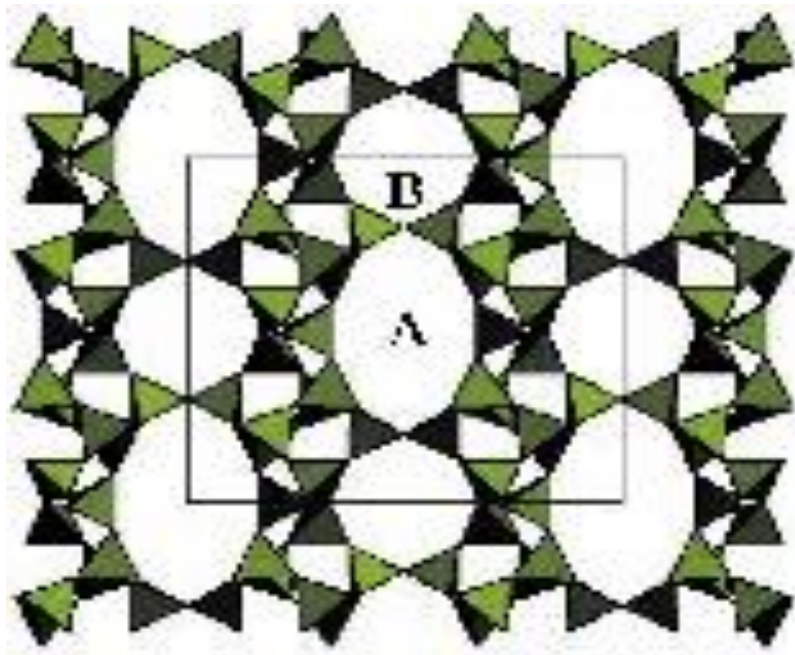


Il necessario utilizzo delle zeoliti

N.Lygeros, G. Hatsigeorgiou

Il termine zeolite fu creato nel 1756 dallo svedese mineralogista Axel Fredrik Cronstedt, il quale osservò che riscaldando velocemente il minerale stilbite, si formano delle grandi quantità di vapore acqueo, per via dell'acqua assorbita dal minerale. Tenendo conto di questo fenomeno, nominò questo minerale zeolite, dal greco ζέω (zeo), bollire e λίθος (lithos) pietra. Le zeoliti sono alluminosilicati che appartengono a una famiglia di solidi microporosi nota col nome di setacci molecolari. Questo termine si riferisce ad una caratteristica specifica, cioè la capacità di ordinare selettivamente molecole basata principalmente sul processo di esclusione di grandezza. Ciò è dovuto alla struttura porosa molto regolare delle dimensioni delle molecole. La dimensione maggiore delle specie molecolari o ioniche, che possono entrare nei pori della zeolite, è controllata dalle dimensioni dei canali. Fino ad oggi sono state riconosciute e descritte più di 45 specie di zeoliti naturali e quasi un centinaio sono state costruite in laboratorio. Tuttavia, solo sette di queste e precisamente i minerali mordenite, clinoptilolite, ferrierite, chabazite, erionite, analcime e fillipsite sono in quantità sufficienti, da essere ritenuti materiali da sfruttare. La forma cristallina della clinoptilolite, la più nota fra le zeoliti naturali, sono: $(\text{Na}_3\text{k}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_30\text{O}_{72})\alpha 24\text{H}_2\text{O}$. Gli ioni della prima parentesi di tipo cristallino sono i cosiddetti cationi scambiabili, invece quelli nella seconda si caratterizzano strutturalmente, perché con gli atomi di ossigeno si schematizzano i telai tetraedrici della struttura cristallina. E' importante precisare che l'analogia (Al + Si): O è sempre 1:2 nel tipo delle zeoliti cristalline. La preparazione delle zeoliti sintetiche è finalizzata soprattutto al servizio delle necessità dell'industria, invece le zeoliti naturali hanno proprietà stabili e praticamente si adoperano maggiormente nei casi in cui sono più convenienti economicamente in confronto con quelle sintetiche. In molti casi la clinoptilolite, dopo il suo uso in una applicazione possono essere riciclate o possono avere delle proprietà migliorate per essere usate in un'altra applicazione. Fino ad oggi si sono avvistati più di 1000 rilevamenti di zeolite, in circa 40 paesi, in rocce vulcanoclastiche. Le zeoliti hanno una struttura che può ospitare una vasta gamma di cationi, come Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{2+} , ed altri. Questi ioni positivi vengono trattenuti in maniera debole e possono facilmente scambiarsi in una soluzione di contatto. Il loro reticolo forma canali o cavità di diametro 2-7 nm, entro i quali vengono trattenute, in generale debolmente, molecole d'acqua e cationi, in forma intercambiabile.



