

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marija M. Ivanović

**Uticaj termodinamičkih parametara na sintezu
poroznih silikatnih materijala i njihova
funktionalna primena**

Doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija M. Ivanović

**Influence of thermodynamic parameters on the
synthesis of porous silicate materials and their
functional application**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Mentor:

dr Ivona Radović, redovni profesor, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Snežana Nenadović, viši naučni saradnik, Laboratorija za materijale, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Članovi komisije:

dr Mirjana Kiječčanin, redovni profesor, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Ljiljana Kljajević, viši naučni saradnik, Laboratorija za materijale, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

dr Miljana Mirković, naučni saradnik, Laboratorija za materijale, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Datum odbrane:

Zahvalnica

Eksperimentalna istraživanja ove doktorske disertacije urađena su u Laboratoriji za materijale, Instituta za nuklearne nauke "Vinča", Instituta od nacionalnog značaja (Institut Vinča), Univerziteta u Beogradu. Karakterizacija materijala urađena je u Institutu Vinča (Laboratorije za materijale, Laboratorija za atomsku fiziku i Laboratorija za nuklearnu i plazma fiziku), na Katedri za Hemijsko inženjerstvo na Tehnološko-metalurškom fakultetu (TMF), Farmaceutskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na Institutu Tehničkih nauka (SANU), Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, u Rudniku olova i cinka "GROT" i Institutu za medicinu i biofiziku Medicinskog fakulteta, Univerziteta u Lajpcigu, Nemačka.

Zahvaljujem se mentorima doktorske disertacije dr Ivoni Radović, redovnom profesoru TMF-a i dr Snežani Nenadović, višem naučnom saradniku Instituta Vinča, koje su me vodile kroz eksperimentalni rad, tumačenje rezultata, diskusiju, a kasnije i kroz pisanje doktorske disertacije. Takođe, zahvalnost dugujem i dr Ljiljani Kljajević, višem naučnom saradniku Instituta Vinča koja me je pratila tokom eksperimentalnog rada i svojim iskustvom doprinela u izradi doktorske disertacije. Zahvaljujem se i dr Mirjani Kijevčanin, redovnom profesoru TMF-a i tadašnjem šefu katedre za Hemijsko Inženjerstvo TMF-a, Univerziteta u Beogradu, koja mi je omogućila da deo istraživanja uradim na pomenutoj katedri.

Zahvalnost dugujem dr Miljani Mirković, naučnom saradniku Instituta Vinča, uz čiju podršku je urađen celokupan mineraloški sastav polazne sirovine i konačnog proizvoda. U ovoj doktorskoj disertaciji ispitana je i prirodna radioaktivnost određenih uzoraka. Na pruženoj pomoći zahvalnost dugujem dr Ivani Vukanac višem naučnom saradniku Instituta Vinča. Dr Marijani Petković, naučnom savetniku Instituta Vinča, iskreno sam zahvalna na MALDI-TOF analizi koja je urađena na Univerzitetu u Lajpcigu, Nemačka.

Dr Milošu Nenadoviću, naučnom saradniku Instituta Vinča se zahvaljujem na kompletnoj XPS analizi.

Dr Jeleni Gulicovski, naučnom saradniku Instituta Vinča zahvaljujem se na pomoći oko tumačenja rezultata zeta potencijala.

Zahvalna sam master inženjeru tehnologije Nataši Mladenović Nikolić, istraživaču pripravniku Instituta Vinča, koja se uvek našla uz mene u pravom trenutku.

Posebno se zahvaljujem prof dr Vladimiru Pavloviću, redovnom profesoru Poljoprivrednog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i naučnom savetniku Institutu Tehničkih nauka (SANU), na nesebičnoj pomoći tokom analize uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Zahvalnost dugujem i dr Veri Pavlović vanrednom profesoru Mašinskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, dr Bratislavu Todoroviću vanrednom profesoru Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, dr Smilji Marković, naučnom savetniku Instituta tehničkih nauka SANU, dr Bojanu Čaliji vanrednom profesoru Farmaceutskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu i dipl. hemičaru Aleksandru Denčiću koji su mi pomogli da upotpunim svoja istraživanja.

Beskrajno hvala mojoj porodici koja je bila uz mene tokom svih ovih godina studiranja i koja mi je nesebično, na sve načine pomagala. Hvala im do neba!

Autor

Rezime

Glavni cilj ove doktorske disertacije je sinteza poroznog aluminosilikatnog materijala za potencijalnu primenu u oblasti zaštite životne sredine. Aluminosilikatni materijali ekološki su prihvatljivi u smislu energetske efikasnosti i male potrošnje energije za sintezu. Sinteza ovakvih materijala podrazumeva i smanjenje proizvodnje gasova sa efektom staklene bašte, odnosno CO₂. U prvom delu doktorske disertacije ispitivane su termodinamičke karakteristike homogenih rastvora alkalnih aktivatora na osnovu kojih se mogu tumačiti molekulske interakcije unutar rastvora. Ispraćena je promena termodinamičkih parametara (gustine, viskoznosti, indeksa refrakcije i brzine zvuka) u zavisnosti od temperature.

Porozni silikatni materijali sintetisani su od polazne komponente (metakaolin-MK), alkalnog aktivatora koji se sastoji od rastvora NaOH različitih koncentracija (2M-16M NaOH) i natrijum silikata. Potencijalna primena usmerena je na ispitivanje adsorpcionih karakteristika ovih materijala za adsorpciju teških metala i ispitane su mehaničke osobine materijala radi potencijalne primene u građevinarstvu. Umrežena je i organska faza (poli(vinil-alkohol)-(PVA)) radi poboljšanja karakteristika sintetisanog materijala.

Različitim metodama (rendgenska difrakciona analiza (XRD), Furijeova transformacija infracrvena spektroskopija (FTIR), Raman spektroskopija, Skenirajuća elektronska mikroskopija, (SEM)) analizirane su promene strukture sintetisanog materijala kao i morfologije čestica prahova prekursora i mikrostruktura sintetisanih uzoraka. Rendgenskom fluorescentnom analizom (XRF) određen je hemijski sastav polaznih sirovina i sintetisanog materijala. XRD analizom i Raman spektroskopijom izvršena je identifikacija faza i praćenje veličina kristalita i udela amorfne faze u sintetisanom poroznom silikatnom materijalu. SEM metodom je ispitana morfologija čestica prahova prekursora, veličina i oblik pora sintetisanih poroznih materijala, a metodom energetske disperzione spektroskopije (EDS) utvrđen je sastav čestica prahova i faza kako prekursora, tako i sintetisanih materijala. Veličina čestica sintetisanih materijala praćena je laserskom metodom za određivanje veličine čestica. Određena je specifična površina i poroznost sintetisanog materijala pomoću BET metode. Ispraćen je proces polimerizacije alkalno-aktiviranog materijala (AAM) XRD i FTIR analizom. MALDI-TOF metodom potvrđeni su sintetisani polimerni materijali. Ispitana je i prirodna radioaktivnost materijala polazne sirovine, metafaze i polimernog materijala. Urađena je i termička analiza pomoću TGA/DTA metode. Takođe je urađena i karakterizacija termički tretiranih uzoraka kao i rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS).

Ključne reči: termodinamički parametri, porozni materijali, AAM, geopolimerizacija, TGA/DTA, PVA, adsorpcija, XRD, SEM, FTIR, BET, MALDI, Gama spektroskopija

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj:

Abstract

The main goal of this doctoral dissertation is the synthesis of porous aluminosilicate materials for potential application in the field of environmental protection. Aluminosilicate materials are environmentally friendly in terms of energy efficiency and low energy consumption for synthesis. The synthesis of such materials implies a reduction in the production of greenhouse gases, i.e., CO₂. In the first part of the doctoral dissertation, the thermodynamic characteristics of homogeneous solutions of alkaline activators were examined, on the basis of which molecular interactions within the solution can be interpreted. The change of thermodynamic parameters (density, viscosity, refractive index and speed of sound) depending on temperature was monitored.

Porous silicate materials were synthesized from the starting component (metakaolin-MK), an alkaline activator consisting of a solution of NaOH of different concentrations (2M-16M NaOH) and sodium silicate. The potential application is aimed at testing the adsorption properties of these materials for adsorption of heavy metals and the mechanical properties of the materials for potential application in construction have been examined. The organic phase (Poly(vinyl alcohol) (PVA)) was also crosslinked to improve the characteristics of the synthesized material.

Changes in the structure of the synthesized material as well as the morphology of the precursor powder particles and the microstructure of the synthesized samples were analyzed by various methods (X - ray diffraction analysis (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM)). The chemical composition of the starting materials and the synthesized material was performed by X - ray fluorescence analysis (XRF). XRD and Raman spectroscopy identified the phases and monitored the crystallite size and the proportion of the amorphous phase in the synthesized porous silicate material. SEM examined the morphology of precursor powder particles, pore size and shape of synthesized porous materials, and the composition of powder particles and phases of both precursors and synthesized materials was determined by energy dispersion spectroscopy (EDS). The particle size of the synthesized materials was monitored by the laser method for determining the particle size. The specific surface area and porosity of the synthesized material were determined using the BET method. The polymerization process of alkali-activated material (AAM) was monitored by XRD and FTIR method. The synthesized polymeric materials were confirmed by the MALDI-TOF method. The natural radioactivity of the raw material, metaphase and polymeric material was also examined. Thermal analysis was performed using the TGA / DTA method. Characterization of thermally treated samples as well as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was also performed.

Keywords: thermodynamic parameters, porous materials, AAM, geopolymerization, TGA / DTA, PVA, adsorption, XRD, SEM, FTIR, BET, MALDI, Gamma spectroscopy

Scientific field: Technological engineering

Narrow scientific field: Chemical Engineering

UDC number:

Sadržaj:

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Porozni materijali	3
2.2. Amorfno-staklasto stanje	4
2.2.1. Amorfni materijali	4
2.3. Silikati/silikatni materijali	5
2.3.1. Aluminosilikati	7
2.4. Glineni minerali i gline	8
2.4.1. Struktura glinenih minerala	8
2.4.2. Postojeći postupci modifikacije glinenih minerala	10
2.5. Neorganski polimeri na bazi aluminosilikatnih materijala	11
2.5.1. Alkalno aktivirani materijali (AAM)	11
2.5.2. Hibridni alkalno aktivirani materijali	12
2.6. Sinteza alkalno aktiviranih materijala (AAM)	13
2.6.1. Uticaj alkalnog aktivatora na proces polimerizacije	15
2.6.2. Termodinamički parametri procesa alkalne aktivacije	16
2.6.2.1. Temperatura	16
2.6.2.2. Gustina, indeks refrakcije, viskoznost	17
2.6.2.3. Brzina zvuka	17
2.6.3. Uticaj temperature i vremena na proces polimerizacije	17
2.7. Primena alkalno aktiviranih materijala kao poroznih silikatnih materijala	18
2.7.1. Površinske osobine i stabilnost disperzija	18
2.7.2. Adsorpcija teških metala iz vodenih rastvora	19
2.7.3. Primena hibridnih AAM	20
3. Eksperimentalni deo	21
3.1. Materijali	21
3.1.1. Kaolinit	21

3.1.2. Metakaolin	21
3.1.3. Alkalni aktivator.....	22
3.1.4. Organska faza-poli(vinil alkohol)	22
3.2. Sinteza alkalno aktiviranog materijala.....	23
3.3. Sinteza organsko-neorganskog hibridnog alkalno aktiviranog materijala	24
3.4. Ispitivanje termodinamičkih parametara alkalnog aktivatora	24
3.4.1. Eskperimentalno merenje gustine i brzine zvuka.....	24
3.4.2. Eskperimentalno merenje indeksa refrakcije	24
3.4.3. Eskperimentalno merenje viskoznosti	24
3.5. Metode karakterizacije metakaolina i alkalno aktiviranih materijala.....	24
3.5.1. Rendgenska fluorescentna analiza (XRF)	25
3.5.2. Određivanje specifične površine i poroznosti materijala (BET metoda)	25
3.5.3. Raspodela veličine čestica (PSD).....	25
3.5.4. Gama spektrometrijska analiza	26
3.5.5. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku (XRD).....	27
3.5.6. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR)	28
3.5.7. Raman spektroskopija	28
3.5.8. Matricom potpomognuta laserska desorpcija/ionizacija (MALDI)	29
3.5.9. Skenirajuća elektronska mikroskopija-Energetski disperziona spektroskopija (SEM-EDS).....	29
3.5.10. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS - X Ray Photoelectron Spectroscopy)	30
3.6. Termička analiza.....	30
3.7. Određivanje zeta potencijala	31
3.8. Adsorpcija jona Cd (II) na alkalno aktiviranom materijalu	31
3.8.1. Eksperimentalni parametri.....	32
3.8.1.1. Uticaj pH vrednosti rastvora i vremena kontakta	32
3.8.1.2. Efekti početnih koncentracija kadmijuma i doziranje adsorbenta	32
4. Rezultati i diskusija	33

4.1. Karakterizacija metakaolina	33
4.1.1. Hemijski sastav metakaolina	33
4.1.2. Specifična površina metakaolina i raspodela veličine čestica	34
4.1.3. Radiološka analiza metakaolina.....	35
4.1.4. Mineraloška analiza metakaolina.....	37
4.1.5. FTIR analiza metakaolina.....	38
4.1.6. Raman analiza metakaolina	38
4.1.7. MALDI TOF analiza metakaolina	39
4.1.8. SEM/EDS analiza metakaolina.....	40
4.1.9. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija metakaolina.....	41
4.1.10. Određivanje zeta potencijala metakaolina	44
4.2. Karakterizacija alkalnog aktivatora	44
4.2.1. Termodinamički parametri alkalnih aktivatora.....	44
4.3. Fizičko-hemijska karakterizacija alalkalno aktiviranih materijala.....	47
4.3.1. XRF analiza AAM	47
4.3.2. Određivanje specifične površine i poroznosti BET metodom AAM i raspodela čestica .	48
4.3.3. Radiološke karakteristike AAM.....	51
4.3.4. XRD analiza AAM.....	53
4.3.5. FTIR analiza AAM.....	55
4.3.6. Raman spektroskopija AAM	57
4.3.7. MALDI-TOF analiza AAM.....	59
4.3.8. SEM/EDS analiza AAM.....	62
5. Primena alkalno aktiviranog materijala	66
5.1. Primena alkalno aktiviranog materijala za adsorpciju.....	66
5.1.1. Određivanje zeta potencijala alkalno aktiviranih materijala.....	66
5.2. Adsorpcija Cd jona iz vodenih rastvora na alkalno aktiviranom materijalu	67
5.2.1. Uticaj vremena kontakta i pH na adsorpciju Cd-a (II) jona.....	67
5.2.2 Efekti početne koncentracije kadmijuma i doziranje adsorbensa	69

5.2.3 Adsorpcione izoterme i kinetika	70
5.3. Primena alkalno aktiviranog materijala u građevinarstvu.....	72
5.3.1. Termička (TGA/DTA) analiza AAM.....	73
5.3.2. Strukturna i hemijska karakterizacija termički tretiranih uzoraka	75
5.3.2.1. XRD analiza termički tretiranih uzoraka	75
5.3.2.2. FTIR analiza termički tretiranih uzoraka	77
5.3.2.3. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija termički tretiranih uzoraka	78
5.3.2.4. SEM analiza termički tretiranih uzoraka.....	81
5.3.3. Mehaničke osobine AAM.....	82
5.4. Organsko-neorganski hibridni AAM.....	83
5.4.1 XRF analiza organsko-neorganskih hibridnih AAM	84
5.4.2 XRD analiza organsko-neorganskih hibridnih AAM.....	85
5.4.3 FTIR analiza organsko-neorganskih hibridnih AAM	86
5.4.4 SEM analiza organsko-neorganskih hibridnih AAM.....	87
6. Zaključak	89
7. Literatura.....	94
Biografija autora	118
<i>Izjava o autorstvu.....</i>	<i>121</i>
<i>Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada</i>	<i>122</i>
<i>Izjava o korišćenju</i>	<i>123</i>

1. Uvod

Na osnovu literaturnih pregleda dosadašnjih istraživanja uočena je potreba za sintezom poroznih silikatnih materijala koji bi našli primenu u oblasti zaštite životne sredine. Ovakvi materijali su zbog male potrošnje energije i ograničene emisije gasova tokom sinteze veoma ekološki prihvatljivi jer dovode do smanjenja efekta staklene bašte, u odnosu na sintezu Portland-cementa koji je do sada izuzetno mnogo korišćen [1-3]. Smatra se da bi se upotrebom alkalno aktiviranog materijala (AAM) umesto Portland-cementa emisija gasova odgovornih za efekat staklene bašte mogla smanjiti i do 50% [4]. Dosadašnja ispitivanja pokazala su da alkalno aktivirani materijali mogu imati vrlo dobra svojstva, kao što su visoka čvrstoća i otpornost na dejstvo različitih agresivnih sredina. Građevinski elementi na bazi AAM već su našli primenu u nekim projektima [5, 6].

Alkalno aktivirani materijali su novija grupa vezivnih materijala koji se dobijaju alkalnom aktivacijom različitih silikatnih materijala. Vezivni materijali dobijeni alkalnom aktivacijom različitih polaznih silikatnih materijala razlikuju se međusobno u pogledu hemijskog sastava i strukture vezivne faze. Ovi materijali se najčešće dele na dve podgrupe materijala, na osnovu sadržaja kalcijuma u vezivnoj fazi [7]. Prvu podgrupu čine materijali koji nastaju alkalnom aktivacijom silikatnih materijala sa visokim udelom kalcijuma, kao što je zgura visoke peći. Materijali koji pripadaju podgrupi AAM za koju je karakterističan nizak sadržaj kalcijuma u vezivnoj fazi nazivaju se geopolimeri (alkalno-silikatni materijali) [7, 8]. Geopolimeri nastaju reakcijom aluminosilikatnih materijala kao što su metakaolin i elektrofilterski pepeo termoelektrana (EFP) sa alkalnim aktivatorom. Glavni proizvod reakcije alkalne aktivacije aluminosilikatnih materijala je alkalni aluminosilikatni gel.

Na sintezu poroznog silikatnog materijala utiče sastav binarne smeše alkalnog aktivatora, njegova viskoznost kao i temperatura. Poznavanje termodinamičkih veličina je od velikog značaja za sintezu poroznih materijala koji bi se mogli koristiti za adsorpciju (radionuklida ili teških metala) [9-14]. Poznavanjem promena u gustini i viskoznosti u pomenutim binarnim smešama dobija se jasna slika o ponašanju navedenog sistema pri različitim procesnim uslovima. Dobila bi se baza podataka termodinamičkih karakteristika ispitivanih sistema u širokom temperaturnom i opsegu koncentracija binarne smeše alkalnog aktivatora. Porozni silikatni materijali kontrolisani termodinamičkim parametrima, takođe, bi imali primenu kao materijali za imobilizaciju teških metala, radionuklida u zavisnosti od odnosa Al/Si koji je u funkciji sastava aluminosilikatnih prekursora kao i alkalnog aktivatora, kao i kinetike reakcije polimerizacije (geopolimerizacije) koji dovode do određenog umrežavanja i nastajanja trodimenzionalne strukture [15-19].

Silikatni i aluminosilikatni materijali su tradicionalno veoma važni materijali za primenu u adsorpciji, katalizi, građevinarstvu zbog svojih mehaničkih, termo/hidrotermičkih svojstava i jonoizmenjivačkih sposobnosti. Upotrebom punila, neorganskih polimera, silikatnog i aluminosilikatnog porekla dolazi do povećavanja opsega njihove primene u inovativnim oblastima, kao što su medicina, farmacija, membranske filtracije, energetska efikasnost i skladištenje vodonika. Uvođenjem novih punila i matrica povećava se primena i ostvarenje novih tehnologija u bliskoj budućnosti [20-22]. Kao eko-materijali pronalaze svoju primenu ne samo u istraživanjima, već i u privredi.

Rezultati koji su proistekli iz ove disertacije imaju veliki doprinos u primeni u oblasti zaštite životne sredine kao i u građevinarstvu i energetici [4].

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitane su termodinamičke karakteristike homogenih rastvora alkalnih aktivatora na osnovu kojih se mogu tumačiti molekulske interakcije unutar rastvora. Površinske, strukturne i morfološke karakteristike sintetisanih jedinjenja ispitane su pomoću raznih metoda: XRF, BET, XRD, FTIR, MALDI-TOF analiza, Raman i SEM. Radiološka karakterizacija materijala urađena je metodom gama spektrometrijske analize.

Ovaj rad predstavlja prikaz predlaganja odgovarajućih korelacija, koje bi se mogle koristiti za izračunavanje izmerenih vrednosti u funkciji temperature ispitivanih sistema za njihovu dalju upotrebu u drugim primenama.

Sinteza, procesom polimerizacije, poroznog silikatnog materijala sa predvidljivim svojstvima nije jednoznačno određena zato što konačna svojstva materijala zavise od vrste, sastava i reaktivnosti prekursora. S obzirom da mehanizam reakcije polimerizacije još uvek nije do kraja rasvetljen, iako su brojna istraživanja [23, 24] na tom polju u poslednjih tridesetak godina rezultirala važnim saznanjima, očekuje se da će rezultati istraživanja ove doktorske disertacije dati doprinos i u ovom segmentu.

Cilj doktorske disertacije je da se sintetiše materijal sa boljim mehaničkim svojstvima sa potencijalnom primenom u građevinskoj industriji, a sa druge strane zbog svojih poroznih karakteristika kao adsorpcioni materijal za uklanjanje kadmijuma iz vodenih rastvora. Rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije bi trebalo da doprinesu novim saznanjima kao što su:

- uticaj viskoznosti i gustine alkalnog aktivatora na svojstva odgovarajućeg poroznog silikatnog materijala,
- uticaj uslova sinteze na mikrostrukturu sintetisanih poroznih silikatnih materijala,
- utvrđivanje optimalnih parametara sinteze za dobijanje poroznog silikatnog materijala,
- definisanje mehanizma polimerizacije polazeći od različitih aluminosilikatnih prekursora,
- ispitivanje uticaja alkalnog aktivatora na strukturne, mikrostrukturne i fizičko-mehaničke karakteristike sintetisanog poroznog silikatnog materijala,
- potencijalna primena sintetisanog poroznog silikatnog materijala kao adsorbenta za adsorpciju teških metala,
- poboljšanje mehaničkih karakteristika, sintetisanog poroznog materijala, za široku upotrebu u građevinarstvu.

2. Teorijski deo

2. 1. Porozni materijali

Globalni interes za zaštitu životne sredine i očuvanje energije doveo je do znatnog podsticaja razvoja i istraživanja poroznih materijala koji imaju brojne primene [25]. Istraživanje poroznih materijala, iako su poznati od davnina, počinje otkrićem zeolita.

Zeoliti predstavljaju kristalni alumosilikat uređene strukture. Rešetka zeolita se sastoji od kanala i šupljina gde se nalaze joni Al i Si tetraedarski koordinisani sa jonima kiseonika, koje dele sa drugim, zajedničkim Al i Si tetraedrima. Primarni tetraedri se dalje mogu povezivati u sekundarne poliedarske gradivne jedinice [26]. Najvažnije svojstvo zeolita je poroznost. Poroznost predstavlja procenat ukupne zapremine koji zauzimaju pore. Ukupna zapremina pora u strukturi zeolita iznosi oko 35% što govori o otvorenosti same rešetke i adsorpcionom kapacitetu zeolita. Još jedna bitna karakteristika je specifična površina poroznih materijala koja se određuje metodom koja meri zapreminu adsorbovanog gasa na različitim pritiscima pri čemu se dobijaju adsorpcione izoterme. Za modifikovanje veličina pora kod zeolita koriste se različiti postupci i tehnike i to uglavnom: 1) jonska izmena, 2) površinska modifikacija i 3) tzv. „otvaranje” pora različitim postupcima [27]. Zeoliti su našli primenu kao katjonski izmjenjivači i koriste se najčešće za uklanjanje katjona u prečišćavanju vode. Takođe se koriste i kao katalizatori u nekim organskim reakcijama, u proizvodnji nafte, kao adsorbensi vlage i molekulska sita u razdvajanju smeša [28].

Zbog svojih svojstava, porozni materijali pronalaze upotrebu u raznim oblastima kao što su kataliza, hromatografija, upravljanje energijom, suzbijanje vibracija, toplotna izolacija, apsorpcija zvuka, filtriranje tečnosti kao i mnoge druge primene [29].

Porozni materijali se više koriste zbog njihove funkcionalnosti nego zbog strukture, dok kombinacija strukturnih karakteristika i funkcionalnosti dovodi do potpunog iskorišćavanja njihovih potencijala. Jedna od definicija poroznih materijala je da su to *materijali koji imaju pore (šupljine, kanale i međuprostor)* [30]. Karakteristike poroznih materijala zavise od veličine i rasporeda pora, kao i poroznosti (odnos ukupne zapremine pora i zapremine materijala) i sastava materijala. Poroznost značajno utiče na fizičko-hemijske osobine, kao i svojstva materijala i utiče na potencijalnu primenu. Porozni molekuli i porozni materijali imaju jednu zajedničku karakteristiku, a to je pravilna i uniformna porozna struktura. Za njeno opisivanje potrebno je nekoliko parametara, kao što su veličina i oblik pora, orijentacija kanalića kao i sastav i značaj kanalića. U tabeli 1 data je klasifikacija pora.

Tabela 1. Klasifikacija pora

<i>Poreklo i struktura</i>	
Intračestične pore	Intrizične
	Ekstrizične
Interčestične pore	Čvrste (Alomerati)
	Fleksibilne (Agregati)
<i>Veličina pora (w)</i>	
Makropore	$w > 50\text{nm}$
Mezopore	$2\text{nm} < w < 50\text{nm}$
Mikropore	$w < 2\text{nm}$
	Supermikropore $0.7\text{nm} < w < 2\text{nm}$
	Ultramikropore $w < 0.7\text{nm}$
<i>Dostupnost okolini</i>	
Otvorene pore	Dostupne okolnim jonima i molekulima
Zatvorene pore	Nisu dostupne

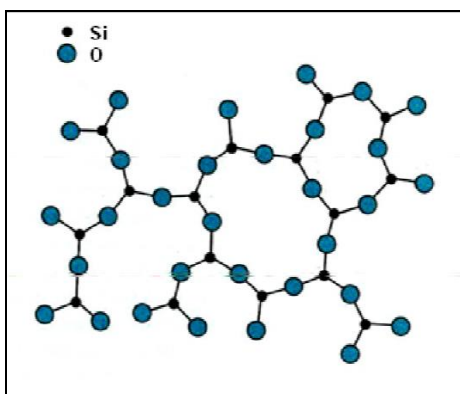
Teško je dati preciznu klasifikaciju poroznih struktura u čvrstim materijalima. Pore se klasifikuju prema poreklu, strukturi, veličini i okruženju [29]. Čvrsti materijali imaju kohezivnu strukturu koja zavisi od interakcije između primarnih čestica. Kohezivna struktura dovodi do stvaranja šupljina. Stanje i raspored šupljina zavisi od sila između čestica koje variraju u zavisnosti od sistema i okruženja u kome se nalaze. Pore u čvrstim supstancama se mogu klasifikovati kao intračestične i interčestične pore. Struktura pora u najvećoj meri zavisi od načina na koji su formirane. Pore u blizini spoljne površine koje su dostupne molekulima i jonima iz okruženja nazivaju se otvorene pore. Povremeno se delovi pora koji su bili blizu spoljne površine mogu urušavati, formirajući zatvorene pore [29].

2.2. Amorfno-staklasto stanje

2.2.1. Amorfni materijali

Karakteristika svih kristalnih materijala je njihova unutrašnja simetrija i pravilno strukturalno uređenje. Prema strukturalnom uređenju, materijali se dele na kristalne i amorfne. Čvrste supstance javljaju se kao: monokristalne (sastoje se samo od jednog kristala) ili polikristalne (veliki broj različito orijentisanih kristalića jedne ili više kristalnih faza) [31-33]. Amorfno-staklasto stanje je

termodinamički nestabilno. Kod amornih materijala ukoliko postoji određeni stepen uređenja onda je on kratkog dometa i ograničen je na usko područje uređenja atoma u prostoru [34, 35]. Međutim, postoje i intermedijerna stanja gde se ne može povući oštra granica između kristalnog i amornog stanja, odnosno postoje i šire oblasti kristala koje nemaju izrazitu periodičnost, a koje su po strukturi bliže kristalnim, nego amornim stanjima [35]. Zato je normalno očekivati da će određene morfološke promene i procesi, kroz određeno vreme, usloviti postepeni prelaz amornog u kristalno stanje. Kod amornog stanja atomi su statistički raspoređeni u prostoru, gde je izvesna uređenost u uskom području prisutna. Ta uređenost na kratkom rastojanju se ogleda u određenom srednjem koordinacionom broju ili srednjoj (prosečnoj) koordinacionoj geometriji [34]. Na slici 1 je dat prikaz za međusobne povezanosti atoma kod amornog materijala.

