



## ZEOLITE: MINERALE DI IERI, RISORSA DEL DOMANI

*La zeolite è un allumino-silicato cristallino idrato che presenta proprietà chimico-fisiche particolari e innovative. Negli ultimi anni l'agricoltura si è trovata a far fronte a carenze idriche, inquinamento da metalli pesanti sia nel terreno che nelle acque, diminuzione del benessere all'interno degli allevamenti; queste difficoltà possono essere gestite anche con la zeolite. Le proprietà di questo minerale, infatti, trovano un largo utilizzo in un'agricoltura moderna e attenta all'ambiente.*



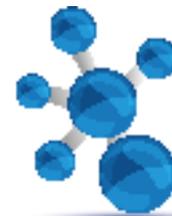
### Introduzione

L'agricoltura nel corso dei secoli ha influenzato in modo rilevante la conformazione dei paesaggi europei, che possono attualmente essere definiti "ambienti seminaturali unici" spesso dotati di un'ampia varietà di habitat e di specie, la cui sussistenza dipende dal proseguimento delle attività rurali. L'agricoltore, infatti, è il custode naturale dell'ambiente, il cui mantenimento avviene grazie alla multifunzionalità dell'agricoltura.

Dalla fine del XIX secolo, l'esplosione demografica e la forte competizione che si è generata sui mercati, hanno progressivamente trasformato l'attività primaria nei Paesi avanzati in un'agricoltura industrializzata, basata su un impiego molto elevato di "agrochimici" (fertilizzanti ed agrofarmaci). In particolare, il fertilizzante sintetico ha permesso agli agricoltori di ottenere un elevato incremento delle

produzioni, sia coltivando terreni poco fertili sia sfruttando il suolo con monoculture. D'altra parte, l'industria dei fertilizzanti è considerata una fonte di metalli pesanti e radionucleotidi [1, 2] causando l'accumulo di questi nel suolo e nelle piante.

Nel corso del tempo è altresì apparso evidente come il degrado ambientale causato dall'agricoltura condotta con i sistemi convenzionali, producesse e produca danni all'ecosistema. Al riguardo, durante gli ultimi trent'anni, il concetto di sviluppo sostenibile è molto cambiato: ad un concetto di sostenibilità, vista prevalentemente in termini economici, si è aggiunta una dimensione ambientale collegata anche ad una coscienza sociale [3]. Consapevolezza rafforzata, oltre che da uno scenario di esaurimento delle risorse del suolo (danni causati dai fertilizzanti), anche da un cambiamento climatico ormai evidente [4, 5]. Riscaldamento globale che aumenta



la frequenza di esposizione a temperature estreme nelle colture, aumentando il rischio di carenze idriche, provocando danni alla produzione e alla qualità [6, 7] in termini di evapotraspirazione della pianta (capacità di ottenere e utilizzare l'umidità) [8].

In questo contesto, l'utilizzo della zeolite naturale ha assunto un grande significato; infatti, come insegnatoci dagli agricoltori giapponesi che utilizzano tale roccia ormai da anni, la zeolite è un valido strumento per il controllo degli stress idrici in ambito agricolo, nonché per la riduzione dei metalli pesanti nel suolo, ma anche nell'ambito dei rifiuti zootecnici e in acquacoltura [9-11].

### Struttura fisico-chimica della zeolite, origine di provenienza e caratteristiche

Al momento attuale sono stati identificati più di 50 diversi tipi di zeoliti naturali appartenenti a questo gruppo minerale [12], di cui fanno parte clinoptilolite, chabasite, phillipsite, erionite, stilbite.

La zeolite è un allumino-silicato idrato di elementi alcalini (essenzialmente Na e K) e alcalino-terrosi (essenzialmente Ca e Mg), strutturalmente appartenente ai tetrasilicati [13-15]. Si estraggono da rocce di origine vulcanica, poiché i giacimenti (Fig. 1 e 2) si formano proprio grazie ai depositi di lava sedimentata. È possibile, inoltre, trovarla anche in rocce sedimentarie di origine marina, per cui sono presenti in tutti gli oceani. Il nome "zeolite" deriva dal greco e

significa "pietra che bolle". Si tratta, infatti, di rocce in grado di rilasciare acqua quando vengono riscaldate, da qui l'origine del nome [16, 17].