La presenza di queste grandi cavità che si riempiono con molecole d'acqua, differenzia le zeoliti dagli altri gruppi di minerali tettosilicati, feldspati e feldspatoidi, i quali, al contrario delle zeoliti, hanno una struttura complessa. Le molecole d'acqua, insieme con i cationi, hanno la possibilità di migrare fra i cunicoli del cristallo e di scambiarsi con gli altri cationi, senza che la struttura del telaio venga influenzata notevolmente, fornendo alle zeoliti la capacità di scambio ionico. La quantità di acqua assorbita nei cunicoli varia da 10-25% della parte deidratata. Quest'acqua viene espulsa, continuamente, a temperatura superiore a 100°C e può essere riassorbita con

la graduale diminuzione della temperatura. Generalmente lo scambio fra i canali della rete delle zeoliti, è la sostituzione del Ca con Na^+ , K^+ e viceversa. La loro densità relativamente piccola è dovuta alla presenza d'acqua, che riempie i cunicoli della rete. Le zeoliti sono caratterizzate dalle seguenti proprietà:

1. Si disidratano con grado di deidratazione molto alto
2. Piccola densità e grande volume di vuoti, durante la deidratazione
3. Struttura cristallina stabile
4. grande proprietà di scambio ionico
5. Similitudine dei cunicoli, di grandezza molecolare
7. Capacità catalitica

Le zeoliti trovano un largo impiego come materiali assorbenti. Le molecole d'acqua riempiono i vuoti del reticolo e formano sfere d'acqua intorno ai cationi intercambiabili. Quando l'acqua viene espulsa, vengono assorbite in maniera selettiva dai cunicoli vuoti, molecole di diametro piccolo, mentre le molecole più grandi vengono espulse. Questa proprietà delle zeoliti, permette che una grande varietà di sostanze vengano captate. La capacità di assorbimento delle zeoliti dipende, soprattutto, dalla ampiezza dei cunicoli ed è in funzione del numero degli atomi di ossigeno (6,8,10 o 12), che delimitano questa ampiezza. Così le zeoliti, di cui gli anelli sono di 8-12 tetraedri, possono assorbire oltre che semplici cationi anche molecole organiche. Questa loro capacità è determinata dalla quantità dell'acqua contenuta, quando le zeoliti sono completamente idratate. In alcune zeoliti il volume di questi cunicoli, che contiene acqua, può arrivare al 50% dell'intero volume. I cationi di scambio, essendo debolmente legati al reticolo, possono facilmente scambiarsi o allontanarsi, se vengono percolati con una soluzione di qualche altro ione. Questa proprietà si chiama CAC, cation-exchange capacity- che si misura in milliequivalenti di ioni di scambio ogni 100 gr del mezzo assorbente (meq/100gr). Grazie alla loro struttura, la maggior parte delle zeoliti non subiscono nessuna variazione di rilievo nelle loro dimensioni con lo scambio ionico, il quale tuttavia è accompagnato da importanti cambiamenti nella stabilità, nella capacità d'assorbimento e nella selettività delle zeoliti, per ciò che riguarda le loro proprietà catalitiche ed altre importanti proprietà naturali. Secondo il loro comportamento contro la deidratazione, le zeoliti vengono classificate come segue:

- Zeoliti, le quali non hanno cambiamenti strutturali di rilievo durante la loro deidratazione e che all'aumentare della temperatura, la perdita di peso è costante e graduale. A questa categoria appartengono la clinoptilolite, la mordenite, la erionite e la chabazite, e le zeoliti sintetiche, che sono chimicamente stabili fino a 700°C o 800°C .
- Zeoliti, le quali hanno cambiamenti strutturali di rilievo durante la loro deidratazione e nei quali la perdita di peso è discontinua durante l'aumento della temperatura.

