



Обзор

Цеолиты как носители наноудобрений: из структур и

Принципы перспектив и вызовов

Винаяк Шарма 1,2 , Билал Джавед 1,2 , Хью Бирн , Джеймс Кертин и Фуронг Тянь 1,2,*

- ¹ Школа пищевых наук, Экологическая безопасность, Технологический университет Дублина, Городской кампус, Грейнджгорман, D07 ADY7 Дублин,
 - ² Ирландия Научно-исследовательский институт FOCAS, Технологический университет Дублина, Городской кампус, Камден-
 - ³ Роу, D08 CKP1 Дублин, Ирландский колледж инженерии и искусственной среды, Технологический университет Дублина, Городской кампус, Болтон-
- стрит, D01 K822 Дублин, Ирландия * Адрес для переписки: Furong.tian@tudublin.ie

Аннотация: Мир сталкивается с огромными проблемами с точки зрения продовольственной безопасности из-за совокупного воздействия постоянно растущего населения и неблагоприятных последствий изменения климата. В попытке противодействовать этим факторам были внедрены интеллектуальные системы доставки питательных веществ, включая наноудобрения, добавки и покрытия, чтобы повысить продуктивность производства продуктов питания и удовлетворить растущий спрос на продовольствие. Использование наноносителей в агропрактике устойчивого земледелия способствует достижению доставки до 75% питательных веществ в течение длительного периода для поддержания доступности питательных веществ в почве для растений в неблагоприятных почвенных условиях. В этом контексте в последние годы все больший интерес вызывают ситообразные цеолиты и разнообразие их структурной морфологии. Инженерные нанопористые цеолиты, также называемые алюмосиликатами, определяются по наличию микро- (<2 нм), мезо- (2–50 нм) и макропор (>50 нм), которые можно использовать в качестве носителей удобрений. благодаря их улучшенным ионообменным свойствам и адсорбционным способностям. В этом исследовании мы даем подробный обзор производства и оптимизации иерархических цеолитных структур в диапазоне размеров от микро- до нанометров, а также различные подходы «сверху вниз» и «снизу вверх», которые использовались для синтеза цеолитов с большой площадью поверхности, регулируемый размер пор и высокая термическая стабильность делают их отличным кандидатом для использования в агрономии. Обсуждается доставка пестицидов, инсектицидов и удобрений путем загрузки их в наноцеолиты для управления растениеводством без нарушения здоровья почвы, а также будущие перспективы цеолитов в постоянном поддержании продуктивности почвы.

Ключевые слова: инженерные наноцеолиты; удобрения с контролируемым высвобождением; токсическое воздействие



Цитирование: Шарма, В.; Джавед, Б.; Бирн, Х.; Кертин, Дж.; Тиан, Ф. Цеолиты как Перевозчики наноудобрений: От

Структуры и принципы перспектив и проблем. Прил. Нано 2022, 3, 163–186. <https://doi.org/10.3390/applnano3030013>

Академический редактор: Йоханн Михаэль Кёлер

Поступила: 1 июля 2022 г.

Принято: 12 сентября 2022 г.

Опубликовано: 19 сентября 2022 г.

Примечание издателя: MDPI сохраняет нейтралитет в отношении заявлений о юрисдикции в опубликованных картах и институциональной принадлежности.



Копирайт: © 2022 авторов.

Лицензиат MDPI, Базель, Швейцария.

Эта статья находится в открытом доступе. распространяется на условиях и условия Creative Commons

Лицензия с указанием авторства (CC BY) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Введение

Мировой спрос на продовольствие быстро растет из-за быстрого роста населения планеты, которое, как ожидается, к 2050 году вырастет до 9,6 миллиардов человек. По оценкам, ежегодное производство зерна должно увеличиться на 70%, чтобы удовлетворить спрос на продовольствие мирового населения. -уляция [1,2]. За последние несколько десятилетий широкое использование агрохимикатов повысило производительность сельского хозяйства, но также поставило под угрозу здоровье людей и почвы, нарушив поставки продовольствия из-за снижения урожайности сельскохозяйственных культур [3]. В настоящее время удобрения способствуют улучшению 50% общего объема сельскохозяйственного производства, но увеличение дозы удобрений не всегда гарантирует увеличение урожайности и урожайности сельскохозяйственных культур. Эти методы ведения сельского хозяйства требуют чрезмерного использования питательных веществ, таких как N, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mo и B, для повышения плодородия и продуктивности почвы, но могут привести к загрязнению почвы [4]. Несмотря на более широкое использование удобрений, скорость удаления питательных веществ из почвы намного выше, что приводит к чистому отрицательному балансу питательных веществ в почве, составляющему около 10 миллионов тонн, и широкомасштабным экономическим потерям для фермеров [4]. Дефицит питательных веществ является серьезной современной проблемой. Питательные вещества, содержащиеся в химических удобрениях, недоступны растениям из-за их малой

используйте лишь половину того, что применяется [5]. Более того, большинство макроэлементов нерастворимы в почве, а неиспользованные фракции утекают, способствуя загрязнению почвы и воды.

Чрезмерное использование химических удобрений дает краткосрочную выгоду с точки зрения увеличения урожайности или производства, но оказывает долгосрочное пагубное воздействие на экосистему.

В большинстве развивающихся и слаборазвитых стран нет надлежащего законодательства по использованию химических удобрений. В большинстве случаев химические удобрения распыляются или опрыскиваются растениями без учета условий питания растения или почвы. В результате нецеленаправленного применения традиционных удобрений количество питательных веществ, попадающих в растение, намного меньше, чем то, которое теряется в результате вымывания и разлива с сельскохозяйственных полей в водоемы и почву. Другие проблемы использования традиционных удобрений включают экономические потери, воздействие на окружающую среду, включая повреждение микрофлоры, нарушение наземных пищевых сетей, что приводит к генетическим мутациям, изменения в экологии экосистемы, снижение фиксации азота и увеличение количества патогенов и вредителей, в конечном итоге влияющих на почвенную флору и фауну [6].

Проблемы дефицита питательных веществ потенциально могут быть решены с помощью решений на основе нанотехнологий и, в частности, целенаправленной доставки питательных веществ с помощью инженерных наноразмерных материалов. Наноматериалы могут произвести революцию в сельскохозяйственном секторе, изменив продовольственную систему, повысив урожайность, сохранив экологический баланс и способствуя экологической устойчивости [7]. Благодаря небольшому размеру, большой площади поверхности, высокой растворимости и подвижности эти частицы могут хорошо диспергироваться в почве и легко диффундировать через мембраны растительных клеток при обработке почвы или листьев. Наночастицы (НЧ) могут легко перемещаться в растениях, способствуя высвобождению питательных веществ через наноудобрения, а также могут обеспечить лучшую защиту с помощью нанопестицидов и наногербицидов.

Сильным кандидатом на использование в качестве носителя питательных веществ являются пористые алюмосиликаты, известные как цеолиты. Они встречаются в природе или могут быть синтезированы химически, при этом их пористость можно регулировать на наноуровне, в зависимости от требований применения. К природным цеолитам относятся клиноптилолит, морденит (MOR), эрионит, филиппит, анальцит, линд типа А (LTA), шабазит (CHA), бета-структурированный (BEA), содалит (SOD) и др. Они имеют разные размеры пор, ионообменные свойства и объемную плотность [8]. С другой стороны, синтетические цеолиты получают с использованием различных методик (темплатная, безтемплатная, гидротермальная обработка и т. д.), преимущества которых заключаются в возможности модификации их размера, формы и других физико-химических свойств [9].

Уникальные свойства цеолитов позволяют пролонгированное и контролируемое внесение в почву необходимых питательных веществ, таких как калий, аммоний и фосфаты [10]. Исследования также показали, что цеолиты служат источниками питательных веществ медленного высвобождения, когда их предварительно загружают аммонийно-азотным ($\text{NH}_4 = \text{N}$) и железом (Fe^{2+}), отобранными затем в качестве компонентов в беспочвенные среды [11]. Чтобы свести к минимуму выщелачивание и улетучивание нитратов, необходимы удобрения медленного высвобождения с цеолитами для удовлетворения растущей потребности почвы в азоте [12]. Как природные, так и синтетические цеолиты изучаются на предмет их способности загружать удобрения и использовать их в качестве молекул доставки [13,14].

Другие обзорные статьи, описывающие использование цеолитов в сельском хозяйстве, включая использование цеолитов в качестве добавки к удобрениям [15], цеолиты, улучшающие здоровье почвы, продуктивность сельскохозяйственных культур и безопасность окружающей среды [16], композиты на основе цеолита в качестве удобрений медленного высвобождения [17]. Недавно были рассмотрены возможности применения цеолитов в сельском хозяйстве и других потенциальных целях [18]. В этом обзоре описываются эксплуатационные характеристики цеолитов как систем доставки питательных веществ, что способствует пониманию того, что такое наноцеолиты и связанные с ними методологии синтеза, а также то, как можно в полной мере использовать физико-химические свойства наноцеолитов, такие как размер, пористость и термическая стабильность. в сельском хозяйстве в качестве переносчиков питательных веществ, пестицидов для улучшенной доставки и их долгосрочного воздействия по сравнению с обычными удобрениями.

2. Умная доставка питательных веществ: наноудобрения и механизм их действия

Наноудобрения действуют как умные удобрения, которые либо модифицируются, либо синтезируются из традиционных удобрений и сыпучих материалов. Они бывают трех разных типов:

Наноудобрения действуют как умные удобрения, которые либо модифицируются, либо синтезируются.

из традиционных удобрений и сыпучих материалов. Они бывают трех разных типов:

Прил. Нано 2022, 3

165

я. Наноразмерные удобрения (наночастицы кремнезема, железа и т.п., содержащие питательные вещества);

ii. Наноразмерные добавки (стандартные удобрения с наноразмерными добавками); я. Наноразмерные

iii. удобрения (наночастицы кремнезема, железа и т.п., содержащие питательные вещества).

Наноразмерные добавки (стандартные удобрения с наноразмерными добавками);

Нанотехнологии в сельском хозяйстве все еще находятся в зачаточном состоянии по сравнению с медициной. iii. Наноразмерные покрытия (удобрения, покрытые наноразмерными материалами).

технические и инженерные приложения. Наночастицы обладают потенциалом выступать в качестве носителей. Нанотехнологии в

сельскохозяйственном секторе все еще находятся в зачаточном состоянии по сравнению с медицинскими и инженерными приложениями. Наночастицы могут выступать в качестве носителей

питательных веществ, что привело к появлению концепции наноудобрений как умной системы доставки питательных веществ,

медицинских и инженерных приложений. Наночастицы могут выступать в качестве носителей

тем. Наноудобрения имеют преимущества перед обычными агрохимическими методами благодаря содержащимся в них

питательным веществам, что приводит к концепции наноудобрений как интеллектуальных систем доставки питательных веществ.

Большая площадь поверхности контролирует высвобождение питательных веществ, соответствующее характеру поглощения

наноудобрений, имеет преимущества перед обычными агрохимическими методами из-за их большого размера.

сельскохозяйственных растений, что приводит к увеличению эффективности использования питательных веществ в соответствии с потребностями

регулируемого высвобождения питательных веществ, что приводит к увеличению эффективности использования питательных веществ в соответствии с потребностями

регулируемого высвобождения питательных веществ, что приводит к увеличению эффективности использования питательных веществ в соответствии с потребностями

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

Преимущества (рис. 1) из-за их физико-химических свойств, включая их стабильность

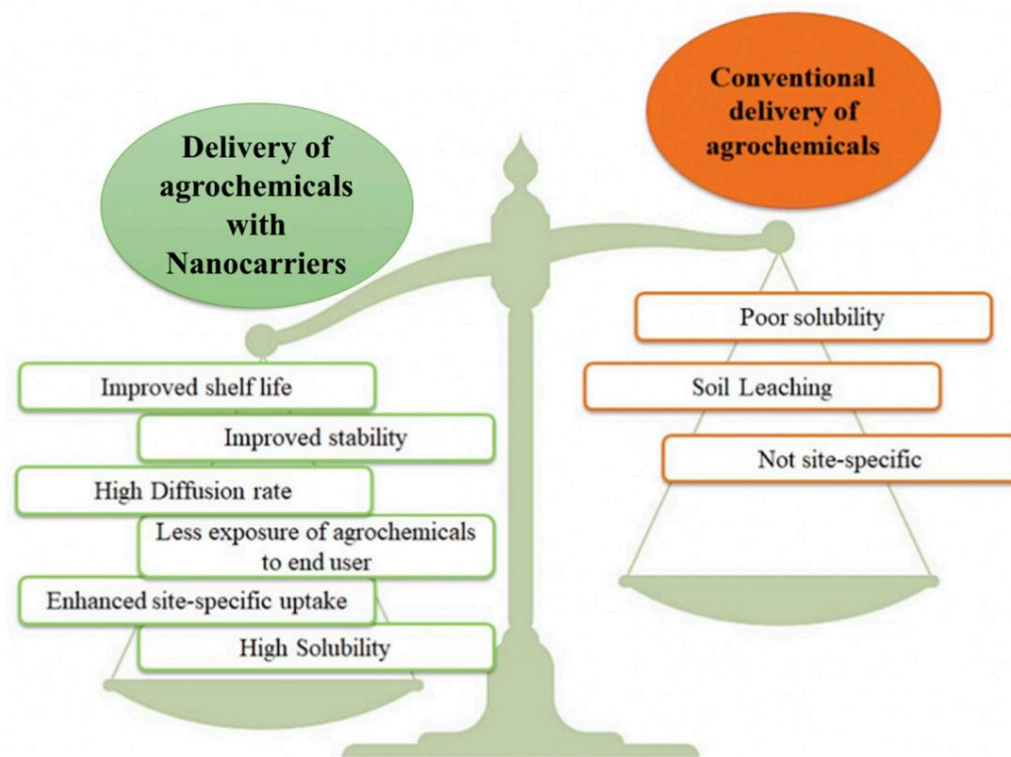


Рисунок 1. Преимущества доставки агрохимикатов с помощью наноносителей перед традиционной доставкой.

Рисунок 1. Преимущества доставки агрохимикатов с помощью наноносителей перед традиционной доставкой.

Наноразмерные удобрения меньше размеров пор в корнях и листьях растений.

