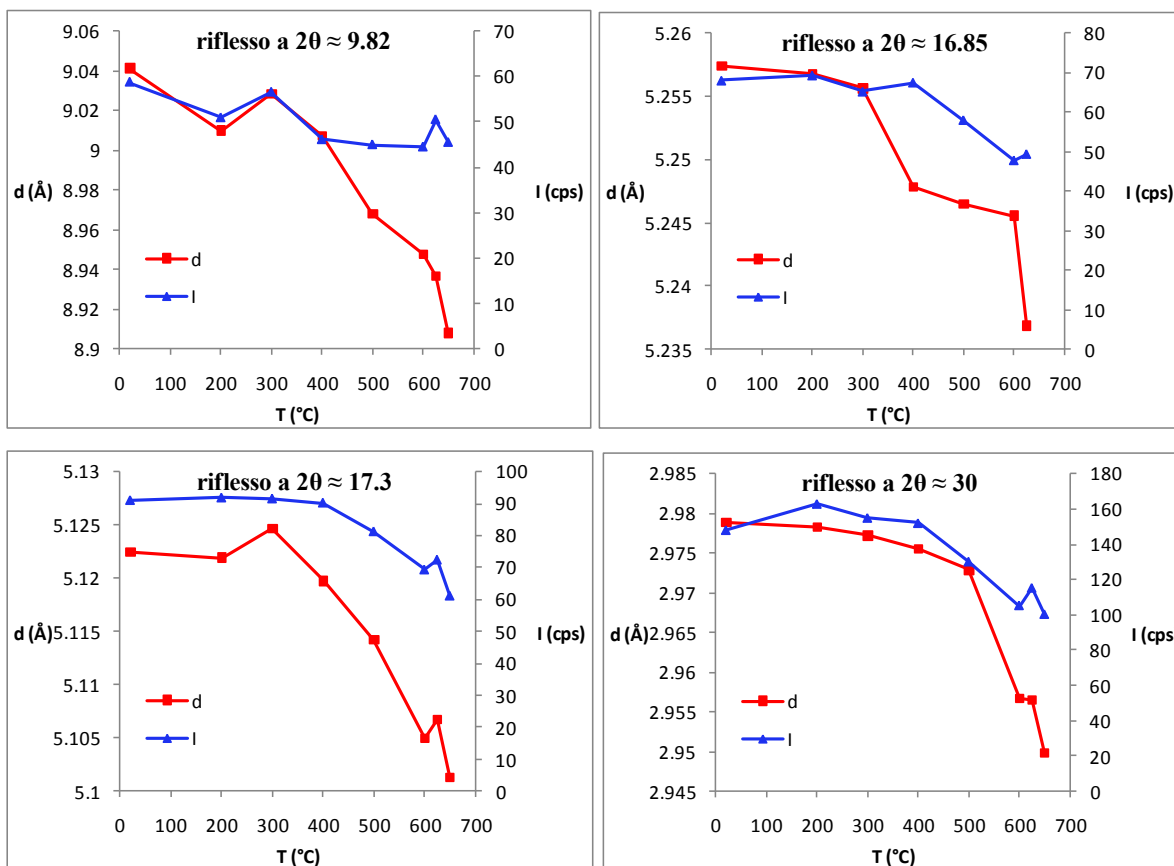
**Fig. 4.1** – Intensità e posizione del riflesso a  $2\theta \approx 30^\circ$  ( $d \approx 2.97\text{\AA}$ ) in relazione alla temperatura di riscaldamento.



I dati della tabella 4.2 sono diagrammati nella figura 4.2, dalla quale si evince con maggiore chiarezza il fenomeno descritto. Questo è in accordo con una contrazione e/o un riassetto della cella elementare della zeolite (Alberti & Vezzalini, 1984; Gottardi & Galli, 1985; Bish, 1990; Armbruster, 1993; Bish & Carey, 2001), che nel caso in esame è permanente e tanto maggiore quanto più intenso è il riscaldamento.

Le condizioni nelle quali viene effettuato il riscaldamento hanno comunque un effetto determinante: nella già citata ricerca in collaborazione con il *Department of Earth Sciences dell'Indiana University* si è osservato che CZ3, riscaldato fino a  $450^\circ\text{C}$  previa riduzione della pressione a 13.3Pa (100mTorr), subisce una contrazione della cella elementare pari al 2.8%, ma tale contrazione è perfettamente reversibile una volta riportato il campione a temperatura e pressione ambiente (Cerri *et al.*, 2010c).

Fig. 4.2 – Intensità e posizione di quattro riflessi in relazione alla temperatura di riscaldamento.

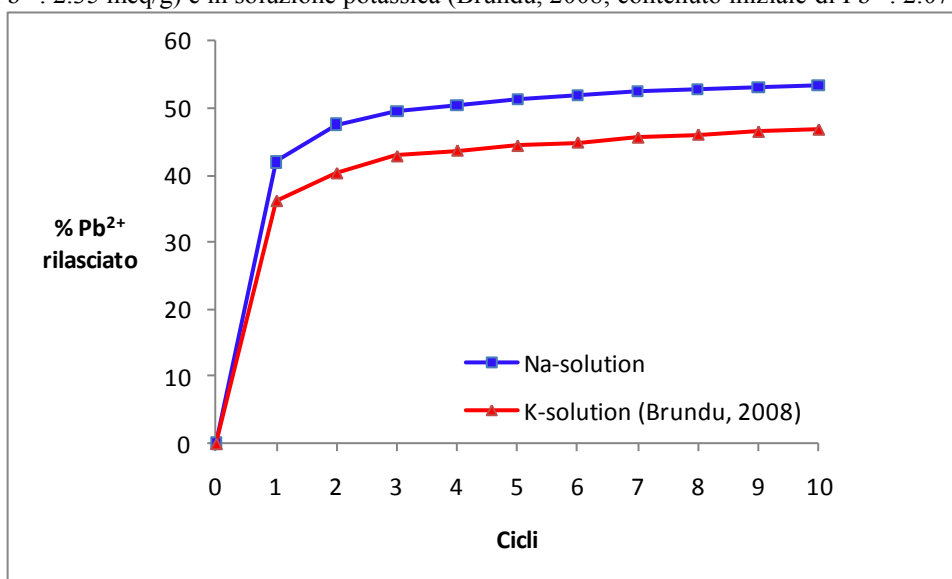


Le deformazioni che avvengono nella cella non sono però responsabili della scarsa cessione dello ione piombo registrata nel materiale *unheated* posto in soluzione sodica, infatti questo ha rilasciato poco più della metà del  $Pb^{2+}$  introdotto: 1.26 meq/g, pari al 53.6% del metallo presente in CZ3. Questo dato è simile a quello registrato da Brundu (2008) per una cessione in acetato di potassio (Figura 4.3), che anche in quel caso risultava decisamente incompleta nel materiale *unheated*: 0.98 meq/g pari al 47% del piombo inizialmente contenuto.