Sono famose, inoltre, per l'elevato potere di scambio cationico (CSC), adsorbimento e disidratazione reversibile [18, 19]. Un'altra utile proprietà è la selettività cationica, specifica per cationi quali potassio, cesio e ammonio [20]. A seguire alcune proprietà tra le più note della zeolite: ampio volume vuoto (50%) nonché bassa densità quando disidratato [21]; capacità di rimozione di metalli pesanti [22]; buona conducibilità elettrica [23]; adsorbimento di gas e vapori [24]; proprietà catalitiche [25].

### Ruolo della zeolite in agricoltura

Le zeoliti rappresentano un ottimo strumento di supporto all'agricoltore nella risoluzione di diversi problemi: inquinamento delle acque e del suolo, contaminazione dei metalli pesanti, perdita di nutrienti e di efficienza dell'uso dell'acqua nelle zone aride [26].

La zeolite trova ampio utilizzo anche come potenziatore delle difese delle piante, come sostanza di origine naturale che migliora la resistenza delle piante agli stress biotici e abiotici (Fig. 3).

La zeolite, quando micronizzata, grazie alla particolare struttura fisica delle particelle, riduce l'umidità presente sulla vegetazione e sui frutti, velociz-



Fig. 1 - Fotografia di zeolite clinoptilolite allo stato naturale

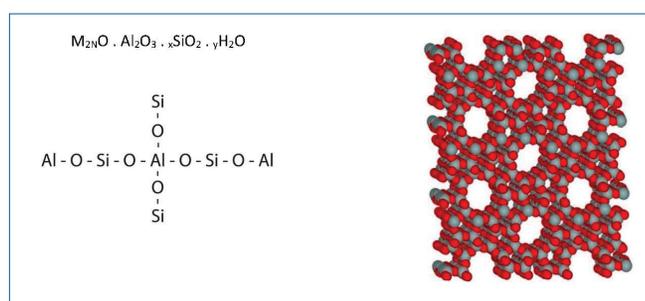


Fig. 2 - Struttura cristallina della zeolite con relativa formula chimica [11]



Fig. 3 - Trattamento su melo con zeolite clinoptilolite micronizzata

zando il processo di asciugatura; crea una barriera protettiva contro insetti e funghi, migliora la biodisponibilità e l'assorbimento dei nutrienti; favorisce la cicatrizzazione delle micro lesioni su foglie, rami e frutti causate, per esempio, da ife fungine o batteri; produce un'azione disidratante sulla superficie tra foglie e frutti e sfavorisce l'insediamento di funghi, insetti, acari e nematodi [27-29]. Queste caratteristiche rendono tale materiale un ottimo potenziatore delle difese delle piante. Studi recenti, infatti, hanno dimostrato l'efficacia della zeolite su *Vitis vinifera L.* per il controllo simultaneo sia del marciume radicale, della muffa grigia e *L. botrana* [30]. Inoltre, la zeolite micronizzata, essendo di colore chiaro, è in grado di riflettere la luce del sole e mitigare l'innalzamento delle temperature percepite dalla pianta, prevenendo scottature e gli effetti provocati da stress termici [31]. In più, è in grado di assorbire molecole di anidride carbonica e rilasciarla gradualmente nell'ecosistema, potendo andare ad aumentare così la quantità di anidride carbonica vicino agli stomi fogliari, migliorando l'attività fotosintetica nelle piante C3 (per es. pomodoro, vite, melo, arancio) andando a diminuire le perdite di anidride carbonica dal sistema fotospiratorio: aumento del tasso di produzione della superficie fogliare e diminuzione del tasso di traspirazione [32].

