

Alumosilikatni spojevi zeolitnog tipa: sinteza, primjena i mogućnost stvaranja kompozita s celuloznim tekstilijama

Doc.dr.sc. **Sandra Flinčec Grgac**, dipl.ing.

Dr.sc. **Andrea Katović**, znan. savjetnik¹

Prof. emeritus **Drago Katović**, dipl.ing.

Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju

Zagreb, Hrvatska

¹Università della Calabria, Facoltà di Ingegneria, Italija

e-mail: sflincec@ttf.hr

Prispjelo 18.3.2013.

UDK 677:661.86:549.6

Pregled

Dan je pregled alumosilikatnih spojeva (zeolita), s naglaskom na sintetske, koji se koriste u svrhu dobivanja kompozitnih materijala u kojima je prisutan tekstil. Prikazani su postupci hidrotermalne sinteze alumosilikatnih mikroporoznih spojeva, odnosno mogućnosti dobivanja kompozitnih materijala celuloza - alumosilikat depozicijom zeolita na vlakna i tekstilne materijale, s posebnim osvrtom na mogućnosti primjene mikrovalnog zagrijavanja.

ključne riječi: alumosilikatni spojevi - zeoliti, klasična i mikrovalna hidrotermalna sinteza, kompoziti

1. Uvod

Tekstilno i odjevno gospodarstvo razvijenih zapadnih zemalja već je dulje vrijeme izloženo jakoj konkurenciji zemalja s jeftinom radnom snagom. U jednom trenutku prevladalo je mišljenje, da se tekstilno gospodarstvo u Europi neće moći održati. Broj zaposlenih u tekstilnom/odjevnom gospodarstvu Hrvatske drastično je pao pa su u tom sektoru gospodarstva neophodne strukturne promjene, inovacije i nove tehnologije kao temelj razvitka ovih grana gospodarstva. Osim toga industrija se suočava sa zahtjevima danim u okviru „Zelene kemije“ [1], u kojima se javlja potreba uvođenja alternativnih proizvodnih tehnologija, koje su „čišće“, sigurnije i povoljnije za okoliš.

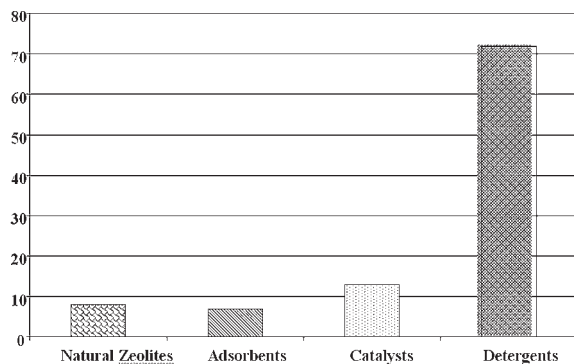
Teži se ekonomičnim procesima što se tiče potrošnje energije i materijala, uz naglasak za što manjom količinom otpada. Iz tih razloga se u industrijskoj proizvodnji procesi koji su tradicionalni i neprihvatljivi za okoliš postepeno zamjenjuju „čišćim“, tj. ekološki prihvatljivijim procesima. Prije 150 godina Anselme Payen je otkrio i izolirao celulozu iz biljnih stanica [2]. Od tada celuloza i njeni derivati privlače pažnju istraživača zbog svojih izvanrednih fizikalno-kemijskih svojstava, velike rasprostranjenosti, niske cijene i dostupnosti [3, 4]. Ona je često upotrebljavan biopolimer koji se u velikim količinama koristi kao ojačalo u bio- i nanokompozitima zbog svojih mehaničkih, toplinskih i strukturnih svojstava [5]. Najveći zahtjevi u tom smislu se postavljaju na poboljšanje

svojstava celuloznih materijala koji imaju izvrsna sorpcijska svojstva (što ih čini ugodnima za nošenje), ali istovremeno i niz nedostataka prilikom uporabe.

S druge strane, sve veći interes za uporabom alumosilikatnih mikroporoznih materijala (zeolita), koji se danas rabe u različite svrhe, doveo je do njihove uporabe i u tekstilnoj industriji.

Zeoliti su prirodni ili sintetski kristalni alumosilikati vrlo specifične, „šupljikave“ građe, koja se razlikuje od drugih kristalnih materijala, ali i od ostalih alumosilikata.

Svojstva zeolita, kao što su mogućnost ionske zamjene, postojanje interkristalnih pora koje propuštaju molekule različitih dimenzija, postojanje jakih kiselinskih mjesta i mjesta aktivnih za reakcije katalizirane metalima, mala



Sl.1 Upotrebe zeolita za određenu namjenu u Japanu, Europi i S. Americi (oko 2 mil. t godišnje) izraženo u masenom udjelu [10]

gustoća, veliki slobodni volumen i stabilna kristalna struktura nakon dehidratacije te dobra sorpcijska svojstva, čine ih vrlo zanimljivima za široku primjenu u industriji kao i za fundamentalna istraživanja [6-9].

Upotrebljavaju se kao katalizatori za krekiranje nafte, razne selektivne reakcije u organskoj sintezi te reakciji NOx iz ispušnih cijevi motora. S obzirom na navedena svojstva, alumosilikatni mikroporozni spojevi zastupljeni su u gotovo svim granama industrije (naftnoj, petrokemijskoj, kemijskoj, farmaceutskoj, građevinskoj, tekstilnoj i dr.), sl.1 [10].

Stoga je porastao interes za proučavanjem termodinamičkih i kinetičkih procesa koji se na molekularnoj razini odvijaju tijekom sinteze zeolita, uz istovremeno istraživanje mogućnosti izrade matematičkih modela svakog od kritičnih procesa (nukleacija, rast kristala) te ukupnog modela kristalizacije [11-13].