Наноразмерные удобрения меньше размеров пор в корнях и листьях растений, что увеличивает их

всасывание. Наноразмерные удобрения меньше размеров пор в корнях и листьях растений, что увеличивает их

распределение и увеличивает всасывание питательных веществ в корневых системах растений.

Наночастицы могут медленно выделять питательные вещества в организм растения, что увеличивает их усвоение [21].

Поверхностное покрытие наночастиц различными биоматериалами сделано более пористым,

замедлять высвобождение соединений; альтернативно, поверхность может быть

улучшена и высвобождение [21]. Поверхностное покрытие наночастиц различными биоматериалами сделано более пористым,

так что часть питательных веществ может сохраняться в течение более длительного периода.

совместимые полимеры помогают замедлить высвобождение соединений; альтернативно, поверхность. Скорость высвобождения

питательных веществ, необходимая для удобрений медленного высвобождения (SRF), различна в зависимости от

можно сделать более пористым, чтобы часть питательных веществ могла сохраняться дольше в соответствии с потребностями

сельскохозяйственных культур. Рабочая группа Европейского комитета по стандартизации

период. Скорость высвобождения питательных веществ, необходимая для удобрений медленного высвобождения (SRF), различна,

в зависимости от пористости поверхности в течение 28 дней после внесения удобрений [22].

в зависимости от пористости поверхности в течение 28 дней после внесения удобрений [22].

в зависимости от пористости поверхности в течение 28 дней после внесения удобрений [22].

в зависимости от пористости поверхности в течение 28 дней после внесения удобрений [22].

в зависимости от пористости поверхности в течение 28 дней после внесения удобрений [22].

в зависимости от пористости поверхности в течение 28 дней после внесения удобрений [22].

в зависимости от пористости поверхности в течение 28 дней после внесения удобрений [22].

в зависимости от пористости поверхности в течение 28 дней после внесения удобрений [22].

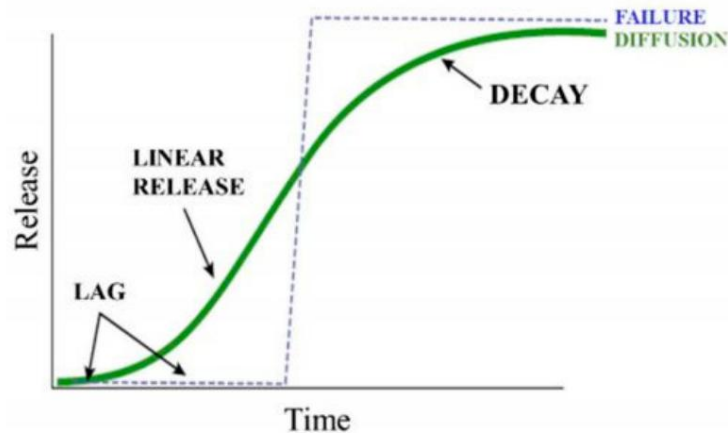
[illegible]

Рисунок 2. Сигмоидальная кривая для медленно высвобождаемых удобрений (зеленый) и не высвобождаемых удобрений (синий). Воспроизведен из [26].

Наночастицы, такие как цеолиты, обладают высокой адсорбционной способностью накапливать N, P. Наночастицы также являются катализатором, обладающим высокой адсорбционной способностью накапливать тяжелые вещества N, P, K и S из растворов-предшественников благодаря своей пористой структуре. Они не только содержат питательные вещества, но и являются фотопреобразователями биогидрогеля базисной органики. Они не только несут перенос питательных веществ, но также способствуют пролонгированному высвобождению по сравнению с простыми питательными веществами, которые способствуют их пролонгированному высвобождению по сравнению с простыми питательными веществами, подаваемыми растениям. Повышение эффективности использования минеральных удобрений на растениях достигается за счет повышения эффективности использования микроэлементов при добавлении. О менторвании также сообщается во многих исследованиях [22, 26, 27]. Об улучшении доступности питания также сообщалось во многих исследованиях [22, 26, 27]. Облучение доступности питательных веществ в почве. Внесение цеолитов в почву в конечном итоге будет способствовать повышению питательных веществ в почве. Внесение цеолитов в конечном итоге будет способствовать повышению доступности питательных веществ для растений.

3. Провести отбор потенциальных кандидатов для современной сельскохозяйственной практики.

[illegible]

клетки, которые пересекают всю структуру и делают кристаллическую структуру

структура, доступная для иностранных видов. Соответствующие гидротермические условия могут привести к кристаллизации цеолитов, связывающая тетраэдры Al (Si) (первичные строительные блоки) в

$$M_x/n, (H_2O)_z f (AlO_2)_x (SiO_2)_y]$$

Primary build units of zeolites

Secondary building unit of zeolites

The PBU is combined by sharing oxygen atoms between tetrahedra to form the SBUs. SBUs might be composed of simple tetrahedra or more complex units.

- Садоводство: улучшение почвы травой [37], эксперименты по гидропонике и теплицы.

• Сельское хозяйство: носитель питательных веществ [38], органические удобрения [39] и кондиционеры почвы [40] •
Экологические применения: обеззараживание, применение радионуклидов [41], удаление отходов.

дополнительная очистка (удаление тяжелых металлов и аммиака и т. д.) •

Аквакультура: фильтрация аммиака в рыбоводных заводах и в качестве биофильтрующей среды. •

Фармацевтическая промышленность: для удаления токсинов [42] и в системах доставки лекарств, биомедицинские применения, включая тканевую инженерию, перевязку ран и т. д. [43].

Эти материалы можно использовать в качестве носителей с оптимизированными физико-химическими и биологическими свойствами, которые могут легче проникать через клеточные мембраны, чем большие молекулы; таким образом, их можно использовать в качестве средств доставки биологически активных соединений [44]. Потенциальное использование цеолитов для высвобождения лекарств [45] и биомедицинских применений может быть улучшено за счет обеспечения надлежащей поддержки частиц цеолита, обеспечения адгезии к тканям [46] и адаптации кинетики высвобождения лекарств [47]. Благодаря документально подтвержденным адсорбционным и ионообменным свойствам цеолиты потенциально могут быть использованы для экономически эффективного удаления загрязняющих веществ из воды, воздуха. По сравнению с природными и синтетическими цеолитами предпочтение отдается последним из-за их улучшенных текстурных параметров и разнообразных физико-химических свойств [48]. Среди природных цеолитов клиноптилолит обычно используется в сельском хозяйстве и природоохранной деятельности, а его сорбционные и обменные свойства могут быть изменены с помощью физической и химической обработки [49,50]. Однако полный потенциал цеолитов по удалению токсичных и вредных примесей до сих пор не изучен [51].

Удобрения играют важную роль в сельском хозяйстве; однако для дальнейшего повышения эффективности использования питательных веществ и решения долгосрочной проблемы эвтрофикации наноудобрения были определены как потенциальный путь значительного развития [52]. В этом контексте цеолиты использовались в качестве носителей для медленного и целенаправленного высвобождения необходимых макро- и микроэлементов растениям [53]. Они уменьшают потери азота в результате выщелачивания и обеспечивают селективное высвобождение, зависящее от времени или условий окружающей среды. Нанопористые цеолиты также используются в качестве носителей при борьбе с вредителями, доставке гербицидов и в качестве датчиков при обнаружении вредителей [54–56]. Улучшение физических свойств почвы за счет снижения объемной плотности, что, в свою очередь, улучшает водоудерживающую способность и воздухопроницаемость почвы, является преимуществом применения цеолитов в сельском хозяйстве [39]. Цеолиты также считаются резервуарами воды, сохраняя влагу почвы в течение более длительного времени в засушливые периоды и позволяя растениям выжить в таких условиях. Сообщалось, что мелиорация почвы цеолитами увеличивает доступность воды для растений на 50% [56]. Это свойство использовалось Моритани и др. [57], так что включение 10% искусственных цеолитов в натриевую почву приводило к улучшению стабильности влажных агрегатов. Различные типы природных цеолитов (морденит, клиноптилолит и стильбит) и синтетические цеолиты продемонстрировали положительные изменения свойств почвы при их применении к различным текстурным классам почв (песчаным, суглинистым, глинистым и т. д.), включая содержание воды, скорость инфильтрации. и гидравлическая проводимость [58].

Увеличение использования цеолитов приводит к увеличению спроса на возможные методы разработки иерархических пористых цеолитов. В зависимости от желаемых свойств, таких как размер цеолита, упорядоченные каналы и определенный диаметр пор, методы синтеза могут быть настроены [59]. Некоторые методы получения цеолитов с улучшенными физико-химическими свойствами обсуждаются в следующем разделе.

4. Синтетическое получение пористых наноцеолитов.

Уменьшение размера пористых материалов открывает дополнительные возможности для их использования во многих агрономических приложениях. Уменьшение размера повышает качество кристаллов и увеличивает площадь поверхности, что, в свою очередь, приводит к увеличению поверхностной активности. Производство цеолитов осуществляется в закрытой системе, в которой реакция между исходными компонентами приводит к зародышеобразованию и дальнейшему росту. В контролируемых условиях можно достичь определенного размера кристаллов, необходимого для переноса питательных веществ. Увеличение числа зародышей приводит к уменьшению размеров кристаллов, и наоборот. Это сложный процесс, происходящий в высокотемпературных гидротермальных условиях. Процесс инициируется алюмосиликатным гидрогелем, возникающим в результате

минерализующие и структурирующие агенты (SDA), в которых AlO_4 - и SiO_4 - расположены вокруг заряженных частиц темплата.

Следующие параметры связаны с образованием цеолитов: (i) структурообразующие агенты или органические добавки; (ii) тип предшественника и суспензии синтеза; (iii) исходный источник кремния и алюминия; и (iv) условия синтеза (температура, давление, время и т. д.); и (v) методы нагрева (обработка ультразвуком, микроволновая печь, обычный). При этом направленность синтеза основана на применении цеолитов в качестве молекулы-носителя с размером частиц в нанометровом диапазоне (1–1000 нм) и определенной пористой структурой, основанной на наличии микропор (<2 нм), мезопор (2–50 нм) и макропоры (>50 нм) [60].

4.1. Микропористые цеолиты

Микропористые цеолиты широко используются в промышленности в качестве гетерогенных катализаторов и твердых кислотных катализаторов в области нефтепереработки и нефтехимии [61]. Диаметр микропор обычно составляет менее 2 нм. Синтез таких цеолитов в основном осуществляется традиционным гидротермальным путем, при котором алюмосиликатный гель подвергается гидротермальной обработке при температуре 60–200 °C в течение 1–20 суток [62]. Цеолиты Lind типа A (LTA) с микропорами синтезируются при комнатной температуре в течение 3 дней. В дальнейшем процесс был оптимизирован: исходный гель нагревали при температуре 35–65 °C до получения кристаллов размером 30–400 нм [63]. Цеолиты типа FAU были изготовлены Huang et al. посредством трехэтапного процесса, который включал старение при комнатной температуре в течение 24 часов с последующей кристаллизацией при 38 °C в течение 24 часов и 60 °C в течение 48 часов. Наноцеолиты размером около 30–110 нм были получены при варьировании соотношения воды [64]. Зародышеобразование при низкой температуре с последующей кристаллизацией при высокой температуре было использовано для синтеза микропористого цеолита Y размером 120 нм [65].

Цеолиты типа Lind NaA были приготовлены с использованием чистого исходного материала, как предложено Majeed et al. [65], включая три раствора: затравочный гель, исходный гель и общий гель. Оптимизация такого процесса потребовала смешивания растворов A (кремнезема) и раствора B (глинозема) с последующим нагреванием в течение ночи при 100 °C и прокаливанием при 500 °C в течение 3 часов. Успешно приготовленные цеолиты достигли кристалличности 97,6%, отношения Si/Al 1,03, площади поверхности 581,21 м²/г, размера пор 0,45 нм и среднего диаметра частиц 74 нм. Детальное исследование условий окружающей среды и кинетики медленной нуклеации при формировании цеолитов типа FAU с микропорами [66] было проведено Valtchev et al. Они объяснили стадии полного зародышеобразования и кристаллизации, которые привели к образованию сферических агрегатов размером 100–300 нм, которые в дальнейшем формировались из кристаллов размером 10–20 нм, что дало новое представление об образовании цеолита при комнатной температуре. Микропористый материал типа EDI был синтезирован с использованием катионов тетраметиламмония в качестве темплата и комплекса амина меди в качестве котемплата [67].

Исследовано влияние различных параметров на размер и степень кристалличности. Было обнаружено, что однократное добавление катионов меди или аммиака приводит к образованию цеолитов FAU, тогда как сочетание обоих материалов приводит к образованию пористых кристаллов типа EDI. Ключевым этапом было добавление комплексов меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в период старения, что способствовало кристаллизации и стабилизации золь-гель-матрицы даже при высоких температурах. Применение в синтезе металлоаминовых комплексов открывает возможность получения новых форм, таких как плоскоквадратная или линейная, а также они несут высокий положительный заряд для анионного силикатного взаимодействия.

