

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Codziennosc z zeolitami

Zeolites in everyday life

Justyna Pleśniak^[a], Weronika Trzop^[a]

[a] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

ABSTRAKT: Zeolity - mikroporowate glinokrzemiany przestrzenne o strukturze krystalicznej zawierającej wolne przestrzenie (kanały i komory) o wielkości kilku nm. Występują w środowisku naturalnym jak również są syntezowane w warunkach laboratoryjnych [1]. Odkryte zostały w 1756r. przez szwedzkiego mineraloga Axel Frederic von Cronstedt, jednak dopiero po dwustu latach po ich odkryciu zyskały popularność dzięki swoim właściwościom. Dziś mają wiele praktycznych zastosowań m.in. do oczyszczania gazów i ścieków, jako surowiec do wyrobu cementu, jako składnik opatrunków na trudno gojące się rany, do oczyszczania krwi, w celu kontrolowanego wydzielania leków, jako sita molekularne, czy do ochrony zabytków. Ze względu na unikatowe właściwości antybakteryjne, antygrzybiczne i regeneracyjne są również szeroko stosowane w przemyśle kosmetycznym [2,3]. Poddawane są ciągłym badaniom, które odkrywają nieznane właściwości tych niepozornych glinokrzemianów.

Słowa kluczowe: zeolity

1. Wstęp

Zeolity to minerały występujące w pustkach i szczelinach niektórych skał osadowych lub magmowych. Ich historia sięga roku 1756, kiedy to Axel Frederic von Cronstedt, szwedzki mineralog, odkrył nowy, błyszczący minerał, który nazwał stilbitem co z języka greckiego znaczy „połysk”. Cronstedt prowadząc analizę nowo odkrytego minerału, zauważył, że podczas podgrzewania, wyraźnie traci on wodę. Nazwał go więc zeolitem, co w języku greckim oznacza „wrzący kamień” [4]. Przez kolejne dwieście lat od chwili odkrycia pierwszego zeolitu nie znaleziono praktycznych zastosowań dla tej grupy związków, uważając je jedynie za ciekawostkę przyrodniczą i grupę fascynujących ale bezużytecznych minerałów [5]. Dopiero w drugiej połowie XX w. zyskały popularność dzięki swoim właściwościom. Naturalne zeolity powstają w wyniku procesów hydrotermalnych przemian skał oraz w środowiskach osadowych. Najczęściej występującymi w przyrodzie zeolitami są: klinoptylolit, mordenit, filipsyt, chabazyt, stilbit, analcym, laumontyt. W zależności od skał zawierających zeolity, mają one różny skład chemiczny. Przykładowo dla skał zasadowych charakterystyczne są zeolity o małym stosunku Si/Al, natomiast zeolity o dużej zawartości Si występują w skałach kwaśnych. Klinoptylolit jest najszersze stosowany w wielu gałęziach przemysłu, w rolnictwie i ochronie środowiska. Jego największe złoża występują w USA, Syrii, Austrii, Bułgarii i Kanadzie. W Polsce rozległe pokłady ilów zasobnych w klinoptylolit znajdują się na Dolnym Śląsku i we wschodniej części Karpat [6]. Ze względu na niezwykle właściwości adsorpcyjne zeolitów zaczęto je pozyskiwać na drodze syntezy chemicznej. Dotychczas zostało otrzymanych ponad 400 zeolitów. Pierwszym syntetycznym zeolitem o zastosowaniu katalitycznym był Linde X otrzymany w laboratoriach Union Carbide Corporation w USA, w latach 50-tych XX wieku. W Polsce pierwsze badania nad syntetycznymi zeolitami rozpoczęły się w Katedrze Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod koniec 1959 roku [7].