Uno degli usi principali della zeolite in agricoltura è come ammendante: migliora, infatti, le caratteristiche del terreno favorendo l'adsorbimento, la disponibilità e la mobilità dei minerali presenti nel suolo, in particolare azoto (N), fosforo (P) e potas-

sio (K) [33, 34]. Questo effetto riduce la quantità e la frequenza necessaria delle concimazioni; studi dimostrano che l'impiego di zeoliti miscelate con fertilizzanti inorganici porta ad un notevole aumento di assorbimento da parte delle piante di N, P, K che, conseguentemente, conduce ad un miglioramento dell'efficienza di radici, foglie e fusto [34] (Fig. 4 e 5).

Dai composti azotati, come urea e solfato d'ammonio, e dai composti a base di potassio, come KCl, la zeolite assorbe  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  tra i vari cationi per rilasciarli successivamente in modo graduale ogni volta che la fonte di nutrimento diminuisce. L'utilizzo della zeolite ammendante ridurrà perciò significativamente l'utilizzo dei prodotti a base di microrganismi, trattenendo i nutrienti benefici nella zona delle radici [35]. Le zeoliti, grazie all'alta capacità di scambio cationico e alla capacità di attrazione di ioni con carica positiva, possono essere utilizzate per catturare i metalli pesanti quali: Cd, Pb, Cr, Zn, Cu ecc. [36] e, infine, grazie all'elevata porosità della loro struttura cristallina, sono in grado di trattenere le molecole di acqua fino al 60% del loro peso [37], andando ad aumentare il contenuto idrico del suolo [38]. Migliorano, infatti, l'efficienza di utilizzo dell'acqua aumentando la capacità di ritenzione idrica del suolo e rendendo disponibile alle coltivazioni l'acqua presente nel terreno [39, 40].

### Ruolo della zeolite in ambito zootecnico

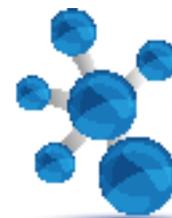
In questi ultimi anni, in campo zootecnico, vengono utilizzati diversi composti inorganici che pos-



Fig. 4 - Zeolite clinoptilolite granulometria 0,7-2 mm



Fig. 5 - Zeolite clinoptilolite granulometria 2-5 mm



sono essere incorporati nei mangimi o impiegati direttamente negli ambienti di allevamento; comprendono differenti tipi di argille che possono essere divise in due gruppi:

- fillosilicati (comprendenti le bentoniti, le caoliniti e le sepioliti), che hanno una struttura lamellare;
- tectosilicati (comprendenti le zeoliti), che possiedono una struttura tridimensionale.

Le zeoliti vengono impiegate in ambito zootecnico per la stabulazione degli animali da reddito in forma di regolare aggiunta ai tradizionali mangimi zootecnici.

In natura esistono ben 191 tipologie di zeolite differenti che trovano un vasto impiego nell'industria alimentare, farmaceutica, chimica e agricola.

La zeolite clinoptilolite, in particolare, risulta essere la più efficace, apportando benefici ed effetti decisamente significativi sia per la salute umana che veterinaria. Il minerale è anche in grado di sottrarre gli ioni ammonio dalle deiezioni, annullando quasi completamente gli odori e le esalazioni ammoniacali tipiche degli allevamenti intensivi. L'impiego come integratore nell'alimentazione ha dato, infine, benefici dimostrati nell'uomo e in alcuni allevamenti zootecnici [41].

Sperimentazione *in vivo* sull'utilizzo di zeoliti come additivo tecnologico hanno evidenziato [41]:

- un netto miglioramento dell'indice FEV (= aumento in peso /cibo ingerito escluso zeolite);
- un'importante riduzione del contenuto in azoto ammoniacale e fosforo dei liquami e, quindi, dell'emissione di cattivi odori e gas serra (ammoniaca e ossidi di azoto);
- una riduzione delle malattie e del tasso di mortalità tra gli animali;
- un aumento di batteri "utili" e diminuzione dei batteri "dannosi";
- un sostanziale aumento della struttura ossea.