Несмотря на многочисленные применения, их относительно небольшие микропоры единственного размера часто ограничивают массоперенос к активным центрам и обратно, тем самым ограничивая применимость этих цеолитов. Из-за размеров они страдают от значительных диффузионных ограничений [68]. Микропористая сеть делает цеолит склонным к коксованию, что приводит к быстрой дезактивации, низкой доступности для реагентов и нежелательным побочным продуктам из-за побочных реакций [69,70]. Модификации структуры цеолита необходимы для создания расширенных пор, чтобы молекулы могли легко диффундировать внутрь и наружу через активный ка-

ЧАСКИЕ ЦЕЛДИТЬ

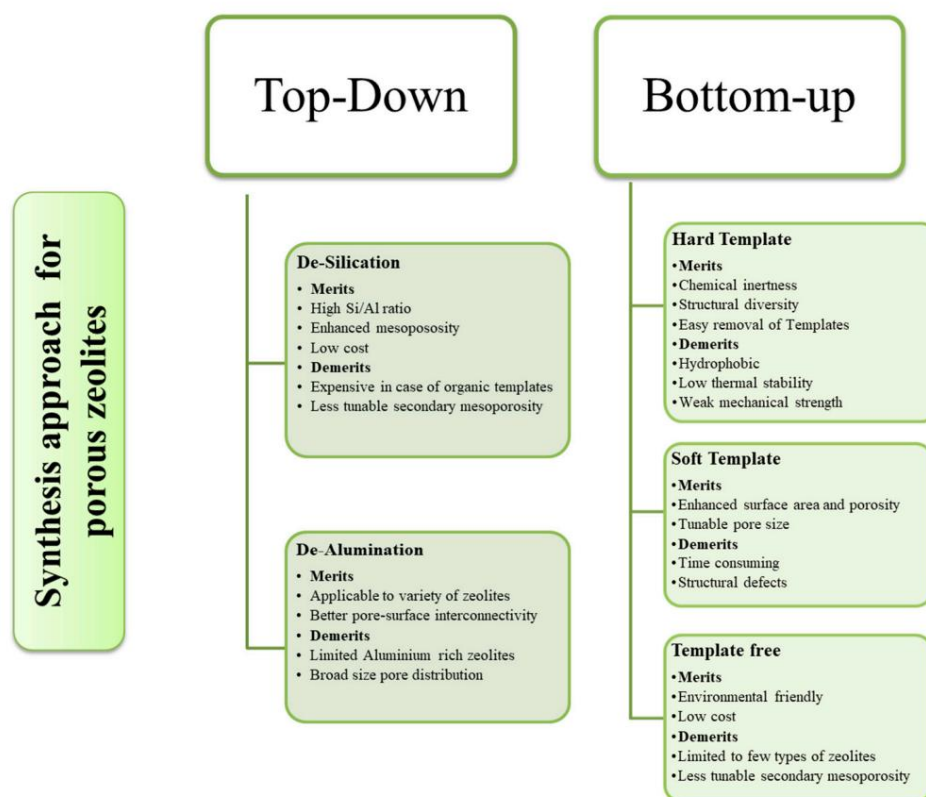
[illegible]

Рисунок 4. Преимущества и недостатки восходящих и нисходящих стратегий синтеза пористых цеолитов.

Методика синтеза играет решающую роль в формировании иерархических цеолитов [71]. Цеолиты типов BEA, MOR, LTA, CHA и MFI синтезируются с использованием экологически чистых технологий. Типов BEA, MOR, LTA, CHA и MFI синтезируются с использованием экологически чистого сырья (такого как каолин, диатомит и угольная зола), в результате чего образуются мезопористые структуры с каолин, диатомит и угольная зола), в результате чего образуются мезопористые структуры с размером пор 7–50 нм [72]. Были изучены простые методы синтеза, которые не только снижают стоимость синтеза, но и делают процесс экологически чистым [73]. Цеолит Бета (ZSM) и цеолит Y (содалит) были синтезированы с использованием катионных поверхностей с использованием катионных ПАВ. Цеолит Бета (ZSM) и цеолит Y (содалит) были синтезированы с использованием катионных поверхностей с использованием катионных ПАВ. Цеолит Бета (ZSM) и цеолит Y (содалит) были синтезированы с использованием катионных поверхностей с использованием катионных ПАВ. Цеолит Бета (ZSM) и цеолит Y (содалит) были синтезированы с использованием катионных поверхностей с использованием катионных ПАВ.

д) [50]. Анализ размера пор полученных цеолитов показал их мезопористость. Размерами пор 5–40 нм. Использование поверхностно-активных веществ и катионных обменных ионов увеличивают пористость, но и увеличивают стоимость производства [74]. Использование органических материалов делают процесс более контролируемым по сравнению с неорганическими, но для этого требуется вводить протоны в мезопористый каркас без ионного обмена NH_4NO_3 . Эта модификация является важным шагом при использовании NaOH [75].

Содержание алюминия в реакционной смеси играет решающую роль в определении размера пор. При содержании алюминия в реакционной смеси от 15 до 1000 [76]. Когда соотношение Si/Al было ниже 15, это было очень ограничено. При соотношении Si/Al выше 15 происходило образование мезопор, но при увеличении соотношения до 200 происходило образование макропор. Было обнаружено, что оптимизированное соотношение кремния и алюминия составляет 1500.

50 для поддержания как размера пор 2–50 нм, так и кристалличности цеолитов [77]. Оба подхода «сверху вниз», т.е. уплотнение и деалюминирование, применялись к широкому спектру типов цеолитов, включая MFI, MTW, MOR, BEA, FER, IFR и т. д., для оптимизации новых структур с определенными размерами пор [78], [79].

Многие шаблоны используются для разработки новых структур цеолитов, свойств с новой топологией каркаса и разнообразных химических составов. На физико-химические свойства синтезируемых цеолитов влияет используемый в методе темплат. Многочисленные фундаментальные исследования были проведены с целью пролить больше света на интимный механизм конверсии и образования предшественников в присутствии структуроориентирующего агента. Катионы тетраалкиламмония и некоторые амины обычно используются для получения нанокристаллов цеолита с однородным размером кристаллов, что требует однородного распределения жизнеспособных зародышей в системе. Катионы тетраалкиламмония увеличивают выход кристаллов, сохраняя высокую основность и модифицируя текстурные и морфологические особенности образующихся кристаллов [68]. Высокая концентрация СДА в суспензии приводит к образованию прозрачных смесей прекурсоров, которые используются для синтеза каркасов цеолитов различных типов: (FAU), (тип МФИ), (СОД), (ЛТА) и (БЭА) [80]. Водопрозрачные суспензии иницируются гидролизом алкоксидов Al и Si с последующими реакциями полимеризации и конденсации, приводящими к образованию нанокристаллов [29,81–83].

Стратегии «снизу вверх» для производства иерархических мезопористых/макропористых цеолитов включают жесткие и мягкие шаблонные гидротермальные модификации [84]. Твердые шаблоны, обычно с жесткой структурой, такие как углеродные нанотрубки, углеродные аэрогели и сахара, вводятся в гель-предшественник, поскольку их можно легко удалить после синтеза для создания мезопористости. Преимуществами, связанными с использованием источников углерода, являются: (i) те, которые легко диспергируются в синтетическом геле цеолита благодаря их размеру в нанометровом диапазоне [85]; и (ii) ограничения на рост цеолитов в пустотах [86]. Для различных типов цеолитов (MFI, BEA, LTA, FAU и LTL) обычно применима стратегия замкнутого пространства [87–90]. Наблюдаются также определенные недостатки, связанные с использованием жестких темплатов, первым из которых является разделение фаз между гидрофобным углеродом и гидрофильным гелем, которое исправляется паром. Второй — высокотемпературное сжигание соединений углерода, приводящее к потере прекурсора и являющееся дорогостоящим процессом. В целом, метод жесткого шаблонирования обеспечивает низкие выходы и ограничивает пористость, возникающую в структуре цеолита.

Чтобы добиться лучшего контроля над размером и связностью мезопор, мягкие шаблоны предпочтительнее жестких [91]. Мягкие шаблоны предлагают преимущества разнообразия и гибкости. Путь мягкого шаблонирования изначально был основан на использовании небольших катионов и поверхностно-активных веществ, которые действуют как SDA, образуя как микро-, так и мезопоры в данном образце. Однако в результате разделения фаз в результате выхода образовалась только смесь кристаллов цеолита с аморфным кремнеземом. В прошлом также использовались биологические шаблоны, такие как натуральные губки, древесина [92], листья растений [93] и бактериальные нити [94].

Цеолиты, синтезированные этими методами, имеют большую площадь поверхности, регулируемый размер пор, высокую термическую стабильность и т. д. и являются отличными кандидатами для использования в агрономии для доставки пестицидов, инсектицидов и удобрений. Доставка агрохимикатов с наноносителями имеет множество потенциальных преимуществ, включая улучшенный срок хранения, стабильность, высокую скорость диффузии, меньший контакт агрохимикатов с конечными пользователями, улучшенное усвоение в зависимости от места и высокую растворимость. Они не только способствуют медленному и продолжительному высвобождению, но и поддерживают хорошее здоровье почвы, необходимое для роста растений. Путь создания шаблонов обычно считается дорогостоящим; однако это приводит к частичному разрушению структуры и требует постсинтетической обработки, но способствует достижению лучших физико-химических свойств желаемой формы, размера и пористости при низкой степени агломерации. Проблемы в этом процессе все еще требуют более тщательного изучения для его применения в промышленности.

Продолжаются усилия по разработке наночастиц цеолита меньшего размера с использованием различных стратегий для микропористых цеолитов, мезопористых цеолитов и макропористых цеолитов. Результаты исследований, связанные с типом цеолита, методологией синтеза, размером частиц и пористостью, обобщены в таблице 1.

Таблица 1. Методики синтеза микро-, мезо- и макропористых цеолитов и их результаты.

Тип цеолита	Синтез Методология	Размер частицы	Пористость	Результаты исследований	Ссылка
Микропористые цеолиты					
Цеолит Бета	OSDA (агент, направляющий органическую структуру) свободного синтеза.	Размер: >100 нм,	Объем микропор: 0,16–0,23 см3г ¹	Синтез с помощью семян	[95]
ЗСМ-5, ЗСМ-8	Гидротермальный синтез	Размер: >50 нм,	Микропористый, диаметр пор: 6Ао	Высокотемпературный гидротермальный синтез (80–240 °С) с различным соотношением используемых прекурсоров (Si/Al). Время кристаллизации до 38 дней, при этом агрегация размером 100–300 нм приводит к образованию кристаллов размером 40–50 нм.	[96]
ФАУ	Органический синтез без шаблонов при комнатной температуре	40–50 нм,	Микропористый, диаметр пор: 0,74 нм.		[70]
ЕМТ	Органическая гомогенная суспензия без шаблонов	6–15 нм, микропористый, объем пор: 0,28–0,85 см3г ¹	Микропористый, размер пор: 0,2–0,45 нм.	Настройка растворов-прекурсоров с кристаллизацией в мягких гидротермальных условиях	[97]
цеолит бета, ЗСМ-5	Устойчивый синтез	50–100 нм,	Микропористый, объем пор: 0,21 см3г. ¹	Снижение себестоимости производства, высокие выходы цеолитов и снижение реакционного давления.	[98]
FAU(Y)- Тип	Автоклавируемый синтез	20–30 нм,	Микропористый, диаметр пор: 0,74 нм.	Гидроксид тетраметиламмония (ТМАОН) и бромид тетраметиламмония (ТМАВr) использовали в качестве органических темплатов.	[68]
Мезопористые цеолиты					
БЕА, МОР, ЧА, типа МФИ, ЗСМ-5, ЗСМ-34, ЭЦР-1	Зеленый синтез	50–100 нм	Мезопористый, размер пор (7–50 нм)	Используется экологически чистое сырье (например, каолин, диатомит, угольная зола и т. д.). Внедрение маршрута синтеза в непрерывном потоке. Оптимизация параметров синтеза, включая выбор реагентов, соотношения Si/Al и времени кристаллизации.	[65]
Цеолит-А (ЛТА, типа СОД)	Золь-гель система	200–600 нм,	Мезопористые цеолиты		[66]
На-А цеолит	Золь-гель метод	75 нм,	Мезопористый, размер пор: 2,8 нм.	Достигнута высокая площадь поверхности и объем пор.	[69]
Цеолит Бета	Плотный гель с паровой подачей преобразование	20–40 нм,	Мезопористый, диаметр пор: 13 нм.	Мезопоры размером 13 нм формировали с использованием гидроксида тетраэтиламмония (ТЕАОН). Сокращенное время синтеза	[99]
Бета-Н, ЗСМ-5-Г	Автоклавная кристаллизация	Бета Н: 200–400 нм, ZSM-5-Н: 0,3–1 мкм,	Мезопористый, размер пор: 5–40 нм.	Использовались органические катионы гидроксид тетрапропиламмония (ТРАОН) и катионный полимер полидиалилдиметиламмоний хлорид (PDADMAC).	[100]
Тип МФО	С помощью пара кристаллизационно-агрегационный метод	0,5–3 мкм,	Мезопористый, размер пор: 11–15 нм.	Цеолит с соотношением Si/Al от 5 до 20 синтезирован с двойной пористостью с использованием ТПАОН.	[101]
Мезо-Z5	Метод самостоятельной индукции семян	400 нм,	Мезопористый, размер пор: 10–40 нм.	Затравку силикалита-1 размером 200 нм использовали в геле-предшественнике, не содержащем OSDA.	[102]
Цеолит Y (тип содалита)	Гидротермальный синтез	1–3 мкм,	Мезопористый, размер пор: 5–15 нм.	Гидроксид тетраметиламмония (ТМАОН) и цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ) использовали в качестве катионных поверхностно-активных веществ.	[103]

Таблица 1. Продолжение.

Тип цеолита	Синтез Методология	Размер частицы	Пористость	Результаты исследований	Ссылка
Макропористые цеолиты					
Сапо-34 (тип CHA),	Гидротермальный синтез	5–10 мкм,	Макропористый, размер пор: 100 нм.	Гидротермальный синтез путем травления in situ избытком плавиковой кислоты. Образованный цеолит с превосходными каталитическими свойствами против превращения метанола в олефин (МТО).	[104]
ЗСМ-5, МФИ Тип	Органический шаблон Гидротермальный синтез	290–680 нм,	макропористый, диаметр пор: 137–300 нм	Наночастицы мезопористого кремнезема в качестве жертвенного шаблона вместе с ТРАОН (гидроксидом тетрапропиламмония)	[105]
Цеолит ТС-1 (тип МФО)	С помощью Steam кристаллизация (превращение сухого геля)	ТС-1: 1,5–2 мкм,	Макропористый, размер пор: 100 нм.	В качестве темплата использовались мезопористые наночастицы Ti-SiO2 вместе с ТРАОН (гидроксидом тетрапропиламмония).	[106]
ЗСМ-5	Щелочная среда эрозионный метод (А-ЗСМ-5) Метод гель-литья (Г-ЗСМ-5)	150–200 нм	Макропористый, Размер пор: 2–100 нм	Для отливки геля использовали органический мономер акриламид вместе со сшивающим агентом N-метиленбис-акриламидом (NBAM). Синтезированы цеолиты с отличными каталитическими свойствами, а также 1,3,5-триизопропилбензол и н-гексадекан.	[49]

На рис . 5 суммирована взаимосвязь между размером частиц и размером пор в типах пористых частиц из табл. 1: микро-, мезо- и микропористые. Независимо от общего диаметра частиц их подразделяют на эти подтипы в зависимости от размера пор, образующихся в ходе принятой методологии синтеза. В общем, существует тенденция к тому, что частицы большего размера имеют больший размер пор, и наоборот, что может показаться очевидным; однако это важное наблюдение при определении синтетических стратегий для данного приложения. Размер кристаллов может составлять от 10 до 1000 нм. Иерархические пористые цеолиты с мезо- (2–50 нм) и макропорами (>50 нм) требуют кристаллизации с использованием ПАВ, органических катионов и темплатов для контроля размера частиц, а также образующихся пор. Наличие крупных пор увеличит площадь поверхности; таким образом, адсорбционная способность цеолита увеличится. Большая площадь поверхности обеспечит более высокую способность загрузки удобрений. Размер пор и размер частиц играют важную роль в определении площади поверхности и структуры образующегося наноцеолита. Взаимосвязь между площадью поверхности, размером пор и размером частиц показана на рисунке 5. Однако поры меньшего размера предпочтительнее, когда они используются в качестве носителей, поскольку растворитель будет быстро проходить через эти поры, что не будет способствовать медленному высвобождению загруженных молекул. Уменьшение размера наноцеолитов с мезо- и макропорами с помощью химических методов увеличивает соотношение их поверхность/масса, что позволяет увеличить поглощение питательных веществ корнями.

