

Marek SZOSTAK^{1*}, Natalia ANTCZAK¹, Mateusz BARCZEWSKI¹,
Jacek ANDRZEJEWSKI¹, Tomasz KLEPKA²

¹ Instytut Technologii Materiałów Politechniki Poznańskiej; Ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

² Katedra Procesów Polimerowych Politechniki Lubelskiej; Ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

* marek.szostak@put.poznan.pl

Kompozyty polimerowe z zeolitami

Streszczenie. W niniejszym artykule przedstawiono kompozyty polietylenu z zeolitami. Scharakteryzowano strukturę i właściwości znanych zeolitów naturalnych i syntetycznych oraz przedstawiono ich zastosowania. Omówiono metodykę sporządzania kompozytów polietylenu z 2 typami zeolitów – syntetycznym NaP1, wytwarzanym z popiołów lotnych w procesie syntezy hydrotermalnej oraz naturalnym zeolitem o nazwie Klinoptylolit, pochodzącym ze złoża w Dylągówce na lubelszczyźnie. Zaprezentowano także wyniki badań właściwości wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu oraz udarność sporządzonych kompozytów. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono poprawę sztywności i spadek odporności na kruche pękanie badanych kompozytów polietylenu z zeolitami.

POLYMER COMPOSITES WITH ZEOLITES

Summary. This article presents the polyethylene composites with zeolites. The structure, properties and applications of the known natural and synthetic zeolites are presented. The methodology of the preparation of PE composites with 2 types of zeolites – synthetic NaP1 produced from fly ash in the process of hydrothermal synthesis and natural zeolite called Clinoptilolite, dating from the field in Dylągówka in the Lublin region has been discussed. The results of mechanical properties measurements – the tensile and impact strength of the obtained composites has been presented, too. The results showed an improvement of stiffness and a decrease in fracture toughness of polyethylene composites with zeolites.

1. Wprowadzenie

1.1. Budowa zeolitów

Zeolity to krystaliczne, uwodnione glino-krzemiany metali, należące do I lub II grupy układu okresowego (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) o wzorze ogólnym:



gdzie:

M – poza sieciowy kation metaliczny, n – wartościowość kationu, x – stosunek molowy SiO₂/Al₂O₃, z – liczba moli wody [1].

Ze względu na stosunek Si/Al zeolity można podzielić na [2,3]:

– niskokrzemowe: Si/Al = 1-1,5, np. zeolity typu A, X,

– średniokrzemowe: Si/Al = 2-5, np. zeolity naturalne, takie jak mordent i erionit oraz syntetyczne zeolity typu X i Y,

– wysokokrzemowe: Si/Al = 10-100, np. ZSM-5.

W strukturze zeolitów występuje system kanałów i komór, będących rezultatem sekwencyjnego połączenia pierścieniowych tetraedrów [4,5]. W ich wnętrzu znajdują się cząsteczki wody oraz niewielkich rozmiarów kationy, które kompensują ładunek ujemny i mogą być w prosty sposób zastąpione przez inne jony [6].

Kationy w zeolitach mogą znajdować się w czterech różnych pozycjach. W pierwszej z nich kation jest koordynowany jedynie przez atomy tlenu obecne w strukturze zeolitu. W

drugiej kation dodatkowo podlega koordynacji przez cząsteczki wody. W trzeciej pozycji kation z jednej strony wiązany jest przez strukturalne atomy tlenu, a z drugiej przez cząsteczkę wody. W czwartej pozycji kation otoczony jest jedynie przez cząsteczki wody [2,7]. Budowa ta nadaje zeolitom wiele korzystnych cech, do których należą właściwości: sorpcyjne, katalityczne, jonowymienne i molekularno-sitowe [2-5].