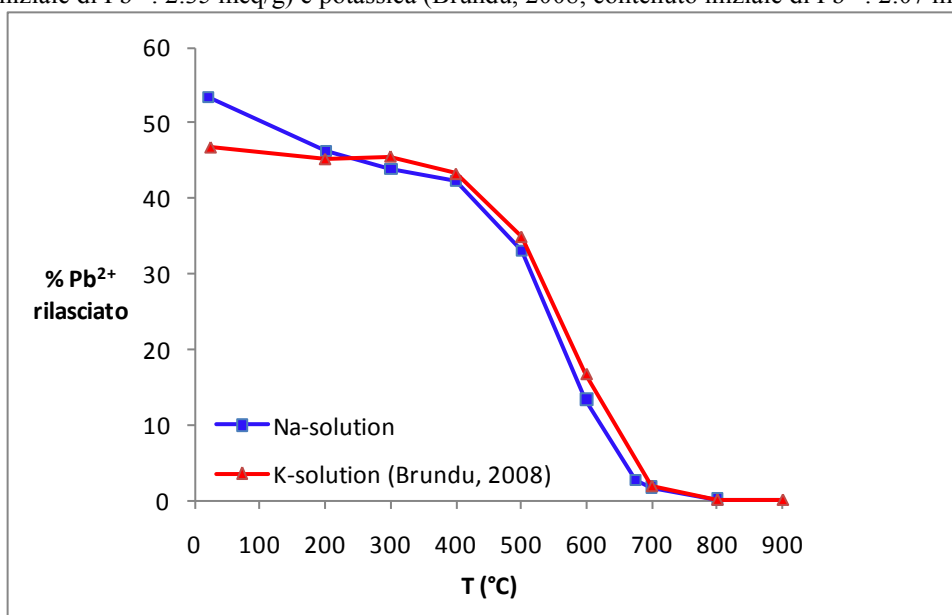
Nei materiali riscaldati, invece, gli effetti della progressiva distorsione della cella determinano ulteriori progressive riduzioni dei rilasci di metallo. In questo senso il comportamento dei materiali sembra assolutamente identico confrontando le cessioni in soluzione sodica e potassica: se si riferisce percentualmente il  $Pb^{2+}$  ceduto rispetto a quello inizialmente presente gli andamenti sono (a meno del primo punto relativo ai materiali *unheated*) perfettamente sovrapponibili, come si osserva nella Figura 4.4.

Si rileva, inoltre, che il rilascio da parte del materiale riscaldato a 675°C (misurato solo nel presente lavoro ed in soluzione sodica) è quasi identico a quello a 700°C, ad indicare che già con un riscaldamento di due ore a 675°C si consegue la completa distruzione della struttura della clinoptilolite.

**Fig. 4.3** – Rilascio di  $Pb^{2+}$  da materiali *unheated*: confronto fra i rilasci in soluzione sodica (CZ3, contenuto iniziale di  $Pb^{2+}$ : 2.35 meq/g) e in soluzione potassica (Brundu, 2008; contenuto iniziale di  $Pb^{2+}$ : 2.07 meq/g).

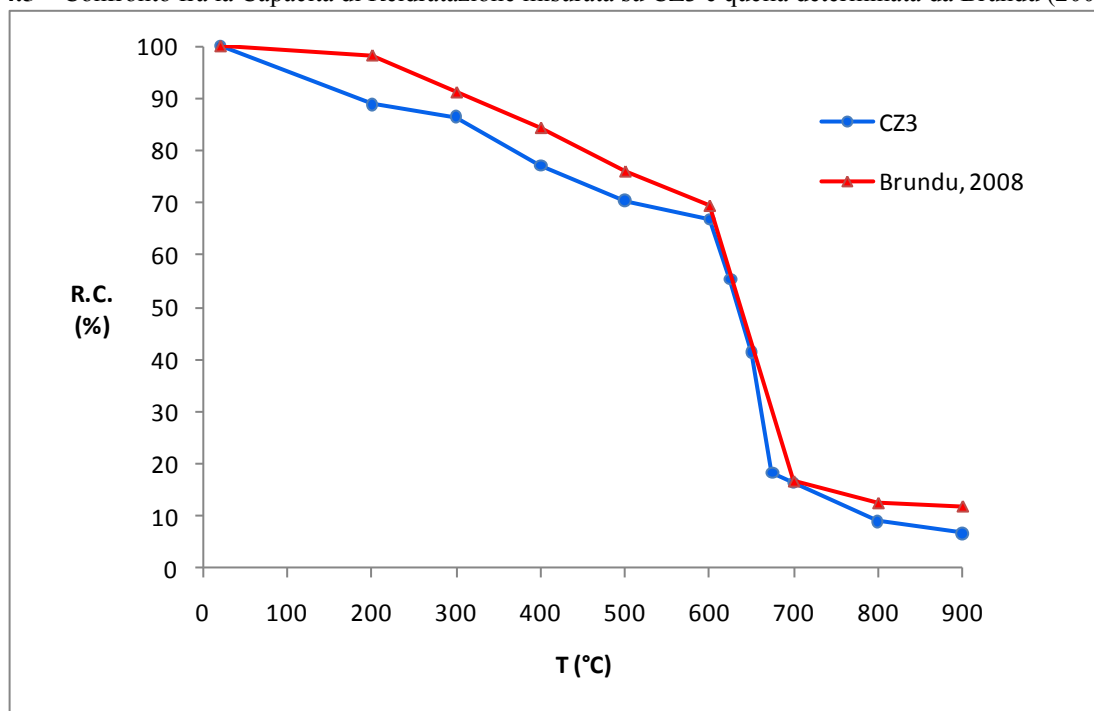


**Fig. 4.4** – Rilasci % di  $Pb^{2+}$  da materiali *unheated* e riscaldati: confronto fra i rilasci in soluzione sodica (CZ3, contenuto iniziale di  $Pb^{2+}$ : 2.35 meq/g) e potassica (Brundu, 2008; contenuto iniziale di  $Pb^{2+}$ : 2.07 meq/g)