Tek 1995. godine počela su istraživanja mogućnosti sinteze zeolita na prirodna vlakna, što je potaklo još dublja istraživanja u smjeru mogućnosti vezivanja te na taj način dobivanja novih materijala različitih funkcionalnosti [14].

Svakim danom se otkrivaju nova područja primjene alumosilikatnih mikroporoznih materijala, npr. njihova uporaba u obliku praha, kao molekularskih sita za uklanjanje neugodnih mirisa [15, 16].

S obzirom na sve navedeno, ulaže se znatan trud u spoznavanje mehaniz-

ma kristalizacije te pronalaženje optimalnih uvjeta sinteze željenih tipova zeolita uz mogućnosti sinteze i nanošenja na različite organske i anorganske nosače za postizanje željenih svojstava, koja su potrebna za karakteristične načine uporabe, a sa svrhom dobivanja biološki neaktivnog spoja koji puno manje onečišćuje okoliš [17, 18].

2. Osnovne strukturne značajke alumosilikatnih mikroporoznih materijala (zeolita)

Kao što samo ime govori, alumosilikatni spojevi u sebi sadrže aluminijske i silicijevske atome koji su zastupljeni u različitim omjerima. Poznato je da aluminij tvori spojeve u kojima ima oksidacijski broj +3. Najvažniji spojevi u prirodi su razni miješani hidratizirani sulfati (alauni), alumosilikati (boksiti i zeoliti) te oksidi i hidroksidi. S druge strane, silicij može tvoriti spojeve u kojima ima oksidacijski broj -4 (silani i silicidi) i +4 (halogenidi, karbidi, nitridi, oksidi, kiseline silicija, soli tih kiselina i silikoni) [19].

Tab.1 Veličina i vrsta pora [26]

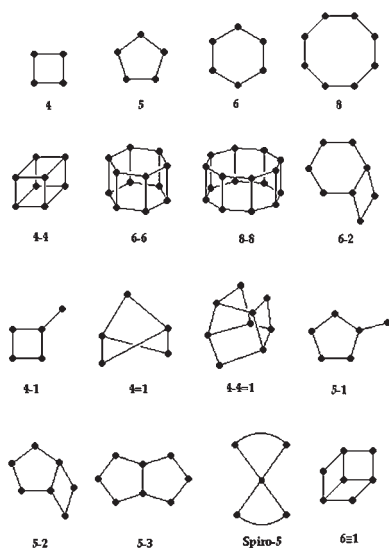
Veličine pora	d [nm]	Vrsta prstena	Primjer
male	0,30 – 0,45	8 MR	LTA, CHA
srednje	0,45 – 0,60	10 MR	MFI
velike	0,60 – 0,80	12 MR	BEA, FAU

*MR - membered-ring je definiran s prstenastom formom koju sačinjavaju tetraedarski atomi povezani s atomima kisika

U prirodi su rasprostranjeni silikati koji su zapravo soli silicijevske kiseline i tvore brojne minerale kao što su: glina, feldspati, anortiti, ortoklasi, zeoliti, tinjci, albiti, cirkoniji, serpentin, talci i dr. Od navedenih minerala, zeoliti se primjenjuju u različitim industrijskim granama pa će u daljnjem tekstu biti prikazane osnovne karakteristike zeolita s obzirom na njihovu građu, oblik i veličinu. Švedski mineralog A.F. Crönstedt je 1756. otkrio prvi poznati prirodni zeolit, stilbit. Nazvao ga je zeolitom, tj. „vrijućim kamenom“ (grč. zeo-vrijeme i lithos-kamen), jer je opazio da se prilikom zagrijavanja ponaša kao da vrije - pretvara se u pjenastu masu [20]. Prema porijeklu, zeoliti mogu biti prirodni i sintetski.

Zeoliti su alumosilikati trodimenzionalne, mikroporozne, kristalne strukture kojima je osnovna strukturna jedinica tetraedar. Primarnu strukturnu jedinicu zeolita čine TO_4 tetraedri ($T = Si$ ili Al , kut $T-O-T = 130^\circ - 180^\circ$), koji su povezani preko zajedničkih atoma kisika stvaraju sekundarne strukturne jedinice (SBU-secondary buildingunits) [21-24]. Neke od tipičnih sekundarnih strukturalnih jedinica prikazane su na sl.2 [25].

Međusobnom kombinacijom SBU i/ili poliedara izvedenih iz tih strukturalnih jedinica nastaje trodimenzionalna prostorno mrežna struktura, a njihovim specifičnim rasporedom nastaju unutrašnje strukturne šupljine međusobno povezane kanalima određenih veličina, dimenzionalnosti i oblika karakterističnih za svaki pojedini tip s dobro definiranim otvorima pora (0,3-0,8 nm) koje kontroliraju pristupačnost unutrašnjeg volumena zeolita, tab.1.



Sl.2 Sekundarne strukturne jedinice koje grade zeolitnu strukturu [25]

Veličina, oblik, raspored kanala i strukturnih šupljina proizašlih iz specifičnog načina povezivanja TO_4 , određuju topologiju rešetke, dok stupanj izomorfne zamjene, tj. omjer Al/Si određuje broj kationa potrebnih za kompenzaciju negativnog naboja rešetke [27].

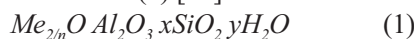
U šupljinama zeolita mogu biti smješteni kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata, protoni, organski kompleksi ili kompleksi viševalentnih metala i molekule vode, koji su potrebni za neutralizaciju negativnog naboja rešetke nastalog zbog izomorfne zamjene silicija aluminijem. Pritom zamjena može biti djelomična ili potpuna, a oba navedena sastavna dijela mogu biti zamijenjena drugim ionima tetraedarske koordinacije i sličnog ionskog radijusa (Ga^{3+} , Ge^{4+} , Fe^{3+} , P^{5+}) [28-30]. Zagrijavanjem zeolita dolazi do dehidratacije. Kationi se koordinativno vežu s kisikom zajedno s unutrašnjim površinama šupljina, dok kristalinična struktura ostaje u većini

slučajeva nepromijenjena. Na taj način pore postaju slobodne te se mogu apsorbirati neke druge molekule [31].