Zeolity naturalne stanowią grupę około 40 naturalnych minerałów. Do najpowszechniej występujących i najczęściej wykorzystywanych należą:

- klinoptylolit $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,
- chabazyt $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$,
- mordenit $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

W zeolitach naturalnych stosunek molowy krzemu do glinu wynosi od 1 do 6. Powstają one głównie jako twory hydrotermalne. Występują najczęściej w pustych przestrzeniach i w szczelinach wśród skał wylewnych (np. bazaltów) lub jako produkty przeobrażenia skałeni i skalenoidów. W warunkach naturalnych zeolity tworzą się z popiołów wulkanicznych, przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu przez kilka tysięcy lat. Krystalizują one w układzie jednoskośnym, rombowym lub trygonalnym. Mogą być bezbarwne lub białe, żółte, czerwone, różowe czy zielone. W Polsce występują w Pieninach, na Dolnym Śląsku oraz w okolicach Krakowa [2].

Rozwój technologii otrzymywania zeolitów syntetycznych, sprawił, że możliwe stało się uzyskanie zeolitów o ściśle określonych parametrach struktury, co pozwala na zakwalifikowanie ich do konkretnych zastosowań przemysłowych (np. selektywne sита molekularne). Zeolity syntetyczne można otrzymywać z odczynników chemicznych w reakcjach krzemianu sodu i glinianu sodu, a także z surowców mineralnych (minerały z grupy krzemionki, minerały ilaste) oraz z niektórych odpadów, będących ubocznymi produktami spalania węgla (popioły lotne). Przewaga zeolitów syntetycznych nad naturalnymi, związana jest z faktem, że sterując warunkami syntezy moż-

na uzyskać różny stopień ich porowatości [4]. Na otrzymaną budowę i właściwości wpływa skład popiołu oraz warunki prowadzenia syntezy, takie jak: czas, temperatura reakcji oraz koncentracja stosowanej zasady [2]. W przypadku zeolitów naturalnych, możliwość modyfikacji istniejącego systemu kanałów i komór jest niewielka i często kosztowna [4].

1.2. Właściwości zeolitów

Zeolity charakteryzują się dużą pojemnością adsorpcyjną. Wynika ona z obecności wewnętrznie powiązanego systemu komór i kanałów, do którego prowadzą otwory o określonych rozmiarach i kształcie. Parametry geometryczne okien, w pierwszym rzędzie decydują o adsorpcji cząsteczek adsorbentu wewnątrz komór i kanałów. Przejście możliwe jest tylko wówczas, gdy średnica krytyczna cząsteczek nie przekracza średnicy okien. Powoduje to, że w czasie procesu adsorpcji tylko niektóre cząsteczki przedostają się do wnętrza zeolitu, a inne zostają zatrzymane. Proces ten przypomina przesiewanie substancji przez sito o określonej wielkości oczek. Dzięki tej właściwości zeolity określa się terminem sита molekularne. Czynniki determinującymi zdolność adsorpcyjną i sitowo molekularną nie są jedynie parametry geometryczne. Należy uwzględnić również efekty dyfuzyjne, mające duży wpływ na osiągnięcie stanu równowagi. Pewną rolę odgrywają także warunki, w których odbywa się proces, czego przykładem jest wzrost elastyczności okien w wyniku zwiększenia temperatury. Istotnymi cechami są również mikroporowatość i heteropolarność zeolitów. Mikroporowatość przyczynia się do wzrostu wielkości adsorpcji, natomiast heteropolarność powoduje, że na wielkość adsorpcji ma także wpływ rozkład gęstości elektronowej w cząsteczkach adsorbentu.

Właściwości adsorpcyjne i sitowo-molekularne można w pewnym zakresie modyfikować poprzez wymianę jonów sodowych na inne kationy, co powoduje zmiany geometryczne w strukturze zeolitu. W przypadku

zeolitu 4A, statystycznie cztery kationy sodowe blokują trzy okna wejściowe. W wyniku wymiany tych jonów na dwa kationy wapniowe, jedno z okien zostaje odblokowane. W zeolicie typu NaX zmiana właściwości adsorpcyjnych wiąże się jedynie ze zmianą wielkości kationu i jego ładunku. Nie następuje natomiast odblokowanie żadnego z okien [8].