2. Budowa i właściwości

Zeolity to krystaliczne, porowate i uwodnione glinokrzemiany metali grup I i II układu okresowego m.in. Na, K, Ba, Sr. Za pomocą następującego wzoru można ogólnie opisać ich strukturę [8]:



gdzie: Me – kationy o ładunku n (+1 i/lub +2),

$$y/x = 1 \div 5 ;$$

$$z/x = 1 \div 4$$

Struktura zeolitów zbudowana jest z tetraedrów krzemowych $[\text{SiO}_4]$ i glinowych $[\text{AlO}_4]$, które stanowią podstawowe jednostki budowy przestrzennej PBU (ang. Primary Building Units) [9,10]. Połączone są ze sobą za pomocą wspólnych atomów tlenu tworzą większe powtarzające się formy geometryczne, nazywane drugorzędowymi jednostkami budowy SBU (ang. Secondary Building Units). Ich połączenia natomiast tworzą trójwymiarową (3D) strukturę zeolitu. Różnorakie rozmieszczenie tetraedrów tworzy wewnętrzny system kanałów strukturalnych, w których występują cząsteczki H_2O czyli tzw. woda zeolitowa, którą można bardzo łatwo usunąć przez obróbkę termiczną, nie naruszając struktury krystalicznej zeolitu, natomiast uwolnione pory mogą być ponownie wypełnione cząsteczkami wody lub innego adsorbentu [11]. Różnice w składzie chemicznym zeolitów spowodowane są również faktem, że kation w położeniu tetraedrycznym może być zastąpiony np. przez jony Al^{3+} , co powoduje pojawianie się dodatkowego ładunku ujemnego. Zazwyczaj ten ujemny ładunek zubożniają kationy metali z I i II grupy układu okresowego umieszczone w wolnych przestrzeniach strukturalnych [12].

Trójwymiarowa struktura zeolitów zapewnia unikatowe właściwości tych minerałów. Charakteryzują się one m.in. ujemnym ładunkiem sieci krystalicznej, łatwą wymianą kationów pozasieciowych, jednolitym rozmiarem mikroporów, termiczną oraz hydrotermalną stabilnością. Wyżej wymienione własności umożliwiają zastosowanie zeolitów w wielu różnorodnych procesach w dziedzinach takich jak: wymiana jonowa, kataliza, przeróbka ropy naftowej, budownictwo, oczyszczanie, separacja gazów oraz wiele innych opisanych w dalszej części niniejszego artykułu [11].

3. Zastosowanie

Dzięki unikalnej budowie strukturalnej zeolity mają niezwykłą zdolność wymiany jonów. Budujące je kanaliki tworzą tzw. mikroporowatość, ich typowe średnice znajdują się w zakresie około 0.5 do 0.7 nm (czyli niewiele większe od średnicy cząsteczki wody). Jednocześnie istnieją także większe pory w ich strukturze, tzw. mezopory. W nich ulokowane są jony dodatnie, które mogą być wymieniane na inne jony. Właściwość ta powoduje, że zeolity mogą selektywnie adsorbować pewne szkodliwe lub niechciane elementy z gleby, wody i powietrza. Klasycznym przykładem jest usuwanie wapnia z twardej wody, która polega na wymianie jonów sodowych na wapniowe, co sprawia że woda staje się miękka. Ponadto zeolity wykazują silne powinowactwo w stosunku do niektórych metali ciężkich, takich jak ołów, chrom, nikiel i cynk [13].

Biorąc pod uwagę wszystkie te właściwości i zdolności, możliwości komercyjnego oraz środowiskowego wykorzystania zeolitów wydają się nieograniczone. Postanowiono prześledzić zastosowanie kamieni wrzących w poszczególnych dziedzinach życia, z którymi Czytelnik ma kontakt na co dzień.