SiO_4 tetraedri su električki neutralni, za razliku od AlO_4^- tetraedara koji su negativno nabijeni, te je takav negativan naboj kristalne rešetke uzrok stvaranja Brönstedovih kiselih centara sl.3, što je jedna od temeljnih odlika kiselih katalizatora kao što su zeoliti [27, 32].

Pore unutar zeolita su reda veličine molekula te su jednoliko raspoređene čitavom strukturom zeolita koji je kao takav selektivan za točno definirani oblik i veličinu molekula, sl.4 [21].

Uobičajen način prikazivanja kemijskog sastava zeolita je tzv. oksidna formula (1) [33]:



gdje je:

Me - kation metala IA ili IIA skupine,

n - valencija kationa Me,

y = 2 do 10, ovisno o tipu zeolita,

x - broj molekula vode

$2 \leq x \leq \infty$ što je uvjetovano Lowensteinovim pravilom [34].

U prirodi je dosad pronađeno 64 minerala prirodnih zeolita u 44 strukturna tipa, a sintetičkih ima oko 400 različitih vrsta, raspoređenih u više od 200 strukturnih tipova [35].

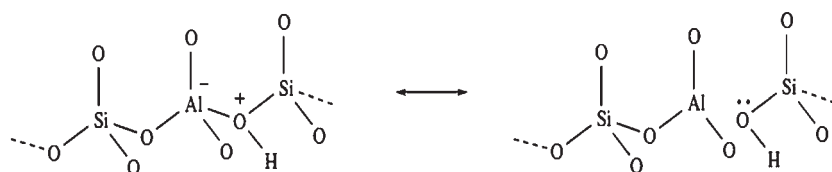
3. Sinteza alumosilikatnih mikroporoznih materijala (zeolita)

H. de St. Claire Deville je 1862. godine napravio prvu hidrotermalnu sintezu zeolita (levinit) [27]. Sve do 40-ih godina prošlog stoljeća u eksperimentima sinteze zeolita oponašala se geokemijska okolina poznatih mineralnih oblika prirodnih zeolita.

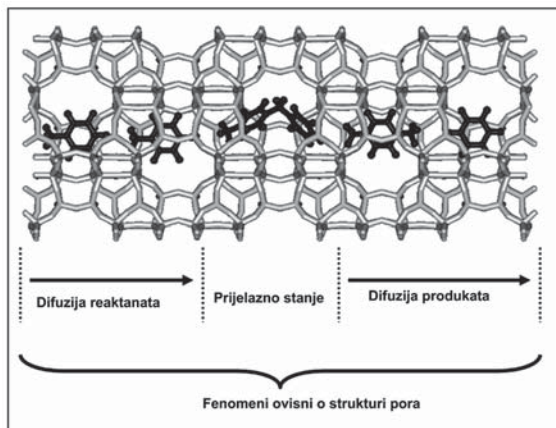
ta. Dva znanstvenika, koje se smatra pionirima znanstvenih istraživanja i sinteze zeolita su Richard M. Barrer i Robert Milton [36]. R.M. Barrer počeo je proučavati pretvorbu poznatih mineralnih faza u jako lužnatoj otopini pri visokim temperaturama. Proučavao je molekulska svojstva i strukturu zeolita te je prvi spomenuo i istraživao njihovu sposobnost uporabe kao molekulskih sita. Godine 1948. sintetizirao je prvi zeolit koji nije bio poznat u prirodi – prvi sintetski zeolit ZK-5 (tip KFI).

R. Milton je započeo sintezu zeolita iz svježe istaloženih hidrogelova, što je omogućilo postupak transformacije pri blažim uvjetima. Prvotno su rađene sinteze zeolita samo od anorganskih reaktanata. Od 80-ih godina prošlog stoljeća započela je primjena različitih organskih i anorganskih vrsta u sintezi mikroporoznih i mezoporoznih spojeva zeolitnog tipa, što je dovelo do otkrića visokosilikatnih tipova zeolita – beta, ZSM-5, itd [27]. Barrer i Denny uspjeli su prvi u procesu sinteze izvršiti zamjenu anorganske baze s organskom molekulom [37]. U sljedećih tridesetak godina dolazi do mnogih značajnih otkrića usmjerenih na razumijevanje samog mehanizma sinteze zeolita. Zbog navedenih svojstava alumosilikatni materijali imaju široku primjenu u per-vaporaciji, odvajanju plinova, membranskim reaktorima te za senzore, elektrode, dielektrične materijale i prevlake za zaštitu od korozije [38]. Različiti tipovi zeolita mogu nastati kristalizacijom pri povišenim temperaturama iz bistrih lužnatih otopina (dobivenih odvajanjem od amorfne faze) ili otapanjem amorfnih alumosilikatnih gelova u lužnatim otopinama. Tako su primjerice Schwochow i Heinze [39] pronašli da zeolit A (LTA) može nastati grijanjem bistrice otopine s niskim molarnim omjerom Si/Al, dok grijanjem bistrih otopina s višim omjerom Si/Al nastaju zeoliti X i Y (FAU).

Tijekom posljednja dva desetljeća provode se opsežna istraživanja na pripremi i karakterizaciji različitih



Sl.3 Brönstedova kiselina mjesta



Sl.4 Prikaz fenomena selektivnosti porozne strukture [19]

tipova zeolitnih filmova i membrana zbog njihovih karakterističnih svojstava, kao što su jedinstvena međumolekularna veličina pora, visoka toplinska stabilnost, izvrsna otpornost na otapala i kontrolirane interakcije adsorbens-adsorbat [40].