Na właściwości fizykochemiczne zeolitów silnie wpływa ich skład chemiczny. Zeolity niskokrzemowe, charakteryzują się stabilnością w wyższych temperaturach, hydrofilowością oraz zwiększoną kwasoodpornością. Zeolity wysokokrzemowe cechuje natomiast duży stopień jonowymienności oraz hydrofobowość [2]. Zeolity naturalne są stabilne w warunkach $\text{pH} > 6$. Przy skrajnych wartościach pH , szczególnie w środowisku kwaśnym ich struktura ulega zniszczeniu. Im większy stosunek Si/Al tym lepsza stabilność w kwaśnym środowisku [2,7].

1.3. Zastosowanie zeolitów

Zeolity, zarówno naturalne, jak i syntetyczne, wykorzystywane są do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków, przede wszystkim kationów metali ciężkich i jonów amonowych, a także radionuklidów. Zastosowanie to jest możliwe dzięki takim cechom zeolitów jak: wysoka zdolność wymiany kationów, ładunek na powierzchni oraz właściwości molekularno-sitowe [4].

Kolejnym obszarem zastosowań zeolitów, głównie naturalnych jest rolnictwo. W dziedzinie tej istotny jest fakt, że są one materiałem ekologicznym, nie wykazującym szkodliwego działania na ludzi i zwierzęta. Wykorzystuje się je jako nośniki pestycydów i herbicydów, jako dodatki w paszach i karmach dla zwierząt oraz dodatki nawozowe. Ich obecność w nawozach mineralnych pozwala na powolne i kontrolowane wprowadzanie do gleby składników takich, jak: jony potasu, jony amonowe czy fosforanowe. Równocześnie, dzięki dobremu utrzymywaniu wody w strukturze zeolitów, możliwe jest ograniczenie potrzeby nawadniania gleb.

Fakt, że zeolity są materiałami ekologicznie czystymi i bezpiecznymi, sprawił, że znalazły one również zastosowanie w środkach piorących i proszkach czyszczących, lekach wspomagających trawienie, fluorkowych pastach do zębów oraz filtrach oczyszczających wodę w basenach [2].

Perspektywicznym kierunkiem wykorzystania zeolitów syntetycznych jest ich użycie jako materiałów sorpcyjnych do usuwania substancji ropopochodnych. Substancje te, między innymi w wyniku ich niewłaściwego magazynowania, dystrybucji oraz eksploatacji rurociągów przemysłowych, przedostają się do wody, gleby i atmosfery, zmieniając mikrobiologiczną postać gleby, redukując możliwości produkcyjne fitoplanktonu oraz fauny i flory żyjącej w wodzie [7].

Bardzo przyszłościowym zastosowaniem zeolitów jest ich wykorzystanie w produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych. Ich dodatek, umożliwia obniżenie temperatury produkcji mieszanek nawet o $30\text{--}40^\circ\text{C}$ [4].

Kolejnym obszarem, w którym stosowane są materiały zeolitowe jest osuszanie i oczyszczanie gazów, a także ich rozdział. Selektywność oraz znaczna pojemność sorpcyjna względem wody, ze względu na jej właściwości dipolowe, umożliwia ich zastosowanie do osuszania gazów obojętnych oraz powietrza atmosferycznego [2]. Wykorzystuje się je także w adsorpcyjnej metodzie separacji CO_2 z gazów pochodzących ze spalania węgla w atmosferze wzbogaconej tlenem. W metodzie adsorpcji zmiennociśnieniowej, przy sprawności procesu odzysku na poziomie 79% i temperaturze desorpcji 210°C , można uzyskać prawie czysty CO_2 (ok. 99%) [4]. Powyższe zdolności zeolitów umożliwiają ich zastosowanie w wentylacji kabin oraz maskach. Dzięki ich obecności, możliwe jest pochłanianie zapachów i wilgoci, a także usuwanie z powietrza, amoniaku, formaldehydu, czy chloroformu [2].