Le proprietà catalitiche delle zeoliti dipendono dalla dimensione della superficie dei pori, come pure dalla dimensione della cavità interne, ove si verificano reazioni. Le

dimensioni dei pori determinano quali molecole possono entrare nelle cavità ed essere soggette a catalisi e quali molecole possono uscire dalla cavità come prodotto delle reazioni catalitiche. Abbiamo quindi, selettività nella dimensione delle molecole entranti, come pure, nei prodotti di una reazione uscenti. Parametro importante nella proprietà catalitica delle zeoliti sono i gruppi OH, i quali uniscono gli atomi di Si e di Al formando ponti Si-OH-Al. Per uso alimentare, farmaceutico, medico, ambientale, idrico, agricolo e industriale, occorre che il contenuto di zeolite del tipo HEU (clinoptilolite- heulandite) sia maggiore del 75%. Sono stati rilevati 4 tipi di zeolite in 30 siti della provincia di Evros, Petrotà-Pentalofos (10 siti), Metaxades-Avdella (2), Dadià- Leukimi (7), Kavisòs-Feres-Aetohori (9), Samotraccia (2). La maggior parte dei siti non hanno un grande interesse a causa, dei piccoli giacimenti, della bassa qualità e della presenza di zeoliti fibrose. In quattro dei 10 siti del Comune di Trigonos (Petrotà-Pentalofos) è stato rilevato zeolite naturale con purezza che varia da 70% fino 89%. L'interesse sia economico che di investimento ha luogo nel sito Rema Dritsa di Petrotà del Comune di Trigonos, ove sono stati rilevati giacimenti di zeoliti naturali di alta qualità, le così dette zeoliti naturali greche. Le zeoliti naturali greche contengono secondo l'analisi minerale 89% di zeolite tipo HEU (clinoptilolite-heulandite), 3% di mica + minerali argillosi, 4% di feldspati, 2% di quarzo e 2% di cristobalite, chimicamente contengono soprattutto SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , K_2O , MgO e Na_2O , la loro capacità di scambio cationico è 196 meq/100mg, invece la chimica mineralogica della zeolite è :

$\text{Ca}_{1.8}\text{K}_{0.9}\text{Mg}_{0.6}\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{29.6}^{\circ}\text{H}_{72.20}\text{H}_2\text{O}$.

USO DELLE ZEOLITI

Agricoltura

- Fino al 100% di prodotto naturale può essere usato nell'agricoltura biologica. Gli effetti benefici sono stabili, poiché non è soggetto al degrado come gli altri fertilizzanti.
- Aumento del sapore e della qualità del prodotto alimentare.
- Libera lentamente ed in modo naturale le sostanze nutrizionali alle radici delle nuove piante, aumentando la loro vigoria e fertilità.
- Lo spargere le zeoliti nei terreni agricoli aumenta le capacità nutrizionali del terreno. Apporta dei risultati impressionanti per ciò che riguarda lo sviluppo della pianta, diminuisce lo sviluppo delle malattie delle radici, aumentando la produzione e la qualità dei prodotti agricoli.
- Il suo uso nelle colture, eccetto il miglioramento della qualità dei frutti, offre aumento della produzione dell'ordine del 30%-55% nel grano, 33% nel riso, 50% nel granturco, 17% nel cotone, 73% nell'uva, 48-52% nei pomodori, 45% nei kiwi ed anche aumento della fioritura nei garofani dell'ordine del 25%.
- Con l'uso di minori quantità di fertilizzanti ed acqua d'irrigazione si giunge ad un miglior utilizzo del terreno ad una diminuzione dell'inquinamento dello stesso per via del lavaggio dei fertilizzanti nelle falde acquifere.
- Può essere usato come sottofondo per aiutare lo sviluppo delle idrocolture, nella coltivazione degli ortaggi, nella floricoltura, specie aromatiche, in condizioni mediterranee e dà prodotti di alta produzione e qualità.
- Assorbe e imprigiona i contaminanti tossici.