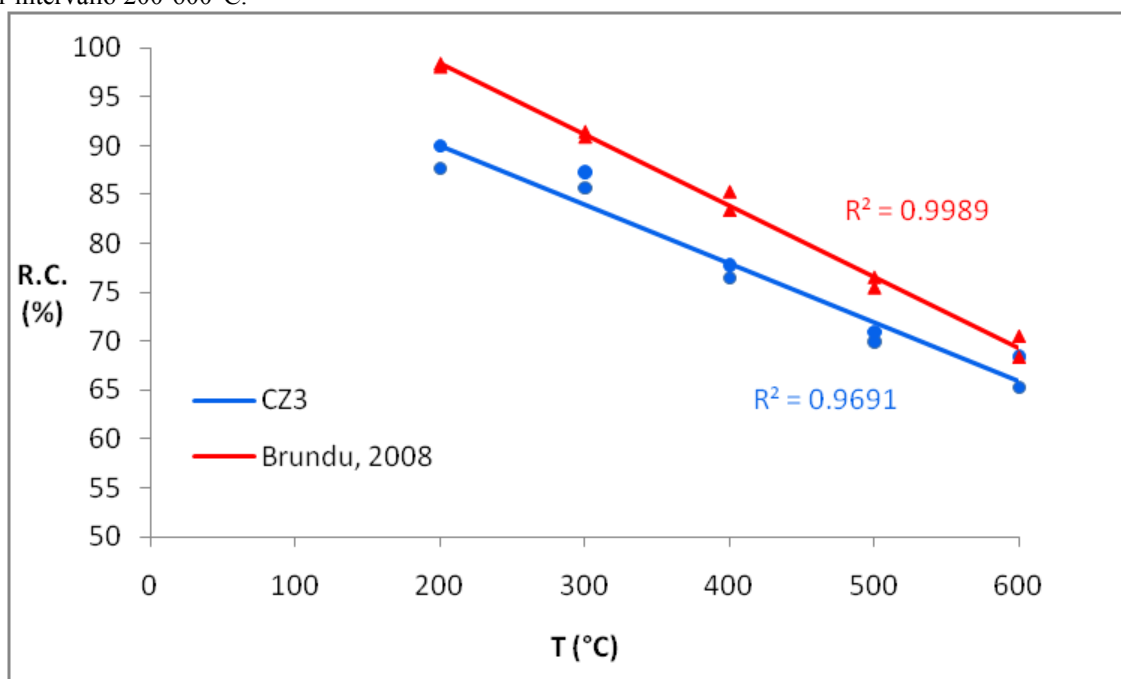


I risultati sulla capacità di reidratazione sono concordi nell'indicare 675°C come una temperatura sufficiente per compromettere totalmente il materiale, infatti anche in questo caso i valori registrati dopo riscaldamento a 675 o a 700°C sono sostanzialmente coincidenti (cfr. Fig. 3.12). I valori registrati su CZ3 sono, ancora una volta, in buon accordo con quelli registrati da Brundu (2008), come si osserva nella Figura 4.5, ed anche nel presente lavoro i punti compresi fra 200 e 600°C sono ben allineati (Figura 4.6).

**Fig. 4.5** – Confronto fra la Capacità di Reidratazione misurata su CZ3 e quella determinata da Brundu (2008).



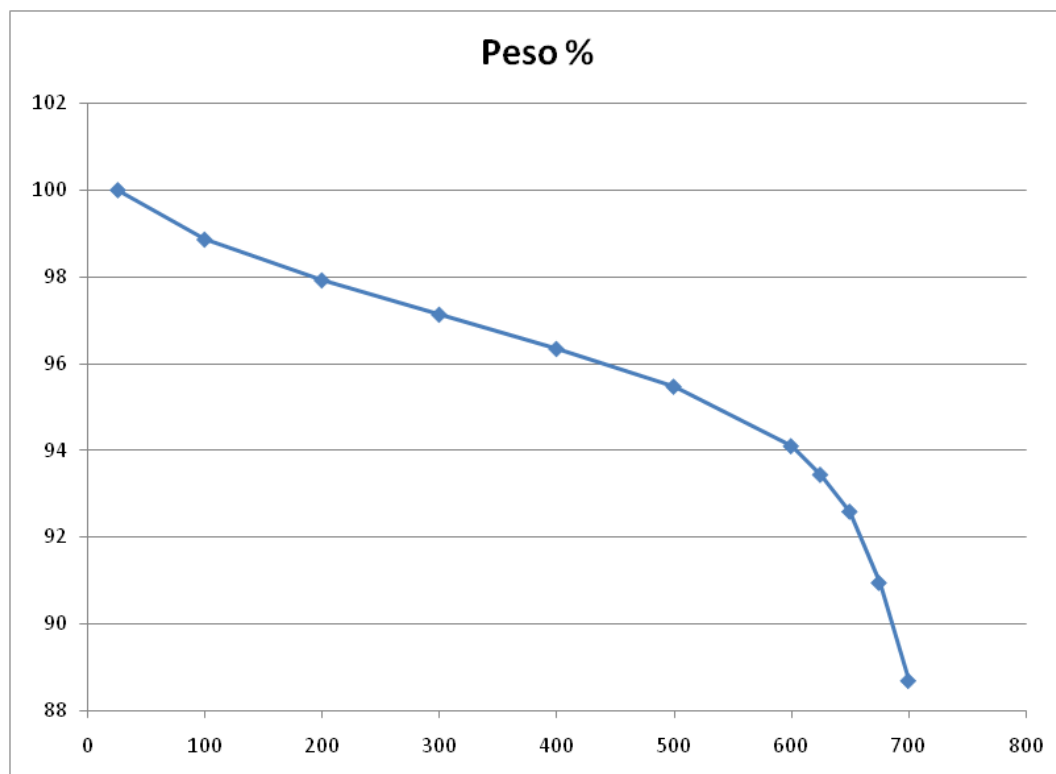
**Fig. 4.6** – Confronto fra la Capacità di Reidratazione misurata su CZ3 e quella determinata da Brundu (2008) nell'intervallo 200-600°C.