3.1. Medycyna

Najczęściej wykorzystywanym materiałem w medycynie jest zeolit płytkowy – klinoptilolit. Dzięki swojej unikalnej, kanalikowej strukturze materiał ten doskonale wiąże małe cząsteczki toksyn [14]. Kolejną zaletą zeolitów stosowanych w lekach jest możliwość regulacji poziomu mikroelementów w organizmie człowieka. Pomagają w diagnostyce i terapii chorób nowotworowych, a także w przypadku osteoporozy i cukrzycy. Przy cukrzycy stabilizują stan ogólny i zaburzenia glikoregulacji, wówczas zeolity podawane są bezpośrednio wraz z posiłkiem [15]. Wykorzystywane są podczas zabiegu leczniczego, w trakcie którego z krwi usuwane są różne substancje, przede wszystkim produkty przemiany materii oraz nadmiar wody (hemodializa). Ponadto ułatwiają pozaustrojowe filtrowanie krwi pacjenta dzięki substancjom absorbującym (hemoperfuzja) [16]. Są stosowane w przygotowywaniu opatrunków grzybobójczych, co okazuje się być przełomem w walce z drożdżakami, które atakują trudno gojące się rany. W kanalikach zeolitów umieszcza się bakteriobójcze srebro - po wprowadzeniu jonów srebra Ag^+ podobnie jak ozon, rozkładając się, uwalnia cząsteczkę tlenu, która neutralizuje związki chemiczne w wyniku połączenia się z nimi. Inną funkcją zeolitów jest wspieranie funkcjonowania systemu immunologicznego, a także pracę układu trawiennego za pomocą odpowiednich leków zawierających zeolity. Mają właściwości detoksykujące, usuwają szkodliwe dla układu substancje, takie jak pestycydy, fungicydy, herbicydy, metale ciężkie itp. Przyspieszają regenerację organizmu po dużym wysiłku. Obecnie prężnie prowadzone są badania nad wykorzystaniem zeolitów w produkcji sztucznych organów [14].

3.2. Kosmetyki

Coraz częstszym składnikiem preparatów stosowanych w gabinetach kosmetycznych są zeolity. Można je spotkać zarówno w podstawowej terapii kosmetycznej, kosmologii i wizażu, jak i w preparatach, stosowanych w ekskluzywnych ośrodkach SPA [17]. Na półkach każdej drogerii można je znaleźć w formie maseczek glinowych, które pochłaniają, magazynują i neutralizują toksyny zaabsorbowane na powierzchni skóry. Dostępne są także jako peelings do twarzy i ciała, które usuwają martwy naskórek i pielęgnują każdy rodzaj skóry [18]. Silne właściwości antyoksydacyjne oraz przeciwstarzeniowe zeolitów powodują, że należą one do najchętniej stosowanych kosmetycznych komponentów. Kolorowe kosmetyki typu: pudry, bazy pod makijaż dzięki zawartości m.in. zeolitów optycznie wyrównują powierzchnię twarzy. Jednocześnie neutralizują wolne rodniki, odpowiedzialne za powstawanie mikrouszkodzeń, a w efekcie do przedwczesnego starzenia się skóry. Zmikronizowany zeolit jest także używany w charakterze nośnika w kosmetykach dla rozmaitych substancji, które stosowane samodzielnie, nie miałyby szans na wywołanie odpowiedniego efektu terapeutycznego dla skóry. Jeśli natomiast zostaną wcześniej zaadsorbowane i immobilizowane przez zeolit, który następnie wniknie w głąb skóry właściwej i tam będzie uwalniał daną substancję w sposób stopniowy, efekty jej stosowania będą bardziej spektakularne i długotrwałe. Prócz kosmetyków sypkich zeolity można odnaleźć w preparatach dezodorujących, antyłupieżowych, które wykorzystują ich właściwości absorpcyjne. Stosowanie zeolitów poprawia również odporność skóry na uszkodzenia spowodowane szkodliwym promieniowaniem UV oraz innymi podrażniającymi czynnikami zewnętrznymi, w tym zanieczyszczeniami chemicznymi powietrza, będących skutkiem ubocznym działalności człowieka. Warto także wspomnieć, że zeolity są wykorzystywane jako składnik wielu past do zębów, pełnią funkcję polerowania we pastach fluorkowych [17].