Innym zastosowaniem zeolitów jest rafinacja adsorpcyjna, wykorzystywana do końcowej obróbki lekkich produktów naftowych, olejów smarowych, olejów o specjalnym prze-

znaczeniu i parafin, a także w technologii uzdatniania i regeneracji przetworzonych olejów mineralnych [4].

Możliwość wymiany jonów sodowych w strukturze zeolitów na kationy Ag^+ , umożliwia ich wykorzystanie do produkcji środków o działaniu antybakteryjnym. Są one skuteczne w zwalczaniu bakterii „*Pseudomonas aeruginosa*”, „*Staphylococcus aureus*” oraz „*Escherichia coli*”. Zeolity antybakteryjne są stosowane do produkcji narzędzi i materiałów chirurgicznych, a także środków do pokrywania powierzchni w celu zapewnienia ich sterylności [2].

2. Metodyka badań

2.1. Wykaz stosowanych materiałów

W badaniach zastosowano jako osnowę jeden typ polietylenu oraz jako napełniacze dwa rodzaje zeolitów, których charakterystyki przedstawiono poniżej:

- Osnowa

Jako osnowę kompozytów zastosowano polietylen o dużej gęstości o nazwie handlowej Hostalen ACP 5831 D, produkcji Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o. Jego gęstość wynosi $0,959 \text{ g/cm}^3$

- Napełniacze

Jako napełniacze zastosowano dwa rodzaje zeolitów w postaci proszku.

Pierwszym z nich był zeolit syntetyczny NaP1, wyprodukowany z popiołów lotnych w procesie syntezy hydrotermalnej. Charakteryzuje się on występowaniem w strukturze mezoporów o średnicy równej w przybliżeniu 9 nm i objętości $0,171 \text{ cm}^3/\text{g}$. Jego powierzchnia właściwa wynosi $71 \text{ m}^2/\text{g}$.

Drugim rodzajem zeolitu był Klinoptylolit, pochodzący ze złoża w Dylągówce o wielkości porów od 6 do 9 nm. Charakteryzuje się on powierzchnią właściwą wynoszącą $14 \text{ m}^2/\text{g}$.

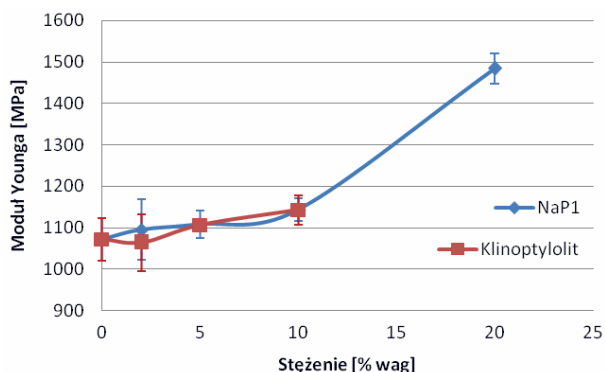
2.2. Przygotowanie próbek

Przed przystąpieniem do wytwarzania kompozytów, zeolity suszono przez 3 godziny

w temperaturze 70°C . Granulat polietylenu zmielono na młynku nożowym Tria, a następnie dodano do niego napełniacze w ilości 2, 5 i 10% wag. oraz dodatkowo 20% wag. w przypadku zeolitu syntetycznego. Niestety ze względu na kłopoty technologiczne (brak możliwości prowadzenia procesu wytłaczania) nie udało się uzyskać kompozytu PE/zeolit dla zawartości 20% wagowo zeolitu naturalnego – klinoptylolitu. Również z tego powodu nie wytworzono kompozytów PE/zeolit z większą zawartością zeolitów w polietylenie. Proces mieszania polietylenu z napełniaczami przeprowadzono na wyciskarce dwuślimakowej firmy Zamak typu EH-16.20 o średnicy ślimaka wynoszącej 16 mm i długości części roboczej równej 500 mm. Rozdrobnione wyciskaczki suszono przez 12 h w temperaturze 70°C . Kształtki badawcze wykonano na wtryskarce ENGEL typu ES 80/20HLS ze stosunkiem L/D = 18 oraz średnicą ślimaka 22 mm. Badanie udarności metodą Charpy'ego przeprowadzono na młocie wahadłowym typu Instron Wolpert PW 5 zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1, stosując próbki w kształcie beleczek o długości 80 mm z karbem naciętym na frezarce laboratoryjnej.