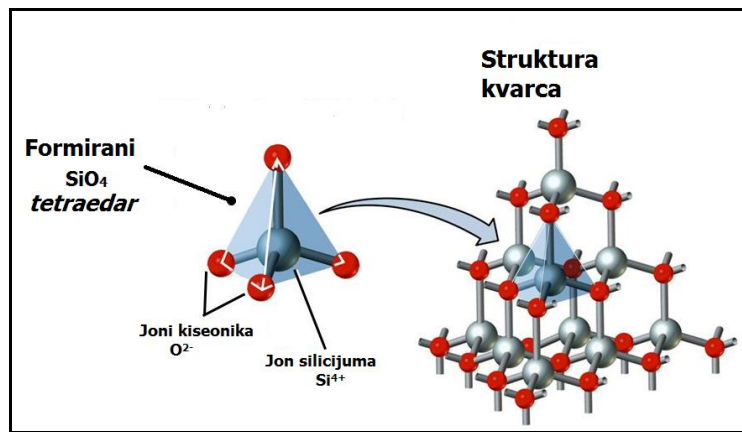


Slika 1. Prikaz međusobne povezanosti atoma kod amornog materijala

Oko svakog atoma silicijuma uvek su tri kiseonikova, odnosno oko svakog kiseonikova dva silicijumova atoma (uređenje kratkog dometa). Za amorfne materijale, umesto Euklidove simetrije, prema savremenim shvatanjima, važi fraktalna simetrija [36]. Za amorfne supstance, srednja dužina slobodnog puta elektrona posmatra se klasično, kao niz diskretnih preskoka sa jednog na drugo stanje za koje je potrebna veća kinetička energija. Kao posledica ovakvog stanja elektrona dolazi do značajnog smanjenja provodljivosti u amornim supstancama [37].

2.3. Silikati/silikatni materijali

Silikati su najzastupljenija klasa minerala u Zemljinoj kori (82,14 masenih %) [38]. Osnovna strukturna jedinica silikata je SiO_4^{4-} tetraedar (slika 2) koji je izgrađen od jednog atoma (jona) silicijuma oko kojeg se nalaze četiri atoma (anjona) 4O^{2-} kiseonika [39]. Ovaj jon ima snažnu tendenciju da se međusobno povezuje dajući pri tome prstenove, lance, trake, slojeve odnosno silikate koji se među sobom razlikuju po svojim kristalnim rešetkama i fizičko-hemijskim karakteristikama. Za sve njih je karakteristično da su zbog jakih kovalentnih veza između atoma silicijuma i kiseonika na sobnoj temperaturi hemijski inertni i nerastvorni u vodi [38]. Na slici 2 je prikazana osnovna strukturna jedinica silikata.

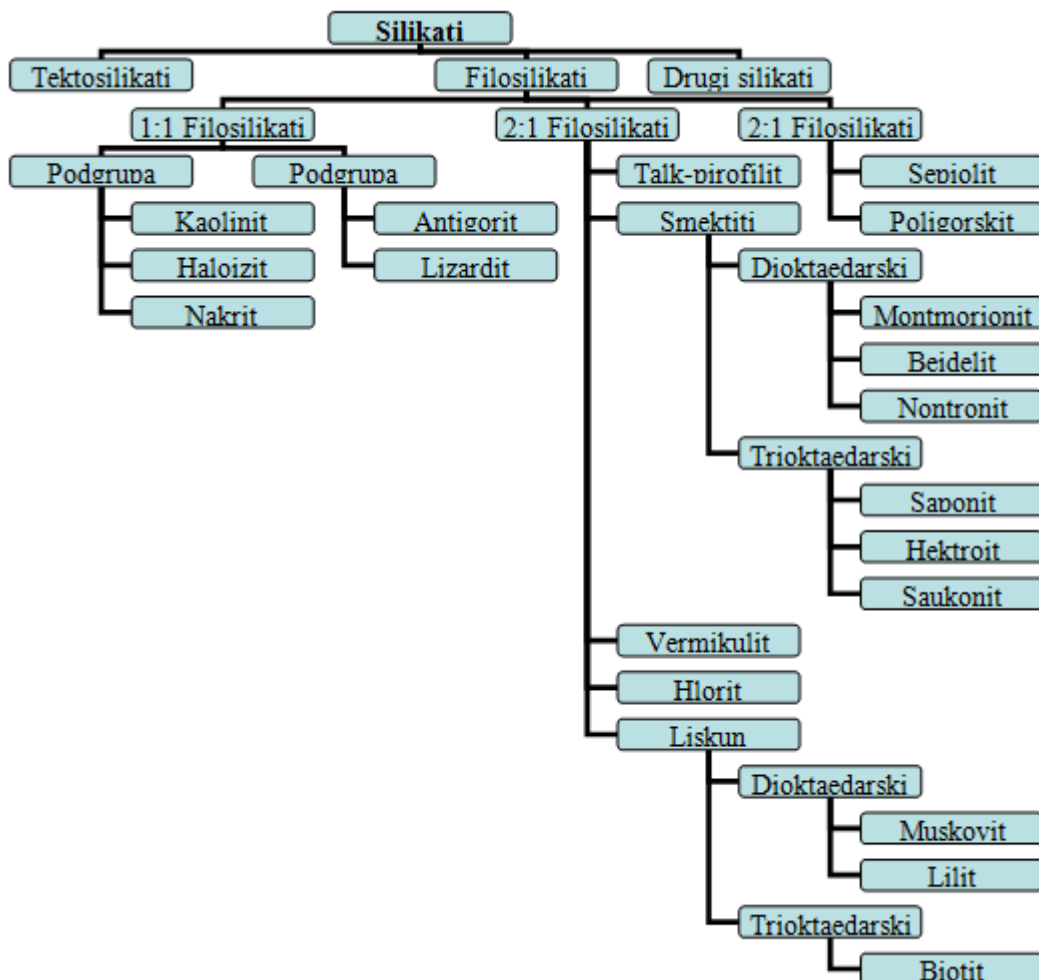


Slika 2. Osnovna strukturalna jedinica silikata

Koordinacioni broj kiseonika prema silicijumu, suprotno teorijskom očekivanju, iznosi jedan ili dva, pa prema tome postoje dva krajnja slučaja u izgradnji kristalne strukture silikata. U slučaju kada je koordinacioni broj svih prisutnih atoma kiseonika prema silicijumu 1, znači da tada ne dolazi do međusobnog povezivanja tetraedara preko kiseonika, već se oni pojavljuju kao izolovani odnosno izolovani SiO_4 tetraedri. Povezivanje izolovanih tetraedara u kristalnu rešetku se ostvaruje preko drugih katjona, kao što su katjoni magnezijuma, gvožđa i drugih metala, takav raspored odgovara strukturi nezosilikata [39]. Drugi krajnji slučaj je kada je koordinacioni broj kiseonikovih atoma prema atomima silicijuma 2. Tada svaki kiseonikov atom pripada susednim tetraedrima i obrazuje se prostorna kristalna rešetka koja raste u sve tri dimenzije $(\text{SiO}_2)_n$, što odgovara grupi tectosilikata u koju spadaju: kvarc, tridimit i kristobalit. Ostale kristalne strukture silikata se klasifikuju u grupe između ova dva krajnja strukturalna uređenja [40, 41]. Dakle, u strukturi silikata se razlikuju dva tipa položaja kiseonikovih atoma i to oni koji se nalaze između dva silicijuma čineći tako most između njih i kiseonikovi atomi koji ostvaruju samo jednu vezu sa atomom silicijuma i nazivaju se nepremošćujućim kiseonicima [42]. U strukturi elektroneutralnost se postiže kopmenzacijom negativnog naelektrisanja ulaskom katjona i obrazovanjem stabilne strukture.

Kritični parametar koji određuje strukturu silikata je broj nepremošćujućih kiseonika po tetraedru, i određen je odnosom O/Si. U strukturi silikata atomi aluminijuma imaju važnu ulogu, jer dolazi do izomorfne zamene Si_4^+ sa Al_3^+ u strukturi. Aluminijum može biti u tetraedarskoj- AlO_4 i oktaedarskoj koordinaciji- AlO_6 gradeći tetraedarske i oktaedarske slojeve, koji zajedno sa silicijumovim tetraedarskim slojevima formiraju slojevitou strukturu filosilikata-glinenih minerala [38].

Kiseline sa samo jednim atomom Si u svom molekulu nazivaju se monosilicijumove a one sa više atoma su polisilicijumove kiseline. U strukturi polisilicijumovih kiselina atomi Si su povezani preko atoma kiseonika (kiseonični mostovi). Sve kiseline silicijuma su slabe, nepostojane i malo rastvorne u vodi sa kojom ne daju prave odnosno molekulska-disperzne već koloidne rastvore i nisu izolovane u čistom obliku. One su zapravo izvedene iz njihovih soli (silikata) koje su u znatnoj meri zastupljene u litosferi. Smatra se da su tzv. prosti silikati nastali potpunom ili delimičnom zamenom atoma vodonika iz ovih kiselina atomima metala. Primer silikata prostog tipa je mineral kaolinit- $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ koji predstavlja so aluminijuma polisilicijumove kiseline. Prostii silikati su nerastvorni u vodi dok dobru rastvorljivost u vodi imaju prostii silikati alkalnih metala i amonijuma. U prirodi su znatno rasprostranjeniji tzv. složeni silikati koji predstavljaju soli kiselina silicijuma u kojima su atomi silicijuma zamenjeni atomima aluminijuma i nazivaju se aluminosilikati. Znatno manju rasprostranjenost u litosferi imaju silikati u kojima je zamena atoma silicijuma atomima aluminijuma izvršena delimično. Podela silikata je prikazana na slici 3 [43].



Slika 3. Klasifikacija silikata

Znajući da je jon kiseonika (O^{2-}) dvovalentan, jasno je da u ovakvoj strukturi postoje četiri slobodne valence, koje mogu biti kompenzovane tako da dva ili više susednih SiO_4^{4-} tetraedara budu povezani zajedničkim atomima kiseonika. Atomi kiseonika u strukturi silikata mogu biti povezani sa dva SiO_4 tetraedara i sa nekim katjonom [44]. Na osnovu strukturnog rasporeda Si i Al u strukturi silikati su klasifikovani u nekoliko grupa. U silikatne minerale koji sadrže jednu ili više SiO_4 grupa u zavisnosti od strukturnog rasporeda možemo ih podeliti na: nezosilikate, sorosilikate, ciklosilikate, inosilikate, filosilikate i tektosilikate.

2.3.1. Aluminosilikati

Aluminosilikati (ili aluminosilikati) predstavljaju jedinjenja- supstance koje u svom sastavu obavezno sadrže aluminijum i silicijum i to u obliku Al_2O_3 i SiO_2 . U prirodi postoji veliki broj minerala koji bi se prema ovom kriterijumu mogli svrstati u aluminosilikate [45]. Silicijum (IV) oksid, silikati i aluminosilikati čine najveći sastav zemljine kore i to čak 97%. Zeoliti i gline su najtipičniji, a istovremeno i najzastupljeniji u prirodi, predstavnici aluminosilikata. Kao što je već pomenuto da su najvećim delom izgrađeni od aluminijuma i silicijuma, aluminosilikati mogu da sadrže i primese drugih metala, naročito alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i veću količinu vode [46].

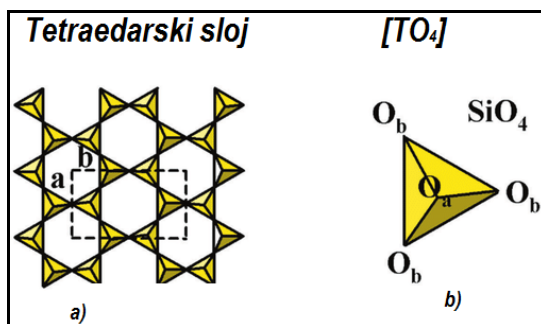
2.4. Glineni minerali i gline

Čestice glinenih minerala u svom granulometrijskom sastavu sadrže sve frakcije od krupnozrnih do sitnozrnih različitog stepena sortiranosti. Geolozi, mineralolozi, hemičari i naučnici koji se bave koloidnom hemijom i hemijom zemljišta različito definišu termine glina i glineni mineral. Istorijski posmatrano, termin glina se najčešće odnosio na male neorganske čestice zemljišta, čija je veličina manja od 2 μm , bez obzira na hemijski sastav i kristalnu strukturu. Termin glineni mineral se odnosi na filosilikate koji imaju slojevitou strukturu i po hemijskom sastavu su hidrosilikati magnezijuma ili aluminijuma [47-49]. U pedologiji se pod glinenom frakcijom smatra materijal čija je veličina čestica manja od 2 μm e.s.d. (ekvivalentni sferni dijametar). U geologiji, sedimentologiji i geoinženjerstvu veličina čestica glinene frakcije je ograničena na < 4 μm e.s.d. dok je u koloidnoj hemiji prihvaćena vrednost < 1 μm [41]. Zbog svoje specifične strukture, izomorfne supstitucije, površinskih -OH grupa i koloidnih fizičko-hemijskih osobina, glineni minerali se redovno ponašaju kao izmenjivači jona. Izomorfna supstitucija se dešava u trenutku nastajanja minerala kada dolazi do supstitucije jednog jona drugim koji je slične veličine, bez narušavanja kristalne strukture minerala. U tetraedarskom sloju Al_3^+ obično zamenjuje Si_4^+ , dok u oktaedarskom sloju Al_3^+ može biti zamenjen katjonom koordinacionog broja 6, kao npr. Fe_2^+ , Fe_3^+ , Mg_2^+ , Ni_2^+ , Zn_2^+ , Cu_2^+ itd. Kao rezultat izomorfne supstitucije nastaje trajno negativno naelektrisanje.

Značaj minerala glina naročito dolazi do izražaja u zemljišnom horizontu. Ovi minerali, kao produkti transformacije primarnih magmatskih aluminosilikata (feldspata, feldspatoida, itd.), česti su u ostatku raspadanja magmatskih stena. Minerali glina su prema svom hemijskom sastavu hidratizirani aluminijumski silikati. Na osnovu detaljnih proučavanja izdvojeno je nekoliko minerala iz grupe glina, mada se može reći da se najčešće pojavljuju udruženi. Najizrazitiji predstavnici su kaolinit i monmorijonit [43].

2.4.1. Struktura glinenih minerala

Grupa glinovitih mineral pripada klasi filosilikata [39]. Slojevita struktura glinenih minerala uslovljava njihovo pojavljivanje u prirodi u obliku listastih, ljušpastih i tabličastih agregata. Struktura je izgrađena od dva tipa slojeva: tetraedarskog (T) i oktaedarskog (O). Kod kristalne strukture koja sadrži tetraedarske slojeve, svaki atom silicijuma je okružen sa četiri kiseonikova atoma, gde su silicijumovi atomi u strukturi međusobno povezani preko kiseoničnih mostova.

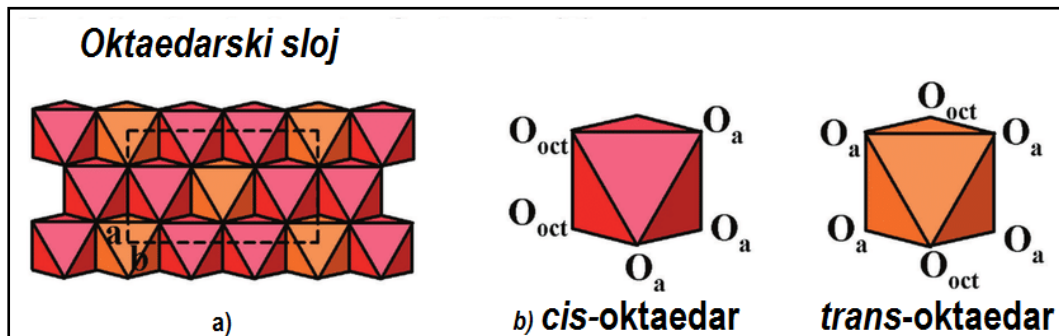


Slika 4. Struktura glinenih materijala, a) Prikaz tetraedarskog sloja, b) Tetraedar sa naznačenim apikalnim i bazalnim kiseonicima

Tetraedari u jednostrukom tetraedarskom sloju su raspoređeni tako da sve osnove tetraedra leže u istoj ravni, a svi vrhovi su usmereni u istom smeru (apikalni kiseonici - O_a), i to normalno na

ravan osnovice. U osnovicama tetraedara se nalaze kiseonici koji su raspoređeni u obliku heksagonalne mreže i nazivaju se bazalni kiseonici (O_b). Kiseonikovi atomi su podeljeni između dva katjonska para i izgrađuju bazalnu ravan dok se preko apikalnih kiseonika uspostavlja veza sa oktaedarskim [41, 48]. Dakle, preko O_2^- anjona ostvaruje se povezivanje $Si_4^+ - Si_4^+$ ili $Si_4^+ - Al_3^+$ katjonskih parova, dok vezivanje $Al_3^+ - Al_3^+$ nije moguće (Levenštajново pravilo).

Za razliku od tetraedarskih slojeva koji su izgrađeni od silicijuma, oktaedarski slojevi su izgrađeni od aluminijuma ili magnezijuma povezanih sa šest kiseonika ili hidroksilnih grupa, i te oktaedarske jedinice su kovalentnim vezama povezane u slojevitu strukturu.

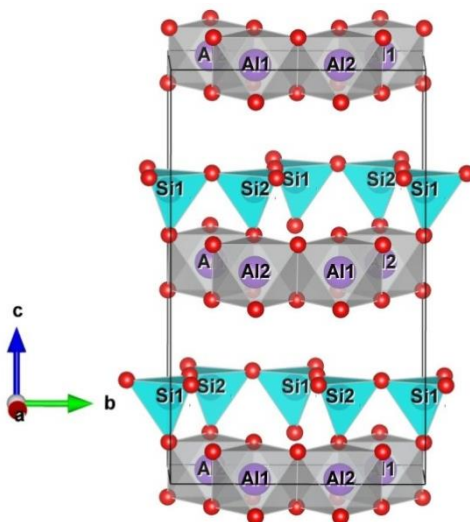


Slika 5. Prikaz strukture: a) oktaedarskog sloja i kao b) *cis* i *trans* oktaedri

Slojeviti silikati, odnosno filosilikati, koji nastaju međusobnim povezivanjem tetraedarskog i oktaedarskog sloja, mogu se podeliti u tri osnovna tipa:

1. Tip sloja 1:1, kaolinitski tip;
2. Tip sloja 2:1, montmorijonitski tip;
3. Tip sloja 2:1:1, hloritni tip.

U prvom slučaju u povezivanju učestvuje jedan tetraedarski i jedan oktaedarski, a u drugom slučaju dva tetraedarska i jedan oktaedarski sloj između njih. Hloritni tip sloja nastaje kada u strukturu između montmorijonitskog 2:1 sloja dolazi jedan brucitni sloj.



Slika 6. Prikaz strukture kaolinitskog tipa 1:1 u pravcu *a*-ose

Kaolinit, kao glineni mineral je predstavnik sloja 1:1, je čist aluminijski silikat sa vodom – $Al_2Si_2O_5(OH)_2$. Na slici 6 je prikazana struktura kaolinitskog tipa 1:1. Atomi silicijuma i aluminijuma se u njegovoj kristalnoj rešetki ne zamenjuju, već grade naizmenične slojeve. Zbog

toga je kaolinit dosta čist u prirodi i ne bubri u dodiru sa vodom, ali je jako upija formirajući gotovo "plastične mase". Kristališe triklinično i pojavljuje se u ljuspicačastim agregatima. Beo je ili primesama različito obojen, sedefaste sjajnosti, masnog opipa. Kaolinit nastaje transformacijom alumosilikata pod uticajem hladnih ili toplih rastvora [49].

Čist kaolinit je nezamenljiva sirovina za proizvodnju porcelana, pa se i eksploatiše kod nas u Šumadiji i okolini Bujanovca.

Kaolinske gline pored kaolinita u prirodi mogu da sadrže različite primese (nečistoće). Neke od njih su kvarc, feldspati, liskuni i dr., pa je stoga korišćenje ovakvih ležišta za dobijanje pucolanskih materijala od velikog značaja. Novija istraživanja Alujasa i saradnika [50] su pokazala da se kaolinske gline sa niskim sadržajem kaolinita i nečistoćama (eng. Low grade) mogu koristiti direktno za dobijanje pucolanskog materijala, izostavljanjem skupe faze prečišćavanja.

Mitrović i saradnici [51] su ispitivali mogućnosti upotrebe kaolinita radi dobijanja metakaolina, gde su na osnovu termičkih karakteristika, hemijskog i mineralošskog sastava došli do zaključka da se gubitak mase pri termičkoj analizi javlja u dva koraka, gde u drugom koraku dolazi do dehidroksilacije kaolinita i formiranja metakaolinita pri temperaturi 350–800 °C. U ispitivanim uzorcima dominantni su minerali kvarca i kaolinita i čine oko 50,68% ukupnog sastava [51].

2.4.2. Postojeći postupci modifikacije glinenih minerala

Struktura i sastav glinenih minerala se mogu modifikovati zagrevanjem na određenim temperaturama, koje zavise od vrste minerala, veličine čestica i režima zagrevanja.

Gubitak adsorbovane vode usled zagrevanja menja makro, mezo i mikroporoznost glinenih minerala, kao i njihovu plastičnost, pri čemu se međuslojni prostor urušava i smanjuje se vrednost kapaciteta katjonske izmene. Poroznost agregata glinenih minerala je usko povezana sa sadržajem vode i hemijskim uticajima, kao što su delovanje kiselinom ili pilarenje. Poroznost gline može se menjati kombinacijom hemijskih modifikacija i termičkih tretmana [48]. Tokom termičkog tretmana gline dolazi do procesa dehidratacije i dehidroksilacije. Na višim temperaturama kada dolazi do dehidroksilacije, dolazi i do narušavanja strukture gline.

Postoje četiri različite temperaturne oblasti na kojima dolazi do značajnih promena u strukturi gline [48]:

1. Temperature dovoljno niske da uzrokuju parcijalno zamrzavanje suspenzije ili paste gline (-5°C). Na ovim temperaturama deo vode se pretvara u led. Međutim, čak i na temperaturama od -60°C značajna količina vode je u tečnom ili polutečnom stanju, formirajući filmove koji razdvajaju površinu gline od leda.
2. Temperature iznad dehidratacije i ispod dehidroksilacije. Zagrevanjem gline od sobne temperature do temperature na kojoj počinje dehidroksilacija se dešava uklanjanje adsorbovane i hidratacione vode. Kao rezultat se javlja urušavanje međuslojnog prostora, poroznost se menja, kao i kiselobazna svojstva površine i međuslojeva.
3. Temperature iznad dehidroksilacije, ali ispod granične temperature na kojoj se potpuno ruši struktura glinenog minerala. Tada se dešava rušenje trioktaedarskih 2:1 slojeva, dok kod dioktaedarskih struktura ostaje očuvana.

4. Temperature na kojima kristališu nove faze, pri čemu mineral gubi svoj identitet. Treba imati u vidu i činjenicu da se glineni minerali mogu zagrevati pod različitim uslovima, npr. sa ili bez primesa ili pred tretmana.

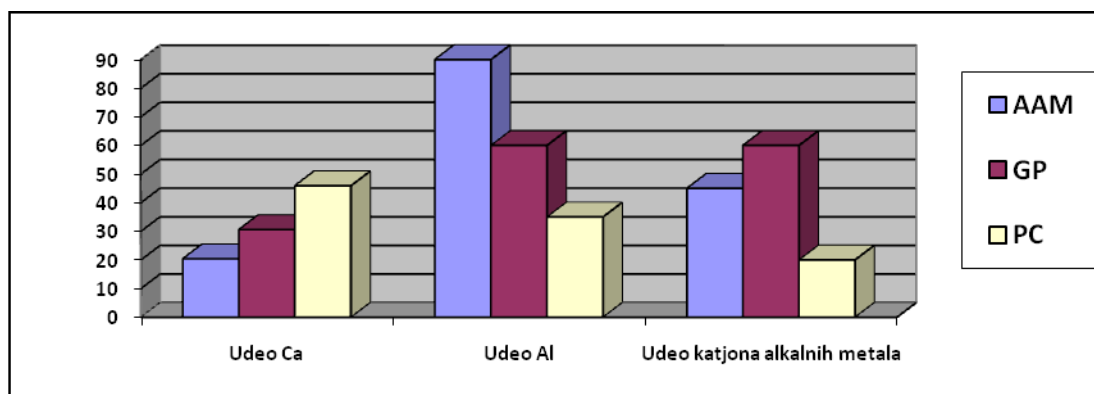
2.5. Neorganski polimeri na bazi alumosilikatnih materijala

Neorganski polimeri na bazi alumosilikatnih materijala su materijali koji nastaju reakcijom čvrstog alumosilikata sa rastvorom alkalnog aktivatora, najčešće koncentrovanog alkalnog hidroksida i alkalnog silikata, na sobnoj ili blago povišenoj temperaturi. Oni se u literature nalaze pod terminom „geopolimer“, koji je sedamdesetih godina prošlog veka uveo Davidovič (*Davidovits*) [52] i taj naziv se najčešće koristi. Geopolimeri pripadaju široj grupi alkalno aktiviranih materijala [8].

Geopolimer, kao neorganski materijal s keramičkim svojstvima, se sintetiše i stvrdnjava očvršćavanjem na sobnoj ili nešto višim temperaturama [53]. Novi materijali dizajnirani uz pomoć reakcija geopolimerizacije stvaraju mogućnost za nove primene i dobijanje novih proizvoda menjajući ideje koje su u neorganskoj hemiji podrazumevane. Korišćenje tehnike geopolimerizacije, tehnike visokih temperatura više nisu potrebne za dobijanje materijala sa keramičkim svojstvima i strukturom [54, 55].

2.5.1. Alkalno aktivirani materijali (AAM)

Alkalno aktiviranim materijalom naziva se bilo koji vezivni materijal dobijen reakcijom silikatnog materijala sa alkalnim aktivatorom. Vezivni materijali dobijeni alkalnom aktivacijom različitih polaznih silikatnih materijala razlikuju se međusobno u pogledu hemijskog sastava i strukture vezivne faze. AAM se najčešće dele na dve podgrupe materijala na osnovu sadržaja kalcijuma u vezivnoj fazi [7]. Prvu podgrupu čine materijali koji nastaju alkalnom aktivacijom silikatnih materijala sa visokim udelom kalcijuma, kao što je zgora visoke peći. Materijali koji pripadaju podgrupi AAM za koju je karakterističan nizak sadržaj kalcijuma u vezivnoj fazi nazivaju se geopolimeri (GP) [7, 8]. Kao alkalni aktivator koriste se rastvori alkalnih hidroksida, silikata, karbonata i sulfata, tj. sve rastvorljive supstance koje mogu obezbediti prisustvo katjona alkalnog metala, porast pH vrednosti reakcione mešavine i rastvaranje silikatnog materijala [8]. Na slici 7 je dat uprošćen šematski prikaz klasifikacije AAM, kao i poređenje sa Portland-cementom, na osnovu hemijskog sastava vezivne faze. Tamnija boja odgovara višem sadržaju katjona alkalnih metala. Kao što se sa slike 7 može videti, veziva koja nastaju alkalnom aktivacijom različitih silikatnih materijala sadrže niži udeo kalcijuma i više udele aluminijuma i jona alkalnih metala, u poređenju sa Portland-cementom (PC)



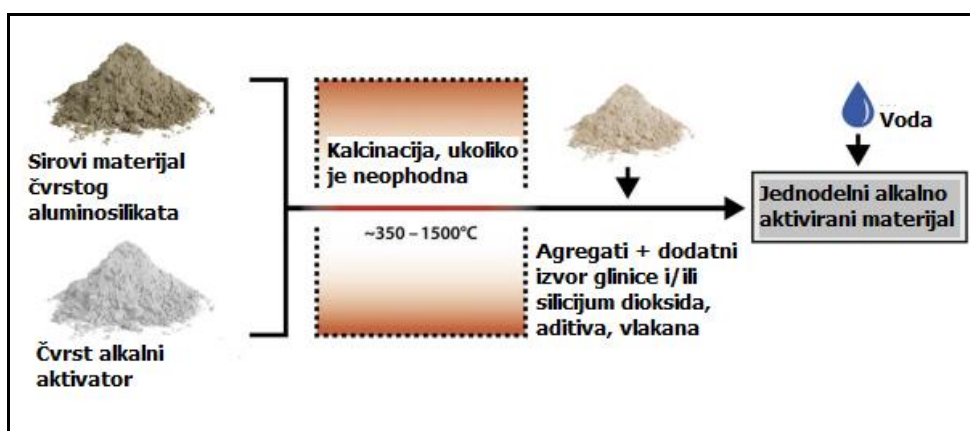
Slika 7. Klasifikacija AAM po Provisu, u poređenju sa Portland-cementom na osnovu hemijske veze [8]

Ključna odlika geopolimera koja ih izdvaja u posebnu podgrupu AAM je priroda vezivne faze u ovim materijalima, alkalnog aluminosilikatnog gela geopolimera. Za razliku od pretežno lančane strukture vezivnih faza u Portland-cementu i AAM sa višim sadržajem kalcijuma [56], struktura aluminosilikatnog gela geopolimera je trodimenzionalna i veoma dobro umrežena [8, 57]. Alkalni aluminosilikatni gel geopolimera nastaje povezivanjem tetraedarski koordinisanih jona silicijuma i aluminijuma, pri čemu je negativno naelektrisanje aluminosilikatne strukture usled prisustva Al^{3+} u tetraedarskoj koordinaciji neutralizovano jonima alkalnih metala. Zahvaljujući dobro umreženoj trodimenzionalnoj strukturi aluminosilikatnog gela, geopolimeri pokazuju svojstva koja su uporediva sa svojstvima tradicionalnih cementnih veziva u širokom području primene.