3.3. Przemysł chemiczny

Zeolity jako naturalne glinokrzemiany są uniwersalnym materiałem sorpcyjnym. W przemyśle wykorzystywane są ich zdolności adsorpcji fizycznej i jonowymiennej oraz chemisorpcji, uzyskane w procesie aktywacji. Ten wysokotemperaturowy proces polega na usunięciu tzw. wody zeolitycznej, zgromadzonej w kanalikach struktury krystalicznej zeolitu. Uzyskuje się w ten sposób strukturę porowatą materiału. Dzięki temu zeolit wzbogacany jest w bardzo rozwiniętą powierzchnię, gotową do ponownego zaabsorbowania wody lub innych substancji [19]. Czytając skład większości proszków do prania można odnaleźć tam zeolity, które zmniejszają twardość wody, a jednocześnie nie mają negatywnego wpływu na zanieczyszczenie wody w przeciwieństwie do fosforanów [20]. W wielu ośrodkach przemysłowych stosowane są do osuszania i oczyszczania gazów, które są produktami odpadowymi i konieczna jest ich utylizacja. Pochłaniają takie gazy jak CO₂, H₂S, SO₂, HN₃ i trujący związek tetraetylu ołowiu z dymów emitowanych do atmosfery przez wielkie elektrownie i cementownie. Dezaktywują odpady nuklearne i inne odpady chemiczne. Zeolity używane są jako efektywny nośnik katalizatorów w przemyśle petrochemicznym przy przeróbce ropy naftowej i gazu ziemnego. Ponadto używane są w tzw. biogazowaniu, czyli podwyższaniu jakości pozyskanego metanu i odpadów pozostałych po fermentacji. Za pomocą zeolitu płytkowego – klinoptilolitu, możliwe jest odwadnianie alkoholi oraz mieszanin olejowo - freonowe do urządzeń chłodniczych [19]. Szczególnym przypadkiem zastosowania zeolitów jest osuszanie i oczyszczanie powietrza i tlenu w kabinach pojazdów kosmicznych i w maskach, w których oddychają kosmonauci [21]. Stosowane są także do produkcji sit molekularnych, które wykorzystywane są w wielu ważnych technikach chemicznych.

3.4. Ochrona środowiska

Zeolity odnalazły swoje zastosowanie w systemach klimatyzacyjnych, filtracji wód pitnych, oczyszczaniu wody i ścieków - stosowane są głównie filtry klinoptilolitowe oczyszczające wodę z zawieszin gruboziarnistych i cząstek koloidalnych pochodzenia mineralnego i organicznego, w połączeniu z chlorowaniem, ozonowaniem, koagulacją kontaktową efektywnie oczyszczą wodę do picia. Stosowane są także w filtrach basenowych [25]. Za pomocą zeolitów można także prowadzić dezaktywację ścieków promieniotwórczych metodą dezaktywacji adsorpcyjnej. Selektywność jonowymienna klinoptilolitu względem cezu, strontu i innych pierwiastków promieniotwórczych bardzo ułatwia to zadanie. Wspomagają także oczyszczalnie wód podziemnych z izotopów promieniotwórczych i metali ciężkich. Wykorzystywane są podczas napowietrzania (aeracji) organizmów wodnych tlenem pozyskanym przez separację powietrza. Pochłaniają nieprzyjemne zapachy oraz wilgoć, dlatego stanowią składnik podsypek do zwierzęcych kuwet. Ciekawostką jest, to że dzięki zeolitom po katastrofie elektrowni atomowej w Czarnobylu dezaktywowano odpady nuklearne, substancje promieniotwórcze (Cs, Sr, Co, Cr). Zrzucano wówczas ponad 500 tys. ton klinoptilolitu. Warto także wspomnieć, że powstają z nich bardzo efektywne wymienniki ciepła stosowane w energetyce [22].