L'analisi termogravimetrica, eseguita con la tecnica descritta nel paragrafo 3.6 che implica cicli ripetuti di riscaldamento-raffreddamento, fornisce dei risultati concettualmente analoghi a quelli ottenuti con un approccio statico mediante l'uso della muffola. Nella figura 3.17 si nota che i punti relativi al termine delle fasi di raffreddamento, nel corso delle quali avviene la reidratazione, si allineano fino a 600°C; l'analisi di dettaglio nell'intervallo termico

600-700°C (Figura 3.18) mostra che vi è un secondo allineamento, più inclinato rispetto al precedente, fra 600 e 650°C; la figura 4.7 riassume i dati presentati nelle figure 3.17 e 3.18.

**Fig. 4.7** – Analisi TG: massimo recupero di peso conseguito durante i cicli di raffreddamento (vedi testo)

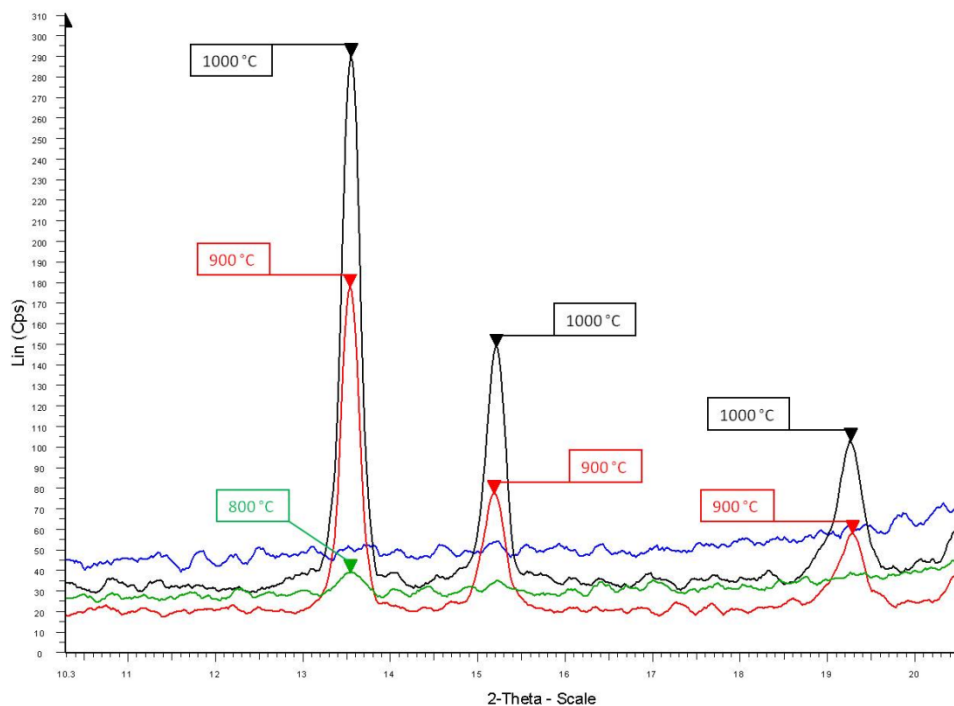


E' dimostrato che i trattamenti termici determinano nella clinoptilolite una contrazione del volume della cella elementare, con conseguente riduzione dello spazio disponibile per ospitare molecole d'acqua, ed il riflesso del piano (020) della clinoptilolite è stato preso come riferimento per rilevare la contrazione della cella (*Alietti et al.*, 1974; *Bish*, 1990). La diminuzione della Capacità di Reidratazione della clinoptilolite, pertanto, è da mettere in relazione con la progressiva contrazione della cella che è, evidentemente, irreversibile anche per riscaldamenti relativamente blandi. Questo dato, tuttavia, andrebbe verificato in diffrazione X valutando l'andamento delle costanti della cella elementare in funzione della temperatura del riscaldamento, quantomeno con un affinamento Le Bail.

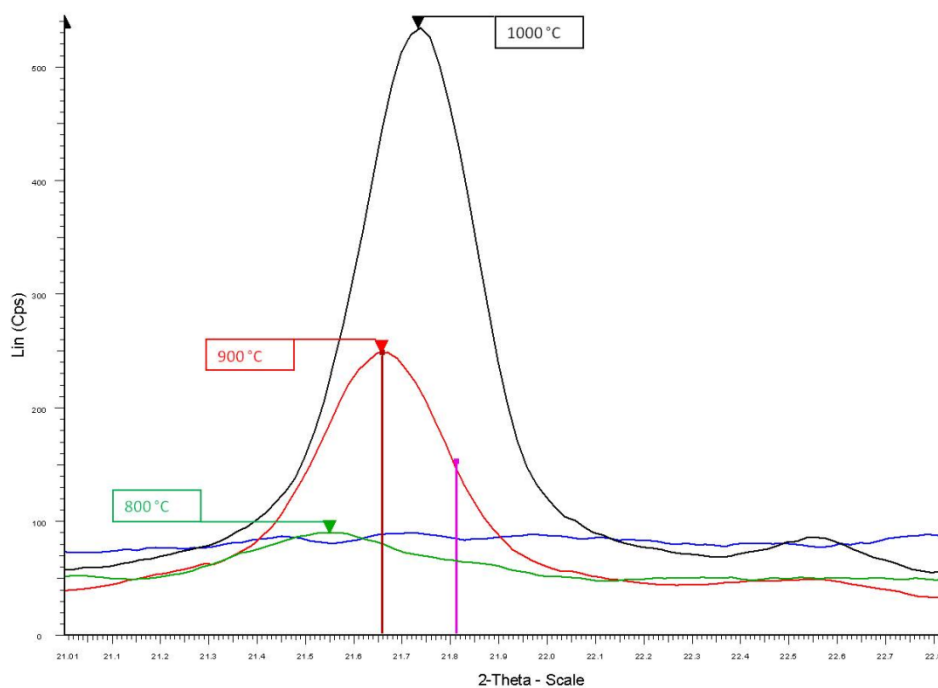
Le analisi in diffrazione X eseguite su CZ3 riscaldato a 800 °C, mostrano (fig. 3.8) che la "gobba" relativa al materiale amorfo si attenua rispetto ai due pattern a 675 e 700°C, e compaiono i riflessi di due nuove fasi: il feldspato di piombo ( $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) e la tridimite ( $\text{SiO}_2$ ). I picchi relativi alle fasi di neoformazione aumentano di intensità nel diffrattogramma di CZ3 riscaldato a 900 °C, mentre il background si attenua ulteriormente (fig. 3.8). Nei diffrattogrammi dei materiali riscaldati a 800 e 900°C i picchi più intensi sono quelli del