2.5.2. Hibridni alkalno aktivirani materijali

Polimeri koji sadrže neorganske i organske materije se ponekad nazivaju hibridni polimeri [58] i većina takozvanih neorganskih polimera su hibridni polimeri. Jedan od najpoznatijih primera je polidimetilsiloksan, inače poznat kao silikonska guma. Neorganski polimeri nude neke osobine koje se ne nalaze u organskim materijalima, kao što su fleksibilnost na niskim temperaturama, električna provodljivost i nezapaljivost [59].

Alkalno aktivirani materijali (AAM) poznati su kao potencijalne alternative Portland cementu, kako bi se ograničila emisija CO_2 , ali i ponovno korišćenje otpadnih materijala pretvaranjem u korisne proizvode. Stoga su alkalno aktivirani materijali sa promenljivom dostupnošću sirovina, reakcijama hidratacije, troškovima i zbog emisije proizvodnje CO_2 , predloženi kao alternative betonima na bazi OPC-a (*Engl.* ordinary Portland cement), pokazujući prihvatljiva mehanička i trajna svojstva, kao i smanjenje štetnih uticaja na životnu sredinu [60]. Alkalno aktivirani materijali obično se sastoje od prekursora aluminosilikata (poput letećeg pepela, vulkanskog pepela ili metakaolina), alkalnih aktivatora (kao što su natrijum hidroksid i natrijum silikat) i agregata [61-65]. Iako upotreba alkalno aktiviranih materijala ima neke ekološke prednosti, tečni alkalni aktivatori su korozivni, viskozni, teški za rukovanje i nisu jednostavni za upotrebu [61]. Dosadašnja naučna istraživanja u ovom polju bila su bazirana da vodene alkalne aktivatore zamene čvrstim aktivatorima [66-68]. Ova alkalno aktivirana veziva nazivaju se jednodelnim alkalno aktiviranim materijalima (slika 8) i imaju različite prednosti u odnosu na konvencionalne alkalno aktivirane materijale sa vodenim rastvorima alkalija, koji se nazivaju dvodelni alkalno aktivirani materijali.



Slika 8. Proces pripreme jednodelnog alkalno aktiviranog materijala

Razvijena alkalno aktivirana veziva šljake (AAŠ) sadrže visok sadržaj kalcijuma [69], što dovodi do brzog vremena vezivanja [70], niske toplote hidratacije [71] i prihvatljivih mehaničkih i svojstava izdržljivosti [71-73]. Ali kao i mnoge cementne konstrukcije i AAŠ trpe zbog krhkosti pri savijanju i zatezanju. Takođe, AAŠ pokazuju mnogo veće skupljanje tokom procesa sušenja [60]. Zbog toga je jedan od najlakših načina za povećanje provodljivosti i smanjenje skupljanja tokom sušenja, upotreba vlakana za ojačanje običnih kompozicija. Nekoliko istraživanja je primenilo takav pristup da bi se razjasnili efekti dodavanja različitih vlakana na mehaničke karakteristike [74]. Sprovedene su razne studije o različitim aspektima svojstava svežeg i očvrsllog stanja alkalno aktiviranog maltera ojačanim vlaknima (sa tečnim natrijum silikatom), kao što su: reološka svojstva (ojačana vlaknima polivinil alkohola (PVA)) [75], svojstva savijanja (čelik i polipropilen (PP) [76], PP [77], čelik [78-80], ugljenik [81]) svojstva trajnosti (PP [77], vatrostalna vlakna [82]) i izuzetno visoki malteri ojačani vlaknima (PVA [83], polietilen [84, 85], čelik [86]). Sva ova ispitivanja potvrdila su pozitivne uticaje vlakana na alkalno aktivirane materijale, čiji efekti ojačanja uglavnom zavise od fizičkih i mehaničkih svojstava vlakana, svojstava vezivanja u međufaznoj prelaznoj zoni između vlakana / matrice i svojstava vezivanja i kompaktnost matrice.

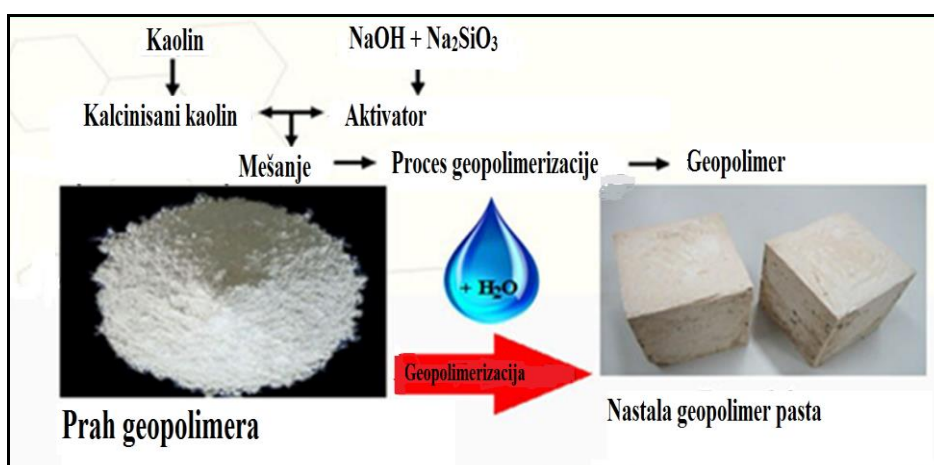
Koliko je do sada poznato, nekoliko studija je izvestilo o performansama trajnosti ojačanih vlaknima AAŠ [87, 88], ali nije sprovedeno opširno eksperimentalno istraživanje o efektima upotrebe različitih vlakana kao ojačanja na trajnost i mehanička svojstva. Treba napomenuti da postoje neka ispitivanja u vezi sa razvojem betona ojačanog visokim vlaknima primenom ojačanja jednodelnih alkalno aktiviranih materijala polietilenskim (PE) i PVA vlaknima [89-91].

2.6. Sinteza alkalno aktiviranih materijala (AAM)

Alkalna aktivacija je hemijski postupak u kome se praškasti alumosilikat meša sa alkalnim aktivatorom pri čemu nastaje pasta koja može da se stvrdne i očvrzne u kratkom vremenskom periodu. Osobine nastalog proizvoda, kao što su čvrstoća, skupljanje, otpornost na kiseline i vatru, zavise od prirode upotrebljenog alumosilikata i varijabli procesa aktivacije [92]. Alkalna aktivacija metakaolina je zbog toga od velikog interesa u kontekstu novih i ekološki prihvatljivih veziva sa svojstvima sličnim ili čak poboljšanim karakteristikama konvencionalnih materijala. Za sintezu geopolimera se kao alkalni aktivatori koriste rastvori alkalnih hidroksida i alkalnih silikata. Ukoliko se kao alkalni aktivator koristi rastvor alkalnog hidroksida, kao što su natrijum-hidroksid ili kalijum-hidroksid, često je u strukturi geopolimera, osim alumosilikatnog gela geopolimera, moguće uočiti i prisustvo zeolita i sličnih minerala [8]. Pojavi zeolita, kao sekundarnih proizvoda reakcije alkalne aktivacije, pogoduju povišena temperatura i visok sadržaj vode u reakcionoj mešavini. Do formiranja zeolita češće dolazi ukoliko se kao aktivator koristi rastvor NaOH [93, 94]. Uočeno je da katjoni natrijuma olakšavaju formiranje zeolita tokom sinteze geopolimera, što se objašnjava manjim jonskim radijusom Na^+ ili njihovim većim specifičnim naelektrisanjem, usled čega joni natrijuma lakše migriraju kroz alumosilikatnu mrežu [95]. Takođe, prilikom korišćenja rastvora NaOH, rastvaranje alkalnog materijala i formiranje očvrslilih proizvoda reakcije alkalne aktivacije značajno je brže u poređenju sa rastvorom KOH [94].

Struktura alumosilikatnog gela geopolimera dobijenog primenom alkalnog silikata kao aktivatora vrlo je slična strukturi geopolimera dobijenog alkalnom aktivacijom istog polaznog materijala rastvorom alkalnog hidroksida [8]. Osnovne razlike u strukturi geopolimera dobijenih primenom različitih alkalnih aktivatora su veći atomski odnos Si/Al i manja sklonost ka formiranju zeolita u strukturi alumosilikatnog gela dobijenog primenom rastvora alkalnog silikata kao aktivatora [8, 94]. Osim toga, mikrostruktura geopolimera dobijenih aktivacijom alkalnim silikatom uglavnom je homogenija u poređenju sa mikrostrukturom geopolimera dobijenog primenom alkalnog hidroksida kao aktivatora [96, 97].

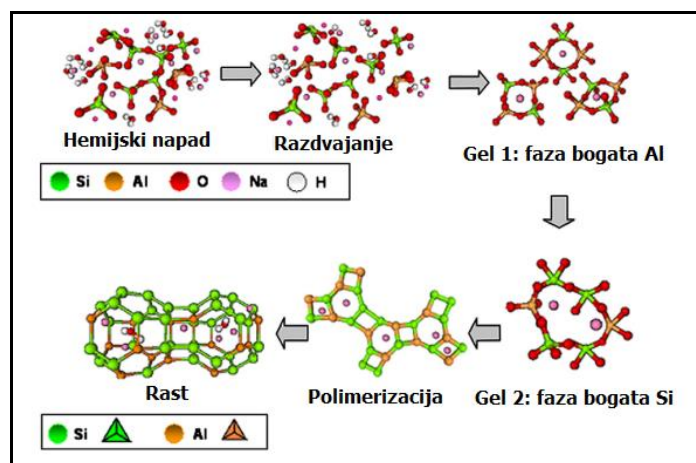
Najčešće korišćene sirovine za sintezu geopolimera su metakaolin i elektrofilterski pepeo. Osim pomenutih sirovina ispitivana je mogućnost upotrebe i drugih alumosilikatnih materijala, kao što su sintetički alumosilikati i prirodni minerali sa višim sadržajem Si i Al [8]. Metakaolin je alumosilikatni materijal koji se dobija dehidroksilacijom kaolina. Iako temperatura i vreme kalcinacije utiču na specifičnu površinu, stepen dehidroksilacije i reaktivnost dobijenog metakaolina, osnovni proizvod reakcije je filosilikat narušene strukture izgrađen od silicijum-oksida i aluminijum-oksida [98]. Zahvaljujući činjenici da se dehidroksilacijom kaolina dobija proizvod relativno homogenog i poznatog sastava, proces sinteze geopolimera na bazi metakaolina može se izvoditi sa dobrim predviđanjem toka reakcije kao i svojstava dobijenog geopolimera [57, 98]. Trenutno dostupna fundamentalna znanja o procesu sinteze i strukturi geopolimera uglavnom su zasnovana na proučavanju sistema u kojima je kao polazni materijal korišćen metakaolin. Na slici 9 je prikazan proces geopolimerizacije metakaolina kao polaznog materijala.



Slika 9. Proces geopolimerizacije od sirovog materijala-metakaolina do geopolimera

Pedesetih godina dvadesetog veka Glukovski (*Glukhovsky*) je predložio opšti model reakcije alkalne aktivacije materijala koji su izgrađeni pretežno od silicijum-oksida i aluminijum-oksida [57, 98]. Model koji je predložio Glukovski je predviđao tri faze procesa: (1) razaranje – koagulacija, (2) koagulacija – kondenzacija i (3) kondenzacija – kristalizacija [57, 98]. Da bi se potpunije objasnio proces geopolimerizacije, model koji je Glukovski predložio je u novije vreme proširen [98-101]. Prilikom reakcije geopolimerizacije, ključni procesi koji se odvijaju su transformacije polaznog čvrstog alumosilikatnog materijala u sintetički alkalni alumosilikat. Ovi procesi su međusobno povezani i odvijaju se istovremeno. Pri kontaktu čestica čvrstog alumosilikatnog materijala i alkalnog aktivatora, dolazi do rastvaranja polaznog materijala reakcijom alkalne hidrolize. U reakciji alkalne aktivacije učestvuje samo amorfnu fazu iz polaznog alumosilikatnog materijala. Transformacija kristalnih faza prisutnih u materijalu, u ovakvim reakcionim uslovima je veoma spora [99]. Rastvaranje površine čvrstih alumosilikatnih čestica ima za rezultat oslobađanje aluminatnih i silikatnih jona u rastvor, najverovatnije u formi monomera [98].

Razumevanju ove faze reakcije geopolimerizacije u velikoj meri su doprinela istraživanja Elkersa (*Oelkers*), koji se bavio ispitivanjem rastvorljivosti alumosilikatnih materijala u baznim uslovima i na različitim temperaturama [102-104].



Slika 10. Model mehanizma reakcije polimerizacije/alkalne aktivacije

Silikatni i aluminatni joni, oslobođeni rastvaranjem čestica polaznog alumosilikatnog materijala, prelaze u rastvor, u kome se već mogu nalaziti silikatni joni koji potiču iz rastvora aktivatora. U sistemu se stoga nalaze brojni silikatni, aluminatni i alumosilikatni joni. Interakcijom silikatnih i aluminatnih monomera oslobođenih rastvaranjem polaznog materijala i silikatnih jona iz rastvora aktivatora, dolazi do formiranja alumosilikatnih oligomera [98]. Postizanje ravnotežnog stanja u takvim uslovima proučavao je Svadl (*Swaddle*) [105]. Proces rastvaranja amorfnog alumosilikata se odvija vrlo brzo pri visokim vrednostima pH, tako da se formira prezasićeni alumosilikatni rastvor. Kao rezultat, u koncentrovanom rastvoru se formira gel jer se oligomeri iz vodenog rastvora povezuju u alumosilikatnu mrežu. Tokom ovog procesa oslobađa se voda koja je utrošena tokom rastvaranja polaznog alumosilikatnog materijala. Stoga, voda igra ulogu reakcionog medijuma i zaostaje u porama gela. Ova vrsta gela se često naziva dvofazna, jer se sastoji od alumosilikatnog gela i vode kao dve odvojene faze [98]. Vreme potrebno da se iz presićenog rastvora alumosilikata formira gel značajno varira u zavisnosti od polaznih materijala, sastava rastvora aktivatora i drugih uslova sinteze. Prethodno opisani procesi obuhvataju prve dve faze procesa alkalne aktivacije po modelu koji je predložio Glukovski. Nakon formiranja gela, nastavlja se preuređivanje u sistemu, povećava se povezanost elemenata alumosilikatne strukture, čijom polimerizacijom dolazi do formiranja trodimenzionalne alumosilikatne mreže gela geopolimera. Na slici 10 je prikazan model polimerizacije gde je više faza procesa označeno kao „gel“, što je u skladu sa eksperimentalnim rezultatima [99] i numeričkim modelima za sintezu geopolimera od metakaolina i od elektrofilterskog pepela [58, 106]. Proces strukturnog preuređivanja određuju mikrostrukturu i raspodelu veličina pora u materijalu, koje su od ključnog značaja za mnoga fizička svojstva materijala [99, 107].

2.6.1. Uticaj alkalnog aktivatora na proces polimerizacije

Mreža alumosilikatnog gela koji se formira tokom reakcije zavisi ne samo od koncentracije rastvorljivih silikata u rastvoru aktivatora, već i od stepena polimerizacije silikatnih jona u rastvoru, koji je određen pH vrednošću rastvora aktivatora [98, 108]. Unutrašnja uređenost i stabilnost geopolimera raste sa porastom koncentracije rastvorljivih silikata u rastvoru aktivatora [94, 109, 110]. U uzorcima geopolimera sintetisanih korišćenjem rastvora sa velikom koncentracijom rastvorljivih silikata čak i posle dugog vremena starenja ne uočava se pojava kristalnih faza. Povećanje koncentracije rastvorljivih silikata u rastvoru aktivatora smanjuje uređenost strukture na većim rastojanjima, u smislu izostanka pojave kristalnih zeolita kao sekundarnih produkata reakcije, ali ne menja mehanizam reakcije geopolimerizacije [98]. Ukoliko se za sintezu geopolimera koristi rastvor u kome je koncentracija rastvorljivih silikata niža, značajno se ubrzava proces uređivanja

strukture u forme zeolita. Međutim, ako je stepen polimerizacije silikatnih jona u rastvoru aktivatora viši, sintetisani gel geopolimera pokazuje amorfnu strukturu [108].

Menjanje odnosa $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ u rastvoru alkalnog silikata značajno utiče na stepen polimerizacije rastvorenih jona [105], što bitno utiče na strukturu i svojstva gela geopolimera sintetisanog korišćenjem određenog rastvora [97]. Pokazano je da aluminatni joni najlakše reaguju sa silikatnim jonima nižeg stepena umreženosti, monomerima i dimerima. Na strukturu geopolimera više utiče stepen polimerizacije silikatnih jona u rastvoru aktivatora, nego koncentracija rastvorenih silikata [98].

2.6.2. Termodinamički parametri procesa alkalne aktivacije

Termodinamički parametri su veličine kojima opisujemo stanje sistema. Poznavanje termodinamičkih veličina je od velikog značaja za sintezu poroznih materijala koji bi se koristili za adsorpciju (radionuklida, teških metala) [9-14]. Na sintezu poroznog silikatnog materijala utiče sastav binarne smeše alkalnog aktivatora, njegova viskoznost, kao i temperatura. Poznavanjem promena u gustini i viskoznosti u pomenutim binarnim smešama dobija se jasna slika o tome kako će se ponašati navedeni sistem pri različitim procesnim uslovima i u kolikoj meri ispitivani sistem (reakcija polimerizacije polaznih prethodno termički tretiranih, amorfizovanih alumosilikatnih prekursora sa alkalnim aktivatorom) odstupa od idealnog stanja (alkalni aktivator). Dobijeni podaci mogu imati značaj i sa aspekta ispitivanja efekta mešljivosti koji se javljaju prilikom formiranja višekomponentnih sistema.

2.6.2.1. Temperatura

Pojam “temperatura” predstavlja osnovni pojam u termodinamici i fizičku veličinu koja karakteriše toplotno stanje tela u odnosu na uslovno izabrano nulto stanje.

Struktura i sastav alumosilikatnih prekursora se može modifikovati zagrevanjem na određenim temperaturama, koje zavise od vrste minerala, veličine čestica i režima zagrevanja. U suštini se mogu razlikovati četiri temperaturne oblasti na kojima dolazi do značajnih promena u strukturi [48, 31]. Jedna od temperaturnih oblasti je temperatura iznad dehidracije i ispod dehidroksilacije. Zagrevanjem alumosilikata u režimu od sobne temperature do temperature na kojoj počinje dehidroksilacija dolazi do otpuštanja adsorbovane i hidratacione vode. Kao rezultat javlja se urušavanje međuslojnog prostora, poroznost se menja, kao i kiselo-bazna svojstva površine i međuslojeva. Ispitivanjem promena koje nastaju u strukturi alumosilikatnog prekursora u funkciji mogućeg predtretmana, temperature, brzine zagrevanja, hladjenja, zadržavanja na određenoj temperaturi su takođe parametri koji direktno utiču na fizičko-hemijske, mehaničke osobine, a samim tim i na primenu poroznog silikatnog materijala [111-117]. Definisane ovih parametara i direktno poređenje sa nekom od pomenutih osobina materijala, kao i sa poroznošću samog materijala ovo istraživanje daje značajan pomak u odnosu na dosadašnja istraživanja. Pronalaženje adekvatnog modela koji bi mogao da dovede u vezu parametre procesa termičkog tretmana alumosilikatnog prekursora sa poroznošću dobijenog materijala predstavlja jedan od potencijalnih ciljeva za dalja ispitivanja.

2.6.2.2. Gustina, indeks refrakcije, viskoznost

Termodinamički parametri koji su neophodni za karakterizaciju čistih komponenata i njihovih smeša su gustina, indeks refrakcije i viskoznost. Za izračunavanje prenosa toplote i mase kao i za razne inženjerske proračune strujanja i mešanja fluida neophodno je znati vrednosti gustine dok je za kontrolu procesnih parametara, određivanje koncentracije pri separacijama, kao i za primenu u prehrambenoj industriji, medicini i kontroli kvaliteta neophodno poznavanje indeksa refrakcije koji predstavlja važnu fizičku karakteristiku čiste supstance.

Viskoznost predstavlja transportno svojstvo fluida, koje je važno za hidrauličke proračune, transport fluida kroz cevi i porozne površine, kao i u mnogim procesima koji uključuju prenos toplote i mase. Dopunske termodinamičke veličine, izračunate iz ovih osnovnih veličina, daju uvid u neidealno ponašanje smeše i međusobne interakcije i geometrijsko pakovanje između komponenata smeše na molekularnom nivou.

Ove veličine su značajne za razumevanje materije na mikroskopskom nivou, ali i za ponašanja sistema kao posledice složene strukture molekula i međumolekulskih interakcija koje su prisutne u svakoj realnoj smeši. Poznavanje ovih parametara u temperaturnom opsegu, daje nam bolji uvid u strukturu same smeše.

2.6.2.3. Brzina zvuka

Brzina zvuka je brzina mehaničke vibracije kroz neku supstancu [118]. Brzina zvuka se menja u zavisnosti od sredine kroz koju prolazi. Uopšteno govoreći, imajući u vidu elastičnost supstitucijalnih sredina, može se uočiti pravilnost koja se odnosi na brzinu zvuka kroz sredine određenih agregatnih stanja. Tako se zvuk, po pravilu najbrže prostire kroz čvrste sredine, nešto sporije kroz tečne, a još sporije kroz gasovite. Zvuk je u tečnoj sredini longitudinalan talas. Brzina zvuka u tečnoj sredini se računa po formuli:

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (1)$$

gde je ρ gustina, a K modul stišljivosti [84].

2.6.3. Uticaj temperature i vremena na proces polimerizacije

Za odvijanje reakcije alkalne aktivacije uglavnom je neophodna blago povišena temperatura [57, 98, 119]. Ispitivanje uticaja temperature na kojoj se odvija sinteza geopolimera na primeru elektrofilterskog pepela kao polaznog materijala, kao i vremenskog perioda tokom koga se odvija starenje na povišenoj temperaturi, pokazalo je da sa povećanjem temperature sinteze i vremena starenja dolazi do porasta čvrstoće, ali da postoji granica nakon koje je porast čvrstoće sa porastom temperature spor [109, 120]. Sa porastom temperature na kojoj se odvija reakcija alkalne aktivacije, vreme potrebno da se dostigne maksimalna vrednost čvrstoće se skraćuje [109].

2.7. Primena alkalno aktiviranih materijala kao poroznih silikatnih materijala

Kao što je već ranije pomenuto, porozni silikatni materijali nalaze primenu u oblasti zaštite životne sredine adsorpcijom teških metala, smanjenjem efekta staklene bašte, dok u građevinarstvu kao zamena za Portland-cement, poboljšanjem mehaničkih osobina materijala. Rezultati proistekli iz ove disertacije doprinose približavanju mogućnosti šire upotrebe poroznih silikatnih materijala.

Kako na sintezu poroznog silikatnog materijala utiče sastav binarne smeše alkalnog aktivatora, njegova viskoznost kao i temperatura, poznavanjem promena u gustini i viskoznosti u pomenutim binarnim smešama dobija se jasna slika o tome kako će se ponašati navedeni sistem pri različitim procesnim uslovima. Dobila bi se baza podataka termodinamičkih karakteristika ispitivanih sistema u širokom temperaturnom i opsegu koncentracija binarne smeše alkalnog aktivatora.

2.7.1. Površinske osobine i stabilnost disperzija

Naelektrisanje čestica jedan je od parametara koji određuje fizičku stabilnost disperznih sistema, sistema gde su čestice u stalnom kretanju. Čestice prilikom kretanja iskazuju potencijal prema disperzionoj sredinini koji je jednak potencijalu na ravni klizanja i naziva se "zeta" potencijal. Ravan klizanja predstavlja graničnu površinu između pokretnog i nepokretnog dela difuznog dela električnog dvojnog sloja. "Zeta" potencijal je merljiva veličina. Njegovo fizičko svojstvo je od presudnog značaja za stabilnost koloidnih čestica. Što je zeta potencijal veći, veće su i odbojne sile između koloidnih čestica, pa je disperzija stabilnija. Ako čestice u disperziji imaju visoke pozitivne ili visoke negativne vrednosti zeta potencijala doći će do njihovog međusobnog odbijanja što povećava stabilno stistema. Apsolutne vrednosti zeta potencijala mogu biti i pozitivne i negativne i kreću se uglavnom od -20 mV do +60 mV. Vrednosti veće od 30mV uglavnom ukazuju na dobru fizičku stabilnost, dok vrednosti od 60 mV ukazuju na veoma dobru dugoročnu stabilnost. Za vrednost zeta potencijala oko -20mV smatra se da obezbeđuje kratkoročnu stabilnost, dok vrednosti od -5 do +5 mV ukazuju na agregaciju. To se odnosi isključivo na surfaktane niske molekulske mase i sisteme u kojima je dominantan mehanizam stabilizacije-elektro statička stabilizacija [121].

Za određivanje vrednosti zeta potencijala (elektro kinetičkog potencijala) čestica metakaolina, kao mere stabilnosti koloidnog sistema, na osnovu njihove elektroforetske pokretljivosti, korišćena je Smoluchovsk-ogi jednačina (2).

$$\xi = \mu\eta/\varepsilon \quad (2)$$

gde je: ξ -zeta potencijal, μ -pokretljivost, η -viskoznostsuspenzije, ε -dielektričnost.

U ovom radu zeta potencijal je određen primenom tehnike elektroforetske pokretljivosti, kojom se meri kretanje čestica u primenjenom električnom polju. S obzirom da je zeta potencijal funkcija naelektrisanja na površini čestica i elektrolita prisutnih u disperzionom medijumu, merenje zeta potencijala za sve ispitivane uzorke izvedeno je u bidestilovanoj void i originalnom disperzionom medijumu da bi se izbegla fluktuacija u zeta potencijalu ispitivanih uzoraka.

2.7.2. Adsorpcija teških metala iz vodenih rastvora

Jedan od faktora koji utiče na životnu sredinu je i prisustvo teških metala u zemljištu, vodi i vazduhu. Najčešći teški metali koji se nalaze u životnoj sredini su kadmijum, cink, olovo, bakar, hrom [122].

Voda je jedan od najdragocenijih prirodnih resursa na planeti Zemlji koji je neophodan za život i održivost biljaka, životinja kao i čoveka. Voda zauzima oko 71% površine planete Zemlje i to uglavnom kao slana voda koja je raspoređena u morima i okeanima (97,5 %). Uprkos tim velikim zalihama vode, samo oko 2,5 % od ukupne zapremine pripada slatkim vodama, a literaturni podaci ukazuju da je samo oko 1 % planetarne vode dostupno za ljudsku potrošnju, kao i da se oko 1,2 milijardi ljudi susreće sa problemom pristupa čistoj vodi za piće zbog velike zagađenosti [123].

Zagađenje vode se definiše kao bilo koja promena fizičkih, hemijskih i bioloških parametara kvaliteta vode koji imaju negativan uticaj na biološke sisteme. Najčešće se javlja kao posledica akumulacije različitih tečnih, čvrstih i gasovitih zagađujućih materija koje vode poreklo iz industrije, domaćinstva i poljoprivrede. Među najčešće zagađivače koji se mogu pronaći u zagađenim vodama ubrajaju se teški metali (kadmijum, cink, olovo), organska jedinjenja, mikroorganizmi i različiti hemijski proizvodi [124].

U cilju rešavanja problema zagađenja vodenih sistema koriste se različite metode koje jedne u odnosu na druge imaju određene prednosti i nedostatke. Hemijsko taloženje, jonska izmena, membranska filtracija, elektrohemijske metode i adsorpcija ubrajaju se u najčešće primenjivane metode. Visoka cena instrumenata i materijala, niska efikasnost, loša selektivnost i problem rukovanja sa otpadnim materijalom koji nastaje u procesu prečišćavanja voda, su samo neki od nedostataka pomenutih metoda. U odnosu na ostale metode, adsorpcija se izdvaja zbog jednostavnosti, fleksibilnosti i lakog izvođenja, kao i mogućnosti upotrebe jeftinih, alternativnih materijala čime se doprinosi sniženju cene celokupnog procesa prečišćavanja [124].