3.5. Rolnictwo

Zeolity naturalne znajdują coraz szersze zastosowanie we współczesnej hodowli zwierząt i uprawie roślin. Szeroki zakres zastosowania warunkuje wysoka adsorpcyjna zdolność molekularno-sitowa, szczególnie przy niskich ciśnieniach względnych, a także właściwości takie jak: znaczna selektywność i pojemność jonowymienna, zdolność zatrzymywania i odwadniania, odporność na działanie kwasów i podwyższonej temperatury. Dzięki swojej kanałowej budowie zeolity umożliwiają rolnikom kondycjonowanie i nawożenie gleby. Kondycjonowanie polega na magazynowaniu wody, a roślina podbiera sobie jej odpowiednią ilość. Jednocześnie są nośnikami

dla ważnych substancji dla rolnictwa, czyli pestycydów i herbicydów. Wykorzystuje się je podczas zapobieganiu eutrofizacji wód np. stawów rybnych oraz do tzw. aeracji kultur rybnych tlenem pozyskanym przez separację powietrza. Ograniczają przykry zapach w powietrzu w ośrodkach chowu zwierząt, np. zmniejszają zawartość amoniaku pochodzącego z koncentracji odchodów. Zmniejszają także zawilgocenie takich miejsc [24]. Niektóre gospodarstwa rolnicze przekształcają odchody kurze w bezwonny nawóz przy pomocy zeolitów. Stanowią dodatek do pasz dla zwierząt hodowlanych, poprawiają ich jakość – powodują zmniejszenie liczby chorób żołądkowych, płucnych, sercowych oraz przypadków śmiertelnych. W nawozach dla roślin - składniki odżywcze immobilizują się w kanałach ich struktury, co umożliwia powolne przekazywanie ich do gleby i jednocześnie zapobiega ich zbyt niemu wypłukaniu, bądź zatruciu roślin [25]. Mają także wpływ na skuteczne zakorzenienie się roślin, co poprawia kiełkowanie i podnosi urodzaj [23]. W hodowli ryb i innych zwierząt morskich – redukują ilość alg w zbiornikach wodnych lub stawów hodowlanych, a także wspomagają eliminację amoniaku z wody [24].

3.6. Budownictwo

Zeolity wykorzystywane są do wyrobu cementu, produkcji betonu towarowego i kostki brukowej, konstrukcji betonowych, betonów komórkowych oraz żelbetowych. Bezpośrednio mają wpływ na wytrzymałość betonu i jego jakość. Zwiększają wytrzymałość na zmienne warunki pogodowe, m.in. mróz, zwiększają właściwości mechaniczne (wytrzymałość na zginanie i ściskanie), zwiększają odporność na pękanie spoin podczas wykonywania otworów. Ponadto, zeolity poprawiają odporność na szkodliwe związki chemiczne obecne w powietrzu, czy glebie m.in. siarczyny. Są także składnikiem produktów wypełniających [26].

4. Wnioski

Zeolity to uwodnione krystaliczne glinokrzemiany metali grup I i II układu okresowego. Po wielu latach zapomnienia, odnalazły olbrzymie zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak: przemysł chemiczny, medycyna, przemysł kosmetyczny, budownictwo, ochrona środowiska, energetyka i rolnictwo. Najczęściej wykorzystywanym zeolitem jest klinoptylolit, gdyż jest najbardziej rozpowszechniony, a przez to najłatwiej dostępny. Charakterystyczną cechą zeolitów jest występowanie w ich strukturze wewnętrznej pustych przestrzeni tworzących system kanalików, o różnych rozmiarach 0,3 - 1 nm, wypełnionych wodą w postaci cząsteczkowej (woda zeolityczna). Podczas suszenia woda ta zostaje usunięta nie naruszając struktury kryształów, zmianie ulegają jedynie niektóre ich właściwości fizyczne. Woda może być jednak z powrotem wchłonięta bądź zastąpiona przez inne ciecze lub gazy. Cechuje je również duża zdolność wymiany kationów. Biorąc pod uwagę wszystkie ich właściwości i zdolności, możliwości komercyjnego oraz środowiskowego wykorzystania zeolitów wydają się nieograniczone. Zeolity poddawane są ciągłym badaniom, które odkrywają nieznanne właściwości tych niepozornych glinokrzemianów. Śmiało można nazwać je „kopalinami XXI wieku”.