Sam proces sinteze alumosilikatnih mikroporoznih struktura uglavnom se odvija u alkalnom vodenom mediju, koji se razlikuje s obzirom na izvor aluminatne i silikatne komponente. Sinteza se odvija miješanjem lužnatih otopina aluminata i silikata (s dodatkom ili bez dodatka anorganskih soli ili organskih templata) pri čemu nastaje reakcijska smjesa (hidrogel ili bistra otopina) koja se zagrijava u zatvorenoj posudi od 0 do 250 °C.

Kristalizacija zeolita iz gela provodi se u dva stupnja:

- priprema i obrada alumosilikatnog gela (npr. starenje gela pri sobnoj temperaturi),
- grijanje alumosilikatnog gela pri povišenim temperaturama

Reakcijom monomernih aluminatnih aniona s različitim silikatnim vrstama dolazi do taloženja amorfno alumosilikatnog gela, koji je u ravnoteži s aluminatnim, silikatnim i alumosilikatnim anionima u pripadajućoj tekućoj fazi. Grijanjem amorfno alumosilikatnog gela koji je u kontaktu s tekućom fazom dolazi do spontane transformacije u kristalni

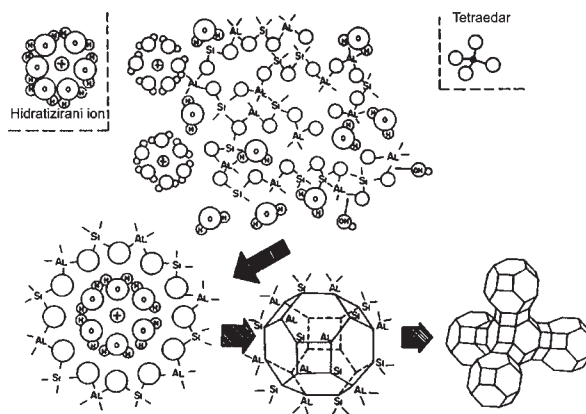
alumosilikat zeolitne strukture (sl.5).

Poznata su dva modela transformacije amorfno alumosilikatnog gela u kristalnu fazu (zeolit):

- transformacija u čvrstoj fazi (solid-state) koja se odvija direktnim prijelazom amorfne u kristalnu fazu internim preraspoređivanjem atoma i kemijskih veza između konstituenata, bez sudjelovanja tekuće faze kao medija preko kojeg se odvija transport materijala. Pretpostavlja se da se rast čestica kristalne faze odvija unutar matriksa gela, sve do potpune transformacije gela u kristalni alumosilikat;
- transformacija posredstvom tekuće faze (solution-mediated transformation) odvija se nizom procesa: otapanje amorfno alumosilikatnog gela u vrućoj lužnatoj otopini,

prezasićenje tekuće faze topljivim aluminatnim, silikatnim i/ili alumosilikatnim anionima potrebnim za nukleaciju i rast kristala zeolita, nukleacijom zeolita iz prezasićene otopine te rastom čestica zeolita iz prezasićene otopine. Pritom je nestabilna faza (amorfni alumosilikatni gel) prekursor topljivih anionskih vrsta potrebnih za nukleaciju i rast čestica zeolita [41].

Iz navedenog može se zaključiti da se alumosilikatni spojevi (zeoliti) uobičajeno sintetiziraju hidrotermalnim postupkom iz reaktivnog gela u alkalnom mediju pri temperaturama od 80 do 200 °C. Na brzinu kristalizacije veliki utjecaj ima pH vrijednost gela, (s povećanjem pH vrijednosti kristalizacija se odvija brže). Kod pripreme gela vrlo važnu ulogu ima redoslijed dodavanja komponenta, vrijeme i temperatura taloženja te način i intenzitet miješanja. Neadekvatna brzina miješanja može dovesti do nehomogenih dijelova u gelu, što može uzrokovati nepravilnu nukleaciju te nastanak nejednoličnih kristala tijekom sinteze. Ako su prilikom pripreme gela prisutne „vruće“ površine te nema adekvatnog miješanja, može doći do pojave „vrućih“ točaka, što može dovesti do pojave veće gustoće primjesa ili amorfno staklastog gela u proizvodu [15]. Za procese nukleacije i nastajanje kristala zeolita, presudan čimbenik može biti i način zagrijavanja te veličina



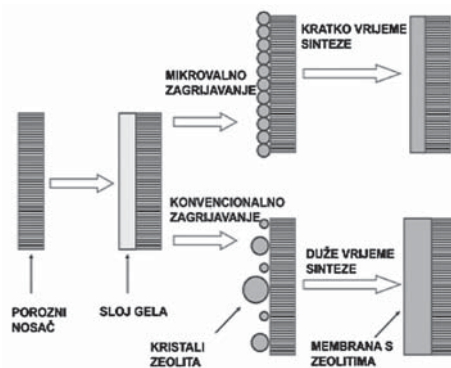
Sl.5 Shematski prikaz nastajanja kristalnih jezgra zeolita iz hidratiziranog gela [27]

reaktora u kojem se odvija proces kristalizacije.

Sve se više istražuju hidrotermalne sinteze u svrhu razvoja i proučavanja mogućnosti stvaranja novih materijala s točno definiranim traženim svojstvima. Pri tome je od izuzetne važnosti definirati koncentraciju otopine ili gela, temperaturu kristalizacije, vrijeme potrebno za nastajanje produkta željenih svojstva te imati uvid u cjelokupni proces koji se može odvijati pod određenim tlakom nastalim zagrijavanjem ili se zadaje točno definirani tlak koji je povoljan za dobivanje željenog produkta. R. Millini je dao detaljan pregled procesa sinteze zeolita i karakterizacije produkta uz isticanje važnih parametara sinteze i mogućnosti pripreme različitih vrsta zeolita [42].