3. Wyniki badań i ich analiza

Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu przedstawiono w formie graficznej na rysunkach 1-4. Rysunek 1 przedstawia wykres zmian modułu Younga wykonanych kompozytów PE/zeolit w zależności od stężenia zeolitów. Obecność napełniacza w ilości od 2 do 10% wag. powoduje niewielki wzrost modułu Younga. Największa wartość uzyskana w tym zakresie stężeń wynosiła 1143 MPa, co stanowi około 107% wartości początkowej. Gwałtowny wzrost modułu Younga następuje po dodaniu do polietylenu zeolitu w ilości 20% wag. Osiąga on wtedy wartość 1484 MPa, co wskazuje na polepszenie badanej właściwości o około 40% w stosunku do czystego polietylenu. Świadczy to, o wzroście sztywności sporządzonego kompozytu, która wynika z ograniczenia możliwości poru-

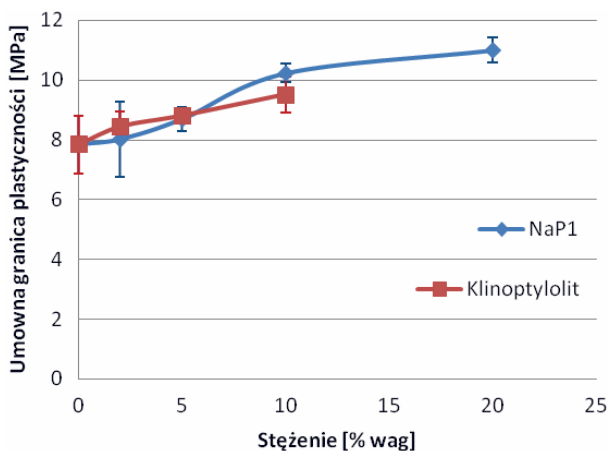


Rysunek 1. Zależność modułu Younga od stężenia napełniacza

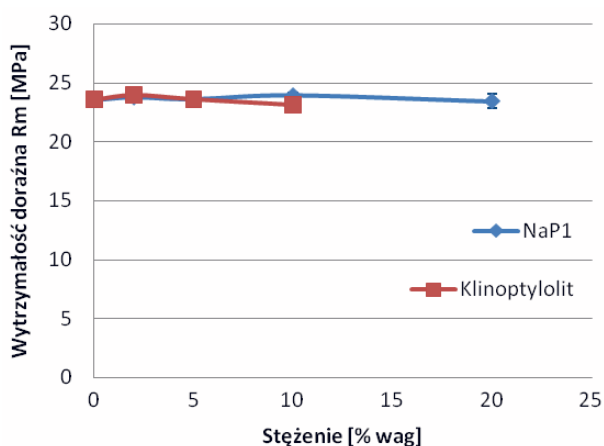
szania się łańcuchów polimerowych w związku z obecnością napełniacza. Porównując moduły Younga kompozytów napełnionych zeolitem naturalnym i kompozytów zawierających zeolit syntetyczny, można stwierdzić, że przyjmują one praktycznie te same wartości.

Na rysunku 2 przedstawiono natomiast zależność umownej granicy plastyczności badanych kompozytów od stężenia napełniacza.