feldspato di piombo, mentre in quello a 1000°C i riflessi più marcati sono relativi alla cristobalite; ad un'attenta analisi, si nota che con il riscaldamento da 800 a 900°C il riflesso a circa 21° della tridimite si sposta verso destra e compare la cristobalite, la quale manifesta i picchi più intensi nel materiale riscaldato a 1000°C (fig. 3.8 e dettagli nelle figura 4.8 e 4.9).

**Fig. 4.8** – Dettaglio dei diffrattogrammi di CZ3 riscaldato per due ore a 800, 900 e 1000°C.



**Fig. 4.9** – Dettaglio a  $2\theta \approx 21^\circ$  dei diffrattogrammi di CZ3 riscaldato a 800, 900 e 1000°C. In marrone: pattern della tridimite; in viola: pattern della cristobalite.



Riferendo la composizione di CZ3 al sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  (Figura 4.10 – da *Chen et al.*, 2001) si nota che la sua composizione si discosta leggermente rispetto alla linea congiungente  $\text{SiO}_2\text{-PAS}_2$  (quest'ultimo è il feldspato di piombo), ciò a causa del già discusso leggero eccesso in PbO. Se la reazione di trasformazione di una ideale clinoptilolite (disidratata) fosse quella stechiometrica presentata da Brundu (2008), ossia:



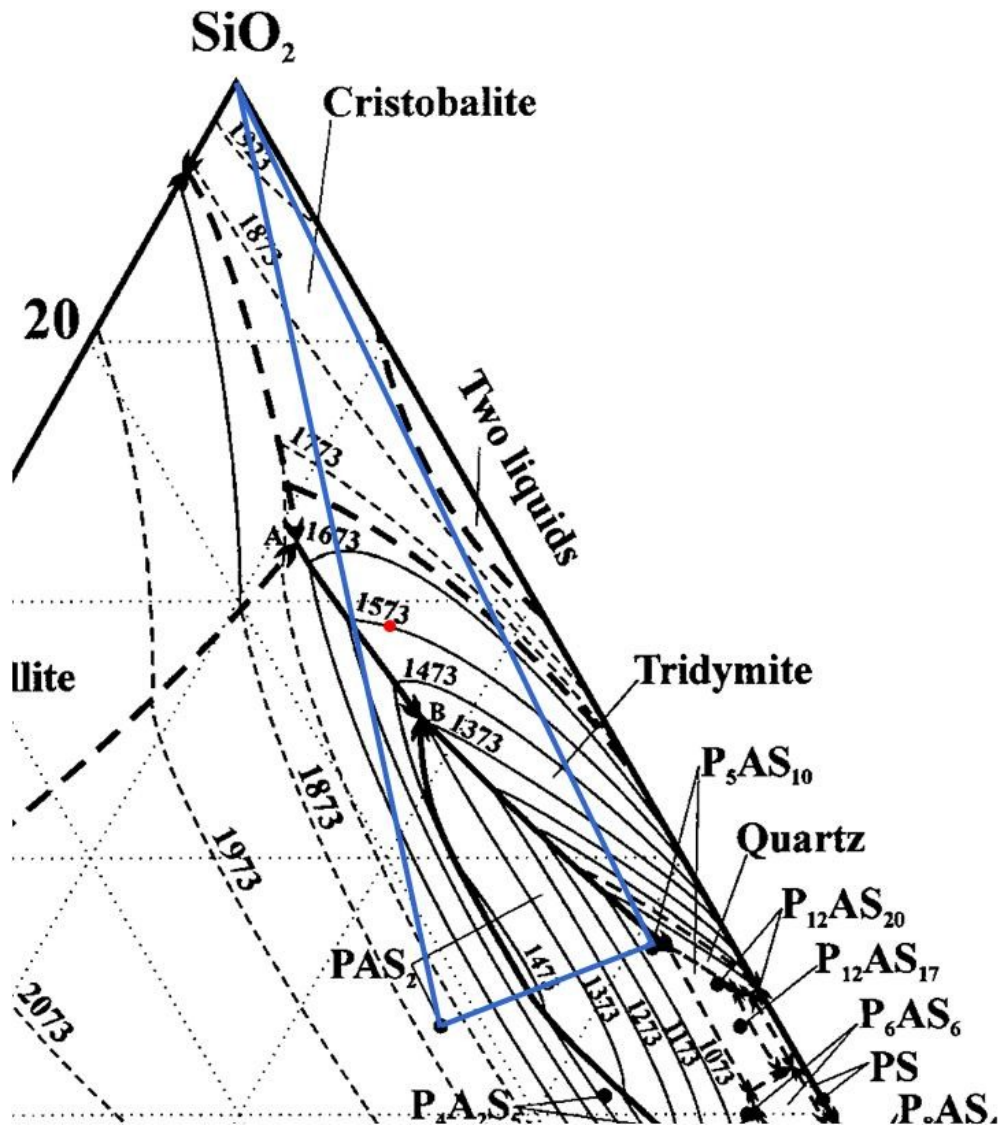
la composizione di CZ3 dovrebbe cadere lungo la suddetta linea. Combinando i dati diffrattometrici con quelli relativi ai picchi endotermici rilevati ad alta temperatura nelle curve DTA (figure da 3.14 a 3.16), e ragionando sul sistema ternario in relazione alla composizione di CZ3, è possibile mettere in relazione l'endotermico a ca.  $765^\circ\text{C}$  con la formazione di una fase ricca in piombo, verosimilmente  $\text{Pb}_5\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{56}$  che, a causa della sua scarsa quantità, elevato tenore in piombo e notevole presenza di massa amorfa non è stato possibile individuare in diffrattometria, qualora ancora presente nel materiale riscaldato a  $800^\circ\text{C}$ . I picchi endotermici ravvicinati a ca.  $880$  e  $900^\circ\text{C}$  sono riferibili alla formazione di feldspato di piombo e tridimite, la cui formazione è sostanzialmente simultanea proprio perché la composizione del materiale si evolve, durante il riscaldamento, lungo la linea cotettica che separa i campi di stabilità di queste due fasi. L'endotermico a ca.  $970^\circ\text{C}$  è invece riferibile alla formazione di cristobalite. In effetti questa a pressione atmosferica è stabile a partire da  $1470^\circ\text{C}$ , tuttavia la rapidità del riscaldamento, la lentezza delle cinetiche di trasformazione di quasi tutti i polimorfi della silice, i fenomeni di metastabilità, e la presenza di altre componenti nel sistema determinano anomalie nei campi di esistenza delle singole fasi (*Lorenz & Gwosdz*, 2003).