Методики, включающие гидротермальный синтез с использованием неорганических структурообразующих агентов, являются предпочтительными и наиболее распространенными, поскольку они не требуют какого-либо высокотемпературного удаления добавок, приводящего к разрушению каркаса цеолита. Подходы «сверху вниз», такие как деалюминирование и десиликация, также оказались эффективными, поскольку они приводят к образованию мезопор [54]. Такие методы синтеза, как автоклавная кристаллизация, гидротермальная кристаллизация и золь-гель, сокращают время старения, являются экономически эффективными и экологически безопасными. Тем не менее, все еще существуют значительные проблемы в аспекте синтеза для достижения контролируемых молекулярных размеров, кристалличности и высокой адсорбционной способности, а также особое внимание к тому, как происходит рост зародышеобразования и изучению кинетики [107].

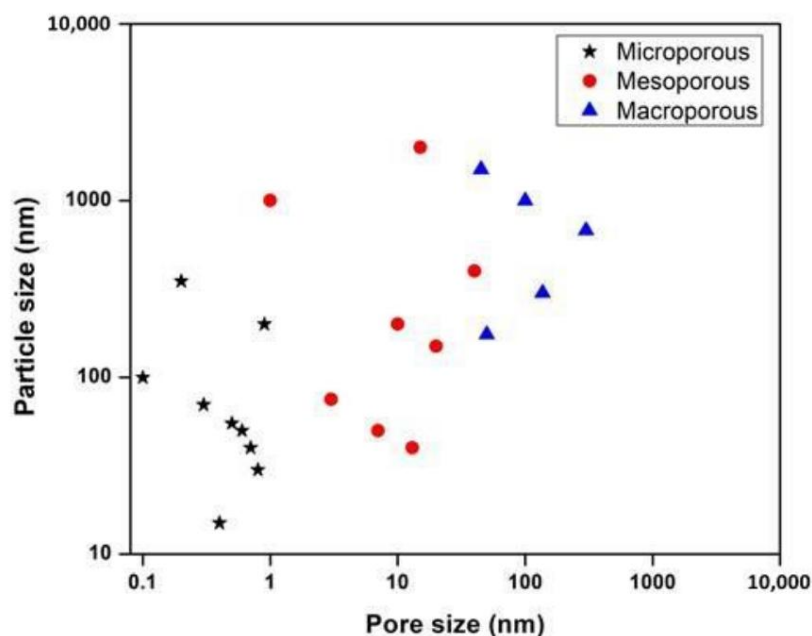


Рисунок 5. График, показывающий различные типы цеолитов из таблицы 1, т.е. микро-, мезо- и макропористые в зависимости от размера частиц и соотношения размера пор и пористости.

5. Применение наноцеолитов в качестве носителя удобрений.

Для поддержания адекватного уровня питательных веществ в почве и поддержания чистоты водных ресурсов большую пользу приносит применение в почве таких добавок, как цеолиты [108]. Применение цеолитов может быть достигнуто путем обработки почвы или листьев, при этом такие свойства, как химия поверхности, размер и концентрация, играют решающую роль в определении токсичности и других возможных изменений, как показано на рисунке 6. Они вводятся либо через корни, либо путем опрыскивания растений листвой. В зависимости от применения цеолиты синтезируют, а на основе их состава применяют в сельском хозяйстве. Морфология и поверхность частиц играют решающую роль в определении их биосовместимости. Использование покрытий на основе биополимеров может улучшить поглощение, при этом также уделяется особое внимание времени удерживания [109]; цеолиты исторически использовались для повышения эффективности сельского хозяйства [16]. Они используются в качестве природных неорганических кондиционеров почвы для улучшения физических и химических свойств почвы, таких как поддержание скорости инфильтрации, водоудерживающей способности, катионообменной способности [110] и гидравлической проводимости [62]. Также сообщалось, что удобрения почвы с использованием цеолитовых материалов улучшают водоудерживающую способность, что может снизить потребление воды в сельскохозяйственной деятельности [14].

Цеолиты использовались в Японии и США еще 300 лет назад для различных целей, в том числе для кондиционирования почв [111]. Включение цеолитов в почву улучшает способность удерживать питательные вещества, влияя на физические, химические и биологические свойства, которые контролируют динамику питательных веществ в почве. Например, из-за высоких катионообменных свойств цеолитов они проявляют повышенную селективность сорбции NH_4 за счет электростатического притяжения между отрицательно заряженными участками структуры цеолита и положительно заряженным NH_4^+ . Сообщалось, что катионообменная емкость природных цеолитов в 2–3 раза выше, чем у большинства минералов [112]. Исследователи также заметили, что цеолиты с их специфической селективностью в отношении аммония, фосфора, калия, цинка, сульфата и т. д. могут поглощать этот специфический катион из навоза, компоста или питательных удобрений, тем самым уменьшая потери азота в окружающую среду. [13,113–115]. Удерживающая способность зависит от различных факторов, включая структуру цеолита, соотношение Si/Al, время контакта, температуру, размер пор и концентрацию других ионов в почве.

такие как поддержание скорости инфильтрации, водоудерживающая способность, катионообменная способность [110] и гидравлическая проводимость [62]. Также сообщалось, что удобрения почвы с использованием цеолитовых материалов улучшают водоудерживающую способность, что может снизить потребление воды в сельскохозяйственной деятельности [14].

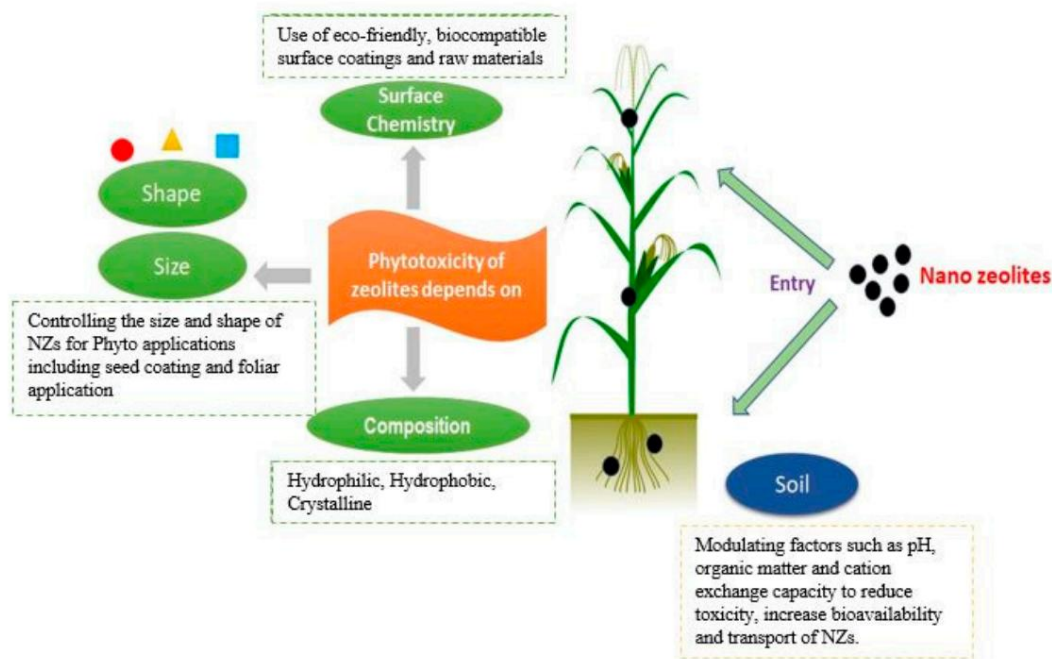


Рисунок 6. Введение наноцеолитов и их потенциальные эффекты.

Рисунок 6. Введение наноцеолитов и их потенциальные эффекты.

Сообщается, что цеолиты используются в качестве медленно высвобождающихся носителей удобрений, инсектицидов,

Цеолиты используются в качестве медленно высвобождающихся носителей удобрений, инсектицидов, и др. [118] продемонстрировали контролируемое высвобождение Р и К из филлипситного цеолита, что динамика питательных веществ в почве. Например, из-за высоких свойств катионного обмена следует кинетика высвобождения первого порядка. Использовался химический реактор с постоянным расходом. Что касается цеолитов, то они проявляют повышенную селективность сорбции NH_4^+ за счет электростатического притяжения, что обеспечивает благоприятные условия для оценки способности поставлять питательные вещества между отрицательно заряженными участками, структуры цеолита и положительно заряженными NH_4^+ . Он выпускает удобрения (SRF), обеспечивая достаточное снабжение растений. Большинство исследований имеют природные клиноптилолит-цеолиты из-за их применения, поэтому были ориентированы на чем большинство минералов [112]. Исследователи также отметили, что цеолиты в качестве твердой среды в качестве удобрения. Клинотилит имеет теоретическое значение катионообменной емкости (ЕКО) 2,16 смоль/кг для NH_4^+ [119]. Клинотилит повышает эффективность использования азота за счет снижения улетучивания аммиака и увеличения обмена NH_4^+ и NO_3^- [120]. Мелкие поры в кристаллах цеолита облегчают адсорбцию аммония, но закрывают доступ нитрифицирующим микроорганизмам [121]. Способность зависит от различных факторов, включая структуру цеолита, соотношение Si/Al, время контакта, температуру, размер пор и концентрацию других ионов в почве.

Сообщается, что цеолиты используются в качестве медленно высвобождающихся носителей удобрений, инсектицидов и других добавок [116,117], которые действуют как стимуляторы роста для повышения плодородия и биологической активности почвы, как показано на рисунке 7. Эти активные ингредиенты легко загружаются в пористые цеолиты путем простого смешивания для достижения целевого эффекта. Дель Пино и др. [118] продемонстрировали контролируемое высвобождение Р и К из филлипситного цеолита, которое соответствует кинетике высвобождения первого порядка. Для использования химический реактор с постоянным расходом, который обеспечивает благоприятные условия для оценки способности удобрений медленно высвобождающихся (SRF) activity поставлять питательные вещества, обеспечивая адекватное снабжение растений. Большинство исследований было направлено на природные клиноптилолит-цеолиты из-за их применения в качестве твердой среды в качестве удобрения. Клинотилит имеет теоретическое значение катионообменной емкости (ЕКО) 2,16 смоль/кг для NH_4^+ [119]. Клинотилит повышает эффективность использования азота за счет снижения улетучивания аммиака и увеличения обмена NH_4^+ и NO_3^- [120]. Мелкие поры в кристаллах цеолита облегчают адсорбцию катионов аммония, но закрывают доступ нитрифицирующим микроорганизмам [121].

Рисунок 7. Наноцеолиты как носители для медленно высвобождающихся удобрений.

Использование водорастворимых удобрений приводит к загрязнению грунтовых вод, которое можно устранить с помощью удобрений, модифицированных ПАВ [13]. Добавление ПАВ увеличивает анионную сорбционную способность, что способствует удалению катионов и органических соединений [122–

Использование водорастворимых удобрений приводит к загрязнению грунтовых вод, которое можно устранить с помощью удобрений, модифицированных ПАВ [13]. Добавление ПАВ увеличивает анионную сорбционную способность, что способствует удалению катионов и органических соединений [122–124]. Сообщалось о модификации цеолитов поверхностно-активными веществами, такими как бромид гексадецилтриметиламмония (HDTMA-Br) и бромид октадецилтриметиламмония (ODTMA-Br), для удаления хроматов и иодидов из растворов [125]. Адсорбционная способность цеолитов в первую очередь зависит от массы, размера частиц (меньший размер, большая площадь поверхности), времени контакта (прямо пропорционально количеству адсорбированного), температуры и исходного количества катионов в растворе [126]. Модификации сильными кислотами позволяют повысить адсорбционную способность цеолитов. Омар и др. [127] продемонстрировали значительное улучшение удержания обменного аммония в почве на 40% в почве, обработанной цеолитом.

Активность уреазы также повышалась при внесении цеолита, что снижало высвобождение питательных веществ из удобрений [128]. Цеолит, модифицированный ПАВ (СМЗ), оказался эффективным транспортером сульфата с нагрузочной способностью 15 и 25 ммоль/кг и способностью мгновенного высвобождения. Тестирование на колоночном выщелачивании подтвердило, что при использовании СМЗ высвобождение сульфатов снижается в 5–7 раз по сравнению с обычными цеолитами [13].

Доступные в природе цеолиты благодаря своей структуре и свойствам (т.е. инертным и нетоксичным) могут использоваться в качестве носителей удобрений медленного высвобождения. Физические и химические свойства цеолитов можно использовать в качестве носителей для доставки питательных веществ [129]. Их эффективность как переносчиков питательных веществ подтверждена с использованием соединений азота, фосфора и калия [130]. Цеолиты усиливают действие таких соединений, как удобрения медленного высвобождения, как в садоводстве, так и в экстенсивных культурах. Основными применениями цеолитов в сельском хозяйстве являются загрузка, хранение и медленное высвобождение питательных веществ. Применение природных и синтетических цеолитов в качестве носителей удобрений обобщено в таблице 2. Различные типы природных цеолитов, такие как филиппит и клиноптилолит, используются для доставки макро- и микроэлементов сельскохозяйственным культурам [131]. Юварадж и Субраманианн [132] сообщили, что наноцеолит адсорбирует больше Zn, а также заметили, что Zn высвобождался из ZnSO₄ в течение до 200 часов, а из наноцеолита - до 800 часов. Цеолит ZSM-5 улавливает триазиновую группу гербицидов во внутрикристаллическом пустотном пространстве и способствует их медленному высвобождению, как показано на рисунке 8. Микрофотографии СЭМ показывают голый цеолит, синтезированный вместе с цеолитами, нагруженными цинком, и характер высвобождения цинка из наноцеолитов по сравнению с традиционным источником сульфата цинка. Высвобождение из наноцеолитов продлевается до 1176 ч.