Uzyskane wyniki są bardzo zbliżone dla obu rodzajów kompozytów PE/zeolit, przy czym dla czystego polietylenu umowna granica plastyczności wynosi 7,85 MPa, natomiast po wprowadzeniu zeolitów następuje jej stopniowy wzrost. Największą wartość (10,99 MPa) przyjmuje ona w przypadku kompozytu PE/zeolit o zawartości napełniacza (zeolitu



Rysunek 2. Zależność umownej granicy plastyczności od stężenia napełniacza

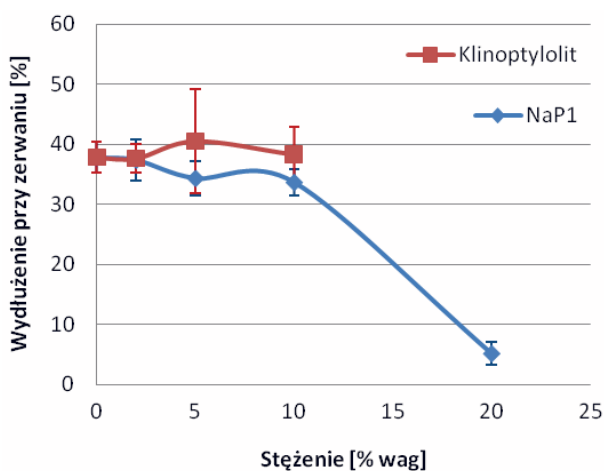


Rysunek 3. Zależność wytrzymałości doraźnej od stężenia napełniacza

NaP1) wynoszącej 20% wag. Jest ona o 40% większa od granicy plastyczności czystego polietylenu.

Na rysunku 3 przedstawiono zależność wytrzymałości doraźnej badanych kompozytów PE/zeolit od stężenia napełniacza. Z przebiegu krzywych wynika, że dodatek zeolitu w ilości od 2 do 20% wag praktycznie nie wpływa na jej wartość. Pozostaje ona niemal na stałym poziomie niezależnie od stężenia i rodzaju zeolitu.

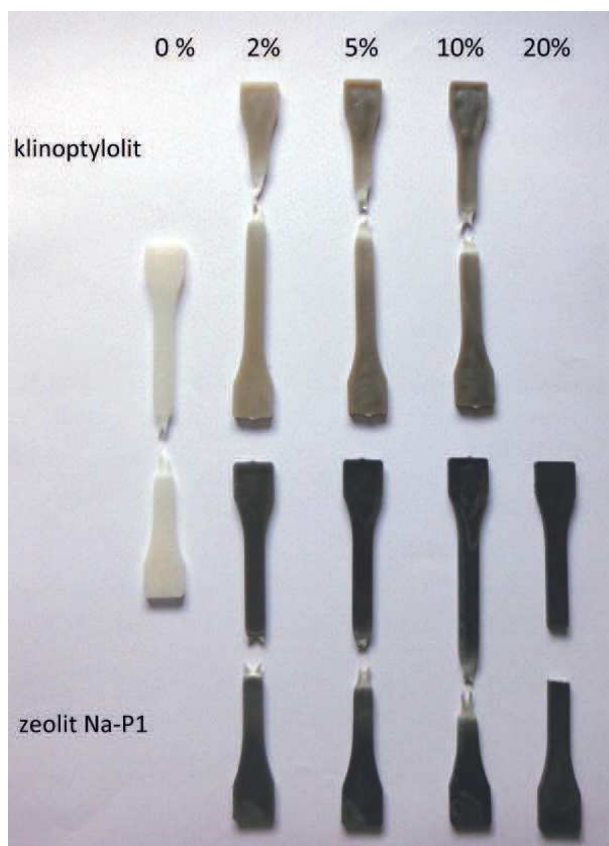
Zależność wartości wydłużenia przy zerwaniu od stężenia zeolitów przedstawia natomiast rysunek 4.