I risultati mostrano che, già nel materiale riscaldato per due ore a  $800^\circ\text{C}$ , non si registrano cessioni di piombo, poiché il metallo risulta inertizzato all'interno di un feldspato. Tale feldspato di piombo, formato a partire da una Pb-clinoptilolite, è stato invece ottenuto nel passato per altre vie:

- impiegando una miscela stechiometrica di  $\text{PbSO}_4$  e caolinite a  $800^\circ\text{C}$  (*Sorrell*, 1962);
- utilizzando rapporti stechiometrici di  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e PbO in leggero eccesso, fondendo la miscela a  $1280^\circ\text{C}$ , portando a  $1085^\circ\text{C}$  per 1 h e poi a  $700^\circ\text{C}$  per 15 h (*Benna et al.*, 1996);
- miscelando feldspato e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a  $380^\circ\text{C}$  (*Liu et al.*, 2006).



**Fig. 4.10** – Dettaglio del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  (da *Chen et al.*, 2001). Il punto rosso rappresenta la composizione di CZ3.



## 5. CONCLUSIONI

E' stato possibile stabilire con maggior dettaglio la temperatura di amorfizzazione della Pb-clinoptilolite, individuandola a 675°C.

Il materiale mostra, a 20°C in soluzione 0.5 M di acetato di sodio, una cessione di piombo pari al 53.6% del metallo inizialmente contenuto. Gli effetti del riscaldamento si traducono in una progressiva riduzione nel rilascio del metallo secondo un andamento assolutamente analogo a quello registrato da Brundu (2008) per le cessioni in acetato di potassio.

La determinazione della capacità di reidratazione del materiale, eseguita per termogravimetria (approccio dinamico) fornisce dei risultati analoghi alle determinazioni eseguite per calcinazione in muffola (approccio statico).

Combinando i dati diffrattometrici con quelli relativi alle analisi DTA, e mettendoli in relazione al sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , è stato possibile individuare le temperature di nucleazione delle fasi che si formano a temperature  $> 700^\circ\text{C}$ .

I risultati sono concordi nell'indicare che è possibile inertizzare il materiale con un riscaldamento di due ore a 800°C, al termine del quale non si registrano cessioni di piombo, poiché il metallo risulta inertizzato all'interno di un feldspato di piombo.

## 6. BIBLIOGRAFIA

ALBERTI A. & VEZZALINI G. (1984) - *Topological changes in dehydrated zeolites: breaking of T-O-T oxygen bridges*. in D. Olson, A Bisio (Eds.), Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference, Reno, Butterworth, Guildford, UK, pp. 834-841.

ALIETTI A., GOTTARDI G. & POPPI L. (1974) - *The heat behavior of the cation exchanged zeolites with heulandite structure*. Tsch. Min. Petr. Mitt., **21**, pp. 291-298.

ARMBRUSTER T. (1993) - *Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K*. American Mineralogist, **78**, pp. 260-264.

ARMBRUSTER T., (2001) - *Clinoptilolite–heulandite: applications and basic research*. In: Galarneau, A., Di Renzo, F., Fajula, F., Vedrine, J. (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, **135**. Elsevier, Amsterdam. 15 pp. full pap. in the joined CD-ROM.

BENNA P., TRIBAUDINO M. & BRUNO E. (1996) - *The structure of ordered and disordered lead feldspar (PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)*. American Mineralogist, **81**, pp. 1337-1343.

BISH D. L. (1990) - *Long-term thermal stability of clinoptilolite: the development of a “B” phase*. European Journal of Mineralogy, **6**, pp. 771-777.

BISH D. L. & CAREY J. W. (2001) - *Thermal behavior of natural zeolites*. In: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, MSA, vol **45**, pp. 403-452.

BLANCHARD G., MAUNAYE M. & MARTIN G. (1984) - *Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites*. Water Resources, **18**, pp. 1501-1507.

BONFERONI M. C., CERRI G., de GENNARO M., JULIANO C. & CAMELLA C. (2007) - *Zn<sup>2+</sup>-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy: In-vitro characterization and preliminary formulation studies*. Applied Clay Science, **36**, pp. 95-102.

BRUNDU A. (2008) – *Caratterizzazione tecnologica di georisorse minerali della Sardegna utilizzabili in campo ambientale*. Tesi di Dottorato. Università degli Studi di Sassari.

BRUNDU A., CERRI G., COLELLA A., DE' GENNARO M. (2008a) - *Effects of thermal treatments on Pb-clinoptilolite*. Rendiconti online Società Geologica Italiana, Vol. **3** (1), pp. 138-139.

BRUNDU A., CERRI G., COLELLA A., DE' GENNARO M. (2008b) - *Thermal transformation of Pb-clinoptilolite into lead feldspar*. In: IV International Workshop on Oxide Based Materials - Novelities and Perspectives. Gamba A., Fois E., Tabacchi G. (eds.). Como, 6-10 July 2008, pp. 90-91.

CAPPELLETTI P., LANGELLA A. & CRUCIANI G. (1999) - *Crystal-chemistry and synchrotron Rietveld refinement of two different clinoptilolites from volcanoclastites of North-Western Sardinia*. European Journal of Mineralogy, **11**, pp. 1051-1060.