Da bi se skratilo vrijeme sinteze, mnogi su autori koristili mikrovalno zagrijavanje. Tompsett i sur. su istraživali i razradili mikrovalnom tehnikom sintezu nanoporoznih materijala, [43] pri čemu su dobili iste rezultate kao i prilikom kristalizacije konveksijskim načinom zagrijavanja. Vrijeme potrebno za nastajanje kristala u mikrovalnoj pećnici je znatno kraće, što predstavlja velik doprinos uštedi energije [44]. Jedini uvjet kod mikrovalne sinteze je da barem jedan od reaktanata bude dobar adsorber mikrovalova, tj. da ima dipolni karakter molekula. Y.K. Hwang i suradnici proučavali su mogućnost proizvodnje kristala zeolita MFI s mogućnošću umetanja Ti i drugih metala u procesu mikrovalne sinteze. Ustanovili su da postupak mikrovalne sinteze omogućuje kontrolu raspodjele veličina nastalih kristala, sl.6, selektivnost pojedinih faza kristalizacije te da je vrijeme nastajanja kristala znatno kraće u odnosu na konveksijski način zagrijavanja [45].

Osim što mikrovalnom sintezom dolazi do skraćivanja vremena in situ sinteze zeolitnih membrana, veličina i morfologija nastalih čestica je približno jednaka, što utječe na orijentaciju nastalih kristala, sastav, a time i na dobivanje različitih svojsta-



Sl.6 Usporedba modela sinteze zeolitne membrane mikrovalnim i konvencijalnim zagrijavanjem [45]

va nastalih membrana. To je prednost mikrovalne tehnologije u odnosu na uobičajen način hidrotermalne sinteze. Grupa autora proučavala je mehanizam nastajanja kristala zeolita, mikrovalnim i uobičajenim zagrijavanjem, prilikom razvoja membrana te je ustanovljeno da navedene prednosti mikrovalnog zagrijavanja proizlaze iz načina razvijanja toplote [46, 47].

Weh i sur. [48] su promatrali utjecaj mikrovalova na sintezu FAU zeolita i ustanovili da mikrovalna energija utječe na povećanje omjera Si/Al s 1,4 na 1,8, zbog različitih faznih promjena tijekom rasta kristala iz hidrogela.

4. Mogućnosti primjene alumosilikatnih mikroporoznih materijala (zeolita)

Zbog svoje jedinstvene strukture zeoliti se uvelike koriste kao: ionski izmjenjivači, katalizatori, adsorbensi, molekulska sita i sredstva za sušenje u kemijskoj, petrokemijskoj i farmaceutskoj industriji. Kao kationski izmjenjivači koriste se za omekšavanje vode, uklanjanje teških metala i amonijaka iz otpadnih voda, uklanjanje radioaktivnih kationa iz otpadnih radioaktivnih otopina i dr. Jednoliki molekularni kanali u dehidratiranim kristalima upotrebljavaju se za krekning nafte, razne selektivne reakcije u organskoj kemiji i pretvorbi dušikovih

spojeva u ispušnim cijevima motora.

Među novim područjima primjene alumosilikatnih mikroporoznih materijala je njihova uporaba za uklanjanje neugodnih mirisa, u proizvodnji elektroničkih i optoelektroničkih komponenata, membrana, senzora i biočipova. Poseban izazov predstavlja njihova potencijalna primjena u medicini i farmakologiji.

U proizvodnji sredstava za pranje rublja koriste se zeolit A (LTA), zeolit X (FAU) i zeolit P1 (GIS) koji se dodaju umjesto fosfata, što je opširno opisano u literaturi [49-52]. U posljednje vrijeme najčešće se koristi kombinacija: zeolit, soda, polikarboksilat i/ili fosfonat [45].

5. Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su mikroporozni alumosilikatni minerali koji se osobito koriste kao ionski izmjenjivači za pročišćavanje vode. Rijetko se koriste u obliku u kojem se nalaze u prirodi, zbog velike količine „nezeolitnog“ materijala i promjenljivog kemijskog sastava. Stoga se podvrgavaju mehaničkim i kemijskim obradama radi poboljšanja svojstava.

Nanočestice prirodnog zeolita, klinoptilolita, dodaju su u različitim fazama predobrade i obrade tekstila radi dobivanja višestrukih učinaka zaštite [53]. Tako je površina poliesterske tkanine modificirana prirodnim zeolitom u svrhu dobivanja po-

većane UV zaštite [54]. Problem vezan uz uporabu prirodnih zeolita na tkanini je njihova slaba postojanost na pranje.

6. Kompozitni materijali celuloza-alumosilikat

Prema definiciji, kompoziti su novi materijali (hibridi) u kojima komponente ili strukture različitih dimenzija i svojstava pridonose novim (boljim) svojstvima, kakva nema niti jedna komponenta sama za sebe. Sastavljeni su od najmanje dviju faza osnovnog materijala i pojačala. Svojstva osnovnog materijala najčešće određuju i svojstva dobivenih kompozita te njihove prednosti i ograničenja u primjeni [55, 56]. Zahtjev za kompozitne materijale, koji u sebi sadrže celulozu, jest da dobro podnose više temperature.

Mintova i Valtchev [11] su prvi upoznali mogućnost nastajanja kompozitnog materijala od celuloznih prirodnih vlakana i zeolita. S obzirom na to da lanena, konopljina i pamučna vlakna, osim celuloze, sadrže (u različitim postocima) masti, pektine i voskove koji mogu nepovoljno utjecati na proces vezivanja zeolita na celulozu, autori su najprije obradili vlakna u dietileteru, potom ih oprali u destiliranoj vodi te osušili. U istraživanju su koristili dva načina predobrade vlakana: mehanički, pri kojem su usitnili vlakna i tako usitnjena stavili na hidrotermalnu obradu u gel, i ultrazvučni način aktiviranja same površine vlakana kako bi potaknuli vezivanje čestica zeolita na celulozu. Vezivanje čestica zeolita na celulozu objasnili su s obzirom na različit kemijski aktivitet triju slobodnih -OH skupina celuloze u odnosu na vodikove veze između lanaca celuloze. Vodikovi ioni prisutni u alumosilikatnom gelu mogu razoriti vodikove veze u celulozi te na taj način povećati aktivaciju i intenzivirati nukleaciju kristala zeolita.