Različiti prirodni i sintetički materijali kao što su ugljenični materijali (aktivni ugalj), prirodne gline, zeoliti, poljoprivredni i industrijski otpad uspešno se koriste za uklanjanje teških metala iz zagađenih vodenih sistema. Među brojnim prirodnim, alternativnim materijalima koji se danas koriste za tretman zagađenih voda izdvajaju se glineni minerali, najčešće smektitni (montmorionit), zbog velikog kapaciteta katjonske izmene (*eng. cation exchange capacity, CEC*), jonske selektivnosti, velike specifične površine, hemijske i mehaničke stabilnosti, velike dostupnosti i niske cene [124].

Kadmijum i njegova jedinjenja su otrovni čak i pri niskim koncentracijama i akumuliraju se u organizmu. Izuzetno je kancerogen i udisanje isparenja kadmijuma može da dovede do groznice, edema i nekroze epitela pluća i smrti. Njegovo prisustvo u organizmu može da nanese ozbiljne zdravstvene probleme kao i neke veće i trajnije posledice, Utiče na pojavu bubrežne disfunkcije, hipertenzije i anemije. Gutanje čak i najmanje količine kadmijuma uzrokuje trenutno trovanje i trajno oštećenje jetre i bubrega [125]. Zbog svih negativnih uticaja kadmijuma, teži se njegovoj adsorpciji pa shodno tome, porozni silikatni materijali pronalaze sve veću primenu u zaštiti životne sredine.

U navedenim ranijim istraživanjima materijali koji su se pokazali efikasni za imobilizaciju cinka [126] i olova [127], nisu pokazali istu efikasnost kod adsorpcije kadmijuma. Maingi i saradnici [128] su istraživali adsorpciju kadmijuma na geopolimerima nastalim od obične gline i od

pirinčane ljuske, dok su se drugi [129] bavili istraživanjem adsorpcije jona kadmijuma na česticama geopolimera na bazi letećeg pepela.

2.7.3. Primena hibridnih AAM

U poslednje vreme sve je veće interesovanje za mešanje dva različita sistema, organskog i neorganskog, što bi doprinelo nekim poboljšanim svojstvima, kao što su vreme podešavanja [130], poboljšana obradivost [131], smanjeno skupljanje [132], poboljšana mehanička svojstva i izdržljivost [133]. Da bi se poboljšala svojstava geopolimernih materijala, poput male čvrstoće na savijanje, što ograničava njihovu primenu kao strukturnog materijala, došlo je do stvaranja geopolimernih kompozita. Razvijena je nova klasa geopolimernih kompozita sa organskom matricom [134, 135] sa glavnim ciljem da se poboljša otpornost na požar organskih polimera i smanji proizvodnja dima koji nastaje njihovim sagorevanjem, kao i da se poboljšaju mehaničke osobine. Ovi kompoziti su takođe nazvani „hibridni“ neorgansko-organski kompoziti. Nova klasa kompozita koju je opisao Hussain dobijena je ugrađivanjem geopolimera u umreženu polimernu strukturu, prilagođavajući hemijski sastav komponenata. Konkretno, dvofunkcionalna epoksidna smola, diglicidil etar bisfenola A, pomešana je sa malom količinom geopolimera (20% težinske frakcije) u prisustvu sredstva za očvršćavanje [134, 135]. Na ovaj način je dobijen hibridni materijal sa odličnim mehaničkim svojstvima i poboljšanom vatrostalnošću.

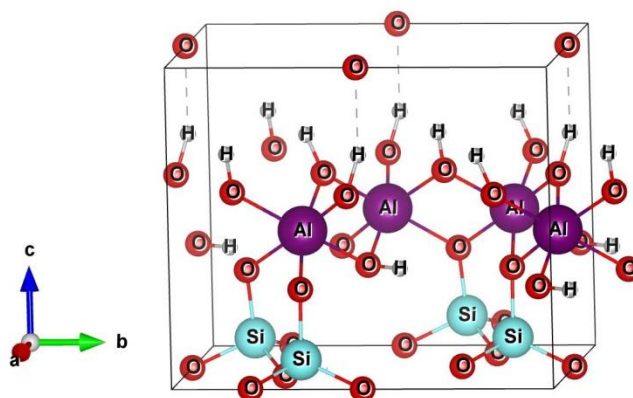
Razvoj hibridnih materijala predstavlja izuzetno zanimljivo i relevantno polje istraživanja za potencijalno korisna fizička svojstva koja bi mogla proisteći iz međusobnih interakcija dve hemijski nekompatibilne faze [136]. Podešavanjem hemijskog sastava komponenata, moguće je sintetisati različite vrste materijala sa različitim svojstvima, čija primena zavisi od odnosa organske i neorganske faze [137]. Ovi novi materijali imaju znatno smanjenu krtošću u odnosu na geopolimernu matricu. Iz ovih razloga hibridni materijali bi se mogli koristiti za sve primene u kojima je upotreba čistog geopolimera ograničena njegovom krtošću, kao što je izrada termoizolacionih ili termootpornih ploča sa poboljšanom izdržljivošću. Štaviše, ovi materijali mogu pokazati korisnija reološka svojstva na polju restauracije i sanacije oštećenog betona i kod zidanja.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Materijali

3.1.1. Kaolinit

Kaolinit, glina visokog kvaliteta prikupljena je na lokaciji "Rudovci" u okolini Lazarevca, Srbija i predstavlja početni ispitivani materijal u ovoj disertaciji. Mineral kaolinit (hidratisani aluminijum-disilikat - $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je osnovni mineral kaolinske gline. Struktura kaolinita je prikazana na slici 11.



Slika 11. Prikaz sadržaja jedinične ćelije u strukturi kaolinita, paralelno kristalografskoj osi *c*

Nenadović i saradnici [138] su u svom radu odredili hemijski sastav gline kaolinskog tipa. Glavne komponente prirodnog sirovog kaolina su oksidi: SiO_2 - 55,5%; Al_2O_3 - 24,6%; Fe_2O_3 - 10,13%. Rendgenskom difrakcijom na polikristalnom uzorku određen je fazni sastav i prisustvo kristalnih faza, kaolinita, ilita i kvarca. SEM analizom je utvrđeno da postoji izvesno uređenje strukture, gde manje čestice okružuju veće. Međutim, ljuspičasta struktura sirovog kaolinita nakon mlevenja je modifikovana. Usled mlevenja, dolazi do razbijanja slojeva sirovog kaolinita, što dovodi do pojave većeg broja čestica mikro veličine, kao i veće specifične površine [138].

Na osnovu ovih istraživanja, pokazano je da su strukturne karakteristike ispitivanog kaolina pogodne i za mehanohemijske i za termičke tretmane planirane u ovoj disertaciji [138].

3.1.2. Metakaolin

Metakaolin (MK) se dobija termičkom aktivacijom-kalcinacijom kaolinske gline koja se prvo osuši, samelje i proseje. Da bi se snizila cena proizvodnje, veliki broj istraživanja je usmeren na razvoj procesa za dobijanje MK iz kaolinske gline koja sadrži različite nečistoće/primeše, bez prethodne faze prečišćavanja. Karakteristike proizvedenog MK zavise od: sastava i strukture kaolinske gline, primenjenog postupak prečišćavanja gline, uređaja u kome se izvodi termička aktivacija (rotacione peći, fleš-kalcinacija i aktivacija u fluidizovanom sloju), uslova termičke aktivacije, mlevenja/finoće.

Termička aktivacija se zasniva na zagrevanju kaolinske gline u cilju dehidroksilacije kaolinita i uklanjanje organskih primesa. Potrebno je postići potpunu dehidroksilaciju da bi se dobio metakaolin sa dobrim pucolanskim svojstvima [139]. U zavisnosti od temperature zagrevanja, dolazi do različitih promena [140]:

- ❖ na temperaturama ispod 100 °C dolazi do oslobađanje adsorbovane i površinski vezane vode;
- ❖ na temperaturama između 120 i 400 °C javlja se gubitak mase, koji se povezuje sa procesom predehidroksilacije, kao rezultat reorganizacije u oktaedarskom sloju kaolinita [141]
- ❖ pri temperaturi od 500 do 800 °C dolazi do dehidroksilacije kaolinita, gde on gubi vodu ali zadržava kristalnu strukturu dvodimenzionalnog reda i nastaje metakaolin, i to prema reakciji



Termička aktivacija je izvedena u laboratorijskoj peći sa programiranim zagrevanjem u atmosferi vazduha u temperaturnom intervalu od 30 do 750 °C, brzinom zagrevanja od 10° /min i zadržavanjem na 750 °C tri sata. Hlađenje je bilo spontano do sobne temperature.

3.1.3. Alkalni aktivator

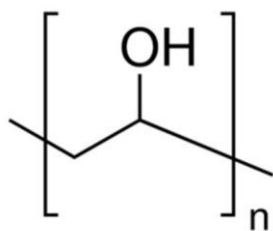
Kao alkalni aktivatori najčešće se koriste rastvori alkalnih hidroksida i alkalnih silikata. Natrijum-hidroksid ili kalijum-hidroksid su najčešće upotrebljavani alkalni hidroksidi, dok se kao alkalni silikat koristi natrijum silikat (vodeno staklo).

Alkalni aktivatori su pripremljeni mešanjem natrijum silikata i NaOH istih proizvođača (Fisher Scientific, Bishop Meadow Road, Loughborough, LE115RG, UK Acros Organics, Janssen Pharmaceuticaaan 3a, Belgium) različitih molariteta od 2 mol/dm³ do 16 mol/dm³ sa korakom dva. Zapreminski odnos Na₂SiO₃ / NaOH je bio konstantan u svim eksperimentima i iznosio je 1.6.

3.1.4. Organska faza-poli(vinil alkohol)

Herman i saradnici [142] su još 1924. godine otkrili i razvili metodu za sintezu poli(vinil-alkohol-a) (PVA). Za razliku od većine vinil-polimera, PVA se ne priprema polimerizacijom odgovarajućeg monomera. Monomer, vinil-alkohola postoji jedino u tautomernom obliku kao acetaldehyd. Kao monomer jako je nestabilan i brzo se tautomerizuje pa se dobijanje PVA provodi hidrolizom, tj. alkoholizom drugog polimera, polivinil-acetata (PVAc). Alkoholizom se uklanja acetatna grupa iz molekula PVAc bez narušavanja strukture. Sastoji se uglavnom od 1,3-diolnih veza [-CH₂-CH (OH) -CH₂-CH (OH)-], kao što je prikazano u idealizovanoj formuli, ali sadrži i nekoliko procenata 1,2-diola [-CH₂-CH (OH) -CH (OH) -CH₂-], zavisno od uslova polimerizacije vinil-estarskog prekursora. Broj monomera u PVA [(C₂H₄O)_n] varira od 500 do 5000, pa i molekulska masa može da varira od 20.000 do 200.000 Da [143].

Na slici 12, je dat prikaz strukturne formule poli(vinil-alkohola). Fizička svojstva sintetičkog polimera PVA zavise od metode dobijanja, molekulske mase, taktičnosti (izotaktičan, sindiotaktičan ili ataktičan PVA), stepena polimerizacije i stepena hidrolize. Povećanjem molekulske mase i stepena hidrolize, poboljšavaju se i razna svojstva poput viskoznosti, otpornosti na rastvaranje, čvrstoće adhezije, čvrstoće na istezanje i oblikovanje filmova [143].



Slika 12. Strukturna formula poli(vinil-alkohola)[144]

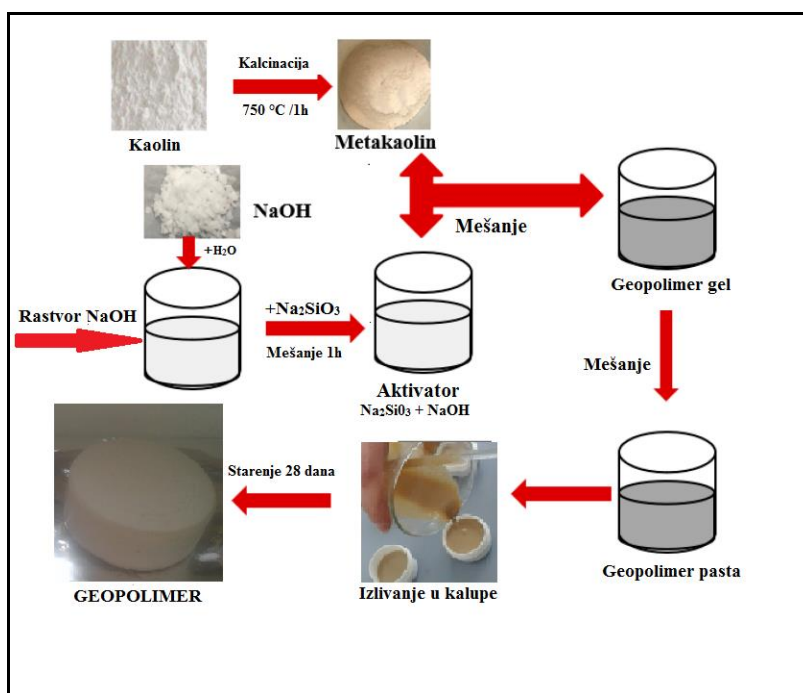
Poli(vinil- alkohol) je sintetički hidrofilni linearni polimer, bezbojan i bez mirisa, rastvorljiv u vodi. Kao rastopljen u vodi ima odlična hemijska, mehanička i fizička svojstva. Svojstva polimera zavise od količine preostalih estarskih grupa. Kada se reakcija „alkoholize“ nastavi do kraja, nastali produkt je veoma rastvorljiv u vodi ali i nerastvorljiv u gotovo svim organskim rastvaračima. PVA se koristi kao sirovinski materijal za "vinilon", prvo sintetičko vlakno izrazite jačine od kojeg je i napravljen PVA hidrogel. Osim toga, PVA se koristi i kao sirovina za filmove i acetilne smole, zatim kao sredstvo za obradu tekstila, kao adhezivni agens, stabilizator polimerizacije polivinil-hlorida i neorgansko vezivo.

Za sintezu hibridnih alkalno aktiviranih materijala kao organska faza je korišćen poli(vinil-alkohol) (PVA), proizvođača MERCK-ALKALOID, Skoplje.

3.2. Sinteza alkalno aktiviranog materijala

Zahvaljujući činjenici da se dehidroksilacijom kaolinita dobija proizvod relativno homogenog i poznatog sastava, proces sinteze AAM na bazi metakaolina može se izvoditi sa dobrim predviđanjem toka reakcije kao i svojstava dobijenog geopolimera [57, 98].

Za sintezu alkalno aktiviranog materijala korišćen je metakaolin kao čvrsta faza i alkalni aktivator kao tečna faza. Na slici 13 je prikazan proces polimerizacije alkalno-silikatnog materijala od nastanka metakaolina do geopolimera.



Slika 13. Proces geopolimerizacije od nastanka metakaolina do geopolimera

Referentni geopolimer (GP) je formiran iz metakaolina i alkalnog aktivatora (odnos čvrste i tečne faze se kretao od 0.85 do 1.0), koji su mešani tokom 10 min, zatim izlivani u kalupe određenih dimenzija, a zatim ostavljeni na sobnoj temperaturi 24h. Nakon toga dobijeni uzorci su sušeni u sušnici 48h na temperaturi od 60°C.

3.3. Sinteza organsko-neorganskog hibridnog alkalno aktiviranog materijala

Za sintezu hibridnog AAM su korišćeni isti materijali kao i za sintezu neorganskog AAM uz dodatak organske faze poli(vinil alkohola) (PVA). Za sintezu alkalnog aktivatora, korišćen je rastvor NaOH molariteta 12mol/dm³. Masa dodatog PVA je iznosila 1% i 2% u odnosu na masu MK. PVA je homogenizovan sa MK i dodat u alkalni aktivator. Smeša je homogenizovana 10 min, a zatim izlivana u kalupe određenih dimenzija koji su ostavljeni na sobnoj temperaturi 24h. Nakon toga dobijeni uzorci su sušeni u sušnici 48h i na temperaturi od 60°C.

3.4. Ispitivanje termodinamičkih parametara alkalnog aktivatora

3.4.1. Eskperimentalno merenje gustine i brzine zvuka

Pomoću digitalnog gustinomera Anton Paar DSA 5000 M su merene gustina kao i brzina zvuka. Model sadrži U cevi (sa ugrađenom automatskom korekcijom viskoznosti), sa ponovljivošću $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ za gustinu, $\pm 0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ za brzinu zvuka i $\pm 0.001 \text{ K}$ za temperaturu. Opseg merenja gustina na ovom aparatu je od 0 do $3 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ i brzina zvuka od 1000 do 2000 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Sva merenja se vrše u opsegu temperature od 288.15 K do 333.15 K. Kalibracija aparature je izvođena uz pomoć vazduha i Milipor vode.

3.4.2. Eskperimentalno merenje indeksa refrakcije

Na automatskom refraktometru (model Anton Paar RXA 156), koji radi na talasnoj dužini 589 nm, merem je indeks refrakcije n_D . Uređaj ima ugrađen termostat tačnosti $\pm 0.03 \text{ K}$, pomoću kojeg je temperatura uzoraka održavana konstantom tokom merenja. Opseg merenja indeksa refrakcije je od 1.32 do 1.56 i u temperaturnom opsegu od 288.15 K do 333.15 K. Kalibracija aparature je izvođena korišćenjem Milipor vode. Detaljan opis Anton Paar RXA 156 instrumenata, kao i princip po kome funkcioniše merenje gustine i indeksa refrakcije mogu se naći u doktorskoj tezi Dr Radović [145], u kom je objašnjena eksperimentalna procedura rada na ovim instrumentima.

3.4.3. Eskperimentalno merenje viskoznosti

Pomoću digitalnog Stabinger viskozimetra (model SVM 3000/G2), merena je viskoznost η . Ovaj instrument sadrži dve merne ćelije: jedna meri gustinu uzorka, dok druga meri dinamičku viskoznost. Ponovljivost merenja dinamičke viskoznosti i gustine je 0.35 % i $\pm 0.5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, redom. Pomoću ugrađenog termostata, temperatura u ćeliji je regulisana do $\pm 0.01 \text{ K}$ tokom same procedure merenja. Opseg merenja viskoznosti je od 0.2 do 20 000 mPa·s i u temperaturnom intervalu od 288.15 K do 333.15 K. Detaljan opis aparata SVM 3000/G2, kao i princip merenja viskoznosti može se naći u doktorskoj tezi Dr Spasojević [146].

3.5. Metode karakterizacije metakaolina i alkalno aktiviranih materijala

Karakterizacija polaznih sirovina i karakterizacija dobijenih alkalno aktiviranih materijala je izvedena primenom sledećih eksperimentalnih tehnika.

3.5.1. Rendgenska fluorescentna analiza (XRF)

Za određivanje hemijskog sastava korišćena je X-fluorescencija. XRF spada u emisijsku tehniku. To je metoda koja omogućava kvalitativne i kvantitativne analize gotovo svih elemenata od Na do U prisutnih u nepoznatom uzorku. Analiza nije destruktivna, ima visoku preciznost i tačnost, a moguće je istovremeno određivati više elemenata. Zračenjem materijala visokoenergetskim elektronima, izbacuje se elektron iz unutrašnje ljuske, pa se ta mesta popunjavaju elektronima sa spoljnih ljuski i pri tome emituju rendgenske talase karakteristične za taj atom [147]. Na tom svojstvu se bazira rendgenska fluorescentna analiza (XRF) pomoću koje se može kvantitativno odrediti hemijski sastav uzoraka.

Princip rada uređaja *XRF* zasniva se na merenju talasne dužine (*WD XRF*) ili energije (*ED XRF*) fotona i intenziteta karakterističnog zračenja, emitovanog iz uzorka. Sve informacije za analizu su sadržane u snimljenom spektru, koji je linijski spektar sa svim karakterističnim linijama elemenata prisutnih u materijalu koji se analizira. Ovo omogućava identifikaciju prisutnih elemenata i određivanje njihovih masa ili koncentracija. Ostale interakcije, uglavnom, elastična i neelastična rasipanja primarnog zračenja na uzorku i u uređaju su odgovorni za nastanak fona (pozadinskog signala).

XRF analiza uzoraka je izvedena postojećom pripremom preko fundamentalne metode na aparatu NEX ED-XRF, bez ikakve kalibracije.

3.5.2. Određivanje specifične površine i poroznosti materijala (BET metoda)

Na osnovu karakteristika samog materijala kao i načina njegovog dobijanja, materijali koji imaju „razvijenu“ površinu sadrže i veliki broj pora različitih oblika i dimenzija, tako da i sama raspodela pora kao i njihova specifična površina predstavljaju važne parametre kojima se opisuju ovakvi materijali [148]. Proučavanjem površinskih osobina može se primetiti jasna razlika između spoljašnje površine koja predstavlja površinu svih pora i njena je površina veća od dubine. Obrnuto je za unutrašnju površinu materijala. Zbog različitog oblika i dimenzija pore se mogu klasifikovati na osnovu prečnika cilindričnih pora ili rastojanja između zidova pora na: makro-, mezo- i mikro-pore [149]. Primena ove metode je veoma pogodna kod dobijanja materijala sa određenim karakteristikama u smislu povećanja specifične površine i dobijanja određenog tipa poroznosti [150].

Određivanje specifične površine kao i raspodele pora se vrši merenjem adsorpcije azota i to na temperaturi tečnog azota $T = -196$ °C. Pomoću BET metode (Brunauer-Emmett-Teller, (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA)) se izračunava specifična površina [151]. BET metoda se zasniva na pretpostavci da se adsorpcija azota vrši u monomolekulskom sloju.

3.5.3. Raspodela veličine čestica (PSD)

Interes za merenjem raspodele veličina čestica potiče od činjenice da svojstva disperznih materijala zavise od veličine čestica i uniformnosti raspodele. Danas je, zbog jednostavnosti i preciznosti, metoda analize difrakcije laserske svetlosti na česticama primarna metoda za ispitivanje raspodele veličina u disperznim sistemima (čestica, emulzija, sola). Laserska difraktometrija (LD) se bazira na činjenici da je prostorni raspored difraktovane svetlosti funkcija veličine čestica uzorka koji se analizira [152].

Da bi se došlo do tačnih podataka o analiziranim sistemima čestica najbitnije je razumeti i uzeti u obzir više veoma važnih faktora, kao što su priroda materijala, instrument, metodologija merenja i verifikacija rezultata. Pod prirodom materijala podrazumevaju se njegova fizička i hemijska svojstva koja su bitna za pripremanje i analizu, tačnije, to su: reaktivnost, rastvorljivost, fazni sastav, i što je najbitnije za analizu podataka optička svojstva materijala [152]. Raspodela veličine čestica merena je pomoću instrumenta Mastersizer2000, Malvern Instruments Ltd., UK, koji radi na principu analize difraktovane svetlosti.

3.5.4. Gama spektrometrijska analiza

Radiološka karakterizacija uzoraka kaolina, metakaolina i sintetisanog geopolimera urađena je gama spektrometrijskom metodom. Gama spektrometrijskom metodom vrši se identifikacija radionuklida gama emitera prisutnih u ispitivanom uzorku, kao i njihova “količina”, odnosno specifična aktivnost. Merenja su sprovedena u skladu sa međunarodnim preporukama [152]. Priprema uzoraka sastoji se od mehaničkog usitnjavanja/mlevenja. Tako pripremljeni uzorci stavljeni su u PVC cilindrične posude zapremine 125 ml i zatopljeni pčelinjim voskom u cilju postizanja radioaktivne ravnoteže ^{226}Ra i njegovih potomaka. Merenja su urađena na poluprovodničkom HPGe spektrometru (AMETEK-AMT ORTEC GEM30-70, 37% relativne efikasnosti i rezolucijom 1,8 keV na liniji ^{60}Co od 1332 keV). Za pripremu standarda za energetska i kalibraciju efikasnosti spektrometra, prema preporukama IAEA [153], korišćen je sertifikovani rastvor mešavine radionuklida gama emitera (^{241}Am , ^{109}Cd , ^{139}Ce , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{113}Sn , ^{85}Sr , ^{51}Cr , ^{210}Pb i ^{88}Y) (CMI) [154]. Spektri ispitivanih uzoraka snimani su i analizirani pomoću programskog paketa Genie2000 (Canberra), a svi proračuni izvršeni su pomoću softvera Mathematica 5.2 (Wolfram Research, Inc.). Kako bi se postigla odgovarajuća merna nesigurnost, merenja su trajala i do 80000 s. Izvršena je korekcija na fon i pri određivanju specifične aktivnosti korišćena je formula:

$$A_s = \frac{N(E)/t}{\varepsilon(E)mp_\gamma}, \quad (4)$$

gde su A_s specifična aktivnost merenog radionuklida (Bq/kg), $N(E)$ površina ispod pika na energiji E korigovana na fon, $\varepsilon(E)$ efikasnost detekcije na datoj energiji, p verovatnoća emisije fotona, t -vreme merenja uzorka (s), m masa uzorka (kg).

Na osnovu rezultata gama spektrometrijske analize računa se radijumski ekvivalent aktivnosti, Ra_{eq} (Bq/ kg) koji služi za normiranje doprinosa prirodnih radionuklida ukupnoj izloženosti jonizujućem zračenju, zatim indeks radijacionog rizika H_{ex} (Bq/ kg), (external hazard index), jačina eksterne apsorbovane doze \dot{D} (nGy/h) i godišnja efektivna doza EDR (mSv/y). Proračuni su izvedeni u skladu sa UNSCEAR 2000 [155] pod pretpostavkom da se ispitivani materijali javljaju u životnoj sredini.

Radijumski ekvivalent aktivnosti definisan je kao suma aktivnosti za upoređivanje specifičnih aktivnosti materijala koji sadrže različite radionuklide ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K [156] i računa se kao:

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + 1.43A_{Th} + 0.077A_K \quad (5)$$

gde su: A_{Ra} , A_{Th} i A_K specifične aktivnosti (u Bq/kg) ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K , respektivno.

Za ograničavanje doze zračenja iz materijala definiše se indeks radijacionog rizika usled spoljašnjeg izlaganja [157, 158]:

$$H_{ex} = \frac{A_{Ra}}{370} + \frac{A_{Th}}{259} + \frac{A_K}{4810} \leq 1 \quad (6)$$

Jačina eksterne apsorbovane doze usled prisustva radionuklida ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K u ispitivanim uzorcima izračunata su na osnovu jednačine (7) [158, 159] i faktora konverzije 0.462 (nGy/h)/(Bq/kg) za ^{226}Ra , 0.604 (nGy/h)/(Bq/kg) za ^{232}Th i 0.0417(nGy/h)/(Bq/kg) za ^{40}K :

$$\dot{D} = 0.462A_{Ra} + 0.604A_{Th} + 0.0417A_K \quad (7)$$

Ako se ispitivani materijali tretiraju kao moguća sirovina za građevinski materijal ili sam građevinski materijal, za izračunavanje spoljašnje apsorbovane doze zračenja i godišnje efektivne doze zračenja treba koristiti formule date u referenci [160], prema dole prikazanim jednačinama (8) i (9), respektivno:

$$D = 0.92A_{Ra} + 1.1A_{Th} + 0.08A_K, \text{ i} \quad (8)$$

$$EDR \text{ (mSv/y)} = \dot{D} \text{ (nGy/h)} \cdot 7000h \cdot 0.7 \text{ (Sv/Gy)} \cdot 10^{-6} \quad (9)$$

korišćenjem koeficijenta konverzije od 0,7 Sv/Gy za pretvaranje apsorbovane doze u vazduhu u efektivnu dozu u ljudskom telu.

3.5.5. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku (XRD)

Rendgenska difrakcija (*Engl.* XRD - X-ray diffraction) je analitička tehnika koja nam daje informacije o kristalnoj strukturi, hemijskom sastavu i faznim osobinama materijala. Pošto se polikristalni materijali odlikuju raznovrsnošću sastava prvi zadatak XRD metode bi bio da se odrede i identifikuju faze prisutne u materijalu. Neke od bitnih karakteristika spraašenog polikristalnog materijala koje se mogu odrediti pomoću ove metode su upravo prisustvo pojedinih faza i njihove strukturne osobine. Značajna prednost XRD metode je ta da je ova metoda izuzetno precizna, kao i nedestruktivna što znači da uzorak ostaje sačuvan za dalja ispitivanja. Određivanjem faznog sastava kao i prisutnost amorfnе ili kristalne faze, stepena kristalizacije, mikrostrukturnih karakteristika pojedinih kristalnih faza i defekta u strukturi, vrši se karakterizacija ispitivanog polikristalnog uzorka (mix dis). Ovom metodom se na posredan način može dobiti i hemijski sastav ispitivane supstance, bez obzira o kakvom je materijalu reč [161].