DOWNS R.T., BARTELMERHS K.L., GIBBS G.V., BOISEN M.B. (1993) - *Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials*. American Mineralogist, **78**, pp. 1104-1107.

CERRI G. (2000) - *Caratterizzazione geologica, mineralogica e tecnologica dei tufi zeolitizzati della Sardegna settentrionale*. Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Sassari.

CERRI G., CAPPELLETTI P., LANGELLA A. & de 'GENNARO M. (2001) - *Zeolitization of Oligo-Miocene volcanoclastic rocks from Logudoro (northern Sardinia, Italy)*. Contrib. Mineral Petrol, **140**: pp. 404-421.

CERRI G. & OGGIANO G. (2002) - *Le epiclastiti zeolitizzate del Logudoro orientale: un livello guida all'interno della successione vulcano-sedimentaria della Sardegna centro-settentrionale*. Bollettino della Società Geologica Italiana, **121**, pp. 3-10 (with English Abstr.).

CERRI G., LANGELLA A., PANSINI M. & CAPPELLETTI P. (2002) - *Methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the Logudoro region in northern Sardinia, Italy*. Clays and Clay Minerals, Vol. **50**, No **1**, pp. 127-135.

CERRI G., de 'GENNARO M., BONFERONI M. C. & CARAMELLA C. (2004) - *Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy*, Applied Clay Science, **27**, 141-150.

CERRI G., BRUNDU A., BONFERONI M.C., CARAMELLA C., DE' GENNARO M. (2009a) - *Evaluation of zeolites as protease inhibitors for possible employment in the delivery of peptidic drugs*. XIV International Clay Conference, Castellaneta, Italy, 14-20 June 2009. Vol. II, p 529.

CERRI G., BRUNDU A., COLELLA A., DE' GENNARO M. (2009b) - *Thermal inactivation of Pb-clinoptilolite*. XIV International Clay Conference, Castellaneta, Italy, 14-20 June 2009. Vol. II, p 528.

CERRI G., MAMELI P., BRUNDU A., SECCHI I. (2010a) - *A clockwork zeolite: defining an upper time limit for phillipsite nucleation in shallow sea water*. In: Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Petrov O. & Tzvetanova Y. (eds.). International Natural Zeolite Association. Pp. 60-61.

CERRI G., BRUNDU A., BONFERONI M.C., CARAMELLA C., DE' GENNARO M. (2010b) - *Clinoptilolite as protease inhibitor for possible employment in the delivery of peptidic drugs*. In: Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Petrov O. & Tzvetanova Y. (eds.). International Natural Zeolite Association. Pp. 56-57.

CERRI G., BRUNDU A., CALIA M., BISH D.L. (2010c) - *Reversible unit-cell contraction of a Pb-clinoptilolite heated to 450°C at 13.3 Pa* In: Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Petrov O. & Tzvetanova Y. (eds.). International Natural Zeolite Association. Pp. 58-59.

CHEN S., ZHAO B., HAYES P.C., JAK E. (2001) - *Experimental Study of Phase Equilibria in the PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System*. Metallurgical and Materials Transactions B, **32B**, pp. 997-1005.

CHIPERA S. J. & BISH D. L. (1995) - *Multi-reflection RIR and Intensity Normalizations for Quantitative Analyses: Applications to Feldspars and Zeolites*. Powder Diffraction, **10**, pp. 47-55.

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. & VEZZALINI G. (1998) - *Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new minerals and mineral names*. American Mineralogist Special Feature, 28 pp.

de 'GENNARO M., FRANCO E. (1979) - *Arricchimento e separazione delle zeoliti di rocce piroclastiche*. L'industria Mineraria, **30**, pp. 329-339.

de 'GENNARO M., OGGIANO G., LANGELLA A. & DI PISA A. (1995) - *Technological perspectives from volcanoclastic rocks of North Sardinia*. Aiello R. (ed.). Proceedings del III Convegno Nazionale Scienza e Tecnologia delle Zeoliti, pp. 337-345, Montalto (CS), Italy.

de 'GENNARO M. & LANGELLA A. (1996) - *Italian zeolitized rocks of technological interest*, Mineralium Deposita, **31**, 452-472.

DE GENNARO R., CAPPELLETTI P., CERRI G., de 'GENNARO M., DONDI M., GUARINI G., LANGELLA A. & NAIMO D. (2003) - *Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles*. Journal of the European Ceramic Society, vol. **23**, pp. 2237-2245.

DE GENNARO R., CAPPELLETTI P., CERRI G., de 'GENNARO M., DONDI M. & LANGELLA A. (2004) - *Zeolitic tuffs as raw materials for lightweight aggregates*. Applied Clay Science, vol **25**, pp. 71-81.

DE GENNARO R., DONDI M., CAPPELLETTI P., CERRI G., de 'GENNARO M., GUARINI G., LANGELLA A., PARLATO L. & ZANELLI C. (2007) - *Zeolite-feldspar epiclastic rocks as flux in ceramic tile manufacturing*. Microporous and Mesoporous Materials, **105**, pp. 273-278.

EYDE T.H. & HOLMES D.A. (2006) - *Zeolites*. In: Industrial Minerals & Rocks - Commodities, Markets and Uses. Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. (eds.). Published by the Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, USA. Pp. 1039-1064.

GARCÍA-SOSA I., SOLACHE-RÍOS M. (2001) - *Cation-exchange capacities of zeolites A, X, Y, ZSM-5 and Mexican erionite compared with the retention of cobalt and cadmium*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **250**, 1, pp.205–206.

GHIARA M. R., PETTI C. FRANCO E., LONIS R., LUXORO S. & GNAZZO L. (1999) - *Occurrence of clinoptilolite and mordenite in Tertiary calc-alkaline pyroclastites fom Sardinia (Italy)*. Clays and Clay Minerals, **47** (3), pp. 319-328.

GODELITSAS A. & ARMBRUSTER T. (2003) - *HEU-type zeolites modified by transition elements and lead*. Microporous and Mesoporous Materials, **61**, pp. 3-24.

GOTTARDI G. & GALLI E. (1985) – In: *Natural Zeolites*. Springer-Verlag, Berlin. Pp. 267-276.

GUNTER M. E., ARMBRUSTER T., KOHLER T. & KNOEWLES C. R. (1994) - *Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites*. American Mineralogist, **79**, pp. 675-682.