Lee i sur. [57] su promatrali mogućnosti vezivanja čestica zeolita na celulozna vlakanca malih dimenzija pomoću vezivnog sredstva. Najprije

su na nanometarske čestice zeolita stavljali 3-klorpropilne grupe pomoću siloksanog veziva. Cijeli proces vezivanja i obrade rađen je u kipućem toluenu. Uporaba veziva u procesu vezivanja zeolita na celulozu može imati osim pozitivnih učinaka i one negativne, jer samo vezivo može blokirati pore u zeolitu, ograničiti difuziju i onemogućiti prodor aktivnih čestica u aglomeratsko tijelo.

Larsen i sur. [58] su promatrali mogućnost dobivanja stabilnih kompozitnih materijala sačinjenih od celuloze i zeolita. Celulozna vlakanca u labavom stanju stavili su u vodenu otopinu kalijeve lužine, natrijeve lužine ili natrijevog silikata te intenzivno miješali dok nisu dobili homogenu suspenziju. Tako dobivenu suspenziju su zagrijavali dok nije ostala samo krutina, koju su obilno isprali destiliranom vodom i iz nje oblikovali vlakna. Tako priređena vlakna stavljena su u teflonski reaktor u kojem se nalazila destilirana voda i zeolit te je rađena hidrotermalna sinteza uz miješanje pri 100 °C, u trajanju od 24 sata. Po završetku reakcije, nastali kompozit je ispran destiliranom vodom (do pH vrijednosti 6,5 do 7) i osušen. Takav način pripreme se koristi za dobivanje filtara od papira i zeolita.

S obzirom na to da tekstilni materijali imaju relativno niski koeficijent trenja koji je rezultat njihove glatke površine, potrebne su različite modifikacije površine za osiguranje mogućnosti naslojavanja i vezivanja. Modifikacije ovise o namjeni i uporabnim svojstvima celuloznih-alumosilikatnih kompozitnih materijala, kao što su propusnost ili nepropusnost zraka, dobra fleksibilnost, otpornost na gorenje, postizanje hidrofobnosti i dr. [59, 60]. G. Adams i sur. [61, 62] su proučavali mogućnosti naslojavanja silikata na tekstilni materijal u svrhu proizvodnje zračnih jastuka za automobilsku industriju.

K.B. Yoon i suradnici [60] su u svom patentu prikazali mogućnosti nanošenja i vezivanja alumosilikatnih materijala na tkaninu, primjenom

ultrazvučnih valova. Razvijene su metode stvaranja tankih filmova zeolitnog tipa na površini prirodnih celuloznih tkanina uporabom vezivnih sredstava, kao međusloja, između zeolitnih filmova i celuloznih vlakana. Prikazan je način dobivanja višeslojnih filmova zeolitnog tipa na celuloznim vlaknima i mogućnosti njihovog vezivanja s obzirom na postojanje reaktivnih hidrosilnih grupa celuloze. Za povezivanje, tj. umrežavanje su korištena sljedeća sredstva: (3-kloropropil) trimetoksisilan, 3-aminopropiltrioksisilan i 3-(2,3-epoksi)propil. Prikazani eksperimenti rađeni su na načelu zasebne pripreme željenog zeolitnog materijala te pripreme celuloznih materijala (pamuka, konoplje, lana) za obradu u ultrazvučnoj kadi uz navedena sredstva za umrežavanje.

Liu i sur. [63] su istražili i opisali mogućnosti dobivanja samostojećih visokosilikatnih zeolitnih cjevčica uporabom pamučnih, umjesto ugljikovih niti kao nosača. Rast silikatnih struktura na pamučnim nitima se odvija lagano bez potrebe predobrade prije početka sinteze. Silikalit-1 (MFI) je pripremljen otapanjem tetra-propilamonij bromida u destiliranoj vodi uz dodatak natrijevog hidroksida te jako miješanje. U tu otopinu, uz miješanje, dodan je tetraetil ortosilikat. Šuplje strukture silikalita priređene su tako da su u otopinu dodana vlakanca pamuka te je sve zajedno stavljeno u autoklav pri temperaturi od 180 °C, u vremenu od 24 sata. Drugim načinom pripreme, dugačke pamučne niti su omotane oko teflonskih štapića koji su pričvršćeni za teflonski disk te umočeni u priređenu otopinu silikalita-1. Stavljani su u iste uvjete sinteze u trajanju od 18 h, s time da je proces ponavljan tri puta. Po završetku sinteze, uzorci pripremljeni po obje metode, su oprani deioniziranom vodom, osušeni i kalcinirani pri 550 °C. S obzirom na postupak nanošenja i same sinteze, dobivene silikalitne šupljikave strukture su različite debljine, tj. nastala je različita količina kristala.

Vu i sur. [64] su prikazali naslojavanje celulozних vlakana s prethodno sintetiziranim zeolitima Y (FAU) i L (LTL). Autori su u istraživanju koristili celulozna vlakna koja su prije naslojavanja obradili u NaOH i tako tretirana vlakna zajedno s komercijalnim zeolitima stavili u reaktor pri temperaturi od 100 °C u trajanju od 24 h. Po završetku reakcije vlakna su isprana hladnom vodom kako bi se uklonio suvišak zeolita.