Эти пористые структуры обладают высокой адсорбционной способностью накапливать питательные вещества N, P, K и S из растворов-предшественников. Они не только переносят питательные вещества, но и способствуют их пролонгированному высвобождению по сравнению с простыми питательными веществами, подаваемыми растениям. В литературе также сообщается о повышении эффективности использования микроэлементов при добавлении цеолита [22,27]. Лучшая доступность питательных веществ в почве при применении цеолитов в конечном итоге будет способствовать повышению доступности питательных веществ в растениях.

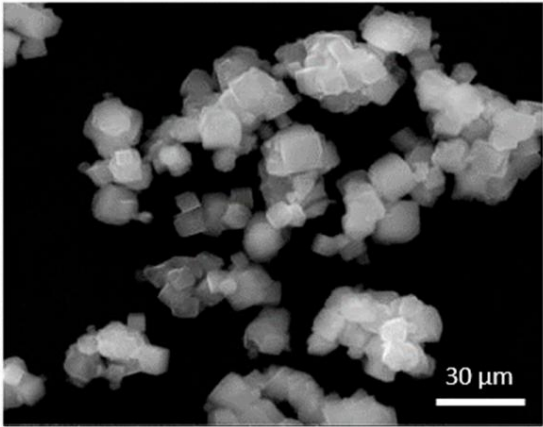
В качестве носителей для транспорта макро- и микроэлементов можно использовать как синтетические, так и природные цеолиты. Очевидно, их способность по сравнению с коммерчески доступными удобрениями повышать эффективность поглощения питательных веществ увеличивается, когда цеолит, насыщенный аммиаком и калием, демонстрирует ускоренный рост обработанных растений и улучшает качество почвы [118].

Таблица 2. Цеолиты как носители микро- и макроэлементов.

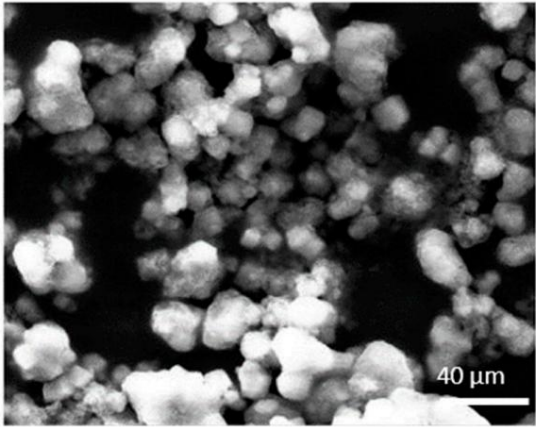
Тип цеолита	Метод закупок	Важный Параметры и Загрузка питательных веществ		Результаты исследований	Ссылка.
Филлипсит Тенерифе	Естественно доступный цеолит		Фосфор (P) и калий (K) загружались из X2PO4 и K2HPO4	Доступны три формы питательные вещества: кристаллы KN2PO4 , покрывающие поверхность цеолитов, некоторые забиты в порах цеолита, очень низкая доля обменного калия и осажденных форм P.	[121]
Цеолит, модифицированный поверхностно-активными веществами (СМЗ)	Естественно доступен с 74% клиноптилолит, 12% полевого шпата и 12% кварца	Модифицированный поверхностно-активными веществами (ХДТМА)	Размер: 0,42–0,83 мм, сульфат.	Цеолит, модифицированный до 150– 200% ЕСЕС (внешней катионообменной емкости), удерживал 70–80% загруженного сульфата по сравнению с водорастворимым сульфатом. Тесты на колоночное выщелачивание подтвердили, что при использовании СМЗ скорость выделения сульфатов снижает	[13]
Природный цеолит (Клиноптилолит)		Шаровое измельчение	Размер: 90–110 нм, цинк из ZnSO4.	Цеолит, модифицированный катионом ПАВ, способный сорбировать до 80 ммоль кг-1 нитратов. Тест на выщелачивание в колонке показал снижение концентрации нитратов в сточных водах на 95%.	[116]
клиноптилолит	Естественно доступный		Размер: 50 мкм, 200 мкм Аммоний хлористый	Исследование высвобождения показало, что высвобождение Zn из наноцеолита продолжается до 1176 часов по сравнению с высвобождением Zn из ZnSO4 до 216 часов.	[133]
Цеолит-хитозан удобрение		Химически получено методом пропитки.	Нитрат натрия (NaNO3) как источник азота.	Моделирование молекулярной динамики было принято для подтверждения диффузии ионов. через цеолиты. Меньшие частицы размером 50 мкм высвобождают удобрение с меньшей скоростью, так как по сравнению с частицами размером 200 мкм	[117]
Природный цеолит	Доступны в природе (морденит и клиноптилолит).		Размер: 1–2 мм, аммонийный. сульфат ((NH4)2SO4) и хлорид калия (КСЛ)	Медленное высвобождение азота достигается при использовании цеолита: хитозана (1:1), тогда как самое быстрое происходит при использовании только цеолита в качестве удобрения.	[118]
Природный цеолит	Естественно доступный (Шандун, Китай)		Источники азотных удобрений: хлорид аммония и моно аммоний ортофосфат	По сравнению с коммерчески доступными удобрениями, обогащенные цеолитом аммиак и калий показали увеличение роста обработанных растений и улучшение качества почвы.	[134]
Природный цеолит	Естественно доступный (Шандун, Китай)		Источники азотных удобрений: хлорид аммония и моно аммоний ортофосфат	Цеолит в качестве удобрения медленного действия (SRF) увеличивает урожайность шпината по сравнению с обычными азотными удобрениями.	[135]

Таблица 2. Продолжение.

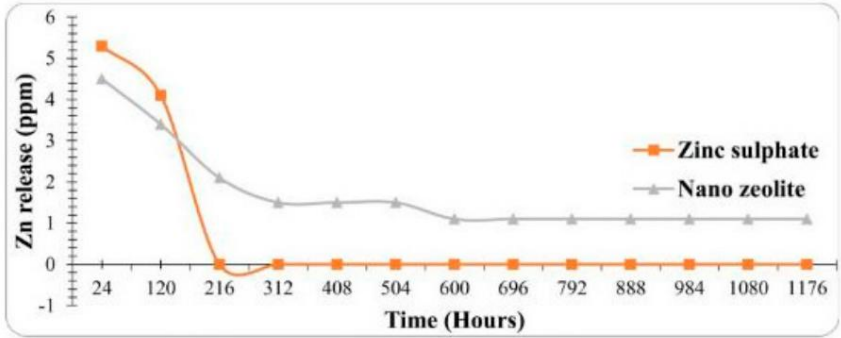
Тип цеолита	Метод закупок	Важный Параметры и Загрузка питательных веществ	Результаты исследований	Ссылка.	
Цеолит-А	Естественно доступный	ПАВ (НДТМА-Br) модифицированный цеолит (СМЗ)	использовался КН2РО4 как фосфат (РО4 3-) удобрение	Цеолит, модифицированный поверхностно-активными веществами показывает повышенную загрузку Р в 4,9 раза вместе с медленное высвобождение Р	[136]
Природный цеолит	Естественно доступный (Ханду, Корея)	Размер: 1–2 мм, аммоний сульфат ((NH4)2SO4) и хлорид калия (КСЛ)	Обработка растений цеолитами показать высокую урожайность, а также повышенная доступность питательных веществ для устойчивого развития	[137]	



(a)



(b)



(c)

Рис. 8. Воспроизведено из [133]; (a) Наноцеолит; (б) наноцеолит, нагруженный цинком; (c) исследование высвобождения цинка из наноцеолита по сравнению с сульфатом цинка. цинк из наноцеолита по сравнению с сульфатом цинка.

6. Токсичность цеолитов. Эти пористые структуры обладают высокой адсорбционной способностью накапливать N, P, K, и токсичность цеолита является важным фактором, когда речь идет о применении рег- S питательных веществ из растворов предшественников. Они не только переносят питательные вещества, но и облегчают процесс. По сравнению с токсичностью для млекопитающих, покрытие растений пленками из частиц не является подаваемыми растениям. Энфитотоксичность [138]. При оболочке семян цеолиты смываются в основном ливнями [139]. Также сообщается о повышении эффективности использования микроэлементов при добавлении цеолита: натриевая форма некоторых цеолитов подавляет рост некоторых видов растений [140], а их ионы адсорбируют некоторые незаменимые микроэлементы, такие как ионы цинка и меди. литература [22,27]. Лучшая доступность питательных веществ в почве за счет применения зеообменника может даже некоторые макроэлементы, такие как бром и хлор, не усваиваются растениями из-за их низкое сродство к цеолитам [119].

Таблица 2. Цеолиты как носители микро- и макроэлементов.

Тип цеолита	Метод закупок	Важные параметры и питательная нагрузка	Результаты исследований	Ссылка.
			Три формы доступных питательных веществ: кристаллы KH_2PO_4 , покрывающие	

6.1. Фитотоксичность

Проблема токсичности для растений обусловлена элементарным составом цеолитов. Алюминий обычно считается токсичным для растений; он ингибирует рост корней [141], вызывает окислительный стресс [142], нарушение цитоплазматического Ca^{2+} [143] и индуцирует образование каллозы (1,3- β -D-глюкана) [144]. Кремний, напротив, не оказывает токсического действия даже в более высоких концентрациях; таким образом, чтобы свести к минимуму все эти проблемы с точки зрения применения, рассматриваются цеолиты с высоким соотношением Si/Al [145]. Деалюминирование также считается одним из эффективных методов снижения содержания алюминия в синтезируемых цеолитах. Для извлечения алюминия из цеолитов могут использоваться различные пути, которые в основном подразделяются на две категории: с использованием химических реагентов и гидротермальной обработки [146]. Удаление атомов алюминия приводит к образованию вакансий и частичному выпадению структуры цеолита. В зависимости от обработки деалюминированием происходят и серьезные изменения в свойствах цеолитов [147].

Также сообщалось, что термостабильность продукта постепенно снижается после обработки деалюминированием выше 65%. В водяном паре инициируется гидролиз связей Al-O-Si, атомы алюминия удаляются из структуры, создавая вакансии. Часть вакансии заполняется частицами кремния, происходящими из аморфного материала, а другие растут и создают мезопоры [148], тем самым уменьшая токсическое воздействие, обусловленное содержанием алюминия.

6.2. Цитотоксичность

Биологическая активность и цитотоксичность для млекопитающих оценивались в различных исследованиях [149,150]. Первое исследование цитотоксического действия минерального волокна цеолита эрионита показало, что из-за присутствия цеолитов у пациентов диагностировался хронический фиброзный плеврит. Аналогичную оценку провел Судзуки [151], согласно которому предварительные исследования показали, что как эрионит, так и морденит могут вызывать фиброз и мезотелиому в легких мышей. Различные типы цеолитов, включая MTT, стержнеобразные MFI-2, сферические MF-1 и FAU, изучались на предмет токсичности из-за их структуры [151]. Концентрация цеолитов также является важным параметром при определении токсичности; в одном исследовании значение дозы поддерживалось между 5 и 50 мкг /мл в линии моноцитарно-макрофагальных клеток (J774); цеолиты с малыми аспектными отношениями, т.е. сферические формы, проявляли низкую цитотоксичность даже при высоких концентрациях, но волокнистые цеолиты, такие как MTT и TON, были токсичны даже при более низких концентрациях [152]. Поверхностная реакционная способность этих отрицательно заряженных цеолитов является одной из основных проблем при образовании активных форм кислорода (АФК), которые способствуют токсичности. Фубини и др. исследовали поверхностную реакционную способность этих цеолитов и их влияние на генерацию радикалов ОН. Образцы были расположены в следующем порядке по способности генерировать АФК: FAU < MTT < CRIS и TON < MFI-1. Эту проблему можно решить, покрыв поверхность цеолитов покрытием, сделав их более биосовместимыми [149]. Выбор цеолитов определенной морфологии, например сферической или палочковидной, уменьшит их токсическое действие из-за структуры клеток; покрытие их различными полимерами не оказывает никакого влияния на пористость, за исключением стабилизации их поверхностной реакционной способности. Исследования также доказали, что нефункционализированный и кальцинированный материал проявляет меньшую цитотоксичность [152].

7. Проблемы и перспективы на будущее

В мире растущей урбанизации и постоянно растущего населения, в котором ресурсы ограничены, нет другой альтернативы, кроме оптимизации производительности сельского хозяйства. Во всем мире были проведены значительные исследования по использованию возможностей цеолитов в качестве носителя для транспортировки удобрений. Огромный потенциал применения этих цеолитов также сопряжен с определенными проблемами, которые необходимо учитывать для создания улучшенных, экономически эффективных и осуществимых версий цеолита. Улучшение методов синтеза этих цеолитов является серьезной проблемой, поскольку существует только 232 типа цеолитов, которые можно синтезировать; фундаментальные знания об их свойствах еще предстоит установить [150]. Чтобы понять подход к синтезу, необходимо лучше понять зарождение и кристаллизацию цеолитов. Использование SDA также делает подход синтеза довольно дорогим, что необходимо пересмотреть. Лучшее знание изменений кислотных свойств, оценка стабильности иерархической пористости и повышенное внимание к измеренным

свойства — это некоторые исследования, которые необходимо провести для крупномасштабного применения и синтеза цеолитов [151]. Для использования цеолитов в качестве структур-носителей необходимо контролировать их нагрузочную способность и профиль высвобождения загруженного материала во времени. Размеры пор цеолитов обычно большие, что позволяет материалу быстро высвобождаться; поэтому текстурные свойства цеолитов необходимо модифицировать для получения профиля контролируемого высвобождения [18]. Распространение природных источников цеолита также ограничено, что увеличивает цену и разрыв между спросом и предложением [35].