U ovoj disertaciji, svi uzorci su okarakterisani metodom rendgenske difraktometrije praha korišćenjem difraktometra marke *Ultima IV* Rigaku, opremljenog $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ zračenjem. Korišćen je napon generatora od 40,0 kV i struja jačine od 40,0 mA. Ugaoni opseg snimanja od 5° do $80^\circ 2\theta$ korišćen je za sve ispitivane prahove u režimu kontinuiranog skeniranja sa dužinom koraka skeniranja od $0,02^\circ$ pri brzini skeniranja od $5^\circ / \text{min}$. Korišćena su dva detektora: analogni i digitalni "Detex".

Za identifikaciju faza korišćen je programski paket PDXL2 (verzija 2.8.3.0) [162], opremljen sa referentnom bazom podataka ICDD [163].

3.5.6. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR)

Veliki značaj infracrvene spektroskopije zasnovan je na visokoj informacionoj vrednosti spektra i na različitim mogućnostima merenja uzorka i pripreme jedinjenja. To je spektroskopska tehnika koja se zasniva na merenju apsorpcije infracrvenih frekvencija unutar uzorka koji se nalazi na samom putu snopa infracrvenog (IC) zračenja. Koristi se za rešavanje problema strukture molekula i hemijske identifikacije funkcionalnih grupa u određenom materijalu i to korišćenjem poznate činjenice da različite funkcionalne grupe apsorbuju različite frekvencije iz oblasti IC zračenja. Najčešće se koristi za analizu organskih jedinjenja. Apsorpcija infracrvenog zračenja rezultira promenama energije vibracija i rotacije molekula. Opseg apsorpcije zračenja se proteže od 0,78 do 1000 μm . (mix dis). Proučavanjem spektralnog sastava apsorbovanog, emitovanog ili rasejanog zračenja infracrvena molekulska spektroskopija daje direktne podatke o unutrašnjoj energiji i kvantnim stanjima molekula [164]. Infracrveni spektrometri sa Furijeovom transformacijom (FTIR, engl. „Fourier transform infra red spectrometer“) koriste se u celokupnoj IC oblasti, sve frekvencije koje dolaze iz infracrvenog izvora padaju istovremeno na detektor i tokom merenja cela spektralna oblast doprinosi signalu. Izuzetno je pogodna za registrovanje u energetski ograničenoj oblasti spektra od 400 do 10 cm^{-1} . Ovim uređajem se dobija tzv. interferogram koji se korišćenjem Furijeove transformacije prevodi u uobičajeni oblik spektra. Ova tehnika ima izuzetnu tačnost talasnih brojeva od 0,01 cm^{-1} , što rezultira određivanjem niskih koncentracija. Još neke od prednosti ove metode nad klasičnom IC metodom je velika brzina snimanja spektara, velika osetljivost kao i veći odnos signala i šuma [165].

Funkcionalne grupe uzoraka su proučavane pomoću FTIR spektroskopije. Uzorci su sprašeni i ravnomerno dispergovani u bezvodnim peletima kalijum bromida (KBr) (1,5 mg / 150 mg KBr). Spektri su dobijeni na sobnoj temperaturi pomoću Bomem (Hartmann & Braun) MB-100 spektrometra. Spektralni podaci uzoraka prikupljeni su u regionu od 4000 do 400 cm^{-1} .

3.5.7. Raman spektroskopija

Pored XRD metode postoje još neke metode pomoću kojih se mogu dobiti informacije o strukturnim karakteristikama molekula, a jedna od njih je i Ramanska spektroskopija. Spektri Raman spektroskopije predstavljaju posebnu vrstu molekulskih emisijih spektara koji nastaju rasejavanjem intenzivnog monohromatskog zračenja sa molekula supstanci. Rasejanja koja se dešavaju na molekulima supstance mogu biti elastična i neelastična [148].

Kod procesa neelastičnog rasejanja apsorbovani foton se emituje sa nižom energijom. Deaktiviranje molekula koji vibrira, može dovesti do promene frekvencije fotona prilikom ramanskog rasejanja. Kada je frekvencija integrirajućeg zračenja u oblasti frekvencije elektronske apsorpcije molekula onda je to rezonantni spektar, a kada je frekvencija zračenja izvan oblasti frekvencija elektronskog prelaza molekula onda se radi o normalnim ramanskim spektrima, što je i najčešći slučaj. Ramanski spektar predstavlja jedinstveni vibracioni "potpis" molekula sistema i shodno tome daje informacije o molekularnoj strukturi [165].

Ramanska spektroskopija uzoraka MK i geopolimera izvedena je na LabRAM HR Evolution sistemu u rasponu 200–1200 cm^{-1} korišćenjem svetlosti talasne dužine od 532 nm. Sva merenja su izvršena korišćenjem spektrometra opremljenog rešetkom sa 1800 linija/mm i uvećanjem mikroskopa 100 \times . Snaga u uzorku je bila 25 mV, a vreme integracije akvizicije bilo je 60s /4 ciklusa.

3.5.8. Matricom potpomognuta laserska desorpcija/ionizacija (MALDI)

Matricom potpomognuta laserska desorpcija/ionizacija (MALDI) je jonizaciona tehnika koja se koristi u masenoj spektrometriji. Ona omogućava analizu biomolekula (biopolimera kao što su DNK, proteini, peptidi i šećeri) i velikih organskih molekula (polimeri, dendrimeri i drugi makromolekuli), koji se fragmentišu u visokom stepenu kada se jonizuju konvencionalnim jonizacionim metodama.

Princip MALDI metodologije je zasnovan na apsorpciji energije lasera od strane organske matrice i njenom transferu na jedinjenje koje se analizira. S obzirom na to da se uzorak meša s matricom koja je u velikom višku (500 do 1000 puta u odnosu na uzorak), verovatnoća da se uzorak fragmentiše direktnom interakcijom s laserom je mala. Nakon interakcije s laserom dolazi do sublimacije/desorpcije smeše uzorak/matrica, koja je naneta u čvrstom stanju na metalnoj podlozi, a nakon toga i jonizacije uzorka transferom protona i/ili elektrona. Tako formirani joni se dalje ubrzavaju u električnom polju i dolaze do analizatora masa i detektora [166].

Matrica korišćena u ovoj disertaciji za MALDI TOF MS, 2,5-dihidroksibenzoeva kiselina (DHB), zatim agens za protonizaciju, trifluorosirćetna kiselina (TFA) i rastvarači za pripremu uzoraka, su nabavljeni od Sigma Aldrich (Nemačka). Maseni spektri geopolimera urađeni su na Autoflex Speed MALDI TOF masenom spektrometru opremljenom pulsni pametnim laserom TM-II. Talasna dužina emisije lasera bila je 355 nm, a maksimalna brzina ponavljanja 1 kHz. Uzorci su pripremljeni pravljenjem suspenzije u vodi, koncentracije 10 mg/mL. Pre nanošenja na MALDI matricu koja je od nerđajućeg čelika, uzorci su pomešani sa rastvorom DHB u metanolu (koncentracija 10 mg / mL) u zapreminskom odnosu 1: 1. Nakon snažnog mešanja, mala zapremina (1 μ L) je naneta na ploču za uzorke i ostavljena na sobnoj temperaturi da se osuši.

Spektar je dobijen u linearnom režimu sa odloženim vremenom od 130ns i sa DHB matriksom u koncentraciji od 10 mg/mL u metanolu sa 0,1% TFA. Spektar predstavlja rezime 2000 pojedinačnih laserskih snimaka sa brzinom ponavljanja lasera od 200 Hz. Pozicije signala su označene samo jednom decimalom.

Signali su upoređeni sa spektrom čiste matrice, u kojoj su matrični signali identifikovani. Svi signali su u osnovi formirani iz potpuno protonovane jedinice Al_2O_3 (SiO_2)₂, sa dodatkom dodatne jedinice SiO_2 , kao i naknadnom supstitucijom protona jona natrijuma. Neki signali su formirani dodavanjem DHB molekula.

3.5.9. Skenirajuća elektronska mikroskopija-Energetski disperziona spektroskopija (SEM-EDS)

Analiza mikrostrukturnih osobina odabranih uzoraka korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa i elektronske mikrosonde omogućila je ispitivanje finih detalja strukture materijala, morfološki izgled i oblik zrna sintetisanih uzoraka kao i semikvantitativno određivanje hemijskog sastava.

Skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) može se skenirati površina uzorka, i to liniju po liniju pomoću elektronskog snopa visoke energije. Elektronski snop se kreće vertikalnom putanjom kroz mikroskop, koji je usmeren u vakuum. Snop putuje kroz elektromagnetno polje i sočiva koja fokusiraju snop vertikalno naniže prema površini uzorka. Elektronski snop u interakciji

sa atomima koji čine uzorak proizvode signale koji sadrže informacije o izgledu površine uzorka (topografija) i njegovom sastavu.(mix dis). Vrste signala koje se javljaju su: emisija sekundarnih elektrona, refleksija primarnih elektrona (back – scattered electrons), emisija karakterističnog rendgenskog zračenja, emisija fotona (svetlosti) sa površine uzorka. Sve pomenute pojave su međusobno povezane i delimično zavise od topografije, atomskog broja i hemijskog sastava uzorka [167].

Za izgled površine uzorka kao i za njegovu morfologiju najčešće se koriste sekundarni elektroni, dok se pomoću primarno reflektovanih elektrona dobija ilustracija kontrasta višefaznih uzoraka. Informacije o hemijskom sastavu uzorka je moguće dobiti ukoliko uređaj poseduje EDS (energetski disperzioni rendgenski spektrometar) dodatak. Za kvantitativnu hemijsku analizu može se iskoristiti spektar karakterističnog rendgenskog zračenja koji emituje ispitivani materijal [167].

Morfologija i mikrostruktura metakaolina kao i sintetisanih alkalno aktiviranih materijala su proučavane tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Analiza mikrostrukture dobijenih uzoraka geopolimera izvedena je na uzorcima presvučenim Au, koristeći JEOL JSM 6390 LV elektronski mikroskop na 25 kV uparen sa EDS (Okford Instruments Ks-MakN), koji nam otkriva hemijski sastav uzoraka.

3.5.10. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS - X Ray Photoelectron Spectroscopy)

XPS analiza je izvršena pomoću SPECS sistema za karakterizaciju površine, a emisija fotoelektrona pobuđena je monohromatskom linijom Al K_{α} koja ima energiju fotona jednaku 1486,67 eV. Pregledni spektri su snimani u FAT 40 modu, sa energijskim korakom od 0.5 eV i vremenskim prozorom od 0.2 s. Detaljni spektri glavnih fotoelektronskih linija napravljeni su u režimu prenosa fiksnog analizatora sa prolaznom energijom od 20 eV (FAT 20) sa energetskim korakom od 0,1 eV i vremenom zadržavanja od 2 s. Pored glavnih linija različitih elemenata snimana je i valentna zona u opsegu 35-0 eV (FAT 20, 0.1 eV, 4 s).

Kompenzacija punjenja izvršena je pomoću elektronskog poplavnog topa, a energija vezivanja podešena je u skladu sa položajem linije ugljenika C 1s, pod pretpostavkom da njen glavni doprinos odgovara adventivnom ugljeniku smeštenom na 284,8 eV. Analiza sastava je izvedena prema karakterističnim intenzitetima fotoelektronskih linija nakon uklanjanja pozadine, koristeći faktore atomske osetljivosti koje je obezbedio proizvođač. Fotoelektronske linije su uklopljene u superpoziciju vrhova koji imaju pseudo-Voigt GL (30) (30% Lorentzian, 70% Gaussian) profile. Smatralo se da svaki prilog u okviru iste linije ima istu širinu. Odnos intenziteta između vrhova koji se pripisuju istoj vezi od 2p_{3/2} / 2 i 2p_{1/2} / 2 linija ima fiksni odnos intenziteta 2: 1, kako je predviđala teorija. Spin-orbitno cepanje linija Si 2p i Al 2p fiksirano je tokom ugradnje na 0,6 eV, odnosno 0,4 eV.

3.6. Termička analiza

Termička analiza predstavlja skup tehnika koje se koriste za merenje zavisnosti različitih parametara od temperature. Upotrebom neke od tehnika mogu se pratiti razni procesi kao što su: apsorpcija ili desorpcija pojedinih supstanci (najčešće vode), hemijske reakcije kao što su dekompozicija jedinjenja ili oksidacija kao i polimorfne transformacije, rekristalizacija i fazne promene, najčešće topljenje. Prilikom zagrevanja ili hlađenja materijala može doći do neke od pomenutih promena, koje mogu poslužiti za njegovu identifikaciju ako su efekti koji se dešavaju

dovoljno izraženi i karakteristični za određeni materijal. Najčešće i najšire korišćene tehnike termičke analize su: diferencijalno termijska analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TGA) [167].

Termičke analize su rađene na instrumentu **SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC** (Setsis 2400 CS Evolution, SETARAM Instrumentation, Caluire, Francuska). Simultani TG-DTA/DSC je termijski analizator koji se koristi za merenje promena hemijskih i fizičkih osobina materijala u funkciji temperature. Radi pri ambijentalnoj temperaturi pa sve do 2400 °C. DTA merenje je moguće vršiti zajedno ili odvojeno od TG. Postoji tri tipa termopara: S (do 1600 °C), B (do 1750 °C) i W5 (do 2400 °C). Opremljen je sistemom za vakuumiranje. Radi kako u atmosferi vazduha i inertnoj atmosferi, tako i u atmosferi čistog O₂ odnosno čistog H₂. Brzina zagrevanja je od 0.01 do 100 °/min sa tačnošću od 0.01 °/min. TG uređaj ima opseg merenja vage od 400 mg a rezolucija je 0.002 µg. DTA i TGA analize su rađene u temperaturnom opsegu između 30 i 900 °C sa protokom vazduha od 20 ml • min⁻¹. Profil grejanja podešen je na sledeći način: Al₂O₃ posude (jedna prazna kao standardna, a druga sa materijalima) stabilizovane su na 30 °C tokom 5 minuta, a zatim zagrevane na 900 °C brzinom grejanja od 5 °min⁻¹.

3.7. Određivanje zeta potencijala

U cilju dobijanja informacija u vezi sa površinskim naelektrisanjem čestica i fizičkoj stabilnosti dobijenih disperzija, ispitan je uticaj pH vrednosti na disperzionu stabilnost i određena je izoelektrična tačka (pH_{iet}) ispitivanih uzoraka AAM. Vrednost zeta potencijala merena je pri različitim pH vrednostima, u oblasti od pH=2 do pH=12. Ispitivani uzorci su dispergovani u ultra čistoj vodi (Milli-Qsistem za pročišćavanje, Millipore, USA) na magnetnoj mešalici da bi se dobila disperzija koncentracije 0,1 g/dm³. pH dobijenih disperzija podešena je dodavanjem 0,1 M rastvora NaOH i HCl, a njihova pH vrednost merena je korišćenjem pH metra HI 2223 (Hanna Instruments, SAD). Kako je uravnotežavanje disperzije bitan parameter za precizno određivanje zeta potencijala, disperzije su pre merenja držane u ultrazvučnom kupatilu Sonorek RK 102 H (Bandelin, Nemačka) pa zatim prebačene u savijeni kapilar DTS1070. Vrednosti zeta potencijala su određene laserskom doplerskom elektroforezom koristeći Zetasizer NanoZS instrument (Malvern Instruments Ltd. Velika Britanija). Merenja su izvedena na temperaturi od 25°C, a svaki uzorak je analiziran tri puta (auto mode option).

3.8. Adsorpcija jona Cd (II) na alkalno aktiviranom materijalu

Na osnovu ranijih istraživanja i pregleda literaturnih podataka o ispitivanju adsorpcije olova i cinka [126, 127], ideja ovog rada bila je da se ode korak dalje i ispita adsorpcija kadmijuma koji je štetan po zdravlje ljudi ukoliko se nađe u vodi u nedozvoljenim granicama. Kadmijum je mek metal, plavo-srebrnaste boje, gustine (8.65g/cm³), i niske tačke topljenja (321.07°C), ima heksagonalnu kristalnu strukturu. U prirodi se može naći kao pratilac cinkovih ruda, u obliku sulfida ili karbonata. Rastvara se lako u kiselinama, dok se ne rastvara u bazama. Stabilan je na vazduhu pri sobnoj temperaturi, pa se koristi se kao prevlaka za druge metale [125].

Radi ispitivanja uticaja različitih parametara na efikasnost adsorpcije kadmijuma na alkalno aktiviranim materijalima obavljani su adsorpcioni testovi na sobnoj temperaturi. Rastvor Cd (II) jona je pripremljen rastvaranjem CdCl₂ · 2½ H₂O u dejoniziranoj vodi. pH rastvora je podešen sa nekoliko kapi HCl do željene vrednosti. Nakon adsorpcije, rastvor je filtriran i filtrat je analiziran na koncentraciju kadmijuma atomskom apsorpcijom plamena spektrofotometrije (FAAS PieUnicam) na 228,8 nm. Eksperimentalni parametri, kao što su vreme kontakta, početne koncentracije, masa

adsorbensa, pH rastvora uzoraka su testirani da bi se proučio njihov efekat na uklanjanje Cd (II) na uzorcima AAM. Efikasnost uklanjanja (R) uzorka AAM izračunata je pomoću jednačine 10:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

gde su C_0 i C_e (mg / l) početna i krajnja koncentracija Cd (II) u rastvoru, redom. Kapacitet adsorpcije, q_e (mg/g), je izračunat pomoću jednačine 11:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (11)$$

gde V predstavlja zapreminu rastvora i m je masa adsorbensa.

3.8.1. Eksperimentalni parametri

Ispitivani su različiti eksperimentalni parametri, kao što su pH, masa adsorbenta, početne koncentracije rastvora uzorka i vreme kontakta kako bi se proučili njihovi efekti na uklanjanje kadmijuma.

3.8.1.1. Uticaj pH vrednosti rastvora i vremena kontakta

Zavisnost adsorpcionog kapaciteta od vremena testirana je u rasponu od 5–120 min. Kako je posle 60 minuta postignuta ravnoteža, ta vrednost je izabrana za ispitivanje uticaja drugih parametara.

Uticaj vremena kontakta na adsorpcionu sposobnost uzorka AAM je ispitivana pri vrednostima, $C_0 = 50$ mg/dm³, $m_{uzorka} = 0,2500$ g, pH = 6,7.

Uticaj pH na adsorpcionu sposobnost uzorka AAM je ispitivana pri vrednostima, $C_0 = 50$ mg/dm³, $t = 60$ min, $m_{uzorka} = 0,2500$ g.

3.8.1.2. Efekti početnih koncentracija kadmijuma i doziranje adsorbenta

Efekti početnih koncentracija kadmijuma na adsorpcionu sposobnost geopolimera su ispitivani pri vrednostima, $m_{uzorka} = 0,2500$ g, $t = 60$ min, pH = 6,7, a efekti mase adsorbenta na adsorpcionu sposobnost uzorka pri vrednostima, $C_0 = 50$ mg /dm³, $t = 60$ min, pH = 6,7.

4. Rezultati i diskusija

4.1. Karakterizacija metakaolina

Korišćenje kalcinisanе gline, u formi metakaolina (MK) za primenu u oblasti zaštite životne sredine i građevinarstva intezivno se istražuje u svetu. Prema literaturi, proučavanje MK se odvija u dva pravca. Prvi se odnosi na karakterizaciju strukture kaolinita i primenu različitih analitičkih metoda za praćenje konverzije strukture kaolinita u metakaolin tokom termičke obrade i ispitivanja uticaja na adsorpciju zagađivača [168-175]. Drugi se odnosi na pucolanska svojstva MK i njegov uticaj na karakteristike cementa i betona u primenu u građevinarstvu [176-188].

U ovoj disertaciji urađena je fizičko-hemijska karakterizacija MK, radiološka karakterizacija i ispraćena je polimerizacija MK u aluminosilikatne materijale.

4.1.1. Hemijski sastav metakaolina

Metakaolin je dobijen žarenjem kaolinita na temperaturi od 750°C. Dobljene vrednosti (tabela 2) predstavljaju analize elementarnog sastava metakaolina, urađene pomoću XRF metode (tip UPA KSRF 200).

Hemijski sastav kaolina je ranije urađen i predstavljen u radu Nenadović i saradnici [138] i činio je 55.5% SiO₂, 24.6% Al₂O₃ i 10.13% Fe₂O₃, dok su ostali oksidi činili 8.64% ukupnog sastava. Sadržaj reaktivnog SiO₂ u polaznoj glini je visok, čime je još jednom potvrđen visok stepen neuređenosti gline. Mitrović i saradnici [51] su ispitivali i upoređivali dve vrste kaolina, radi mogućnosti dobijanja MK. Jedan materijal imao je hemijski sastav od 64.13% SiO₂, 20.55% Al₂O₃ i 2,40% Fe₂O₃ a drugi 47.66% SiO₂, 31.06% Al₂O₃ i 3,24% Fe₂O₃. Prvi materijal ima veći sadržaj SiO₂, manji Al₂O₃ i manji gubitak žarenjem. Na osnovu ostalih rezultata [51] oba materijala su pogodna za proizvodnju MK. Kada uporedimo hemijski sastav našeg kaolina sa sastavom ova dva kaolina [51], možemo slobodno reći da je naš materijal veoma pogodan za proizvodnju MK, što je u radu Nenadović i saradnici i pokazano [138].

Tabela 2. Hemijski sastav MK

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	L.O.I.*
MK(mas%)	55.03	35.44	4.39	1.25	1.38	/	2.07	0.44

*gubitak pri paljenju

Metakaolin (Al₂Si₂O₇), kao amorfni proizvod dehidratacije kaolinita, odlikuje se visokom pucolanskom aktivnošću, i prosečnog hemijskog sastava 50–55% SiO₂ i 40–45% Al₂O₃ [51]. Pucolanska aktivnost materijala zavisi od velikog broja različitih faktora, od kojih su najvažniji: hemijski i mineraloški sastav, sadržaj amorfne (reaktivne) faze, stepen dehidroksilacije, specifična površina, sadržaj Ca(OH)₂ u pasti, sadržaj dopunskih cementnih materijala i odnos vode i veziva u materijalu.

Reaktivnost pucolana je utoliko veća ukoliko je veći ukupni sadržaj oksida (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃). Kada se pucolani primenjuju za proizvodnju cementa, maltera i betona, prema kriterijumima definisanim u standard ASTM C 618, poželjno je da sadržaj tri glavna sastojka (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) u pucolanskom materijalu bude veći od 70% i da sadrži što veći udeo amorfne faze [188].

Hemijski sastav ispitivanog MK (tabela 2) je 55.03% SiO₂ i 35.44% Al₂O₃, i 4.39% Fe₂O₃ čini preko 90% ukupnog sastava MK, dok se ostali oksidi nalaze u znatno manjim količinama. Na osnovu ovih vrednosti, jasno je da je ovaj MK sa visokom pucolanskom aktivnošću. U poređenju sa literaturnim podacima [189] za MK hemijskog sastava 55.22% SiO₂, 33.07% Al₂O₃, i 5.23% Fe₂O₃, za koji je rečeno da zadovoljava standard (SRPS EN 197-1) pucolanske aktivnosti (sadržaj reaktivnog SiO₂, mora imati najmanje 25 mas %), možemo slobodno zaključiti da i naš MK ima veoma dobru pucolansku aktivnost i u tom smislu je dobar potencijal za proizvodnju građevinskih materijala.

4.1.2. Specifična površina metakaolina i raspodela veličine čestica

Specifična poroznost polazne kaolinske gline iznosila je 69 m²/g. U poređenju sa drugim rezultatima iz literature gde je specifična površina polazne kaolinske gline iznosila 32,5 m²/g [189], i bila veoma visoka, u poređenju sa kaolinskim glinama iz istog basena, korišćenim u ranijim istraživanjima, S_p = 2 m²/g [190] i 14,19 m²/g [191], kao i kaolinskim glinama koje se koriste za proizvodnju komercijalnog MK - 4,13 m²/g [192], vidimo da je vrednost specifične površine polaznog kaolina u našem istraživanju mnogo viša u odnosu na vrednosti iz literature.

Kako termička aktivacija dovodi do aglomerizacije čestica, može se očekivati smanjenje specifične površine. U literaturi, ipak dolazi do neslaganja sa ovom tvrdnjom. Naime, nekoliko istraživanja je istaklo postepeno smanjenje specifične površine sa termičkom aktivnosti [193, 194], dok drugi autori beleže rast [50, 195]. Rezultati ovog istraživanja pokazuju da je došlo do smanjenja specifične površine termičkom aktivacijom kaolina u metakaolin pri temperaturi od 750 °C za skoro 50%. Specifična površina metakaolina je određena primenom BET metode i rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3. Porozne osobine MK

	S _{BET} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)
MK	36	16	-	-

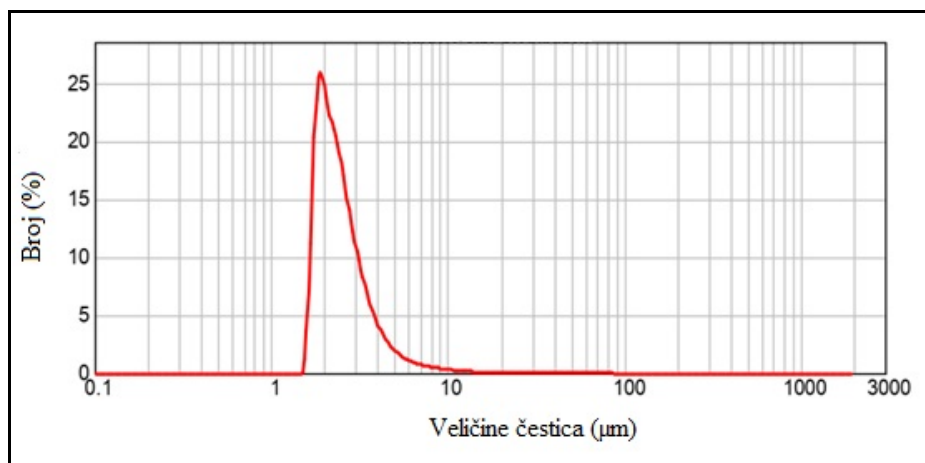
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3, uočava se da metakaolin sadrži samo mezopore, dok mu je površina 36 m²/g.

Rezultati raspodele veličine čestica na osnovu broja analiziranih uzoraka kaolinita su predstavljeni u radu Nenadović i saradnici [138]. Tačnost merenja zavisi od stepena disperzije praha, pa su nakon 5 minuta disperzije praha u vodi uz pomoć ultrazvuka niskog intenziteta dobijeni sledeći rezultati: kod sirovog kaolinita raspodela veličine čestica bila je relativno uska (raspon = 1,453) gde je 10% čestica (d_{0.1}) prečnika manjeg od 108 nm, 50% čestica (d_{0.5}) poseduje prečnik 171 nm, dok je 90% čestica (d_{0.9}) manje od 357 nm. Posle 5 sati mlevenja, raspodela veličine čestica postaje uža (raspon = 1,297), a dimenzija čestica je smanjena, (d_{0.1}) je bilo 34 nm, (d_{0.5}) je 63 nm, a (d_{0.9}) je 116 nm. Iz ovih rezultata se može zaključiti da se mlevenjem, veličina čestica kaolinita u proseku smanjuje do 3 puta.

Termička aktivacija dovodi do povećanog udela čestica većeg prečnika, što ukazuje da je došlo do aglomeracije [196]. U radu [189], polazna kaolinska glina je imala vrednosti za (d_{0.1}) 1,043 μm za (d_{0.5}) 8,045 μm i za (d_{0.9}) 99,423 μm. Rezultati termički aktivnog kaolina na 750°C su bili za (d_{0.1}) 1,644 μm, za (d_{0.5}) 19,021 μm, za (d_{0.9}) 229,974 μm. Dobijeni rezultati su u

skladu sa nalazima da tokom termičke aktivacije dolazi do procesa aglomeracije i povećanja srednje veličine čestica (d_{50}) [197].

Rezultati raspodele veličine čestica metakaolina na osnovu tri ponovljena merenja predstavljeni su na slici 14. Kako je već rečeno, tačnost merenja zavisi od stepena disperzije praha. Nakon pet minuta disperzije praha u vodi uz pomoć ultrazvuka niskog intenziteta dobijeni su sledeći rezultati: 10% čestica ($d_{0,1}$) ima prečnik manji od 178 μm , 50% čestica ($d_{0,5}$) ima prečnik od 230 μm , dok 90% čestica ($d_{0,9}$) je manje od 348 μm .



Slika 14. Raspodela veličine čestica (μm) metakaolina

Kako je ranije već rečeno, metakaolin je dobijen žarenjem kaolinita na temperaturi od 750°C. Na osnovu rezultata iz literature [189], kao i poređenjem naših rezultata kaolina i metakaolina, potvrđujemo da i u našem slučaju dolazi do procesa aglomeracije tokom termičke aktivacije kaolina u metakaolin i povećanja srednje veličine čestica.