Iz pregleda danih istraživanja vidljivo je da sredstva za umrežavanje mogu imati utjecaj na slabljenje aktivnih čestica zeolita. Također mogu uzrokovati blokiranje pora (učiniti ih nepristupačnim) unutar strukture zeolita te na taj način ograničiti difuzijska svojstva. Još uvijek su neistražene mogućnosti primjene sintetskih zeolita deponiranih na celuloznom materijalu. Sintezom alumosilikatnih struktura, uz ionsku zamjenu unutar strukture zeolita, na tekstilni materijal mogu se dobiti kompozitni materijali ciljanih svojstava. Iz svega navedenog može se zaključiti da sinteza zeolita na celuloznom materijalu otvara nove mogućnosti primjene radi dobivanja materijala novih, poboljšanih svojstava.

Autori zahvaljuju Ministarstvu znanosti obrazovanja i športa na dodijeljenoj Potpori istraživanjima I (5.12.1.2) pod naslovom: Funkcionalizacija tekstilnih materijala za postizanje zaštitnih svojstava, putem koje je financirana objava rada.

Literatura:

- [1] Jukić M. i sur.: "Zelena" kemija – ekološki prihvatljivi procesi, *Kem. Ind.* 53 (2004.) 5, 217-224
- [2] O'sullivan A.C.: Cellulose: the structure slowly unravels, *Cellulose* 4 (1997) 173-207
- [3] Marsh J.T.: Mercerising; Chapman & Hall Ltd., London (1951) 185-202
- [4] Goswami P. i sur.: Sorption of dyes on cellulose II: effect of alkali treatment of fibre and dye structure, *Cellulose* 18 (2011) 1063-1072
- [5] Sena C.: Liquid crystalline cellulosic elastomers: free standing anisotropic films under stretching, *Cellulose* 18 (2011) 1151-1163
- [6] Barrer R.M.: Sorption of Polar and non-Polar Gases by Zeolites, *Proceedings of the Royal Society A*, 167 (1938.) 392-420
- [7] Giordano G. et al.: Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts, *Catalysis Today* 124 (2007) 240-246
- [8] <http://www.zeolyst.com>; Zeolyst Internationale Company, Valley Forge, USA, (2012)
- [9] Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, WCH A Wiley Company, Weinheim, 1997, ISBN 3-527-29212-8
- [10] Maesen Th.L.M., B. Macus, The zeolite scene, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 137 (2001) 1-9, ISBN 0-444-82421-9
- [11] Ghobarkar H. et al.: Zeolites- from kitchen to space; *Progress in Solid State Chemistry* 27 (1999) 29-73
- [12] Catlow C.R.A. et al.: Computer modeling of nucleation, growth and templating in hydrothermal synthesis, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 3249-3265
- [13] Park J. et al.: Conventional versus ultrasonic synthesis of zeolite 4A from kaolin, *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) 531-533
- [14] Mintova S., V. Valtchev: Deposition of zeolite A on vegetal fibers, *Zeolites* 16 (1996) 31-34
- [15] Kulprathipanja S.: Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, Online ISBN: 9783527629565, DOI: 10.1002/9783527629565, Published Online: 19.03.2010
- [16] Weitkamp J.: Zeolites and Catalysis, *Solid state ionics* 131 (2000) 175-188
- [17] Hernandez-Ramirez O., S.M. Holmes: Novel and modified materials for wastewater treatment applications, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2751-2761
- [18] Marzoug I.B. et al.: Acid, Acrylamid and Zeolite modifikacion of Cellulosic Esparto Fibers for Dyes Decolourisation, Modified esparto, dye removal, *BioResources* 6 (2011) 2, 1904-1915
- [19] Filipović I., S. Lipanović: Opća i anorganska kemija, II dio, kemijski elementi i njihovi spojevi, Školska knjiga, Zagreb, (1991.) 831-841
- [20] Maesen T., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 168 (2007) 1-12
- [21] Millini R., C. Perego: The Role of Molecular Mechanics and Dynamics Methods in the Development of Zeolite Catalytic Processes, *Top Catal* 52 (2009) 42-66
- [22] Millini R.: Application of modeling in zeolite science, *Catalysis Today* 41 (1998) 41-51
- [23] Breck D.W., *J. Chem. Educ.* 41 (1964) 678
- [24] Fisher K.F., W.M. Meier: *Forsch. Miner.* 42 (1965) 50
- [25] Le Febre R.A.: HIGH-SILICA ZEOLITES and their use as catalyst in organic chemistry, repository.tudelft.nl/assets/...541f463e.../as_lefebvre_20070323.pdf, 29.02.2012
- [26] Guisnet M., J.P. Gilson: Zeolites for cleaner technologies, Imperial College Press, London, UK, (2002) ISBN 9781860943294
- [27] Cundy C.S., P.A. Cox: The Hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors intermediates and reaction mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005) 1-78
- [28] Devis M.E., F.D. Lobo: Zeolite and Molecular Sieve Synthesis, *Chemistry Materials*, 4 (1992) 4, 756-768
- [29] Robson H.E.: *Chemtech* (1978) 176
- [30] Mortier W.J., R.A. Schoonheydt: *Prog. Solid St. Chem.* 16 (1985) 1
- [31] Keller F., L. Körner: ZEOLITES, ChE 735 - Kinetics and Catalysis, Professor Thatcher Root University of Wisconsin – Madison
- [32] Stöcker M.: Gas fase catalysis by zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005) 257-292
- [33] Breck D.W.: Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974, p. 531
- [34] Lowenstein W.: *Am. Mineral.* 39 (1954) 92
- [35] <http://iza-structure.org>
- [36] Rabo J.A., M.W. Schoonover: Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Car-