Nei moderni allevamenti ittici intensivi e non a sistema chiuso ad alta intensità l'azoto ammoniacale rappresenta il principale rifiuto azotato, derivante dalla deiezione degli animali [42]. Grazie alla loro forte selettività di catturare l'ammoniaca, le zeoliti sono in grado di migliorare il benessere degli animali andando a ridurre la concentrazione ammoniacale prima che raggiunga il livello di tossicità per la fauna ittica [43]. Tale lavoro viene svolto in particolar modo dalle zeoliti clinoptilolite [44].

### Ruolo della zeolite nella depurazione dei reflui civili, zootecnici e industriali

La zeolite trova un largo consumo anche nella depurazione dei reflui civili, zootecnici e industriali: in particolar modo la zeolite per la filtrazione delle acque è una risorsa estremamente versatile. È possibile utilizzarla sia in forma pura come agente adsorbente, che in forma chimicamente modificata come filtrante selettivo. Grazie alle sue caratteristiche è in grado di assorbire metalli pesanti, il sodio dalle acque ad uso irriguo, nonché ridurre l'ammonio nelle acque ad uso potabile, di scarico urbano e dai depuratori biologici. Studi recenti hanno infatti dimostrato che la zeolite clinoptilolite è in grado di ottenere, dall'acqua di mare, una soluzione con un pH neutro e con basso livello di salinità, rendendo così l'acqua utilizzabile per le coltivazioni [45].

### Conclusioni

Nell'ottica di un'agricoltura attenta e sostenibile, intesa non soltanto come produzione ma anche come custode di un ecosistema, la zeolite può rappresentare per l'agricoltore lo strumento utile per risparmiare i fertilizzanti, ridurre i consumi idrici, migliorare il benessere animale e ridurre gli effetti inquinanti di un'agricoltura moderna. L'utilizzo della zeolite rappresenta una sfida da cogliere non soltanto per chi opera in pieno campo, ma anche per i settori specializzati come la zootecnia, l'acquacoltura e il floro-vivaismo.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Adhikari, R.C. Gowda *et al.*, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2020, **52**, 389.
- [2] B. Wang, C. Chu *et al.*, *Environ. Pollut.*, 2020, **267**, 115411.
- [3] A. Peruzzi (a cura di), Strategie e macchine innovative per il controllo fisico della flora spontanea su pomodoro e cavolo coltivati nella bassa Valle del Serchio, I quaderni del Centro Enrico Avanzi dell'Università di Pisa, n. 10, 2010.
- [4] V. Salewski, W.M. Hochachka *et al.*, *Oecologia*, 2010, **162**, 247.
- [5] G.S. Malhi, M. Kaur *et al.*, *Sustainability*, 2021, **13**, 1318.
- [6] J.R. Porter, *Nature*, 2005, **436**, 174.
- [7] E. Cataldo, L. Salvi *et al.*, *Plant Physiol. Biochem.*, 2021, **164**, 247.