Цеолиты находят множество применений в сельском хозяйстве, особенно при обработке почвы, удержании воды и удалении загрязнений тяжелыми металлами. Такие свойства, как ионообменная способность и адсорбция, актуальны для агрономии. Применение цеолитов улучшает удержание питательных веществ в почве и способствует медленному и продолжительному высвобождению питательных веществ. Их также используют в качестве носителей питательных веществ или среды для свободных питательных веществ, чтобы повысить эффективность использования питательных веществ. Рост общественного интереса к использованию пористых наноцеолитов в сельском хозяйстве частично обусловлен неблагоприятным воздействием химических удобрений, приводящим к загрязнению грунтовых вод, хотя цеолиты нетоксичны и безопасны для потребления. Положительным воздействием цеолитов является повышение урожайности и роста сельскохозяйственных культур, а также снижение выбросов парниковых газов и энергопотребления. Необходимы дальнейшие исследования для оптимизации синтеза иерархических цеолитов, их экономической эффективности и их долгосрочного воздействия на здоровье почвы и сельское хозяйство.

8. Выводы

Множество инженерных наноцеолитов имеют многообещающее применение в области сельского хозяйства в качестве молекул для доставки питательных веществ и кондиционеров почвы. Тем не менее, еще много препятствий на пути к полной реализации их потенциала из-за физико-химических свойств, которые произведут революцию в области агрономии и на благо глобальной продовольственной безопасности. Наноцеолиты являются лучшими кандидатами для повышения урожайности сельскохозяйственных культур и снижения затрат на сельскохозяйственные ресурсы. Использование цеолитов для увеличения роста растений было продемонстрировано во многих исследованиях, и ожидается, что их использование снизит внесение азотных удобрений мочевиной до половины или одной трети от текущих объемов. Существует необходимость изучить подход к синтезу для получения наноцеолитов, которые были бы экологически чистыми, экономически эффективными и простыми. Использование неорганических структурообразующих агентов (SDA) при гидротермальной обработке является наилучшим прикладным подходом для получения гомогенных наноразмерных цеолитов. Их применение в качестве молекулы-носителя решит проблемы, связанные с современными традиционными методами, и может повысить агропотенциал за счет сохранения физиологической пригодности. Их ионообменные свойства и адсорбционные способности могут быть полностью использованы в агрономии. Необходимо разработать комплексные инструменты для оценки наноцеолитов и их основу для улучшения знаний о токсичности и оценке рисков для устойчивых пищевых цепочек и функционирования экосистем.

Вклад автора: VS: написание — подготовка оригинального проекта; Б.Дж.: написание — обзор и редактирование; НВ: написание — обзор и редактирование; НВ, JS и FT: визуализация, супервизия; FT: администрирование проекта. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи.

Финансирование: Автор VS финансируется Ирландским исследовательским советом (IRC), а BJ - стипендией Марии Кюри.

Заявление о доступности данных: данные, относящиеся к этому исследованию, доступны в рукописи.

Конфликты интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Рекомендации

1. Организация Объединенных Наций. Мировые демографические перспективы: пересмотр 2012 года. Отдел народонаселения Департамента по экономическим и социальным вопросам. 2013. Доступно в Интернете: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:World+Population+Перспективы+The+2012+Редакция#1> (по состоянию на 1 июля 2022 г.).
2. Коннор, диджей; Лумис, РС; Кассман, К.Г. Коннор, Экология сельскохозяйственных культур: продуктивность и управление в сельскохозяйственных системах; Кембридж Университетское издательство: Кембридж, Великобритания, 2011.

3. Прашар П.; Шах, С. Влияние удобрений и пестицидов на микрофлору почвы в сельском хозяйстве. В обзорах устойчивого сельского хозяйства; Спрингер: Чам, Швейцария, 2016 г.; стр. 331–361. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
4. Рай, М.; Рибейро, К.; Маттосо, Л.; Дюран, Н. (ред.) Нанотехнологии в продовольствии и сельском хозяйстве; Шпрингер: Берлин, Германия, 2015 г.; 347 стр. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
5. Чу, Г.; Сиддик, К.; Сулейман, З. Нанобиотехнологии в сельском хозяйстве: умные технологии для борьбы с дефицитом питательных веществ с проблемами нанотоксичности. Устойчивое развитие 2021, 13, 1781. [\[CrossRef\]](#)
6. Ачарья А.; Пал, П.К. Сельскохозяйственные нанотехнологии: применение результатов исследований в полевых условиях путем воздействия на экологическую устойчивость. NanoImpact 2020, 19, 100232. [\[CrossRef\]](#)
7. Циа, К.; Зорпас А.А. Цеолиты в пищевой промышленности. В Справочнике природных цеолитов; Издательство Bentham Science: Шарджа, Объединенные Арабские Эмираты, 2012 г.; стр. 601–651. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
8. Крол, М. Природные и синтетические цеолиты. Кристаллы 2020, 10, 622. [\[CrossRef\]](#)
9. Бернарди, АСДС; Полидоро, JC; Монте, МБДМ; Перейра, Э.И.; де Оливейра, ЧР; Рамеш, К. Повышение эффективности использования питательных веществ с помощью цеолитов и минералов — обзор. Adv. хим. англ. наук. 2016, 06, 295–304. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
10. Уильямс, К.А.; Нельсон, П.В. Использование предварительно заряженного цеолита в качестве источника калия и фосфата в беспочвенной контейнерной среде во время производства горшечных хризантем. Варенье. Соц. Хортик. наук. 1997, 122, 703–708. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
11. Агаалихани, М.; Голамхосейни, М.; Долатабадьян А.; Ходаи-Джоган, А.; Асилан, К.С. Влияние цеолита на выщелачивание нитратов, эффективность использования азота, урожайность и компоненты урожайности рапса в песчаной почве. Arch. Agron. Почвоведение. 2012, 58, 1149–1169. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
12. Ли, З.; Чжан Ю. Использование цеолита, модифицированного поверхностно-активными веществами, для переноса и медленного высвобождения сульфата. Дезалин. Водная процедура. 2010, 21, 73–78. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
13. Полат Э.; Караджа, М.; Демир, Х.; Онус А.Н. Использование природного цеолита (клиноптилолита) в сельском хозяйстве. Дж. Фруктовый Орнам. Завод Рез. 2004, 12, 183–189.
14. Ярош Р.; Шеремет, Дж.; Гондек, К.; Межва-Херштек, М. Использование цеолитов в качестве добавки к удобрениям — обзор. Катена 2022, 213, 106125. [\[CrossRef\]](#)
15. Мондаль, М.; Бисвас, Б.; Гарай, С.; Саркар, С.; Банерджи, Х.; Брахмачари, К.; Бандиопадьяй, ПК; Майтра, С.; Брестик, М.; Скалицкий, М.; и другие. Цеолиты улучшают здоровье почвы, продуктивность сельскохозяйственных культур и экологическую безопасность. Агрономия 2021, 11, 448. [\[CrossRef\]](#)
16. Солтыс, Л.; Миронюк И.; Татарчук Т.; Цинурчин В. Композиты на основе цеолита как удобрения медленного действия (обзор). Физ. хим. Твердое тело 2020, 21, 89–104. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
17. Кательдо, Э.; Сальви, Л.; Паоли, Ф.; Фучиле, М.; Маскиандаро, Г.; Манзи, Д.; Масини, К.; Матти, Г. Применение цеолитов в сельском хозяйстве и другие потенциальные применения: обзор. Агрономия 2021, 11, 1547. [\[CrossRef\]](#)
18. Парамо, Луизиана; Феррегрино-Перес, А.А.; Гевара, Р.; Мендоса, С.; Эскивель, К. Наночастицы в агропромышленности: применение, токсичность, проблемы и тенденции. Наноматериалы 2020, 10, 1654. [\[CrossRef\]](#)
19. Юварадж, М.; Субраманиан, К.С. Новые нанокompозитные удобрения медленного высвобождения. В области нанотехнологий и окружающей среды; ИнтехОткрыть: Вена, Австрия, 2020 г. [\[CrossRef\]](#)
20. Элизабет, А.; Рме С.И. Применение нанотехнологий в сельском хозяйстве. Межд. J. Pure Appl. Биология. 2019, 7, 131–139. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
21. Шета А.; Фалатах, А.; Аль-Севайлем, М.; Халед, Э.; Саллам А. Сорбционные характеристики цинка и железа природным цеолитом и бентонит. Микропористый мезопористый материал. 2003, 61, 127–136. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
22. Шавив А.; Рабан, С.; Зайдел, Э. Моделирование контролируемого высвобождения питательных веществ из удобрений с полимерным покрытием: диффузионное высвобождение из Одиночные гранулы. Окружающая среда. наук. Технол. 2003, 37, 2251–2256. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
23. Семпехо, С.И.; Ким, ХТ; Мубофу, Э.; Хилонга, А. Тщательный обзор удобрений с контролируемым высвобождением. Adv. хим. 2014, 2014, 363071. [\[CrossRef\]](#)
24. Ирфан, С.А.; Разали, Р.; КулШаари, К.; Мансор, Н.; Азим, Б.; Версыпт, АНФ Обзор математического моделирования и моделирования удобрения с контролируемым высвобождением. Дж. Контроль. Выпуск 2018, 271, 45–54. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
25. Тренкель, М.Е. Медленно-контролируемое высвобождение и стабилизированные удобрения: вариант повышения эффективности использования питательных веществ в сельском хозяйстве; ЕСЛИ (Международная ассоциация производителей удобрений): Париж, Франция, 2010 г.
26. Искандер А.; Халд, Э.; Шета, АЭ-А. Поведение сорбции цинка и марганца природными цеолитами и бентонитами. Анна. Сельское хозяйство. наук. 2011, 56, 43–48. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
27. Бакакова Л.; Вандровцова, М.; Копова И.; Йирка И. Применение цеолитов в биотехнологии и медицине — обзор. Биоматер. наук. 2018, 6, 974–989. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
28. Минтова С. Наноразмерные молекулярные сита. Собирать. Чехословакия. хим. Коммун. 2003, 68, 2032–2054. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
29. Калло Д. Применение природных цеолитов в очистке воды и сточных вод. Преподобный Майнер. Геохим. 2001, 45, 519–550. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
30. Хименес-Рейес, М.; Альмазан-Санчес, П.; Солаче-Риос, М. Обработка радиоактивных отходов с использованием цеолитов. Краткий обзор. Дж. Окружающая среда. Радиоакт. 2021, 233, 106610. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
31. Корма, А.; Иборра, С.; Велти, А. Химические пути преобразования биомассы в химические вещества. хим. Ред. 2007, 107, 2411–2502. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[PubMed\]](#)
32. Сангита, К.; Баскар, П. Цеолит и его потенциальное использование в сельском хозяйстве: критический обзор. Сельское хозяйство. Ред. 2016, 37. [\[CrossRef\]](#)
33. Дербэ, Т.; Темесген, С.; Битью, М. Краткий обзор синтеза, характеристики и применения цеолитов. Adv. Матер. наук. англ. 2021, 2021, 6637898. [\[CrossRef\]](#)
34. Бхаттачарья, Т.; Чандран, П.; Рэй, СК; Пал, ДК; Мандал, К.; Мандал, Д.К. Распространение цеолитовых почв в Индии. Курс. наук. 2015, 109, 1305. [\[CrossRef\]](#)