4.1.3. Radiološka analiza metakaolina

Svi građevinski materijali sadrže različite aktivnosti prirodnih radionuklida. Kontrola radioaktivnosti građevinskih materijala je ispitana na osnovu prirodne radioaktivnosti pomoću gama spektrometrije. Specifične aktivnosti radionuklida (Bq/kg) detektovanih u ispitivanom uzorku metakaolina, predstavljene su u Tabeli 4. Prisustvo veštačkih radionuklida, gama emitera, nije detektovano. Budući da se u uzorcima životne sredine može očekivati prisustvo ^{137}Cs , kao rezultat radio zagađenja, u tabeli 4 naznačeno je da je specifična aktivnost ovog radionuklida ispod minimalne detektabilne koncentracije. .

Tabela 4. Specifične aktivnosti (Bq/kg) prirodnih radionuklida u metakaolinu (MK) sa mernim nesigurnostima ($k = 1$)

Specifične aktivnosti radionuklida (Bq/kg)	
MK	
^{137}Cs	<0.5
^{210}Pb	327 ± 19
^{214}Pb	345 ± 18
^{214}Bi	338 ± 18
^{226}Ra	342 ± 18
^{238}U	432 ± 24
^{235}U	24 ± 3
^{232}Th (^{228}Ac)	115 ± 7
^{212}Pb	115 ± 6
^{212}Bi	120 ± 9
^{208}Tl	41 ± 2
^{40}K	214 ± 12

Na osnovu jednačina 5, 6, 7, 9, (poglavlje 3.5.4) izračunate su vrednosti radijumskog ekvivalenta aktivnosti, R_{eq} , indeks radijacionog rizika H_{ex} , jačina eksterne apsorbovane doze \dot{D} (nGy/h) i godišnja efektivna doza EDR (mSv/y) za uzorak metakaolina (MK) i prikazane u tabeli 5. Vrednosti su izračunate u skladu sa UE Radiation protection [160].

Tabela 5. Radijumski ekvivalent aktivnosti (R_{eq}), indeks radijacionog rizika (H_{ex}), jačina eksterne apsorbovane doze (\dot{D}) i godišnja efektivna doza (EDR) [155, 199-200]

Uzorak	R_{eq} (Bq/ kg)	H_{ex} (Bq/ kg)	\dot{D} (nGy / h)	EDR (mSv y^{-1})
Metakaolin	522.499	1.418	236.207	0.290

U tabeli 5a su prikazane vrednosti eksterne apsorbovane doze i godišnje efektivne doze koje su izračunate na osnovu jednačina 8, 9 ukoliko se ispitivani materijal koristi u građevinskoj industriji. Vrednosti su izračunate u skladu sa UE Radiation protection [160].

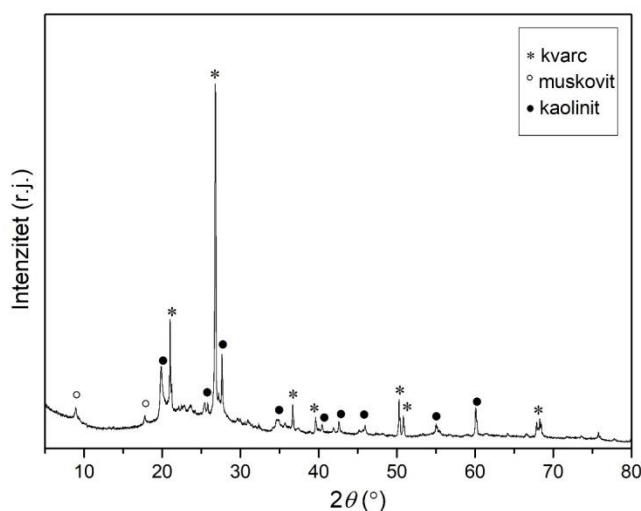
Tabela 5a. Jačina eksterne apsorbovane doze (\dot{D}) i godišnja efektivna doza (EDR) [160]

Uzorak	\dot{D} (nGy / h)	EDR (mSv y ⁻¹)
Metakaolin	457.93	2.244

Metakaolin beleži više vrednosti u odnosu na kaolin [159], i GP16M (poglavlje 5.2.3), što se generalno može objasniti termičkom obradom usled koje se povećava vrednost aktivnosti prirodnih radionuklida dobijenih gama spektroskopijom metakaolina (tabela 4).

4.1.4. Mineraloška analiza metakaolina

Na slici 15 je prikazan fazni sastav ispitivanog metakaolina. Na difraktogramu praha uočava se nešto viši fon što ukazuje na prisustvo amorfne faze u uzorku. Osim amorfne, uočava se prisustvo kristalnih faza prvensteno kvarca, koji predstavlja tipičan sekundarni mineral glina (SiO₂, PDF 00-046-1045). Primarni mineral glina indetifikovan u uzorku je kaolinit (Al₂Si₂O₅·2H₂O, PDF 01-072-5860) dok se muskovit javlja u tragovima (K(Al₄Si₂O₉ (OH)₃, PDF 01-070-3754).



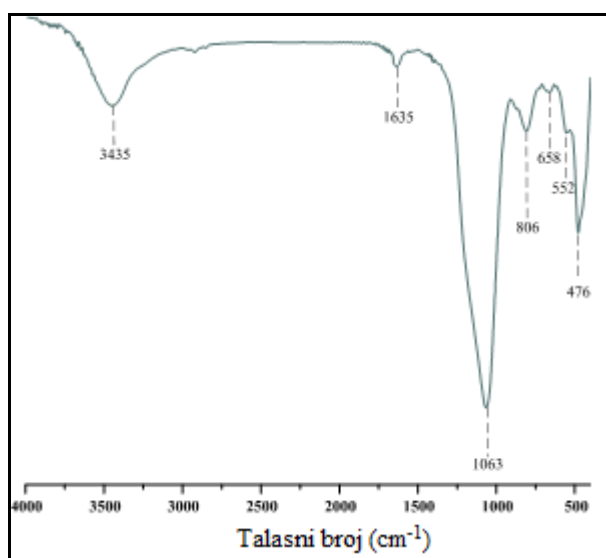
Slika 15. Difraktogram praha metakaolina-MK

U radu [138] je predstavljena XRD analiza kaolina, gde se uočavaju mineralne faze kaolinita, ilita i kvarca. Nakon termičke aktivacije kaolina u metakaolin, vidimo da metakaolin (slika 15) zadržava kristalne faze kvarca i kaolinita. U literature se može naći dosta rezultata koji pokazuju prisustvo kvarca u kaolinu, kao i prisustvo kvarca i kaolinita u dve vrste kaolina [51]. U radu [189] je pokazano da se pri termičkoj aktivaciji u trajanju od 30 min na temperaturi od 700 °C uočava izostanak refleksija kaolinita. Produženjem vremena aktivacije i povećanjem temperature, nema uočljivih promena, pa se može zaključiti da je u svim termički aktiviranim uzorcima, došlo do potpune transformacije kaolinita u metakaolin.

Na osnovu svih rezultata možemo reći da se i naši rezultati poklapaju sa literaturnima.

4.1.5. FTIR analiza metakaolina

Spektar metakaolina, koji je prikazan na slici 16, pokazuje široku vibraciju sa maksimumom na 3435 cm^{-1} i oštru vibraciju na 1635 cm^{-1} , koji se pripisuju vibracijama istezanja i deformaciji fizički adsorbovanih molekula vode (H-O-H) na površini [201, 202]. U spektralnom opsegu $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ postoje dve široke vibracione trake (Si-O-Si vibracija savijanja) i druga (Si-O i Si (Al)-O vibracija istezanja) [141, 144]. Talasni broj koji odgovara Si-O istezanju za MK je detektovan na 1063 cm^{-1} i na 476 cm^{-1} [203]. Trake savijanja Si-O mogu se otkriti na 806 cm^{-1} i na 658 cm^{-1} [203], dok se istezanje van ravni Si-O-Si javlja na 552 cm^{-1} [204].

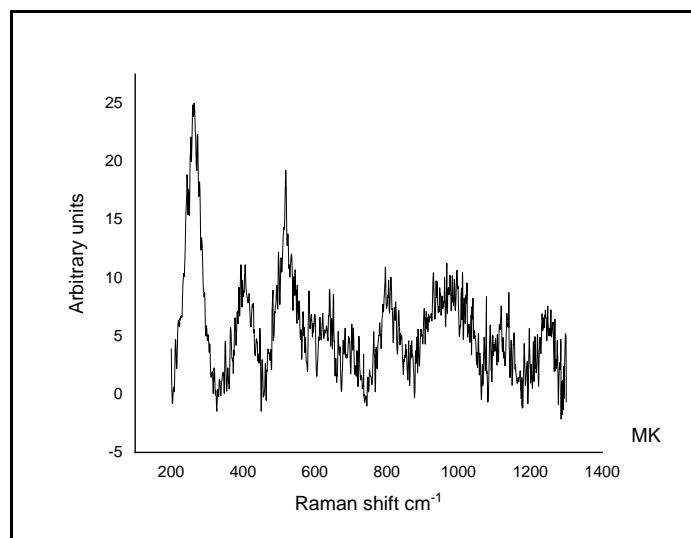


Slika 16. FTIR spektar metakaolina

Tipična apsorpcija Al^{IV} koja je u metakaolinu detektovana na 806 cm^{-1} , kasnije nije pronađena kod uzoraka alkalno aktiviranih materijala (Poglavlje 4.3.5.).

4.1.6. Raman analiza metakaolina

Spektar Raman analize za metakaolin prikazan je na slici 17. Najintenzivniji vrh MK pojavljuje se na $\sim 264\text{ cm}^{-1}$. Prema podacima iz literature, položaj ovog vrha mogao bi se dodeliti $\delta(\text{O-Si-O})$ vibracionom modu u muskovitu [205]. Vrhovi na $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ i 519 cm^{-1} potiču od moda savijanja Si-O-Al i Si-O-Si, respektivno [206]. Primećen je i vrh na $790\text{-}810\text{ cm}^{-1}$. Ovaj vrh uključuje pojaseve na 790 i 802 cm^{-1} , koji se mogu pripisati Al-O vezama u Al_2O_3 [207] i Si-O-Si savijajućom simetričnim modama u MK [207, 208]. Široki složeni pik na $930\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ odgovara vibracijama rastezanja Si-O veza u SiO_2 [209].



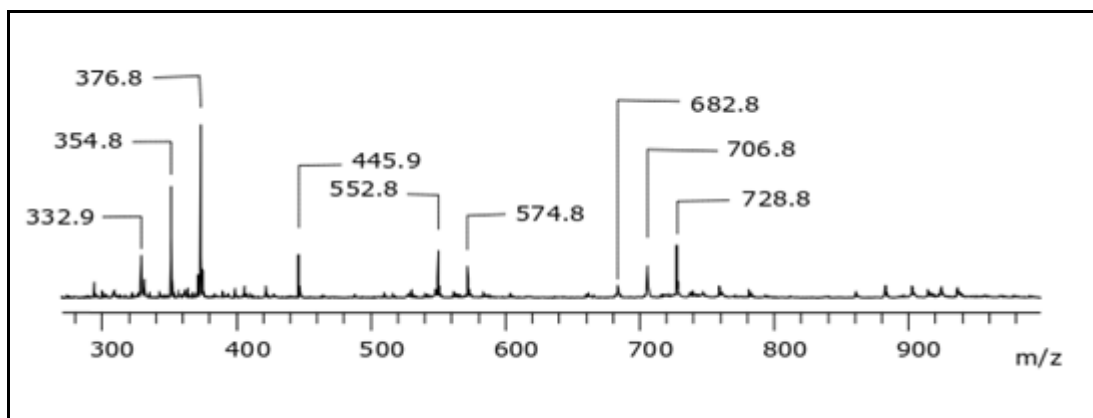
Slika 17. Raman prikaz metakaolina

Raman analiza nam je potvrdila pikove koji se javljaju u metakaolinu i prilikom FTIR analize gde dolazi do savijanja Si-O-Si kao i vibracionog rastezanja Si-O veze.

4.1.7. MALDI TOF analiza metakaolina

Alkalno aktivirani materijali su karakterisani primenom MALDI TOF masene spektrometrije, koja se češće koristila za analizu organskih polimera. Sama metoda je pogodna za ispitivanje molekularne strukture sintetisanih neorganskih materijala, dok se DHB matrica pokazala kao najpogodnijaza karakterizaciju geopolimera. U ovom poglavlju, prikazani su rezultati MALDI TOF maseno spektrometrijske analize metakaolina, dok je analiza uzoraka AAM (GP2M-GP16) prikazana u poglavlju 4.3.7.

Na slici 18 je prikazan MALDI TOF maseni spektar metakaolina. Svi detektovani signali u spektru su u m/z rasponu ispod 1000. Za metakaolin ne prelaze 750, za razliku od alkalno aktiviranog materijala o kome će kasnije biti reči.



Slika 18. Spektar pozitivnog jona MALDI TOF metakaolina

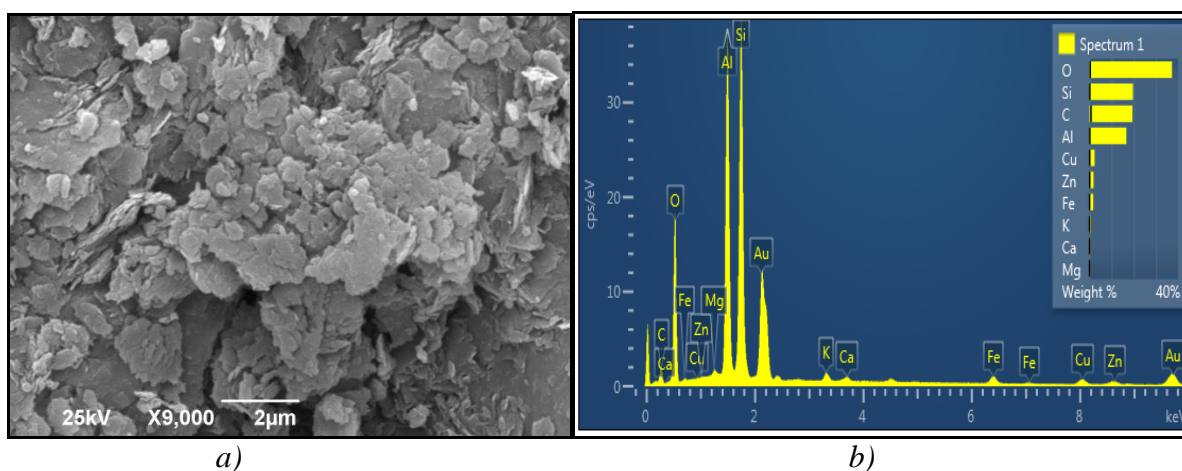
Signali sa njihovim položajem i identitetom navedeni su u Tabeli 6. Položaj je predstavljen monoizotopnom masom jednostruko pozitivno naelektrisanog jona. Potpuno protonovana jedinica ima formulu $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2\text{H}_6$. Iako je najčešći način formiranja jona u MALDI TOF MS-u dodatak protona, ili nekog drugog katjona koji se nalazi u smeši na MALDI pločici, kod polimernih materijala, moguće je i formiranje pozitivnih jona gubitkom elektrona (tzv. molekularni joni) [210]

Tabela 6. Pozicija detektovanih signala u uzorku metakaolina i njihov identitet

Pozicija, M/Z	Identitet signala
332.8668	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_5\text{Na}_2$
354.84876	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_4\text{Na}_3$
376.83071	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_3\text{Na}_4$
445.88514	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_3\text{Na}_4(\text{DHB}-2\text{H}+2\text{Na})$
552.8393	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_3\text{Na}_4(\text{DHB}-\text{H}+2\text{Na})$
574.82122	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_3\text{Na}_4(\text{DHB}-2\text{H}+2\text{Na})$
682.79314	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)\text{H}_5\text{Na}_2(\text{DHB}-3\text{H}+3\text{Na})$
706.79074	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)\text{H}_4\text{Na}_3(\text{DHB}-3\text{H}+3\text{Na})$
728.77268	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)\text{H}_3\text{Na}_4(\text{DHB}-3\text{H}+3\text{Na})$

4.1.8. SEM/EDS analiza metakaolina

SEM analiza je korišćena za ispitivanje morfologije uzoraka metakaolina. Na slici 19 je prikazana SEM mikrografija i EDS spektar metakaolina. Prisustvo kvarca i drugih nečistoća primetno je na SEM mikrografiji. Na površini lamelarnih, poroznih MK agregata mogu se uočiti sitne kristalne čestice manje od 2 μm .



Slika 19. a) SEM mikrografija metakaolina, b) EDS metakaolina

Na osnovu prikazane EDS analize, utvrđen je elementarni sastav ispitivane površine uzorka metakaolina, gde dominiraju silicijum, aluminijum, što je pokazala i XRF metoda. Ostali elementi kao što su Ca, Cu, K, Fe, Zn su prisutni u manjem procentu.

4.1.9. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija metakaolina

Fotoelektronska spektroskopija indukovana rendgenskim zracima (XPS) je analitička tehnika koja pruža kvantitativnu i kvalitativnu analizu sastava i daje osnovne informacije o hemijskim vezama kako u elementarnom obliku tako i u jedinjenjima, kompozitima i legurama. Koristi se za identifikaciji različitih jedinjenja i kompozitnih materijala među kojima se veoma uspešno mogu karakterisati i alumosilikati. Osetljivost metode na prisustvo aluminijuma i silicijuma je veoma velika, stoga su i dobijeni rezultati pouzdani.

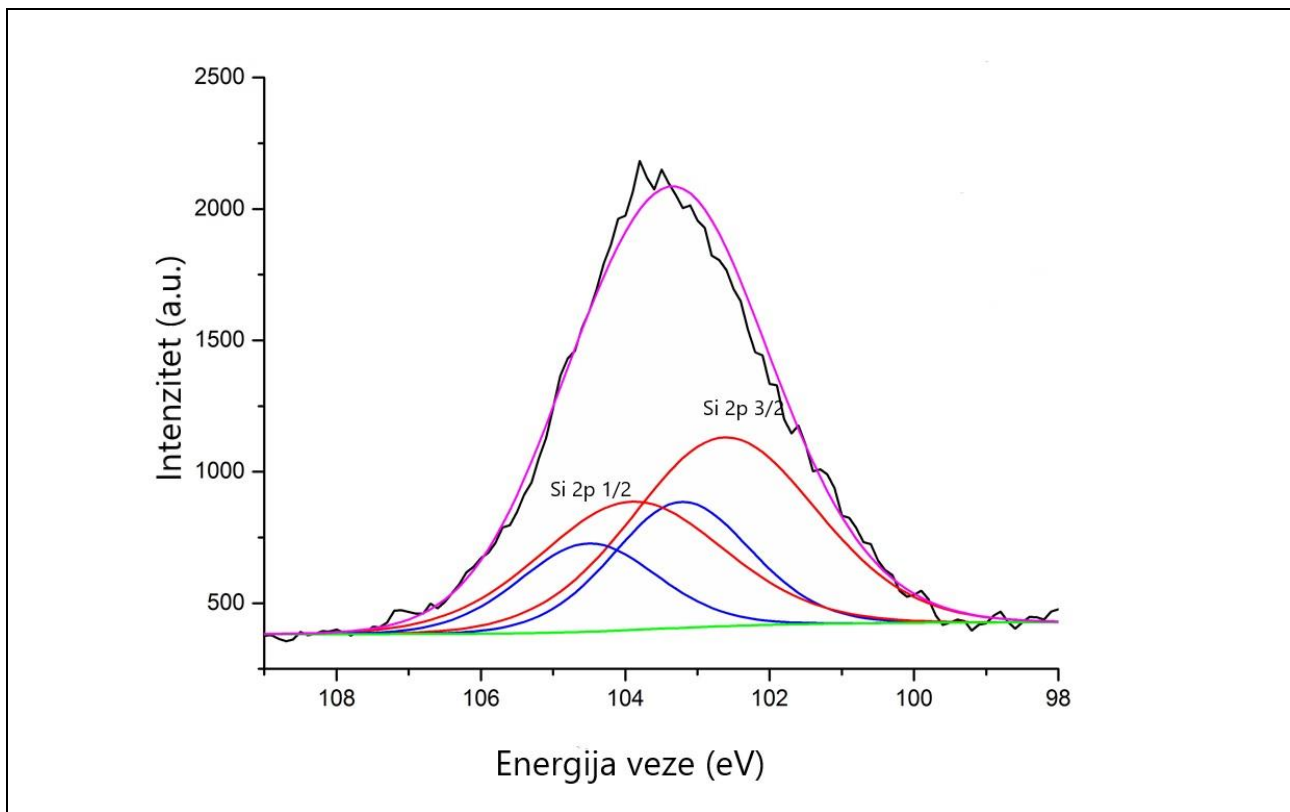
Na osnovu detaljne analize linije kiseonika O1s [211, 212], njegova spektralna linija se može razložiti na tri dominantna doprinosa. Najizraženija je veza koja se pripisuje Si-O-Si (koja takođe uključuje silikatne veze) i nalazi se na oko 532.0 eV za silikatni polimer. Na 531.3 eV javlja se nova spektralna linija koja takođe potvrđuje prisustvo silikata [212]. Dodatne spektralne linije koje se nalaze na oko 533 eV i 529.5 eV pripisuju se silanolskim vezama (Si-OH) i Si-ONa. Manji stepen slaganja uočava se u slučaju doprinosa Si 2p_{3/2} koji se pripisuje silokso vezama, u rasponu od 101.5 eV [212] do 103.8 eV [211, 213]. Slična odstupanja mogu se naći i u slučaju linije Al 2p. Međutim, treba naglasiti da je veoma dobro ukupno slaganje prisutno za spektralne linije kvarca, na 532.8 eV (linija O 1s) i 103.5 eV (linija Si 2p_{3/2}) [214].

Analiza sastava uzoraka kaolina, metakaolina i geopolimera predstavljena je u tabeli 7. Ugljenik, koji potiče od površinskih nečistoća ugljovodonika (tzv. adsorbovani ugljenik), prisutan je u svim uzorcima. Ranije je pomenuto da se položaj njegove linije C1s koristi kao referentna spektralna linija energije vezivanja. Prema XRD analizi, kaolin predstavlja mešavinu različitih (alumino) silikatnih faza, u kojima dominiraju kaolinit i kvarc. S obzirom da bi odnos Si / Al u kaolinitu trebalo da bude jednak 1, razlika između količina silicijuma i aluminijuma može se koristiti za procenu atomskih procenata kaolinita (Si₂Al₂O₅ (OH)₄), metakaolina (Si₂Al₂O₇) i kvarca (SiO₂). odnos između atomskih procenata kaolinita i kvarca je oko 5 u uzorku kaolina, dok je odnos metakaolina i kvarca u uzorku MK oko 3,9. Uočena razlika može se kvalitativno objasniti gubitkom vode prilikom pretvaranja kaolinita u metakaolin.

Table 7. XPS analiza sastava uzoraka kaolina i metakaolina (MK)

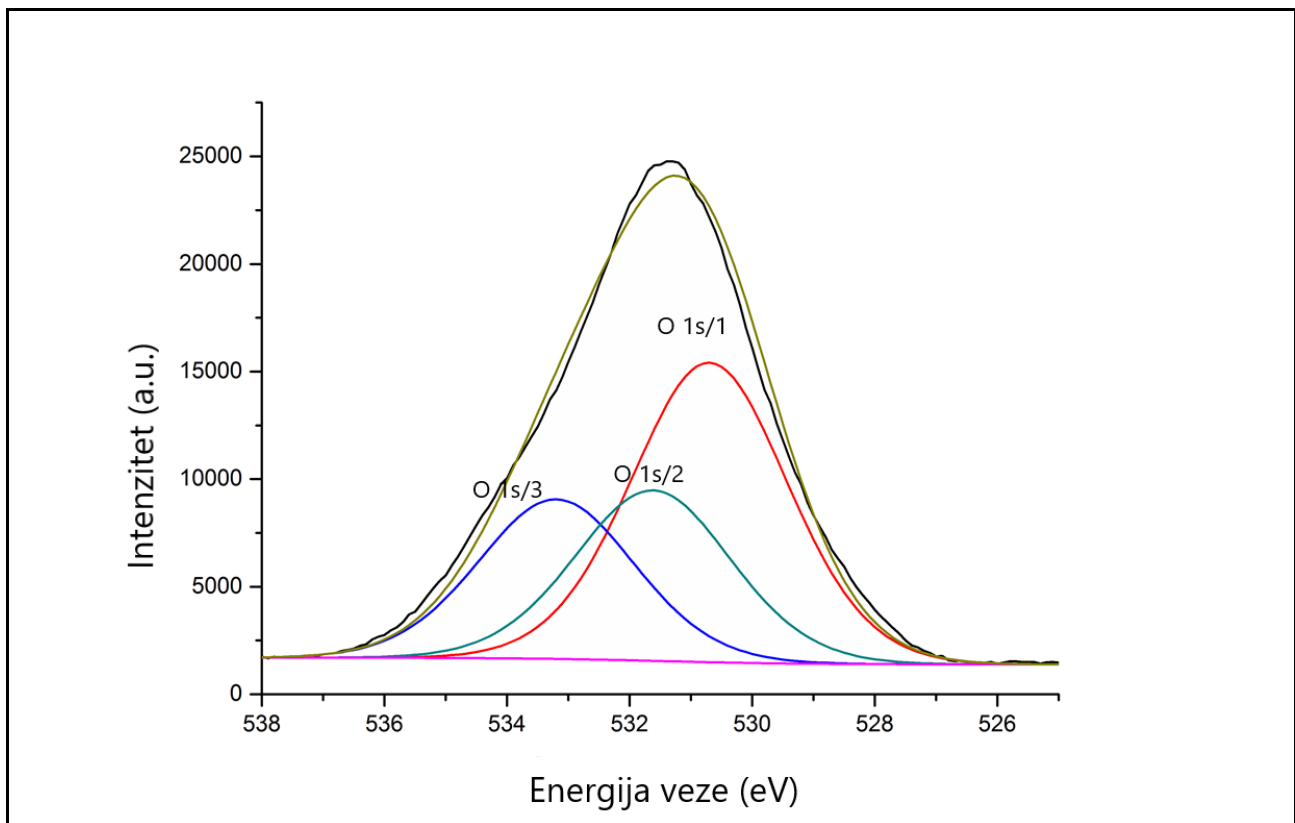
Uzorak	C (%)	O (%)	Si (%)	Al (%)	Si/Al
Kaolin	2.0	60.4	23.3	14.3	1.63
MK	1.1	58.4	24.1	16.4	1.47

Što se tiče uzoraka kaolina i MK, takođe je jasno da su relativne količine kiseonika niže od očekivanih, što je u nastavku kvantifikovano prema detaljnoj analizi karakteristične fotoelektronske linije. Analiza linije Si 2p potvrđuje prisustvo kaolinita i kvarcnih doprinosa koji imaju Si 2p_{3/2} linije na oko 102.6 eV, odnosno 103.8 eV [212, 213]. Detaljna spektralna linija Si 2p analizirana na uzorku MK prikazana je na slici 20.



Slika 20. Detaljni XPS spektar linije Si 2p uzorka MK

Linija Al $2p_{3/2}$ nalazi se na oko 75.0 eV, kao što bi se očekivalo prema strukturi kaolinita. Doprinosi 1 i 2 kod spektralne linije Si 2p mogu se pripisati kaolinitu, odnosno kvarcu. Pikovi 1 i 2 u liniji O 1s se odnose na Al-O (H) i Si-O veze u kaolinitu i drugim alumosilikatima, dok je pik 3 pripisan kvarcu. Odnos između količine kiseonika u doprinosu 3 i količine silicijuma u kvarcu je 1,7 odnosno 1,9 u kaolinu i MK. Može se zaključiti da je odnos O: Si ove faze 1,8, što je očekivano za prirodni kvarc koji ima površinske nedostatke. Detaljne spektralne linije O1s uzorka kaolina prikazane su na slici 21.



Slika 21. Detaljni XPS spektar linije O 1s uzorka kaolina

Manjak kiseonika u odnosu na idealnu stehiometriju može se uočiti i u alumosilikatnoj fazi: relativna količina kiseonika u ovoj fazi izmerena u uzorcima kaolina i MK iznosi 61%, odnosno 57%. Relativni nedostatak kiseonika u odnosu na idealni kaolinit i metakaolin je oko 11% u oba uzorka. Metakaolin se sintetiše u procesu dehidroksilacije kaolinita. S obzirom da su OH grupe smeštene bliže atomima Al, njima treba pripisati doprinos i u O1s spektralnim linijama. Jasno je da je ovaj doprinos smanjen u MK u poređenju sa uzorkom kaolina. Odgovarajući rezultati za dva uzorka sumirani su u tabeli 8.