HAMIDPOUR M., AFYUNI M., KALBASI M., KHOSHGOFTARMANES A.H., INGLEZAKIS V.J. (2010) - *Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite*. Applied Clay Science, **48**, pp. 342–348.

HAY R. L. & SHEPPARD R. A. (2001) - *Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview*. In: Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, D.L. Bish & D.W. Ming (eds.), **45**, pp. 217-234.

IBRAHIM K.M., INGLETHORPE S.D.J. (1996) - *Mineral processing characteristics of natural zeolites from the Aritayn Formation of northeast Jordan*. Mineralium Deposita, **31**, pp.589-596.

INGLEZAKIS V.J., STYLIANOU M.A., GKANTZOU D., LOIZIDOU M.D. (2007) - *Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents*. Desalination, **210**, 1-3, pp. 248-256.

KOVAČEVIĆ D., POHLMEIER A., ÖZBAŞ G., NARRES H. -D. & KALLAY M. J. N. (2000) - *The adsorption of lead species on goethite*. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, **166**, pp. 225-233.

LANGELLA A., CAPPELLETTI P., CERRI G., BISH D. L. & de 'GENNARO M. (1999) - *Distribution of industrial minerals in Sardinia (Italy): Clinoptilolite bearing rocks of Logudoro region*. Natural Microporous Materials in Environmental Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 237-252.

LANGELLA A., PANSINI M., CAPPELLETTI P., DE GENNARO B., de 'GENNARO M. & COLELLA C. (2000) - *NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> exchange for Na<sup>+</sup> in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy*. Microporous and Mesoporous Materials, **37**, pp. 337-343.

LANGELLA A., PANSINI M., CERRI G., CAPPELLETTI P. & de 'GENNARO M. (2003) - *Thermal behaviour of natural and cation-exchanged clinoptilolite from Sardinia (Italy)*. Clays and Clay Minerals, Vol **51**, No **6**, pp. 625-633.

LARSEN A. O., NORDRUM F. S., DÖBELIN N., ARMBRUSTER T., PETERSEN O. V. & ERAMBERT M. (2005) - *Heulandite-Ba, a new zeolite species from Norway*. European Journal of Mineralogy, **17**, pp. 143-153.

LIU R., LU A. & QIN S. (2006) - *Synthesis of Pb-Feldspar by Ion Exchange Reaction and Its Implications*. Acta Geologica Sinica, **80** (2), pp. 175-179.

LOIZIDOU M. & TOWNSEND R. P. (1987) - *Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria*. Zeolites, **7**, pp. 153-159.

LORENZ W. & GWOSDZ W. (2003) - *Manual on the Geological-technical Assessment of Mineral Construction Materials*, Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte Reihe H, Heft SH 15, Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, pp. 498.

MUMPTON F. A. (2000) - *Natural zeolites: where have been, where are we going?* In: Natural zeolites for the third millennium. C. Colella and F. A. Mumpton (eds.), pp. 19-34. De Frede Editore, Napoli, Italy.

OGGIANO G. (1994) - *Lineamenti stratigrafico-strutturali del Basamento del Goceano (Sardegna centro-settentrionale)*. Boll. Soc. Geol. It, **114**, pp. 465-475.

PANSINI M., DE GENNARO R., PARLATO L., DE'GENNARO M., LANGELLA A., MAROCCO A., CAPPELLETTI P., MERCURIO M. (2010) - *Use of Sawing Waste from Zeolitic Tuffs in the Manufacture of Ceramics*. Hindawi Publishing Corporation. Advances in Materials Science and Engineering, Volume 2010, Article ID 820541, 9 pages.

SANNA L., BRUNDU A., CERRI G., OGGIANO G. (2010) - *Mineral prospecting of zeolitized rocks in a new sector of Logudoro region (Northern Sardinia, Italy)*. In: Zeolite 2010 - 8<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Petrov O. & Tzvetanova Y. (eds.). International Natural Zeolite Association. Pp. 232-233.

SEMMENS M. J. & SEYFARTH M. (1978) - *The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals*. Occurrence, Properties, Use, L. B. Sand and F. A. Mumpton, eds., Pergamon Press, Elmsford, pp. 517-526.

SEMMENS M.J & MARTIN W.P. (1988) - *The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal removal*. Water Research, **22**, pp. 537-542.

SMYTH J.R., SPAID A.T. & BISH D.L. (1990) - *Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite*, American Mineralogist, **75**, pp. 522-528.

SORRELL C.A. (1962) - *Solid state formation of barium, strontium and lead feldspars in clay-sulfate mixtures*. American Mineralogist, **47**, pp. 291-309.

SPRYNSKY M., BUSZEWSKI B., TERZYK A.P., NAMIEŚNIK J. (2006) - *Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite*. Journal of Colloid and Interface Science, **304**, pp. 21-28.

TRGO M., PERIĆ J., VUKOJEVIĆ MEDVIDOVIĆ N. (2006) - *A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead-modified zeolite-clinoptilolite systems*. Journal of Hazardous Materials, **B136**, pp. 938-945.

UM W., PAPELIS C. (2004) - *Metal Ion Sorption and Desorption on Zeolitized Tuffs from the Nevada Test Site*. Environmental Science & Technology, **38**, pp. 496-502.

VIRTA R.L. (2010) - *Zeolites 2009 [Advance Release]*. In: 2009 Minerals Yearbook. United States Geological Survey. October 2010; <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/myb1-2009-zeoli.pdf>

VUKOJEVIĆ MEDVIDOVIĆ N., PERIĆ J., TRGO M. & MUŽEK M. N. (2007) - *Removal of lead ions by fixed bed of clinoptilolite - The effect of flow rate*, Microporous and Mesoporous Materials, **105**, pp. 298-304.

WANG S., TERDKIATBURANA T., TADÉ M.O. (2008) - *Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems*. Separation and Purification Technology, **62**, pp. 64-70.

YUSUPOV T.S., SHUMSKAYA L.G., KIRILLOVA Ye.A. (2000) - *State and perspectives of natural zeolite beneficiation*. Journal of Mining Science, Vol. 36, No. 3, pp. 299-304.

ZAMZOW M.J. & EICHBAUM B.R. (1990) - *Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites*, Separation Science and Technology, **25**, pp. 1555-1569.

## **Siti internet:**

*[www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)*