35. Сехон, Б.С.; Сангха, М.К. Моющие средства — цеолиты и ферменты обладают превосходной очищающей способностью. Резонанс 2004, 9, 35–45. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
36. Ли, Р.; Чонг, С.; Альтаф, Н.; Гао, Ю.; Луи, Б.; Ван, К. Синтез композитов ZSM-5/кремниевый цеолит для улучшения гидрофобной адсорбции летучих органических соединений. Передний. хим. 2019, 7, 505. [\[CrossRef\]](#)
37. Мин, Д.В.; Аллен, Э.Р. Использование природных цеолитов в агрономии, садоводстве и экологической реабилитации почв. Преподобный Майнер. Геохим. 2001, 45, 619–654. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
38. Рамеш, К.; Редди, Д.Д. Цеолиты и их потенциальное использование в сельском хозяйстве. Адв. Агрон. 2011, 113, 219–241. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
39. Легго, П.Дж. Исследование роста растений в органоцеолитовом субстрате и его экологическое значение. Растительная почва 2000, 219, 135–146. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
40. Валенте, С.; Буррески, Н.; Кавалларо, С.; Гальваньо, С.; Зипелли, К. Использование цеолитов в качестве кондиционера почвы при выращивании томатов. Цеолиты 1982, 2, 271–274. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
41. Кэмпбелл, Л.С.; Дэвис, Б.Е. Экспериментальное исследование поглощения цезия растениями из почв, дополненных клиноптилолитом и карбонатом кальция; Шпрингер: Берлин, Германия, 2021 г.; Том 189, стр. 65–74. Доступно онлайн: <https://www.jstor.org/stable/42947951> . (по состоянию на 1 июля 2022 г.).
42. Аль-Двайри, РА; Айман, А. Недавние патенты на применение природных цеолитов в окружающей среде, сельском хозяйстве и фармацевтической промышленности. Недавние патенты Chem. англ. 2012, 5, 20–27. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
43. Сан, К.-Ю.; Цинь, К.; Ван, Х.-Л.; Ян, Г.-С.; Шао, К.-З.; Лан, Ю.-К.; Су, З.-М.; Хуанг, П.; Ван, К.-Г.; Ван, Э.-Б. цеолитовый имидазолатный каркас-8 как эффективный pH-чувствительный носитель доставки лекарств. Далтон Транс. 2012, 41, 6906–6909. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
44. Махмоди, Г.; Заринтай, П.; Тагизаде, А.; Тагизаде, М.; Манучехри, С.; Дангвал, С.; Ронте, А.; Гянджали, г-н; Рэмси, доктор юридических наук; Ким, С.-Дж.; и другие. От микропористого к мезопористому минеральному каркасу: союз цеолита и хитозана. Угледод. Рез. 2020, 489, 107930. [\[CrossRef\]](#)
45. Серати-Нури, Х.; Джафари, А.; Рошангар, Л.; Дадашпур, М.; Пилевар-Солтанахмади, Ю.; Заргами, Н. Биомедицинское применение материалов на основе цеолита: обзор. Матер. наук. англ. С 2020, 116, 111225. [\[CrossRef\]](#)
46. Рахмани, С.; Азизи, С.Н.; Асеми, Н. Применение синтетического наноцеолита-содалита в доставке лекарств. Межд. Курс. Фарм. Дж. 2016, 5, 55–58. Доступно онлайн: <http://www.icjonline.com/documents/Vol5Issue6/02.pdf> . (по состоянию на 1 июля 2022 г.).
47. Сотуде, С.; Барати, А.; Даварнежад, Р.; Фарахани, М.А. Процесс высвобождения антибиотиков из гидрогелевых наноцеолитовых композитов. Середина Восточный J. Sci. Рез. 2012, 12, 392–396. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
48. Котоб, Массачусетс; Насеф, Массачусетс; Эльхаким, Гонконг; Шейкер, Огайо; Абдельхамид, И.А. Пересмотр химических удобрений с использованием подходящих регуляторов роста растений и наноудобрений. GSJ 2020, 8, 1896–1907.
49. Халеке, А.; Алам, М.; Хок, М.; Мондаль, С.; Бин Хайдер, Дж.; Сюй, Б.; Джохир, М.; Кармакар, АК; Чжоу, Дж.; Ахмед, МБ; и другие. Синтез цеолита из недорогих материалов и экологические применения: обзор. Окружающая среда. Адв. 2020, 2, 100019. [\[CrossRef\]](#)
50. Фу, Х.; Ли, Ю.; Ю, З.; Шен, Дж.; Ли, Дж.; Чжан, М.; Дин, Т.; Сюй, Л.; Ли, С.С. Удаление аммония с использованием прокаленного природного цеолита. модифицирован нитратом натрия. Дж. Хазард. Матер. 2020, 393, 122481. [\[CrossRef\]](#)
51. Чесла, Дж.; Франус, В.; Франус, М.; Кедзиора, К.; Глущик, Ю.; Шеремент, Дж.; Йозефачук Г. Экологическая модификация цеолита для повышения его сорбционных и анионообменных свойств. Физико-химические исследования модифицированных материалов. Материалы 2019, 12, 3213. [\[CrossRef\]](#)
52. Рен, Х.; Цзян, Дж.; Ву, Д.; Гао, З.; Сан, Ю.; Луо, К. Селективная адсорбция Pb (II) и Cr (VI) модифицированными поверхностно-активными веществами и немодифицированными природными цеолитами: сравнительное исследование кинетики, равновесия и механизма. Вода Воздух Загрязнение почвы. 2016, 227, 101. [\[CrossRef\]](#)
53. Куреши А.; Сингх, Д.; Диведи, С. Наноудобрения: новый способ повышения эффективности использования питательных веществ и урожайности сельскохозяйственных культур. Межд. Дж. Карр. Микробиол. Прил. наук. 2018, 7, 3325–3335. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
54. Махабди, А.А.; Хаджаббаси, М.; Хадеми, Х.; Каземян, Х. Стабилизация кадмия в почве с использованием иранского природного цеолита. Геодерма 2007, 137, 388–393. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
55. Бернарди, ACD; Оливьера, PPA; Монте, МБДМ; Соуза-Баррос, Ф. Использование бразильского осадочного цеолита в сельском хозяйстве. Микроп-шероватая мезопористая материя. 2013, 167, 16–21. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
56. Гроен, Дж. К.; Янсен, Дж. К.; Мулин, АА; Перес-Рамирес, Дж. Оптимальное развитие мезопористости с помощью алюминия в MFI Цеолиты путем обессиливания. Дж. Физ. хим. Б 2004, 108, 13062–13065. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
57. Моритани, С.; Ямамото, Т.; Андри, Х.; Иноуэ, М.; Юя, А.; Канеучи, Т. Эффективность внесения искусственного цеолита в улучшение физико-химических свойств засоленно-натриевых почв, характеризующихся различным минералогическим составом глины. Почва Рес. 2010, 48, 470–479. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
58. Голизаде-Сараби, С.; Сепасхас А.Р. Влияние применения цеолита и соленой воды на насыщенную гидравлическую проводимость и инфильтрация в почвы разного состава. Арх. Агрон. Почвоведение. 2013, 59, 753–764. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
59. Минтова С.; Гилсон, Ж.-П.; Вальчев В. Достижения в области наноразмерных цеолитов. Наномасштаб 2013, 5, 6693–6703. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)
60. Дэвис, М.Е. Заказал пористые материалы для новых применений. Природа 2002, 417, 813–821. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)
61. Пан, Т.; Ву, З.; Йип, А.К. Достижения в области зеленого синтеза микропористых и иерархических цеолитов: краткий обзор. Катализаторы 2019, 9, 274. [\[CrossRef\]](#)
62. Вальчев, В.П.; Тошева Л.; Божилков К.Н. Синтез нанокристаллов цеолита при комнатной температуре. Ленгмюр 2005, 21, 10724–10729. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)
63. Моралес-Пачеко, П.; Альварес, Ф.; Бусио, Л.; Домингес, Х. М. Синтез и структурные свойства цеолитовых нанокристаллов II: Цеолиты типа FAU. Дж. Физ. хим. С 2009, 113, 2247–2255. [\[Перекрестная ссылка\]](#)

64. Хуан Ю.; Ван, К.; Донг, Д.; Ли, Д.; Хилл, МR; Хилл, Эй Джей; Ван, Х. Синтез иерархических пористых частиц цеолита NaY с контролируемым размером частиц. Микропористый мезопористый материал. 2010, 127, 167–175. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
65. Маджид, Н.С.; Маджид, Дж. Т. Синтез наноцеолита NaA из чистого исходного материала с использованием метода золь-гель. Дж. Инж. 2017, 23, 52–62.
66. Вальчев, В.П.; Божилов К.Н. Исследование процесса образования цеолита типа FAU при комнатной температуре с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Дж. Физ. хим. Б 2004, 108, 15587–15598. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
67. Кехт, Дж.; Минтова, С.; Бейн, Т. Наноразмерные молекулярные сита типа EDI. Микропористый мезопористый материал. 2008, 116, 258–266. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
68. Ван, Л.; Чжан, З.; Инь, К.; Шан, З.; Сяо, Ф.-С. Иерархические мезопористые цеолиты с контролируемой мезопористостью, созданные по шаблону катионные полимеры. Микропористый мезопористый материал. 2010, 131, 58–67. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
69. Зампьеры, А.; Коломбо, П.; Мабанде, GTP; Сельвам, Т.; Швигер, В.; Шеффлер, Ф. Цеолитовые покрытия на микропористых керамических пенах: новый путь к устройствам микрореакторов и микросепараторов. Адв. Матер. 2004, 16, 819–823. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
70. Перес-Рамирес, Х.; Кристенсен, Швейцария; Эгблад, К.; Кристенсен, Швейцария; Гроен, Дж. К. Иерархические цеолиты: Расширение использования микропористых кристаллов в катализе благодаря достижениям в разработке материалов. хим. Соц. Ред. 2008, 37, 2530–2542. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)
71. Сerrano, ДП; Эскола, Дж. М.; Писарро, П. Стратегии синтеза в поисках иерархических цеолитов. хим. Соц. Ред. 2013, 42, 4004–4035. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)
72. Перес-Рамирес, Х.; Абелло, С.; Вильяэскуса, Луизиана; Бонилья, А. На пути к функциональным клатратам: контролируемый размер и состав Нанокристаллы октадекасила методом десиляции. Энджью. хим. 2008, 120, 8031–8035. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
73. Аль-Ани, А.; Хаслам, JJС; Мордвинова, Н.Е.; Лебедев О.И.; Висенте, А.; Фернандес, К.; Жолобенко В. Синтез наноструктурированных катализаторы путем нанесения поверхностно-активных веществ на крупнопористые цеолиты. Наномасштабный адв. 2019, 1, 2029–2039 гг. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
74. Инжиниринг П. Функционализированные цеолиты с иерархической и ядро-оболочковой архитектурой. Кандидат наук. Диссертация, Кентерберийский университет, Крайстчерч, Новая Зеландия, 2018 г.
75. Цзя, Х.; Хан, В.; Ву, З.; Чой, Дж.; Йип, А.С. Современные стратегии синтеза иерархических цеолитов: стратегии «снизу вверх» и «сверху вниз» . Адв. Порошковая технология. 2019, 30, 467–484. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
76. Гроен, Дж. К.; Мулин, Дж.А.; Перес-Рамирес, Дж. Десиляция: О контролируемом создании мезопористости в цеолитах MFI. Дж. Матер. хим. 2006, 16, 2121–2131. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
77. Вэй, Х.; Смирнотис, П.Г. Развитие и характеристика мезопористости ZSM-12 методом десиляции. Микропористый Мезопористый Матер. 2006, 97, 97–106. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
78. Гроен, Дж. К.; Сано, Т.; Мулин, Дж.А.; Перес-Рамирес, Дж. Щелочно-опосредованные мезопористые морденитовые цеолиты для кислотно-катализируемых конверсии. Дж. Катал. 2007, 251, 21–27. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
79. Налей, З"А; Себахи, К.О. Обзор влияния органических структурообразующих агентов на гидротермальный синтез и Физико-химические свойства цеолитов. Химия 2022, 4, 431–446. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
80. Таката, Т.; Цуноджи, Н.; Такамицу, Ю.; Садакане, М.; Сано, Т. Наноразмерные цеолиты CHA с высокой термической и гидротермальной стабильностью, полученные в результате гидротермальной конверсии цеолита FAU. Микропористый мезопористый материал. 2016, 225, 524–533. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
81. Тошева Л.; Вальчев В.П. Наноцеолиты: синтез, механизм кристаллизации и применение. хим. Матер. 2005, 17, 2494–2513. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
82. Чжао Ю.; Лю, З.; Ли, В.; Пан, Х.; Лю, Ю.; Ли, М.; Конг, Л.; Он, М. Синтез, характеристика и каталитические характеристики высококремнистых Y-цеолитов с различным размером кристаллитов. Микропористый мезопористый материал. 2013, 167, 102–108. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
83. Роунаги, А.А.; Хедлунд, Дж. Метанол в углеводороды бензинового диапазона: влияние размера нанокристаллов и мезопористости на каталитические характеристики и распределение продуктов ZSM-5. Индийский англ. хим. Рез. 2011, 50, 11872–11878. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
84. Якобсен, CJH; Мэдсен, К.; Хоуэвicka, Дж.; Шмидт, И.; Карлссон, А. Монокристаллы мезопористых цеолитов. Варенье. хим. Соц. 2000, 122, 7116–7117. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
85. Чен, Х.; Выдра, Дж.; Чжан, Х.; Ли, П.-С.; Ван, З.; Фан, В.; Цапацис М. Гидротермальный синтез цеолитов с трехмерно упорядоченной мезопористой импринтированной структурой. Варенье. хим. Соц. 2011, 133, 12390–12393. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
86. Янссен, А.; Шмидт, И.; Якобсен, К.; Костер, А.; де Йонг, К. Поисковое исследование формирования шаблонов мезопор с помощью углерода в цеолите. синтез. Микропористый мезопористый материал. 2003, 65, 59–75. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
87. Кустова, М.; Расмуссен, С.; Кустов А.; Кристенсен, К. Прямое разложение NO на обычных и мезопористых катализаторах Cu-ZSM-5 и Cu-ZSM-11: улучшенные характеристики с иерархическими цеолитами. Прил. Катал. Б Окружающая среда. 2006, 67, 60–67. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
88. Ку, Ж.-Б.; Цзян, Н.; Сараванамурган, С.; Бейблова, М.; Мусилова З.; Чейка, Дж.; Парк, С.-Э. Прямой синтез углеродного шаблона мезопористый ZSM-5 с использованием микроволнового нагрева. Дж. Катал. 2010, 276, 327–334. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
89. Мартинес, А.; Аррибас, М.; Деревински, М.; Буркат-Дулак А. Повышенная серостойкость бифункционального катализатора Pd/HZSM-5. включающий иерархический цеолит с углеродной матрицей. Прил. Катал. Генерал , 2010 г., 379, 188–197. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
90. Зампиери, А.; Мабанде, GT; Сельвам, Т.; Швигер, В.; Рудольф, А.; Германн, Р.; Зибер, Х.; Грейл, П. Биоматрица из губок *Luffa cylindrica* в самонесущие иерархические цеолитовые макроструктуры для биологических структурированных каталитических реакторов. Матер. наук. англ. С 2006, 26, 130–135. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
91. Донг, А.; Ван, Ю.; Тан, Ю.; Рен, Н.; Чжан, Ю.; Юэ, Ю.; Гао, З. Цеолитовая ткань через шаблоны древесных клеток. Адв. Матер. 2002, 14, 926–929. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
92. Вальчев В.; Смайхи, М.; Фауст, А.-К.; Видал, Л. Цеолитизация хвоца полевого, вызванная биоминералами и кремнеземом. Энджью. хим. Межд. Эд. 2003, 42, 2782–2785. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)
93. Чжу, С.; Чжан, Д.; Ли, З.; Фурукава, Х.; Чен, З. Прецизионное копирование иерархических биологических структур с помощью оксидов металлов Использование сонохимического метода. Ленгмюр 2008, 24, 6292–6299. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)