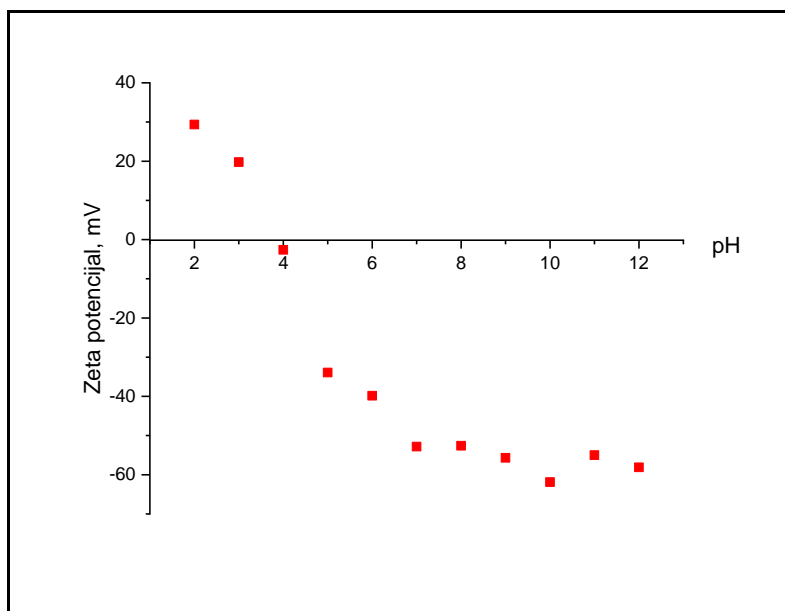
Table 8. Rezultati uklapanja linija O 1s, Si 2p i Al 2p uzeti iz kaolina i MK

Uzorak	O 1s (eV/%)			Si 2p _{3/2} (eV/%)		Al 2p _{3/2} (eV)
	Doprinos 1	Doprinos 2	Doprinos 3	Doprinos 1	Doprinos 2	
Kaolin	530.7/47.6	531.6/21.1	533.2/25.3	102.6/62.1	103.8/37.9	75.0
MK	531.0/37.9	532.3/37.3	533.1/24.8	102.7/59.3	104.0/40.7	75.1

Može se zaključiti da je relativni intenzitet pika pripisan Al-OH vezama (doprinos 1) manji u MK u poređenju sa kaolinom. To se može objasniti gubitkom OH grupa, koje su dominantno vezane za atome Al, tokom sinteze MK. Odnos između količina kiseonika i silicijuma u kvarcu oba uzorka je oko 1.8, što upućuje na već pomenuti nedostatak kiseonika u ovoj fazi.

4.1.10. Određivanje zeta potencijala metakaolina

Da bi se odredila površinska svojstva i stabilnost disperzije metakaolina određivana je vrednost elektrokinetičkog potencijala čestica pri različitim pH vrednostima. Na slici 22 prikazana je zavisnost zeta potencijala metakaolina dispergovanog u vodi u funkciji pH.



Slika 22. Zavisnost zeta potencijala sistema metakaolin-voda u funkciji pH

Titracija je započeta u kiseljoj sredini ($\text{pH} \approx 2$), gde je površina metakaolina pozitivno naelektrisana i vrednost zeta potencijala ima pozitivan znak. Sa porastom pH vrednosti zeta potencijal opada i presek krive sa X-osom pojavljuje se pri $\text{pH} = 4$ ($\zeta = 0$), što ujedno predstavlja izoelektričnu tačku metakaolina. Dobijeni rezultat je u dobroj saglasnosti sa podacima iz literature [215, 216]. Sa porastom pH vrednosti, $\text{pH} > 4$, na površini čvrste faze metakaolina daljim dodavanjem OH^- jona, dolazi do deprotonovanja OH grupa i vrednost zeta potencijal dobija negativnu vrednost, odnosno površina postaje negativno naelektrisana (SiO^{2-} i AlO^-). U oblasti $\text{pH} \approx 7$ do $\text{pH} \approx 12$ uočava se formiranje platoa tj. nema značajnijih promena u vrednosti zeta potencijala. Negativna vrednost zeta potencijala metakaolina ukazuje na jako reaktivni materijal.

Na osnovu literaturnih podataka pretpostavili smo da metakaolin u reakciji sa vodenim rastvorom $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ gradi aluminatne i silikatne forme koje formiraju negativno naelektrisanu površinu stvarajući dvostruki sloj [217]. Najčešće anjonske grupe na površini su silikati ($-\text{O}-\text{SiO}_2^-$) i aluminati ($-\text{O}-\text{AlO}^-$) [218]. O vrednostima zeta potencijala materijala dobijenog alkalnom aktivacijom metakaolina će biti više reči u poglavlju 5.1.1.

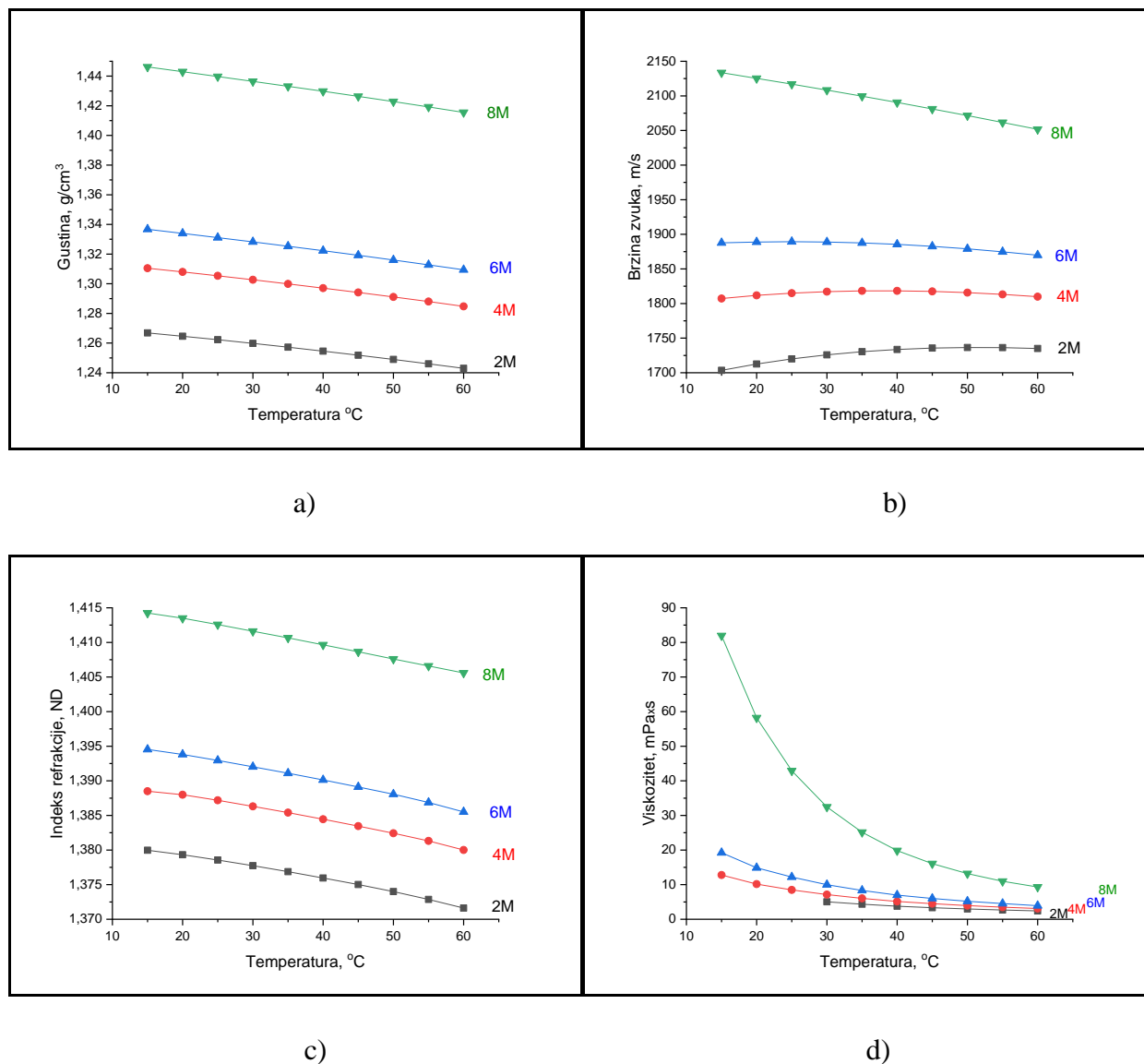
4.2. Karakterizacija alkalnog aktivatora

4.2.1. Termodinamički parametri alkalnih aktivatora

Za ispitivanje termodinamičkih parametara urađene su dve serije uzoraka. Prvu seriju predstavljaju smeše Na_2SiO_3 i rastvora NaOH , različitih molarnosti (2M, 4M, 6M i 8M), dok su se u drugoj seriji koristile veće molarnosti NaOH (10M, 12M, 14M, 16M) zajedno sa smešom Na_2SiO_3 . Gustine, viskoznosti, brzine zvuka i indeksi refrakcije alkalnih aktivatora određivani su u

temperaturnom opsegu od 15-60°C za obe serije. Ovaj temperaturni opseg pokriva process geopolimerizacije.

Termodinamički parametri (gustina, viskoznost, indeks refrakcije i brzina zvuka) alkalnih aktivatora u funkciji temperature prikazani su na slici 23.

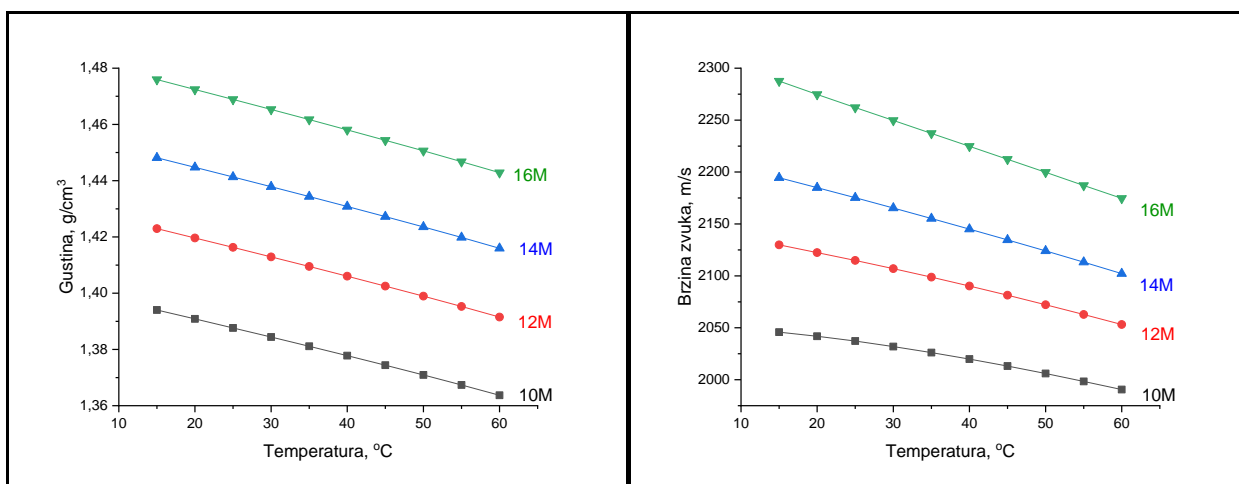


Slika 23. Uticaj temperature na a) gustinu, b) brzinu zvuka, c) indeks refrakcije i d) viskoznost za različite koncentracije NaOH (2M, 4M, 6M, 8M) redom

Vrednosti svih izmerenih parametara povećavaju se sa povećanjem molarosti rastvora NaOH u našim sistemima. Uticaj molariteta je najizraženiji kod ispitivanja viskoziteta alkalnih aktivatora. Sistem sa 8M NaOH pokazuje više od četiri puta veću viskoznost u poređenju sa ostala tri analizirana sistema, posebno na nižim temperaturama. Viskoznost rastvora natrijum silikata znatno se smanjuje s povećanjem temperature, za oko 8 puta nakon zagrevanja od 20 °C na 40 °C. [219]. Za sistem sa najnižom koncentracijom (2M) NaOH, nije bilo moguće izmeriti vrednosti viskoziteta pri temperaturama 15°C, 20°C i 25°C. Međutim, rastvorljivost nekih metasilikatnih faza natrijuma počinje da se smanjuje pri povišenoj temperaturi što znači da zagrevanje nije garantovan način da se obezbedi ili ubrza rastvaranje čvrstih prekursora tokom pripreme aktivnog rastvora geopolimera [220].

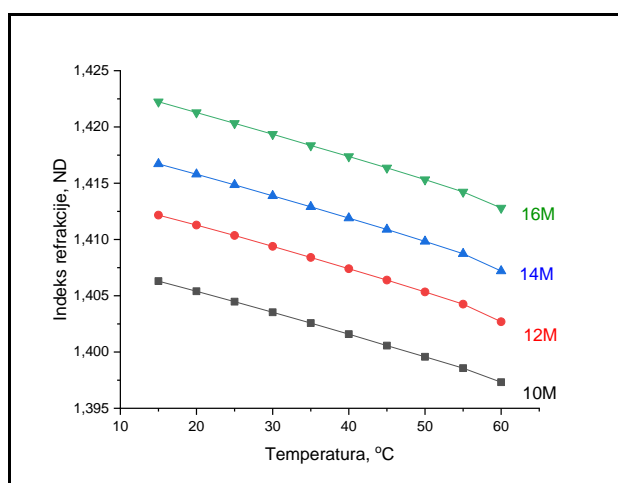
Primećeno je da neke smeše alkalnih silikata sa visokim sadržajem silicijim dioksida pokazuju mnogo veću viskoznost nego bilo koji čist alkalni rastvor. Yang i saradnici [219] i Vail i saradnici [220] pokazali su da viskoznost rastvora natrijum silikata u relativno širokom opsegu koncentracija ne zavisi od brzine smicanja, čak ni pri velikom odnosu $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ [221]. Za sve ispitivane sisteme, odnosno alkalne aktivatore, varijacije gustine, indeksa refrakcije sa temperaturom pratile su uobičajeno ponašanje koje se opaža kod tečnih sistema, odnosno dolazi do njihovog smanjenja sa porastom temperature usled toplotnog širenja tečnosti. Sličan trend je primećen i kod praćenja viskoznosti ispitivanih uzoraka. Takvo opažanje može se pripisati smanjenim intermolekularnim silama u tečnosti uzrokovanim toplotnim širenjem tečnosti i rastućim brzinama molekula (ili jona) na višim temperaturama.

Vrednosti brzine zvuka pokazuju mali porast pri povećanju temperature za rastvore sa manjom koncentracijom NaOH (2M, 4M, 6M), što može biti pokazatelj povećane pokretljivosti jona u rastvoru. Vail [220] smatra da je poznavanje gustine i viskoznosti rastvora silikata dovoljno za određivanje njegovog sastava bez hemijske analize, jer se ova svojstva mogu pouzdano i ponovo meriti čak i za metastabilne rastvore.



a)

b)



c)

Slika 24. Uticaj temperature na a) gustinu, b) indeks refrakcije i c) brzinu zvuka za različite koncentracije NaOH (10M, 12M, 14M, 16M) redom

Rezultati uticaja temperature na termodinamičke parametre za drugu seriju uzoraka alkalnih aktivatora sa većom koncentracijom, prikazani su na slici 24. Uočava se da sa porastom koncentracije NaOH zavisnosti gustine, indeksa refrakcije i brzine zvuka u funkciji temperature postaju linearnije u odnosu na sisteme sa nižim koncentracijama NaOH. Kao i kod sistema sa nižom koncentracijom (slika 23a) tako i kod ovih sistema, sa porastom temperature opadaju vrednosti gustine ali je trend linearniji. Za termodinamičke parametre sa slike 24 a,b,c primećuje se da su vrednosti ispitivanih parametara za različite uzorke alkalnih aktivatora približne, kao i da nema velikog skoka vrednosti kod njih kao što je slučaj kod uzoraka alkalnih aktivatora sa nižom koncentracijom NaOH (slika 23 a,b, c). Primer je uzorak alkalnog aktivatora koncentracije NaOH 8M čije su vrednosti ispitivanih parametara na početnoj temperaturi dosta veće u odnosu na ostale ispitivane uzorke [222].

4.3. Fizičko-hemijska karakterizacija alikalno aktiviranih materijala

4.3.1. XRF analiza AAM

Rezultati hemijske analize alkalno aktiviranih materijala su obrađeni i predstavljeni u tabeli 9. Na osnovu tabele, možemo videti da svi uzorci imaju najviši sastav silicijuma i aluminijuma, tj. njihovih oksida, što je još jedan pokazatelj da ispitani uzorci spadaju u grupu alumino-silikatnih materijala. Odnos oksida silicijuma i aluminijuma, za svaki uzorak, je manji od 3, što je dobra predispozicija za njihova mehanička svojstva.

Tabela 9. Hemijska analiza uzoraka alkalno aktiviranih materijala

Oksidi (mas.%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SO ₃	L.O.I.*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
GP2M	62,98	26,61	3,23	2,95	0,99	0,98	1,37	0,21	0,68	2,37
GP4M	64,03	24,80	3,30	3,35	1,04	1,04	1,41	0,34	0,69	2,58
GP6M	63,87	23,51	3,28	4,94	0,99	1,00	1,41	0,33	0,67	2,72
GP8M	62,52	24,32	3,31	5,12	1,00	1,00	1,36	0,65	0,72	2,57
GP10M	61,97	24,15	3,20	5,45	0,94	0,93	1,40	0,93	1,03	2,57
GP12M	62,23	23,83	3,15	5,90	0,90	0,91	1,35	0,80	0,93	2,61
GP14M	61,85	23,61	3,22	5,85	0,94	1,09	1,42	0,99	1,03	2,62
GP16M	61,04	23,54	3,58	6,06	1,03	1,07	1,51	1,10	1,07	2,59

*gubitak pri paljenju

Vrednosti SiO₂ se kreću od najmanje vrednosti 61,04 mas % za uzorak GP16M do 64,03 mas.% za uzorak GP4M, dok su najmanje vrednosti masenog udela Al₂O₃ 23,51 mas.% za uzorak GP6M, a uzorak GP2M ima najveću vrednost 26,61 mas.%. Uzorak sa najvećom molarnom koncentracijom NaOH (GP16M) ima najveću vrednost oksida Fe₂O₃, 3,58 mas.%. Uočava se da sa porastom vrednosti koncentracije NaOH dolazi do blagog porasta masenog udela SiO₂ a do pada vrednosti Al₂O₃. Najveći sadržaj oksida Na₂O sadrži uzorak sa najvećim molaritetom GP16M, što se i očekivalo.

Kuenzel i saradnici [223] su proučavali geopolimer na bazi metakaolina molarne koncentracije 8M NaOH i dobili vrednosti SiO₂ 60,3 mas.% i Al₂O₃ 20,2 mas.% i Fe₂O₃ 1,6 mas.%. Ukupni sastav ova 3 oksida je 82,1 mas.% što ne zadovoljava uslov pucolanske aktivnosti. Uzorci sa manjom molarnom koncentracijom NaOH (GP2M-GP8M) čiji je ukupni sastav 3 oksida preko 90% pokazuju malo bolju pucolansku aktivnost u odnosu na uzorke sa većom molarnom koncentracijom NaOH (GP10M-GP16M), čiji je ukupni sastav 3 oksida oko 90%. Na osnovu ovih vrednosti sintetisani materijal se može preporučiti za primenu u građevini.

4.3.2. Određivanje specifične površine i poroznosti BET metodom AAM i raspodela čestica

Iako je poroznost važna, posebno za građevinske materijale, u današnje vreme nijedna eksperimentalna metoda ne dozvoljava potpuno merenje strukture pora cementinih materijala [224]. Poroznost je procenat ukupne zapremine koju zauzimaju pore. Ako su pore međusobno povezane poroznost je velika, tada i propustljivost ima tendenciju da bude velika. Obrnuto je ukoliko je poroznost niska. Pore su odvojene, a propustljivost ispitivanih materijala/uzoraka je relativno niska [225]. Strukturu pora uzoraka karakteriše ukupna poroznost, raspodela veličine pora (Eng. *Pore size distribution*-PSD), unutrašnja površina pora kao i karakteristične veličine pora. Da bi se stekao bolji uvid u raspodelu veličina pora, izmerena raspodela pora podeljena je u četiri opsega veličina: mikropore pore (<4,5 nm), mezopore (4,5–50 nm), srednje kapilarne pore (50–100 nm) i velike kapilarne pore (> 100 nm) [225].

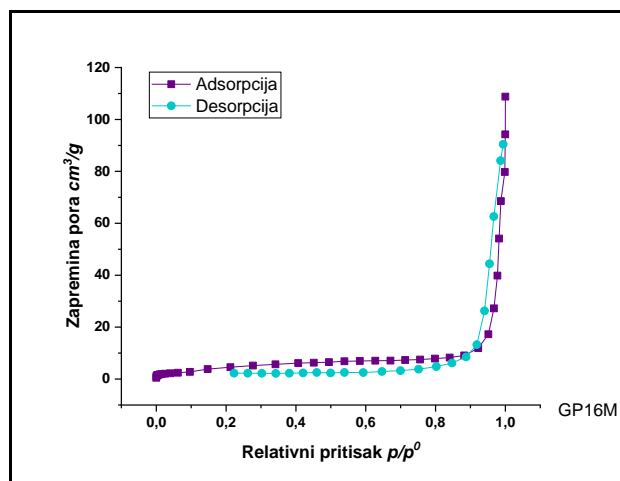
Radi ispitivanja poroznosti i određivanja veličine čestica, uzorke smo analizirali BET metodom. Fizička svojstva kao što su specifična površina i parametri poroznosti predstavljeni su u tabeli 10. XRF metoda je pokazano da iako je ukupni sastav glavna 3 oksida u uzorku sa najvećom molarnom koncentracijom NaOH (GP16M) najmanji, i dalje pokazuje dobru pucolansku aktivnost. Stoga je urađena specifična površina tog uzorka.

Dobijeni rezultati, predstavljeni u tabeli 10, pokazuju specifičnu površinu uzorka GP16M koja je iznosila 40 m²/g, izračunata na osnovu BET jednačine. Vrednost je vrlo slična specifičnoj površini MK, koja je iznosila 36 m²/g (tabela 4). Za razliku od MK koji je sadržao samo mezo pore, GP16M sadrži i mikro pore.

Tabela 10. Porozne osobine GP16M

	S_{BET} (m²/g)	S_{meso} (m²/g)	S_{mic} (m²/g)	V_{mic} (cm³/g)
GP16M	40	13	27	0,014

Na slici 25 je prikazana adsorpciona izoterma azota na GP16M. Oblik adsorpciono/desorpcionih izoterma azota je veoma sličan za mikroporozne materijale kakve su aluminosilikatni materijali. Dobijen rezultat pokazuje sličan oblik kao i malu histerezisnu petlju na većim pritiscima, što je karakteristika mezoporoznih materijala. Adsorpciona izoterma azota na alkanu aktiviranom materijalom je tipa II, koja je konkavna u odnosu na osu relativnih pritisaka (p/p⁰). Kriva izoterme se oštro diže i dostiže plato na relativno niskim pritiscima. Dostizanje platoa na ovako uskom opsegu relativnih pritisaka je indikacija ograničenog oseg raspodela veličina pora, dok gotovo horizontalni plato ukazuje na malu spoljašnju specifičnu površinu uzorka.

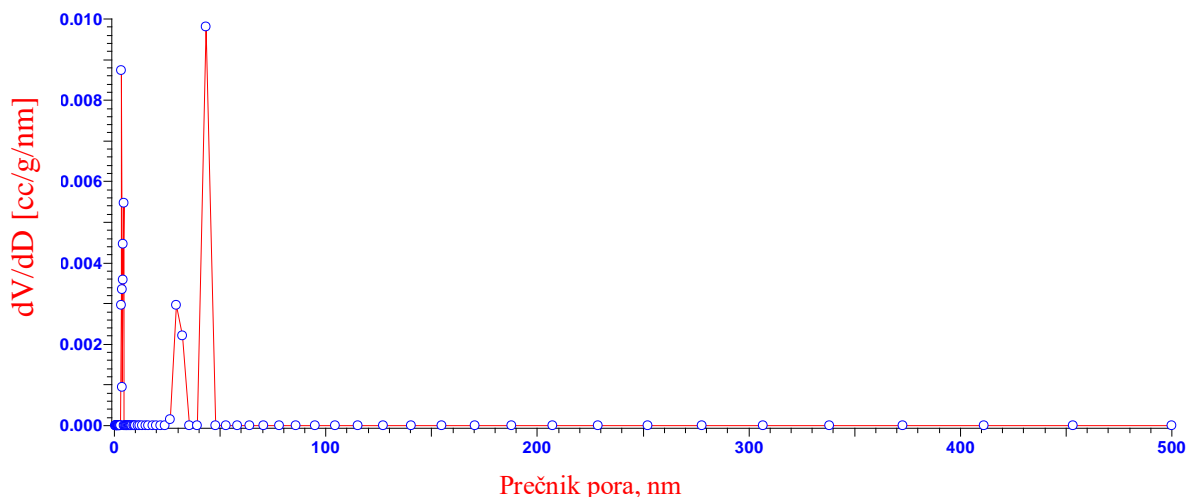


Slika 25. Izoterma adsorpcija – desorpcija azota uzorka GP16M

Glavna karakteristika ove vrste izoterme je histeretizna petlja, koja je povezana sa kapilarnom kondenzacijom koja se odvija u mezoporama (veličina pora između 2 i 50 nm) [226]. Oblik histeretizna petlje je tipa H2, što ukazuje na loše definisan oblik pora [227].

Poređenjem rezultata sa literaturnim podacima gde je za sintezu geopolimera korišćen leteći pepeo, geopolimeri na bazi letećeg pepela pokazuju niže prosečne veličine pora, niže ukupne zapremine pora i nižu površinu pora u odnosu na naš uzorak. Prosečna veličina pora (1,17 nm) dobijena za geopolimer na bazi letećeg pepela manja je od 4,5 nm, što znači da je geopolimerna matrica pretežno mikroporozni materijal. Zapremina i površina pora za geopolimer na bazi letećeg pepela ukazuju na to da je matrica geopolimera gusta, što znači da će njena propusnost biti niska, a posledično i visoka trajnost [228]. Utvrđeno je da mezoporoznost utiče na razvoj površine. Značajno povećanje mezoporoznosti utiče na povećanje površine. Ova činjenica objašnjava veću specifičnu površinu. U našem slučaju ona je iznosila 40 m²/g, dok je za geopolimer sa letećim pepelom (FA-GP) iznosila svega 2,51 m²/g [226]. Geopolimerna pasta na bazi letećeg pepela pokazala je znatno niži volumen pora od GP16M, što znači da je pasta FA-GP zbijenija i gušća. Stoga je poroznost FA-GP manja od poroznosti GP16M.

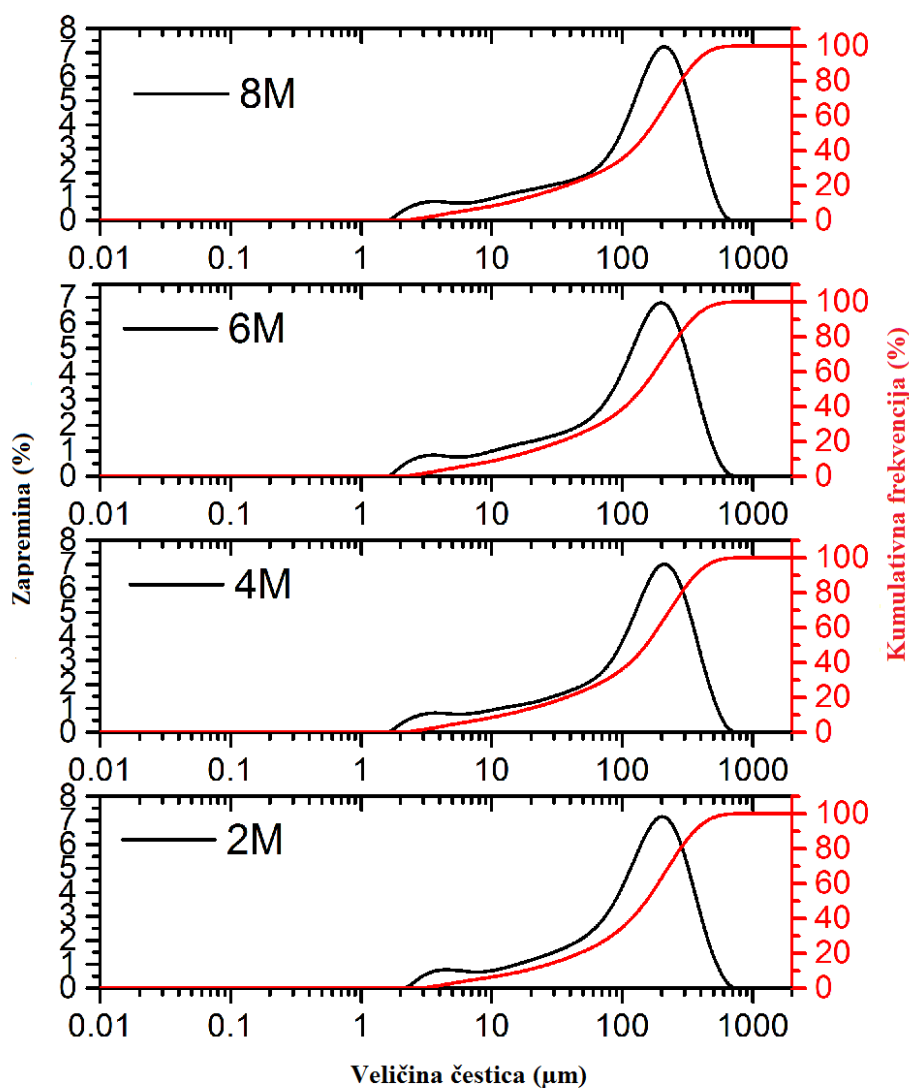
Rezultati raspodela veličine pore (PSD) za GP16M prikazana je na slici 26. Potvrđeno je na osnovu BET analize, da uzorak GP16M ima i mikro- i mezopore.