- Contribuisce nell'equilibrio del pH del terreno.
- Migliora l'aerazione.
- Fornisce una piattaforma eccellente per l'attività microbiologica.
- Promuove l'equilibrio dei metalli alcalini.
- Diminuisce il costo dei fertilizzanti e dei pesticidi.
- Allevia i terreni compattati.
- Migliora la struttura del terreno, lo rende meno consistente di conseguenza le piante si sviluppano in maniera di gran lunga migliore.
- Ha la possibilità di trattenere l'acqua e diminuisce le sue perdite.
- Diminuisce il formarsi di punti più aride.
- Ugualianza nella produzione.
- Uccide gli agenti patogeni.
- Diminuisce o fa scomparire i cattivi odori.
- Diminuisce le mosche e uccide i semi delle zizzanie.

Allevamento bestiami

- Previene le malattie enteriche degli animali, combattendo le diarree.
- Diminuisce il consumo del fabbisogno alimentare.
- Diminuisce la somministrazione di farmaci negli animali.
- Diminuisce la mortalità dei giovani capi e contribuisce sul loro sviluppo.
- Imprigiona l'ammoniaca che si produce durante la digestione degli alimenti, mentre allo stesso tempo libera il potassio che regola l'acidità dello stomaco facilitando l'assorbimento dei metalli e delle sostanze nutritive.
- Imprigiona e allontana tramite la via digestiva le tossine e gli allergeni negli alimenti.
- Imprigiona e regola tutte le preziose sostanze nutritive quali il Potassio, Magnesio, Calcio ed altri elementi che libera lentamente quando è necessario.
- Migliora il sistema immunitario degli animali.
- Contribuisce nell'aumento della produzione del latte e nella qualità della carne. Nella produzione del latte nelle vacche si è rilevato un aumento del 17%.
- Aiuta il controllo dei cattivi odori, soprattutto dell'ammoniaca e solforato di idrogeno in luoghi di conservazione e immagazzinamento degli alimenti per l'allevamento del bestiame.
- Quale mezzo di miglioramento del benessere degli animali nella camere di allevamento.
- Nel pollame si è rilevato un aumento della produzione delle uova e aumento del loro peso del 7%.
- Nell'allevamento delle capre nelle loro razioni in percentuale del 2.5% aveva come risultato aumento di peso, gravidanze con tre e quattro gemelli e importante aumento di grassi nel loro latte.
- La Comunità Europea, secondo la direttiva 70/524/EOK (Commission Regulation (EC) N° 1810/2005) ha approvato ufficialmente l'uso del clinoptilolite di origine sedimentaria come legante e antiagglomerante agente aggiuntivo negli alimenti del pollame, dei bovini, dei suini e dei salmoni.

Ambiente

- Miglioramento della qualità dell'acqua.
- Viene adoperato nella depurazione di diversi liquami (cittadini, industriali, agricoli, rifiuti radioattivi).
- Aiuta nello sviluppo e nella moltiplicazione di molti organismi acquatici.
- Nella acque lacustri, ma anche in altre acque, regola il Ph dell'acqua vicino a valori neutri, arricchisce l'acqua di ossigeno, diminuisce i batteri, migliora la vita e lo sviluppo degli organismi e delle piante.
- Imprigiona ed allontana i cianobatteri.
- Imprigiona ed allontana il cromo esavalente.
- Imprigiona ed allontana i metalli pesanti e nucleotidi radioattivi dal terreno.
- Sottrae gli isotopi radioattivi dalle scorie nucleari.
- Pulizia ed essiccazione dei gas.
- Gestione dei rifiuti minerari e restituzione dei terreni all'uso agricolo.
- Nei rifiuti solidi minerari e principalmente nel bacino della gestione degli acquitrini, impedisce il lavaggio dei metalli dall'acqua piovana.
- Imprigiona e libera il calore dei raggi solari negli impianti climatici e di riscaldamento dell'acqua.
- Recupero di SO₂ nell'industria chimica dei gas di scarico.
- Allontanamento dell'arsenico dalle acque di falda.

Industria degli idrocarburi

- Come cataliti nella distillazione del petrolio.
- Come detersivo nella pulizia dei condotti petrolchimici.
- Come cataliti nella produzione dei combustibili liquidi ad alto numero di ottano.
- Nella produzione e nello spurgo del gas naturale.
- Nell'essiccamento degli alcoli e miscele di idrocarburi.
- Nella desolforazione e rimozione dei mercaptani dagli olii, kerosene e altre frazioni di distillato del petrolio.
- Nella disidratazione dei cloroidrocarburi dei cicli di congelamento.
- Nella separazione dei composti gassosi CO₂, CH₄ και SO₂.