94. Камимура, Ю.; Танахаши, С.; Итабаши, К.; Сугавара, А.; Вакихара, Т.; Симодзима, А.; Окубо, Т. Поведение кристаллизации Бета-цеолит, полученный без OSDA, с помощью затравочного синтеза. *Дж. Физ. хим.* С 2011, 115, 744–750. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
95. Гроуз, RW; Фланиген, Э.М. Новые цеолитовые композиции и способы их получения и использования. Патент США 4257885A, 24. Март 1981 года.
96. Нг, Э.-П.; Гупиль, Ж.-М.; Висенте, А.; Фернандес, К.; Рету, Р.; Вальчев В.; Минтова С. Особенности зародышеобразования и роста кристаллов цеолита типа EMT, синтезированного из безорганической темплатной системы. *хим. Матер.* 2012, 24, 4758–4765. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
97. Ву, К.; Ван, Х.; Ци, Г.; Го, Ц.; Пан, С.; Мэн, Х.; Сюй, Дж.; Дэн, Ф.; Фан, Ф.; Фэн, З.; и другие. Устойчивый синтез цеолитов без добавления как органома матриц, так и растворителей. *Варенье. хим. Соц.* 2014, 136, 4019–4025. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
98. Мёллер, К.; Йылмаз, Б.; Якубинас, РМ; Мюллер, У.; Бейн, Т. Одноэтапный синтез иерархического бета-цеолита посредством формирования сети однородных нанокристаллов. *Варенье. хим. Соц.* 2011, 133, 5284–5295. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
99. Ли, К.; Ван, Ю.; Ши, Б.; Рен, Дж.; Лю, Х.; Ван, Ю.; Го, Ю.; Го, Ю.; Лу, Г. Синтез иерархических цеолитных микросфер MFI со стопкой нанокристаллов. Микропористый мезопористый материал. 2009, 117, 104–110. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
100. Чжан Х.; Сонг, К.; Ван, Л.; Чжан, Х.; Чжан, Ю.; Тан, Ю. Органическая структура, определяющая безагентный и индуцированный затравкой синтез обогащенного внутрикристаллического мезопористого цеолита ZSM-5 для реакции избирательной формы. *ChemCatChem* 2013, 5, 2874–2878. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
101. Фэ, Ф.; Вэй, Ф.; Ян, Ю.; Лин, Н.; Лин, В.Г.; Ван, Ю.; Чжу, Дж. Х. Новая стратегия синтеза иерархических мезопористых цеолитов. *хим. Матер.* 2010, 22, 2442–2450. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
102. Си, Д.; Сан, К.; Сюй, Дж.; Чо, М.; Чо, ХС; Асахина, С.; Ли, Ю.; Дэн, Ф.; Тераками, О.; Ю, Дж. Метод выращивания in situ для получения иерархически макропористых цеолитов с высокой каталитической активностью и селективностью МТО. *Дж. Матер. хим. А* 2014, 2, 17994–18004. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
103. Вайсенбергер Т.; Мачок, АГ; Бауэр, Дж.; Дотцель, Р.; Каши, JL; Хартманн, М.; Швигер, В. Иерархические катализаторы ZSM-5: влияние различных размеров внутрикристаллических пор на поведение дезактивации катализатора в реакции МТО. *ChemCatChem* 2020, 12, 2461–2468. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
104. Смит, В.; Гейно, ЕМ; Дебекер, Д.П. Иерархический микро-/макропористый катализатор эпексидирования цеолита TS-1, приготовленный Кристаллизация с помощью пара. Микропористый мезопористый материал. 2020, 293, 109801. [\[CrossRef\]](#)
105. Ван Ю.; Ван, Р.; Сюй, Д.; Сан, К.; Ни, Л.; Фу, В.; Цзэн, С.; Цзян, С.; Чжан, З.; Цю, С. Синтез и свойства цеолитов MFI с микропористой, мезопористой и макропористой иерархической структурой методом гель-литья. *Нью Дж. Хим.* 2016, 40, 4398–4405. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
106. Войцеховска К. Влияние процессов десиаликации/деалюминирования на физико-химические свойства клиноптилолита. *Клэй Майнер.* 2019, 54, 111–119. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
107. Йович, Т.Д.; Кунгвенге, Г.; Миллс, АС; Уитакер, И.С. Биоматериалы растительного происхождения: обзор 3D-биопринтинга и биомедицинских приложений. *Передний. Мех. англ.* 2019, 5, 19. [\[CrossRef\]](#)
108. Хмелевская, Э. Цеолитовая адсорбция в процессе уменьшения выбросов загрязняющих веществ и контроля окружающей среды. *Дж. Радиоанальный. Нукл. хим. Арктика.* 2014, 299, 255–260. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
109. Яккула, В.С.; Вани, С.П. Цеолиты: потенциальные поправки к почве для повышения эффективности использования питательных веществ и воды в сельском хозяйстве Производительность. *наук. Обороты. хим. Коммун.* 2018, 8, 1–15. Доступно на сайте: www.tsijournals.com . (по состоянию на 1 июля 2022 г.).
110. Инглезаки, В.Дж.; Зорпас А.А. (ред.) *Справочник по природным цеолитам*; Издательство Bentham Science: Шарджа, Объединенные Арабские Эмираты, 2012.
111. Ли, З. Использование цеолита, модифицированного поверхностно-активными веществами, в качестве носителей удобрений для контроля выделения нитратов. Микропористый мезопористый материал. 2003, 61, 181–188. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
112. Михок, Ф.; Мако, Дж.; Оринак, А.; Оринакова, Р.; Коваль, К.; Сисакова, К.; Петруш, О.; Костецка, З. Удобрение с контролируемым выделением азота на основе цеолита-клиноптилолита: исследование процесса приготовления и свойств выделения с помощью молекулярной динамики. *Курс. Рез. Зеленый сусейн. хим.* 2020, 3, 100030. [\[CrossRef\]](#)
113. Махарани, ДК; Двинингсхис, К.; Савана, РТ; Андика, П.М.В. Использование композитов цеолита и хитозана в качестве удобрений медленного высвобождения. В материалах Международной конференции по науке и технологиям (ICST 2018); Atlantis Press: Амстердам, Нидерланды, 2018 г.; Том 1, стр. 179–182. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
114. Колелла, К. Последние достижения в области применения природных цеолитов, основанные на внешнем поверхностном взаимодействии с катионами и молекулами. *Стад. Серфинг. наук. Катал.* 2007, 170, 2063–2073. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
115. Рехакова, М.; Чуванов С.; Дзивак, М.; Римар, Дж.; ГавальОва, З. Сельскохозяйственное и агрохимическое использование природного цеолита тип клиноптилолита. *Курс. Мнение. Твердотельный материал. наук.* 2004, 8, 397–404. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
116. дель Пино, Дж. Н.; Падрон, Айова; Мартин, МГ; Эрнандес, Дж. Г. Высвобождение фосфора и калия из удобрений медленного действия на основе филлипсита . *Дж. Контроль. Выпуск* 1995, 34, 25–29. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
117. Джа, В.К.; Хаяши, С. Модификация природного клиноптилолита-цеолита с учетом его способности удерживать NH₄⁺. *Дж. Хазард. Матер.* 2009, 169, 29–35. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[PubMed\]](#)
118. Рабай К.А. Улучшение состава азотных, фосфорных и калийных комплексных удобрений с использованием цеолита. *Афр. Дж. Биотехнология.* 2012, 11, 12825–12829. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
119. Баерлохер, К.; Маккаскер, LB; Олсон, Д.Х. Атлас типов цеолитовых каркасов; Elsevier: Амстердам, Нидерланды, 2007 г.
120. Гупта, П.; Хандай, Вашингтон; Маджид, ЮАР; Кушва, В.; На Марс.; Томар Р. Исследование сорбции оксоанионов металлов из сточных вод на модифицированном ПАВ аналоге ломонтита. *Дж. Энвайрон. хим. англ.* 2013, 1, 510–515. [\[Перекрестная ссылка\]](#)

121. Мисаэлидес П. Применение природных цеолитов в восстановлении окружающей среды: Краткий обзор. Микропористый мезопористый материал. 2011, 144, 15–18. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
122. Оливейра, К.; Рубио, Дж. Новая основа адсорбции ионных загрязнителей на модифицированных цеолитах. Шахтер. англ. 2007, 20, 552–558. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
123. Вархол Ю.; Мисаэлидес, П.; Петрус, Р.; Замбулис, Д. Получение и применение органоимодифицированного цеолитового материала для удаления хроматов и йодидов. Дж. Хазард. Матер. 2006, 137, 1410–1416. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)
124. Горре, К.; Йенумула, С.; Химабинду, В. Исследование адсорбции аммония с использованием природного гейландита и активированного солью гейландита. Межд. Дж. Иннов. Прил. Стад. 2016, 14, 483–488.
125. Омар, О.Л.; Ахмед, Огайо; Мухамад, АНМ Сведение к минимуму испарения аммиака в заболоченных почвах путем смешивания мочевины с цеолитом и саговыми сточными водами. Межд. Дж. Физ. наук. 2010, 5, 2193–2197.
126. Рамеш, К.; Бисвас, АК; Сомасундарам, Дж.; Рао А.С. Нанопористые цеолиты в сельском хозяйстве: современное состояние и предстоящие проблемы. Курс. наук. 2010, 99, 760–764.
127. Дваири, И.М. Оценка иорданского цеолитового туфа как удобрения с контролируемым медленным высвобождением NH₄. ⁺. Окружающая среда. Науки о Земле. 1998, 34, 1–4. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
128. Эроглу, Н.; Эмекчи, М.; Атанассиу, К.Г. Применение природных цеолитов в сельском хозяйстве и производстве продуктов питания. Дж. Наук. Продовольственное сельское хозяйство. 2017, 97, 3487–3499. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
129. Юварадж, М.; Субраманиан, К.С. Разработка цинкового удобрения с медленным высвобождением с использованием наноцеолита в качестве носителя. Дж. Растение Нутр. 2018, 41, 311–320. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
130. Ли, Ж.-Х.; Ви, К.-Д.; Зон, Б.-К. Реакция роста острого перца, обработанного аммонием (NH₄ ⁺) и калий (K⁺)-нагруженный Цеолит. Корейский Дж. Почвоведение. Ферт. 2010, 43, 741–747.
131. Ли, З.; Чжан, Ю.; Ли, Ю. Цеолит как удобрение медленного высвобождения для повышения урожайности и качества шпината в тепличных испытаниях. Дж. Растение Нутр. 2013, 36, 1496–1505. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
132. Бансивал, АК; Раялу, СС; Лабхасетвар, Северная Каролина; Джуваркар, А.А.; Девотта, С. Цеолит, модифицированный поверхностно-активными веществами, как средство медленного высвобождения. Удобрение фосфорное. Дж. Агрик. Пищевая хим. 2006, 54, 4773–4779. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
133. Ви1, К.; Li1, BSJ Влияние цеолита, содержащего аммоний и калий, на рост капусты (Brassica alboglabra) и свойства почвы. Являюсь. Дж. Наука о растениях. 2013, 4, 1976–1982.
134. Паскуалини, Э.; Чиволани, С.; Граппаделли, LC Технология пленочных частиц: подход к биорациональному контролю Sarcophagidae (Rhynchota Psyllidae) в Северной Италии. Бык. Инсектология 2002, 55, 39–42.
135. Путерка, Г.Дж.; Гленн, DM; Секутовский, Д.Г.; Унру, ТР; Джонс, С.К. Прогресс в разработке жидких составов пленок из частиц для борьбы с насекомыми и болезнями груш. Окружающая среда. Энтомол. 2000, 29, 329–339. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
136. Ларенцаки, Э.; Шелтон, А.; Плейт, Дж. Влияние пленки каолиновых частиц на Thrips tabaci (Thysanoptera: Thripidae), откладку яиц, питание и развитие лука: лабораторное и полевое исследование. Прот. урожая. 2008, 27, 727–734. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
137. Оценка риска силиката алюминия-натрия-цеолита А. HERA. 2004. Доступно онлайн: <https://www.heraproject.com/.RiskAssessment.cfm?SUBID=8> (по состоянию на 1 июля 2022 г.).
138. Ма, Ю.; Чжу, М.; Шабала, Л.; Чжоу, М.; Шабала, С. Кондиционирование корней гипоксией повышает устойчивость к алюминию и кислоте за счет смягчения активации каналов К⁺ оттока АФК в ячмене: понимание механизмов перекрестной толерантности. Физиол. растительной клетки. 2016, 57, 160–173. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)
139. Чжэн, С.Дж.; Ян, Дж. Л. Целевые участки фитотоксичности алюминия. Биол. Растение. 2005, 49, 321–331. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
140. Ренгель З.; Чжан В. Роль динамики внутриклеточного кальция в синдроме токсичности алюминия. Новый Фитол. 2003, 159, 295–314. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
141. Бохоркес-Кинталь, Э.; Эскаланте-Маганья, К.; Эчеваррия-Мачадо, И.; Мартинес-Эстевес, М. Алюминий, друг или враг высшего Растения в кислых почвах. Передний. Наука о растениях. 2017, 8, 1767. [\[CrossRef\]](#) [\[ПабМед\]](#)
142. Карри, ХА; Перри, СС. Кремнезем в растениях: биологические, биохимические и химические исследования. Анна. Бот. 2007, 100, 1383–1389. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)
143. Триантафиллидис, СС; Влессидис, АГ; Налбандян Л.; Евмиридис, Н. П. Влияние степени и типа метода деалюминирования на структурные, композиционные и кислотные характеристики цеолитов H-ZSM-5. Микропористый мезопористый материал. 2001, 47, 369–388. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
144. Шостак Р. Методы вторичного синтеза. В исследованиях в области науки о поверхности и катализе; Elsevier: Амстердам, Нидерланды, 2001 г.; Глава 6; Том 137, стр. 261–297. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
145. Фенолио И.; Кроче, А.; Ди Ренцо, Ф.; Тиоццо, Р.; Фубини, Б. Цеолиты из чистого кремнезема (поросилы) как модельные твердые вещества для оценки физико-химических особенностей, определяющих токсичность кремнезема для макрофагов. хим. Рез. Токсикол. 2000, 13, 489–500. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
146. Силаги, МС; Чизаллет, К.; Рейбо, П. Проблемы молекулярных аспектов деалюминирования и десиляции цеолитов. Микропористый Мезопористая материя. 2014, 191, 82–96. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
147. Петушков А.; Ндиге, Н.; Салем, АК; Ларсен, С.С. Токсичность кремнеземных наноматериалов: цеолиты, мезопористый кремнезем и наночастицы аморфного кремнезема. В достижениях в области молекулярной токсикологии; Elsevier: Амстердам, Нидерланды, 2010 г.; Том 4. [\[CrossRef\]](#)
148. Сузуки, Ю. Канцерогенные и фиброгенные эффекты цеолитов: предварительные наблюдения. Окружающая среда. Рез. 1982, 27, 433–445. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
149. Леман, SE; Ларсен, SC Наука об окружающей среде Наноцеолит и мезопористые кремнеземные наноматериалы: более экологичный синтез, Экологическое применение и биологическая токсичность. Окружающая среда. наук. Нано 2014, 1, 200–213.
150. Шевлин С. Глядя глубже на цеолиты. Нат. Матер. 2020, 19, 1038–1039. [\[Перекрестная ссылка\]](#)

151. Чейка, Дж.; Миллини, Р.; Опанасенко М.; Серрано, ДП; Рот, В.Дж. Достижения и проблемы в области синтеза и катализа цеолитов. Сегодня 2020 г., 345, 2–13. [\[Перекрестная ссылка\]](#)
152. Марселос, М.; Вайнио, Х. Канцерогенные свойства фармацевтических агентов, оцененные в программе монографий IARC. Канцерогенез 1991, 12, 1751–1766. [\[Перекрестная ссылка\]](#) [\[ПабМед\]](#)

Катал.