Rysunek 4. Zależność wartości wydłużenia przy zerwaniu od stężenia napełniacza

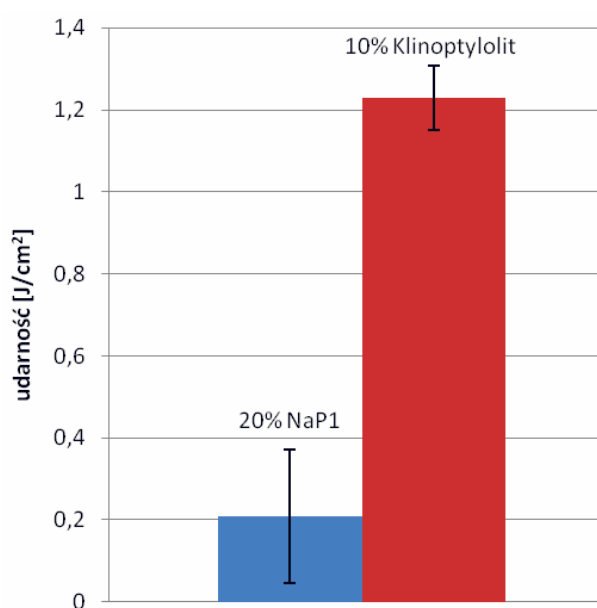
Z przebiegu krzywych wynika, że dodatek klinoptylolitu, w badanym zakresie stężeń, wywiera znikomy wpływ na wartość wydłużenia przy zerwaniu. Obecność zeolitu NaP1 w ilości 5 i 10% wag. powoduje natomiast jego niewielki spadek (z 38% do 34%). Siedmiokrotne zmniejszenie wartości wydłużenia przy zerwaniu następuje po wprowadzeniu napełniacza w ilości 20% wag. Wiąże się to z poprawą sztywności materiału, co zostało potwierdzone wzrostem modułu Younga badanych kompozytów, w stosunku do czystego polietylenu.

Na rysunku 5 przedstawiono wygląd kształtek po próbie rozciągania. Obserwacja przełomów wskazuje, że próbki zawierające napełniacz w ilości 0 – 10% wag. ulegały pękaniu ciągliwemu, natomiast próbki o stężeniu 20% wag. napełniacza ulegały pękaniu kruchemu. Ich niska odporność na kruche pęknięcie została potwierdzona w próbie udarności.



Rysunek 5. Wygląd kształtek po próbie rozciągania

Badanie udarności metodą Charpy'ego wykazało, że czysty polietylen oraz kompozyty z dodatkiem klinoptylolitu w ilości 2 i 5% wag., jak również kompozyty zawierające 2, 5 i 10% wag. zeolitu syntetycznego, charakteryzują się dużą odpornością na kruche pęknięcie. Pękają jedynie próbki o zawartości napełniacza w ilości 10% wag., w przypadku wykorzystania klinoptylolitu oraz 20% wag., po zastosowaniu zeolitu NaP1. Ich udarność przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Udarność kompozytów napełnionych klinoptylolitem w ilości 10% wag oraz zeolitem NaP1 w ilości 20% wag.

Z przeprowadzonych badań wynika, że kompozyty zawierające zeolit syntetyczny, charakteryzują się lepszą odpornością na kruche pęknięcie, w porównaniu z kompozytami napełnionymi zeolitem naturalnym. Może to wynikać z większej tendencji do tworzenia aglomeratów przez klinoptylolit w porównaniu z zeolitem NaP1. Dodatek zeolitu NaP1 w ilości 20% wag. powoduje drastyczny spadek odporności na kruche pęknięcie. Udarność tego kompozytu jest sześciokrotnie mniejsza niż materiału zawierającego 10% wag. klinoptylolitu. Duży rozrzut wyników, z którym

wiąże się szeroka granica błędu, wynika z obecności w próbkach pęcherzy powietrza obniżających ich wytrzymałość.