La roccia

Το πέτρωμα / The rock



reflui di industria tessile

dopo il trattamento con le zeoliti



liquami urbani

dopo il trattamento con le zeoliti



zeomalta inodore e coerente

Liquami industriali

dopo il trattamento con le zeoliti



Malte industriali

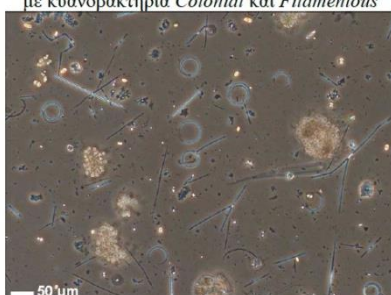
zeomalte inodori dopo il trattamento con le zeoliti naturali



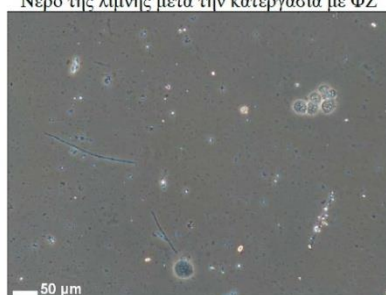
Campione di acqua del lago doirani
con cianobatteri *Colonial* e *Filamentous*

Acqua del lago dopo il trattamento con le zeoliti naturali

Αρχικό δείγμα νερού της λίμνης Δοϊράνης
με κυανοβακτήρια *Colonial* και *Filamentous*



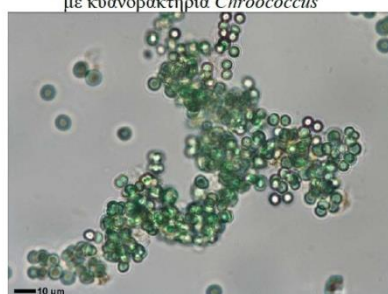
Νερό της λίμνης μετά την κατεργασία με ΦΖ



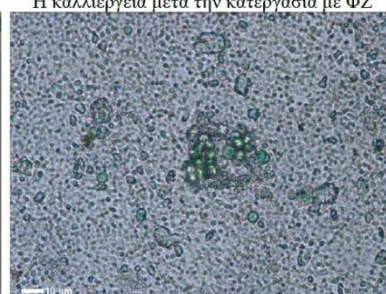
Campione di coltura con cianobatteri *Chroococcus*

Coltura dopo il trattamento con zeoliti naturali

Αρχικό δείγμα καλλιέργειας
με κυανοβακτήρια *Chroococcus*



Η καλλιέργεια μετά την κατεργασία με ΦΖ



Βελτίωση του ριζικού συστήματος των φυτών / Improvement of plants root-system

100% έδαφος - soil



85% έδαφος-soil+15% ΦΥΖΕ-NAZE



È importante la messa in luce di questo rare e utile minerale, quando per di più la sua estrazione è superficiale senza nessuna lavorazione chimica, senza la produzione di

residui, con la possibilità della completa bonifica del suolo dopo il termine dell'estrazione. Lo sfruttamento delle zeoliti ci dà molteplici possibilità per quanto riguarda la rivalutazione economica e ambientale della zona. La regione di Evro nordico è una zona esclusivamente agricola e di allevamento. Dopo l'estrazione, verrà data la possibilità ai produttori della regione di conoscere le grandi possibilità delle zeoliti, all'inizio come soluzione alla fertilizzazione del terreno con minor costo e in seguito con il risparmio d'acqua, visto che è stato dimostrato che con le zeoliti per via della proprietà di ritenuta e rilascio dell'acqua la necessità idrica diminuisce di 1/3. L'effetto successivo è l'aumento della produzione in seguito alla presenza delle zeoliti ma anche con la bonifica del terreno a lungo termine con l'eliminazione dei metalli pesanti e degli elementi inquinanti rendono il terreno appropriato a culture biologiche con il conseguente maggior guadagno per il produttore visto il prezzo di vendita superiore dei prodotti. Le zeoliti hanno applicazione anche negli allevamenti, visto che hanno molte applicazioni benefiche sugli animali, con l'alimentazione, ed anche tramite le strutture di allevamento. Infine la necessità di trasporto del prodotto dà la possibilità di sviluppo del porto di Alessandropoli.