- bide, and follow-up in industrial catalysis, *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 261-275
- [37] Barrer R.M., P.J. Deny: Hydrothermal chemistry of the silicates Part IX Nitrogenous aluminosilicates *J Chem.Soc.*(1961) 971-982
- [38] Izci E., A. Izeci: Dielectric Behavior of the Catalyst Zeolite NaY, *Turk J. Chem* 31 (2007) 523-530
- [39] Schwochow F.E., G.W. Heinze: *Adv. Chem. Ser.* 101 (1971)102
- [40] Chang W.S. et al.: Effect of zeolite media for the treatment of textile wastewater in biological areated filter, *Process Biochemistry* 37 (2002) 693-698
- [41] Katović A.: Studij kinetike i mehanizama kristalizacije zeolita iz alumosilikatnih gelova, Magistrski rad, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovni fakultet, Odjel Kemija Zagreb, (1989.)
- [42] Millini R.: From Zeolites to New Porous Materials, 16th International Zeolite Conference, Pre-Conference School, Maiori, July 2-3 (2010)
- [43] Tompsett G.A. et al.: Microwave Synthesis of Nanoporous Materials *Chem. Phys. Chem* 7 (2006) 263-319
- [44] Cundy C.S.: Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalysts, A review. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 63 (1998) 1699-1723
- [45] Hwang Y.K. et al.: Microwave Fabrication of MFI Zeolite Crystals with a Fibrous Morphology and their Application, *Angew. Chem Int.Ed.* 44 (2005) 556-560
- [46] Xu X. et al.: Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hydroxy-sodalite zeolite membrane *Microporous and mesoporous Materials* 75 (2004)173-181
- [47] Li Y. et al.: Formation mechanism of microwave synthesized LTA zeolite membranes *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 646-657
- [48] Weh K. et al.: Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes, *Microporous and mesoporous Materials* 54 (2002) 27
- [49] Dragčević Z., M. Dumić: Zeoliti I: Primjena u sredstvima za pranje, *Tekstil* 29 (1980.) 5, 217-224
- [50] Soljačić I., Z. Dragčević: Bitne komponente u sredstvima za pranje, *Tekstil* 37 (1988.) 9, 527-532
- [51] Soljačić I., L. Čavara: Deterdženti za pranje tekstila, *Tekstil* 48 (1999.) 10, 498-504
- [52] Dragčević Z.: Djelovanje zeolita u sredstvima za pranje, *Tekstil* 42 (1993.) 5, 267-274
- [53] Grancarić A.M. i sur.: Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita, *Tekstil* 56 (2007.) 9, 543-553
- [54] Grancarić A.M., A. Tarbuk: EDA Modified PET Fabric Treated with Activated Natural Zeolite Nanoparticles. *Materials Technology.* 24 (2009) 1, 58-63
- [55] Čunko R., K. Varga: Primjena keramike za dobivanje tekstilija visokih svojstava, *Tekstil* 55 (2006.) 6, 267-278
- [56] Ivanković M.: Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* 28 (2007.) 3, 156-167
- [57] Lee G.S. et al.: Preparation of Flexible Zeolite-Threading Vegetable Fibres *Advanced Materials* 13 (2001) 1419-1495
- [58] Larsen G. et al.: Stable zeolite / cellulose composite materials and method of preparation, USA patent No.: US6814,759,B2, Nov. 9 (2004)
- [59] Piopatchanchai T., K. Srikulkit: Hydrophobicity modification of woven cotton fabric by hydrophobic silica coating, *Journal of Sol-Gel Science & Technology* 44 (2007)119-123
- [60] Chen X. et al.: In-situ growth of silicananoparticles on cellulose and application of hierarchical structure in biomimetic hydrophobicity, *Cellulose* 17 (2010) 1103-1113
- [61] Adams G. et al.: Silicone coated Textile Fabrics USA Patent No. US 6,200, 915 B1,13.03 (2012)
- [62] Yoon K.B. et al.: Method for Preparing Composites of Zeolite-Fiber substrate, Patent Application Publication US 2009/0101492 A1, (2009)
- [63] Liu W. et al.: Facile and versatile preparation of silicalite-1 hollow structures using cotton threads as templates, *Materials Chemistry and Physics* 103 (2007) 508-514
- [64] Vu D. et al.: A facile method to deposit zeolites Y and L onto cellulose fibres, *Microporous and Mesoporous Materials* 55 (2002) 93-101

SUMMARY

Zeolite type aluminosilicate compounds: Synthesis, applications and the possibility of the formation of composite materials containing cellulose textiles

S. Flinčec Grgac, A. Katović, D. Katović

An overview of aluminosilicate compounds (zeolites), focusing on synthetic ones used to obtain a composite material containing textiles, is given. Procedures for the hydrothermal synthesis of microporous aluminosilicate compounds or the possibility of producing composite materials cellulose - aluminosilicate by zeolite deposition on fibers and textile materials, with special emphasis on the possible use of microwave heating, are described.

Key words: aluminosilicate compounds – zeolites, classic and microwave hydrothermal synthesis, composites

University of Zagreb, Faculty of Textile Technology

Department of Textile Chemistry and Ecology

Zagreb, Croatia

e-mail: sflincec@ttf.hr

Received March 18, 2013

Aluminiumsilikatverbindungen des Zeolith-Typs: Synthese, Anwendungen und die Möglichkeit der Fertigung von Zellulosematerialien enthaltenden Verbundwerkstoffen

Es wird ein Überblick über Aluminosilikatverbindungen (Zeolithe) mit Hervorhebung von synthetischen Zeolithen, die zur Gewinnung von textilhaltigen Verbundwerkstoffen verwendet werden, gegeben. Verfahren zur hydrothermalen Synthese von mikroporösen Aluminosilikat-Verbindungen oder die Möglichkeit der Herstellung von Verbundmaterialien Zellulose – Aluminiumsilikat durch Zeolith-Ablagerung auf Fasern und textilen Materialien, mit besonderer Berücksichtigung der möglichen Anwendung von Mikrowellenheizung, sind dargestellt.