4. WNIOSKI:

- Dodatek zeolitów powoduje poprawę sztywności badanych kompozytów PE/zeolit. Przy zawartości napełniacza NaP1 wynoszącej 20% wag. następuje wzrost modułu Younga o około 40% w stosunku do czystego polimeru.
- Granica plastyczności badanych kompozytów wzrasta wraz ze wzrostem zawartości napełniacza, przy czym największa zmierzona wartość (dla 20% zeolitu NaP1) stanowi około 140% wartości początkowej dla czystego PE.
- Obecność zeolitów nie wpływa istotnie na wartość wytrzymałości na rozciąganie kompozytów PE/zeolit.
- Dodatek zeolitu naturalnego wywiera znikomy wpływ na wartość wydłużenia przy zerwaniu analizowanych kompozytów.
- Wprowadzenie do polietylenu zeolitu NaP1 w ilości od 2 -10% wag. powoduje niewielki spadek wartości wydłużenia przy zerwaniu sporządzonych kompozytów, natomiast jego dodatek w ilości 20% wag. aż siedmiokrotne jej zmniejszenie.
- Moduł Younga, granica plastyczności oraz wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PE napełnionych klinoptylolitem oraz kompozytów PE zawierających zeolit NaP1 przyjmują zbliżone wartości.
- Kompozyty PE z dodatkiem klinoptylolitu w ilości 2 i 5% wag., jak również kompozyty PE zawierające zeolit syntetyczny na poziomie 2, 5 i 10% wag., charakteryzują się dużą odpornością na kruche pękanie.
- Kompozyty polietylenu z dodatkiem zeolitu NaP1 charakteryzują się większą odpornością na kruche pękanie w stosunku do kompozytów PE zawierających klinoptylolit.

- Dodatek zeolitu NaP1 w ilości 20% powoduje gwałtowny spadek uduchności kompozytu PE/zeolit, do wartości około 0,2 J/cm².
- Ze względu na ciekawe właściwości użytkowe, niską cenę i szeroką gamę zastosowań oraz dość prostą modyfikację właściwości fizycznych, kompozyty polimerowe z zeolitami (w tym z polietylenem) powinny stać się w najbliższym czasie jednym z najczęściej wykorzystywanych kompozytów polimerowych w wielu gałęziach gospodarki.

Literatura

- [1] Sarbak Z. *Wykorzystanie sorbentów w procesach oczyszczania gruntów*, Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia, 2010, **15**, 77-92.
- [2] Winczaszek B. A. *Analiza możliwości zastosowania zeolitów syntetycznych z popiołów lotnych w procesach oczyszczania ścieków*. Rozprawa doktorska. Wrocław 2006.
- [3] Sarbak Z. *Nieorganiczne materiały nanoporowate*, Wyd. UAM, Poznań 2009.
- [4] Bandura L., Panek R., Franus W. *Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie sorbentów zeolitycznych wytwarzanych z popiołów lotnych*, materiały konferencyjne: Sorbenty Mineralne, Surowce, Energetyka, Ochrona Środowiska, Nowoczesne technologie, Kraków, 16-18.09 2013.
- [5] Franus W. *Characterization of X-type Zeolite Prepared from Coal Fly Ash*, Polish Journal of Environmental Studies, 2012, **21**, 337-343.
- [6] Strzemińska B., Kasperkowiak M., Łożyński M., Paukszta D., Voelkel A. *Examination of zeolites as fragrance carriers*, Microporous and Mesoporous Materials, 2012, **161**, 106-114.
- [7] Ghobarkar H., Schäf O., Guth U, *Zeolites – from kitchen to space*. Progress in Solid State Chemistry, 1999, **27**, 29-73.
- [8] Sarbak Z. *Adsorbcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wyd. UAM, Poznań 2000.
- [9] Jamrozik A., Gonet A., Stryczek S., Wojaszek D., Maciołek Ł. *Aktywność sorbentów klinoptylolitycznych w środowisku odpadowych płuczek wiertniczych*, Wiertnictwo, Nafta, Gaz, 2011, **28**, 171-179.