- [8] W.R. Cline, *Financ. Dev.*, 2008, **45**, 1.
- [9] K. Ramesh, D.D. Reddy, *Adv. Agron.*, 2011, **113**, 219.
- [10] A.C.C. Bernardi, J.C. Polidoro *et al.*, in 16<sup>th</sup> World congress of CIEC Technological Innovation For a Sustainable Tropical Agriculture, October 20-24, 2014, Rio de Janeiro, Brazil.
- [11] C. Sangeetha, P. Baskar, *Agricultural Reviews*, 2016, **37**, 101.
- [12] G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili *et al.*, Natural zeolites, Ellis Horwood Ltd., New York, USA, 1992, 295.
- [13] Z. Ghasemi, I. Sourinejad *et al.*, *Rev. Aquac.*, 2018, **10**, 75.
- [14] T. Sun, K. Seff, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 857.
- [15] S.A.A. Nakhli, M. Delkash *et al.*, *Water Air Soil Pollut.*, 2017, **228**, 1.
- [16] M. Mahesh, J. Thomas *et al.*, *IJCMAS*, 2018, **7**, 2912.
- [17] E. Polat, M. Karaca *et al.*, *J. Fruit Orn.*, 2004, **12**, 183.
- [18] Y. Lee, T. Vogt *et al.*, *Nature*, 2002, **420**, 485.
- [19] Zeolites in Catalysis: Properties and Applications, R.E. Morris, P. Nachtigall (Eds.), Royal Society of Chemistry, London, UK, 2017.
- [20] L.B. Sand, F.A. Mumpton, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, and Use, Pergamon Press, Inc., Elmsford, New York, USA, 1978.
- [21] J.M. Newsam, M.M. Treacy *et al.*, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.*, 1988, **420**, 375.
- [22] G. Blanchard, M. Maunaye *et al.*, *Water Res.*, 1984, **18**, 1501.
- [23] D.C. Freeman Jr, D.N. Stamires, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 799.
- [24] R.G. Gevorkyan, H.H. Sargsyan *et al.*, *Geochemistry*, 2002, **62**, 237.
- [25] A. Feliczak-Guzik, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, **259**, 33.
- [26] I.P. Glisic, T.M. Milosevic, *Land and Degraded Development*, 2008, **20**, 33.
- [27] C.I. Rumbos, M. Sakka *et al.*, *J. Stored Prod. Res.*, 2016, **68**, 93.
- [28] G.D. Floros, A.I. Kokkari *et al.*, *J. Econ. Entomol.*, 2018, **111**, 482.
- [29] C. De Smedt, E. Someus *et al.*, *Pest. Manag. Sci.*, 2015, **71**, 1355.
- [30] F. Calzarano, G. Valentini *et al.*, *Phytopathol. Mediterr.*, 2019, **58**, 307.
- [31] E.A. Ainsworth, A. Rogers, *Plant Cell Environ.*, 2007, **30**, 258.
- [32] S.P. Long, E.A. Ainsworth *et al.*, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2004, **55**, 591.
- [33] Z. Li, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **61**, 181.
- [34] O.H. Ahmed, G. Sumalatha *et al.*, *Int. J. Phys. Sci.*, 2010, **5**, 2393.
- [35] M. Kralova, A. Hrozinkova *et al.*, Synthetic and Natural Zeolites Affecting the Physicochemical Soil Properties, Rostlinna Vyroba-UZPI, Praha, Czech Republic, 1994.
- [36] P. Kumar, P.D. Jadhav *et al.*, *Curr. Sci.*, 2007, 512.
- [37] E. Cataldo, L. Salvi *et al.*, *Agronomy*, 2021, **11**, 1547.
- [38] S.A.A. Nakhli, M. Delkash *et al.*, *Water Air Soil Pollut.*, 2017, **228**, 1.
- [39] H. Xiubin, H. Zhanbin, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2001, **34**, 45.
- [40] M. Gholamhoseini, A. Ghalavand *et al.*, *Soil Tillage Res.*, 2013, **126**, 193.
- [41] F. Di Ianni, I. Pelizzone *et al.*, *AIVPA Journal - Italian journal of companion animal practice*, 2015, **1**, 20.
- [42] D. Bergero, M. Boccignone *et al.*, *Aquac. Res.*, 1994, **25**, 813.
- [43] Z. Ghasemi, I. Sourinejad *et al.*, *Rev. Aquac.*, 2018, **10**, 75.
- [44] M.A.S.D. Barros, A.S. Zola *et al.*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2003, **20**, 413.
- [45] W. Takaaki, *International Journal of GEOMATE*, 2019, **56**, 21.

### Zeolite: Yesterday's Mineral, Tomorrow's Resource

The zeolite is a hydrate crystalline aluminium silicate which has particular and innovative physicochemical properties. In the last years agriculture has been forced to face many hydric deficiencies, heavy metal pollution both in the ground and in the waters, lack of comfort inside the farms; these difficulties can also be managed with zeolite. The properties of this mineral, indeed, are particularly suitable and are largely used in a modern agriculture attentive to the environment.