Literatura

- [1] Wojciech Franus, Wykład „Zeolity i tufy zeolityczne- potencjał drzemący we wrzących kamieniach”, Politechnika Lubelska
- [2] <http://www.zeolitex.pl> (data wizyty na stronie 21.03.2016)
- [3] Janusz Mikuła, Michał Łach, Potencjalne zastosowania glinokrzemianów pochodzenia wulkanicznego, Czasopismo techniczne 8-M/2012, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej
- [4] A.F. Masters, T. Maschmeyer, Microporous Mesoporous Mater. 142 (2011) 423.
- [5] <http://www.zeo4.info/> (data wizyty na stronie 21.03.2016)
- [6] <http://erem.com.pl/zeolity/> (data wizyty na stronie 24.06.2016)

- [7] <http://zeolites.blog.onet.pl/> (data wizyty na stronie 24.06.2016)
- [8] M. Handke, *Krystalochemia Krzemianów*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2005
- [9] R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London 1978.
- [10] E.M. Flanigen, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam 1991.
- [11] M.H. Łukarska, *Synteza i charakterystyka kompozytów zawierających barwniki organiczne uwięzione w sitach molekularnych*, praca doktorska, Wydział Chemii UAM, Poznań 2015
- [12] <http://www.zeo4.info/zeolity-budowa-podzial-i-charakterystyka/> (data wizyty na stronie 26.06.2016)
- [13] <http://www.lenntech.pl/zeolity.htm> (data wizyty 25.06.2016)
- [14] <http://biodrain.pl/produkty/zeolity/zastosowania-zeolitow/medycyna/> (data wizyty 25.06.2016)
- [15] <http://porady.uzdrawianie.org/?p=3212> (data wizyty 26.06.2016)
- [16] <https://sok.riksarkivet.se/sbl/Presentation.aspx?id=15693> (data wizyty 25.06.2016)
- [17] <http://www.zeo4.info/sprawdzony-sposob-na-zdrowa-cere-to-dziala> (data wizyty 24.06.2016)
- [18] <http://www.naturalne-piekno.pl/glinki-blota-i-sole/675-zeolit-100-naturalny.html> (data wizyty 24.06.2016)
- [19] <http://biodrain.pl/produkty/zeolity/zastosowania-zeolitow/przemysl/> (data wizyty 25.06.2016)
- [20] <http://baranowscy.eu/wordpress/czy-zeolity-sa-ekologiczne/> (data wizyty 25.06.2016)
- [21] T. Wieser, „Zeolity – kopaliny XXI wieku”, 1994
- [22] <http://biodrain.pl/produkty/zeolity/zastosowania-zeolitow/ochrona-srodowiska/> (data wizyty 25.06.2016)
- [23] <http://zeolity.wszia.edu.pl/documents/2014/12/prezentacja-zeolity-w-rolnictwie-i-ochronie-srodowiska.pdf> (data wizyty 25.06.2016)
- [24] <http://biodrain.pl/produkty/zeolity/zastosowania-zeolitow/rolnictwo/> (data wizyty 25.06.2016)
- [25] <http://www.zeo4.info/co-to-jest-zeolit> (data wizyty 26.06.2016)
- [26] <http://www.zeo4.info/zeolit-w-budownictwie/> (data wizyty 25.06.2016)