Slika 26. Raspodela veličine čestica za uzorak GP16M

Mezopore su tipične pore između faza geopolimera, dok mikropore postoje u mreži gela [227]. Formiranje kapilarnih pora karakteristično je za cementne sisteme, dok je njihovo formiranje u GP manje izraženo, jer gel zauzima veći deo prostora [229].

Raspodela veličine čestica određena je pomoću laserskog uređaja za analizu veličine čestica. Pouzdanost ove metode zavisi od disperzije prahova [230]. Ukoliko ispitivani prahovi predstavljaju aglomerate čestica čije se dimenzije nalaze na nanoskali, biće ih veoma teško dispergovati do individualnih čestica i rezultati će pokazati veličinu i distribuciju aglomerata. Osim rezultata za GP16M urađena je i raspodela veličina čestica sledićih uzoraka GP2M, GP4M, GP6M i GP8M. Rezultati su prikazani na slici 27.



Slika 27. Raspodela veličine čestica GP2M, GP4M, GP6M i GP8M

Osim na grafiku, raspodela veličina čestica je predstavljena i u tabeli 11. Na osnovu rezultata uočava se da 10% čestica ($d_{0,1}$) imaju prečnik manji od $17.753\mu\text{m}$ za uzorak sa najmanjom koncentracijom NaOH (GP2M), 50% čestica ($d_{0,5}$) sadrži veličine čestica prečnika od $140.806\mu\text{m}$ (GP6M) do $154.518\mu\text{m}$ (GP8M), a 90% čestica ($d_{0,9}$) sadrži čestice veličine prečnika od $341.483\mu\text{m}$ (GP6M) do $359.923\mu\text{m}$ (GP4M).

Tabela 11. Raspodela veličina čestica (μm) uzoraka za 10% ($d_{0,1}$), 50% ($d_{0,5}$) i 90% ($d_{0,9}$) čestica

Uzorak	($d_{0,1}$)	($d_{0,5}$)	($d_{0,9}$)
GP2M	17.753	153.006	354.357
GP4M	12.414	152.759	359.923
GP6M	11.790	140.806	341.483
GP8M	12.725	154.518	353.571

Na osnovu tabele možemo primetiti trend, gde sa povećanjema koncentracije NaOH, počevši od najmanje 2M, vrednosti veličine čestica se polako smanjuju do uzorka GP8M, kada vrednosti počinju polako da rastu.

4.3.3. Radiološke karakteristike AAM

U poglavlju 4.1.10 analizirali smo radioaktivnost metakaolina kao polazne sirovine za sintezu geopolimera, sada nastavljamo sa analizom gotovog proizvoda. Specifičnu površinu smo analizirali na uzorku sa najvećom molarnom koncentracijom (GP16M), pa smo se iz tog razloga odlučili da i radioaktivnost ispitamo na tom uzorku. Nakon prve faze polimerizacije, kada je kaolin termički obrađen na 750°C i promenjen u fazu metakaolina (potvrđeno FTIR analizom, XRD i XPS) [159], specifične aktivnosti prirodnih radionuklida su imale značajno veću vrednost. Nastavak procesa polimerizacije, kada je u pitanju alkalna aktivacija metakaolina, dovodi do promene (u suprotnom smeru) sadržaja radionuklida u izmerenom geopolimeru. Posle 28 dana, vremena potrebnog za završetak procesa polimerizacije, FTIR, XPS i XRD analiza potvrdile su postojanje sintetisanog geopolimernog materijala [159]. Odnos sadržaja prirodnih radionuklida u sintetizovanom materijalu i početnom prirodnom materijalu je u rasponu od 0,52 do 0,72, za različite radionuklide. Najveći odnos specifične aktivnosti zabeležen je za izotop ^{214}Pb , a najmanji za izotop ^{235}U . Rezultati izmerenih specifičnih aktivnosti u uzorku GP16M prikazane su u tabeli 12.

Tabela 12. Specifične aktivnosti (Bq/kg) prirodnih radionuklida izmerenih u geopolimeru masene koncentracije 16M NaOH, sa mernim nesigurnostima ($k = 1$)

Specifične aktivnosti radionuklida (Bq/kg)	
GP16M	
^{137}Cs	<0.5
^{210}Pb	163 ± 10
^{214}Pb	156 ± 8
^{214}Bi	153 ± 8
^{226}Ra	154 ± 8
^{238}U	200 ± 12
^{235}U	11 ± 1.6

^{232}Th (^{228}Ac)	55 ± 4
^{212}Pb	58 ± 3
^{212}Bi	56 ± 6
^{208}Tl	20 ± 1
^{40}K	120 ± 10

Izmerena specifična aktivnost prirodnih radionuklida ima značajno različite vrednosti za tri merena uzorka (kaolin, metakaolin, geopolimer masene koncetracije 16M NaOH). Vrednosti za kaolin su prikazana u ranije objavljenom radu [159]. Odnos sadržaja prirodnih radionuklida u metakaolinu u poređenju sa sirovim kaolinom kreće se u rasponu od 1,11 do 1,60. Najniži odnos zabeležen je za prirodne izotope ^{40}K , dok je najviši odnos zabeležen kod izotopa ^{214}Pb .

Razlika masa, tj. gustina, između kaolina i metakaolina usled gubitka vlage u uzorku iznosila je 8,3%. Masa uzorka geopolimera bila je 8,4% niža od mase kaolina [159]. Ove vrednosti ne odgovaraju izmerenim odnosima aktivnosti. To bi značilo da, pored gubitka vlage, dalji uticaj na specifične aktivnosti treba tražiti i u različitim fizičko-hemijskim svojstvima materijala, što rezultira u različitom ponašanju i obogaćivanju u različitim fazama procesa polimerizacije. Objašnjenje izmerenih odnosa aktivnosti može biti preko pojave samo-apsorpcije, ali samo u određenoj meri.

Prirodna radioaktivnost metakaolina je najveća, jer termička obrada dovodi do gubitka vode dok se tokom procesa geopolimerizacije dobija konačni proizvod sa najmanjom radioaktivnošću.

Na isti način kao za MK i za GP16M računata su vrednosti, radijumskog ekvivalenta aktivnosti (R_{eq}), indeksa radijacionog rizika (H_{ex}), jačina eksterne apsorbovane doze (\dot{D}) i godišnje efektivne doze (EDR) i prikazane u tabeli 13.

Tabela 13. Radijumski ekvivalent aktivnosti (R_{eq}), indeks radijacionog rizika (H_{ex}), jačina eksterne apsorbovane doze (\dot{D}) i godišnja efektivna doza (EDR) [155, 198-200]

Uzorak	R_{eq} (Bq/ kg)	H_{ex} (Bq/ kg)	\dot{D} (nGy / h)	EDR (mSv y^{-1})
GP16M	241.89	0.657	109.372	0.134

U tabeli 13a, predstavljeni su rezultati apsorbovane doze i godišnje efektivne doze, ako se materijali tretiraju kao sirovina za građevinski materijal ili sam građevinski materijal.

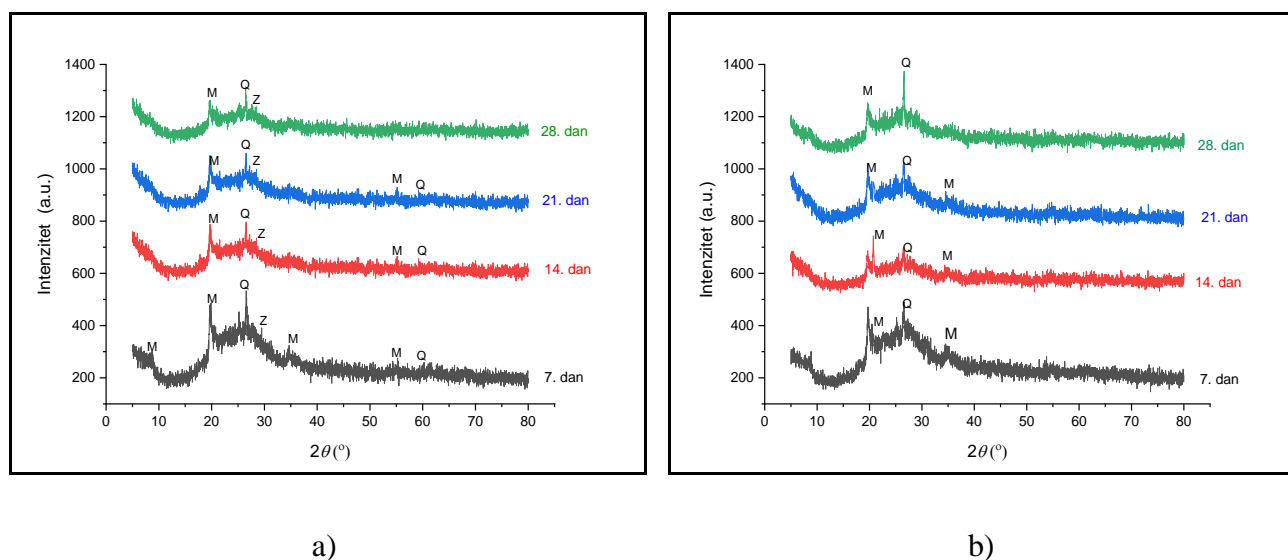
Tabela 13a. Izračunata jačina eksterne apsorbovane doze (\dot{D}) i godišnja efektivna doza (EDR) [160]

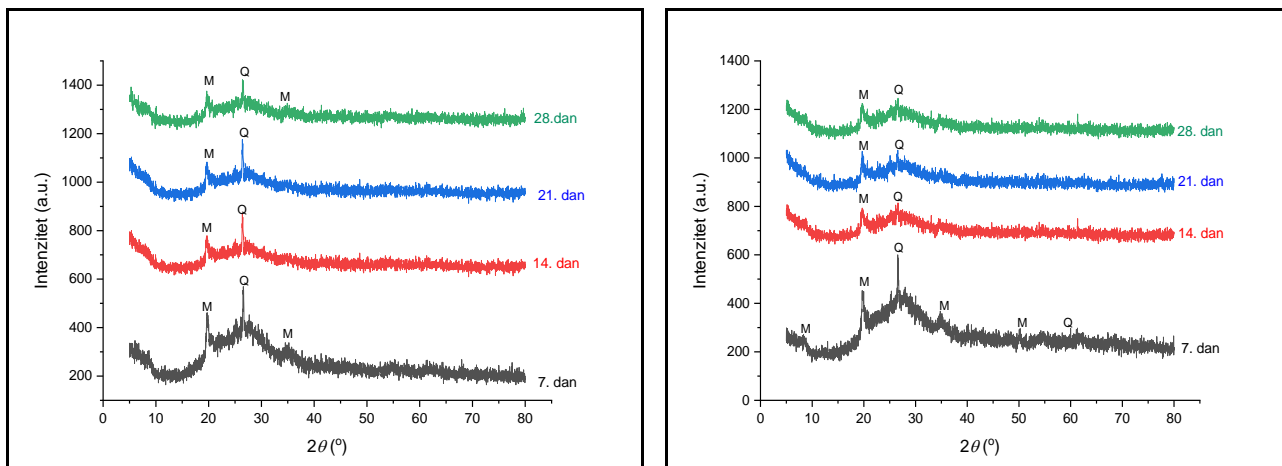
Uzorak	\dot{D} (nGy / h)	EDR (mSv y^{-1})
GP16M	211.78	1.038

Sintetizovani materijal GP16M, pokazuje dosta niže vrednosti u odnosu na metakolin a sa radiološkog stanovišta mogao bi se preporučiti kao perspektivan građevinski materijal. U poslednjih 10 godina uspostavljena je baza podataka merenja koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida (^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K) u građevinskom materijalu. Ova baza podataka sadrži oko 10000 uzoraka materijala korišćenih u građevinarstvu u 26 od 27 evropskih država članica [231]. Vrednosti koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida (^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K) u našim ispitivanim uzorcima nalaze se u opsegu rezultata koji su objavljeni u gornjoj reference [231].

4.3.4. XRD analiza AAM

Primenom rendgenske difrakcione analize izvršeno je merenje strukturne i fazne analize alkalno aktiviranih materijala. Rendgenskom difrakcionom analizom je praćen fazni sastav uzoraka GP2M (a); GP4M (b); GP6M (c); GP8M (d) tokom reakcije geopolimerizacije u intervalu od 7, 14, 21 i 28 dana i prikazan na slici 28. Rendgenska difrakciona analiza gotovo svih alkalno aktiviranih materijala pokazala je njihovu amorfnu uređenost sa položajem amornog "brega" u opsegu 18° - 32° 2θ , što ukazuje na amorfnu strukturu sa primesama kristalne faze SiO_2 (α -kvarc), koja se takođe pojavljuje kod metakaolina (slika 15) [232]. Takođe, u uzorcima AAM-a uočeno je prisustvo muskovita. Dosta istraživača [233-236] je primetilo da nakon procesa alkalne aktivacije aluminosilikata dolazi do stvaranja novih semikristalnih i kristalnih faza. Analizom dobijenih rezultata uočeno je da nisu nastale nove kristalne faze. Činjenica da se deo difraktograma koji ukazuje na prisustvo amorfne faze pomerio u širi opseg, pokazuje da je u amorfnoj fazi bilo strukturnih preuređenja. Generalno, aktiviranjem metakaolina različitim koncentracijama alkalnih aktivatora ne dolazi do promene mineraloškog sastava uzoraka AAM-a.



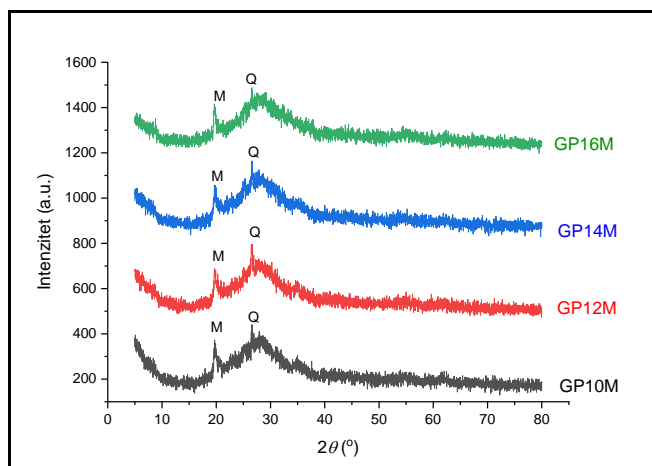


c)

d)

Slika 28. Difraktogrami prahova uzoraka nakon 7, 14, 21 i 28 dana, a) GP2M, b) GP4M, c) GP6M, d) GP8M

Uporedna analiza rezultata ispitivanih uzoraka GP2M i GP4M koji su starili na sobnoj temperaturi tokom 7, 14, 21 i 28 dana, prikazani na slikama 28a i slici 28b. Primećuje se da se intenzitet glavnih pikova kvarca i muskovita smanjuje do 28 dana. Međutim, nakon 28 dana starenja pikovi kvarca nešto su intenzivniji, što ukazuje da dolazi do uređenja SiO_2 faze iz polimernog gela. Kristalne promene koje su identifikovane rendgenskom analizom su u skladu sa pomeranjem Si-O i Al-O vibracija istežanja opaženih u FTIR spektrima (poglavlje 4.3.5, slika 30). Za GP6M i GP8M (sl. 28c i sl. 28d), nema značajnih razlika u intenzitetu identifikovanih kristalnih faza. Udeo amorfne faze nešto je viši za GP8M koji je stario 21 i 28 dana, što se vidi kao povećanje bazne linije na višim uglovima. Utvrđeno je [237] da nakon 7 dana starenja alkalno aktiviranog metakaolina / šljaka, neki pikovi aluminosilikata iz sirovine nestaju, ukazujući na to da su se te faze delimično rastopile. U literaturnim podacima uočeno je i formiranje novih faza (tobermolit i tomsanit) posle 28 dana sušenja [237], ali nema podataka o primećenom formiranju novih kristalnih faza sve do 240 dana. Lee sa saradnicima [233], Provis sa saradnicima [234], Alonso sa saradnicima [235], Rožek sa saradnicima [238] su primetili rastvaranje aluminosilikata iz sirovina i rekristalizaciju novih polikristalnih faza u kasnijim fazama sušenja. Upoređivanjem dobijenih podataka sa literaturnim podacima uočeno je da ne dolazi do pojave i kristalizacije novih faza tokom procesa starenja geopolimernih pasta tokom 28 dana.



Slika 29. Difraktogram uzorka nakon 28 dana za uzorke GP10M, GP12M, GP14M, GP16M

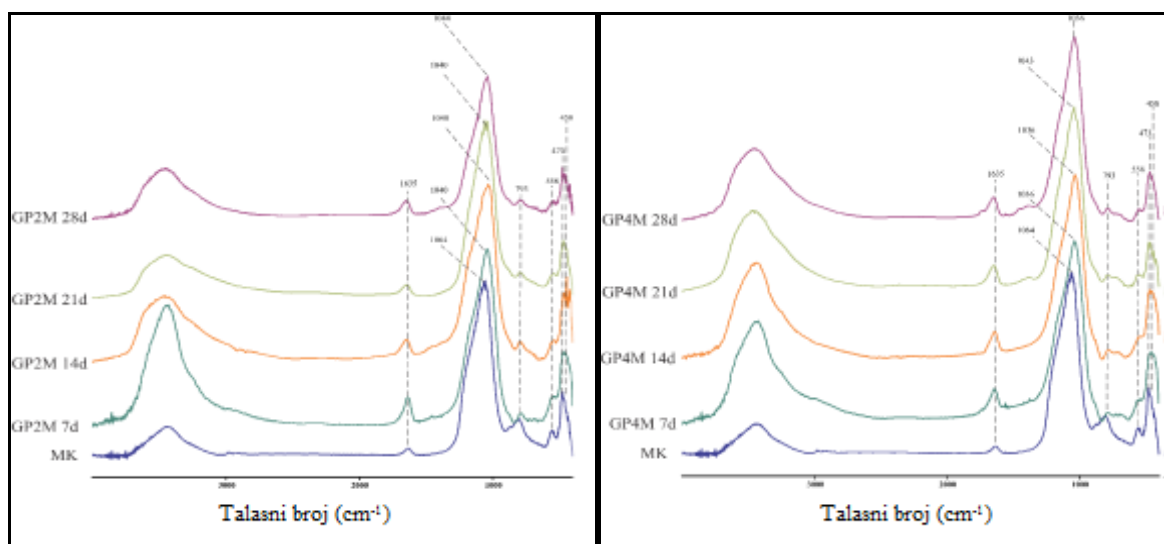
Daljim povećanjem molariteta NaOH od 10-16M sa korakom 2, dobijeni su novi uzorci koji su takođe analizirani ovom metodom. Na slici 29 je dat pregled dobijenih rezultata ovih uzoraka nakon 28 dana starenja, na osnovu kojeg možemo zaključiti da se kod svih uzoraka pikovi javljaju pri istim uglovima, gde su kao i kod uzoraka sa manjim molaritetima NaOH (2-8M) najistaknutiji pikovi muskovita i kvarca.

Poređenjem kristalne strukture uzoraka, uočen je dominantan sadržaj kvarca. XRD analizom potvrđen je povišen sadržaj jedinjenja silicijuma i aluminijuma u svim uzorcima. Ovi rezultati potvrđuju rezultate dobijene i drugim metodama.

4.3.5. FTIR analiza AAM

Strukturne karakteristike alkalno aktiviranih materijala različitih koncentracija NaOH, 2M, 4M, 6M i 8M NaOH određene su infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom (Fourier) transformacijom (FTIR).

Slike 30 i 31 prikazuju FTIR spektar geopolimera koji su stari 7, 14, 21 i 28 dana na sobnoj temperaturi: GP2M (sl.30a) i GP4M (sl.30b); GP6M (sl.31a) i GP8M (sl. 31b). Svi spektri pokazuju široke vibracione trake sa maksimumom od $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ i oštre trake na 1635 cm^{-1} , koji se pripisuju vibracijama istezanja i deformaciji fizički adsorbovanih molekula vode ($\text{H} - \text{O} - \text{H}$) na površini, redom. FTIR spektri svih uzoraka pokazuju jak pik na približno 1000 cm^{-1} , koji je povezan sa Si-O-Si asimetričnim vibracijama istezanja što je "finger print" polimerizacije [239]. U delu spektra koji odgovara talasnim brojevima na $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$ postoje dve široke trake: Si-O-Si vibracija istezanja i (Si-O i Si (Al)-O vibracija istezanja) [240, 241].



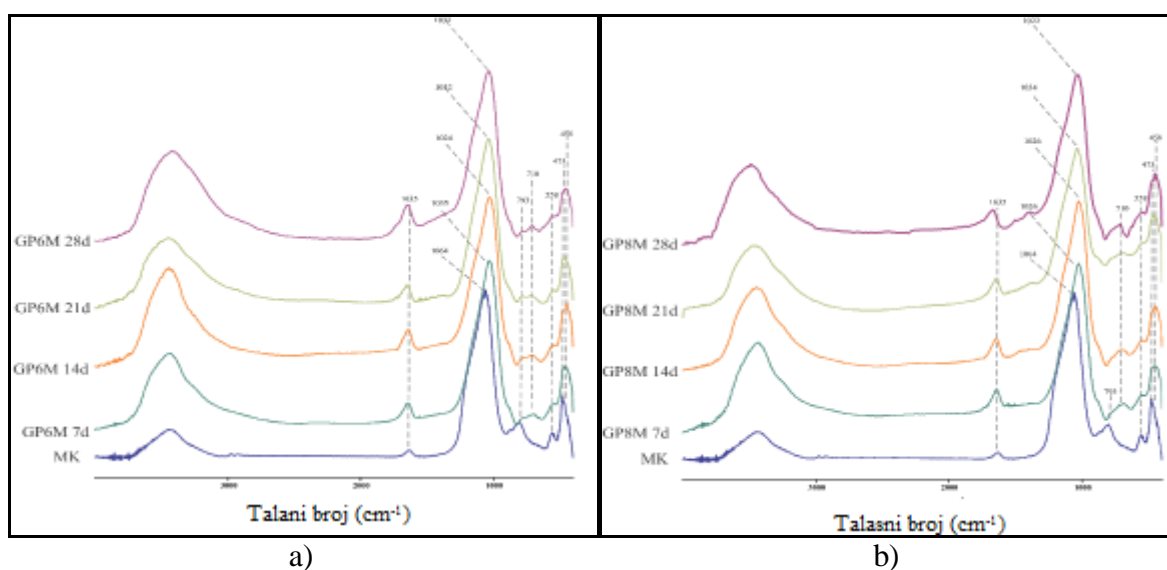
a)

b)

Slika 30. FTIR za uzorke GP2M (a) GP4M (b) nakon 7, 14, 21 i 28dana

Uticaj koncentracije NaOH na promene hemijske strukture do kojih dolazi tokom polimerizacije, može se videti upoređivanjem slika 30a i 30b i slika 31a i 31b. Vibracione trake smeštene na 1100 i 1000 cm^{-1} , koje pripadaju rastezanju Si-O veza, pomeraju se udesno, a oblik

ovih traka se menja usled strukturalnih preuređenja AAMa tokom starenja od 7 do 28 dana, i zbog efekta različitih koncentracija NaOH u rastvorima aktivatora.

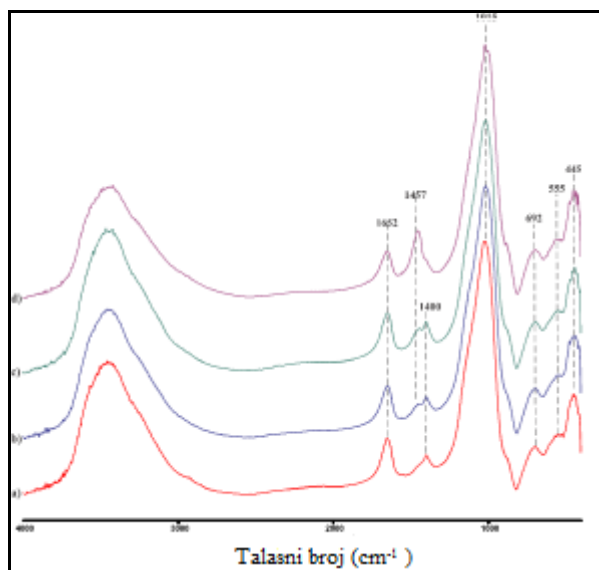


Slika 31. FTIR za uzorke GP6M (a) GP8M (b) nakon 7, 14, 21 i 28 dana

Vibracione trake koje odgovaraju savijanju Si-O veza mogu se naći na talasnim brojevima između 890 i 975 cm^{-1} . Vibracioni pojas sa maksimumom na približno 1050 cm^{-1} dodeljen je Si-O rastezanju tetraedra u kojima je silicijum okružen sa 3 kiseonična mosta i jednim nevezujućim kiseonikom (Si – Non-Bonding Oxygen) [217, 242]. Ova struktura je gradivni blok AAMa, Si – O – Ks (Ks = Al, Si, Na.). Pomeranje vibracionih traka koje odgovaraju Si-O – Ks rastezanju veza prema nižim talasnim brojevima ukazuje na produženje Na, ili H veze, kao i na smanjenje ugla veze [243]. Takođe, ovaj pomak može se pripisati povećanju frakcije silicijuma koji je povezan sa atomima kiseonika koji grade nevezujuće kiseonične jedinice (Eng. Non-Bonding Oxygen-NBO) [244]. U našem slučaju je uočeno pomeranje vibracionih traka koje odgovaraju Si – O – Ks rastezanju. Talasni broj koji odgovara Si-O istezanju za MK bio je detektovan na 1064 cm^{-1} (slika 16), za GP2M -1044 cm^{-1} , za GP4M -1036 cm^{-1} , za GP6M -1032 cm^{-1} i GP8M -1022 cm^{-1} posle 28 dana starenja.

Tipična Al^{IV} apsorpcija MK uzorka na oko 800 cm^{-1} se ne može uočiti u uzorcima AAMa. Međutim, u spektrima AAM uzoraka postoji maksimum na talasnom broju 710 cm^{-1} . Prema literaturi, u opsegu talasnih brojeva od 800 do 550 cm^{-1} vibracione trake se pripisuju sekundarnim gradivnim jedinicama (Eng. Secondary Building Units -SBU). SBU se sastoje od spojenih SiO_4 i AlO_4 tetraedra [245, 246]. Prema literaturi [243], široka traka na 710 cm^{-1} (od svih uzoraka AAM) može se pripisati asimetričnom istezanju Si-O-Al. S druge strane, vibraciona traka Al-O veze na 793 cm^{-1} je pomerena udesno. Intenzitet vibracione trake istezanja veza Si-O – Al na 710 cm^{-1} raste sa koncentracijom NaOH. Ovi pomaci ukazuju na to da postoje fine promene u strukturi AAM kako sinteza napreduje. Intenzitet pikova na 558 cm^{-1} za uzorke GP6M i GP8M raste sa vremenom starenja. Ova vrsta zavisnosti nije primećena na uzorcima GP2M i GP4M. Pored toga, vibracioni maksimum koji se pojavljuje kod MK na 473 cm^{-1} pomera se na nižu vrednost od 458 cm^{-1} za uzorke GP6M i GP8M. Takođe, vibracione trake od 793 cm^{-1} i 458 cm^{-1} mogu se dodeliti kvarcu. Ako pogledamo kraj procesa (28. dan) možemo videti jasan uticaj molarosti. Vibracioni maksimum koji se javlja na 1044 cm^{-1} za uzorak GP2M pomera se na 1022 cm^{-1} za uzorak GP8M. Takođe, široka vibraciona trakana 710 cm^{-1} za GP8M uzorak se pojavljuje, dok se kod GP2M uzorka ne primećuje. Sa povećanjem molarosti NaOH, intenzitet trake na 793 cm^{-1} opada.

Na osnovu prikazanih rezultata XRD i FTIR analize, pokazano je da koncentracija NaOH ima veći uticaj na strukturne promene AAMa u odnosu na vreme starenja.

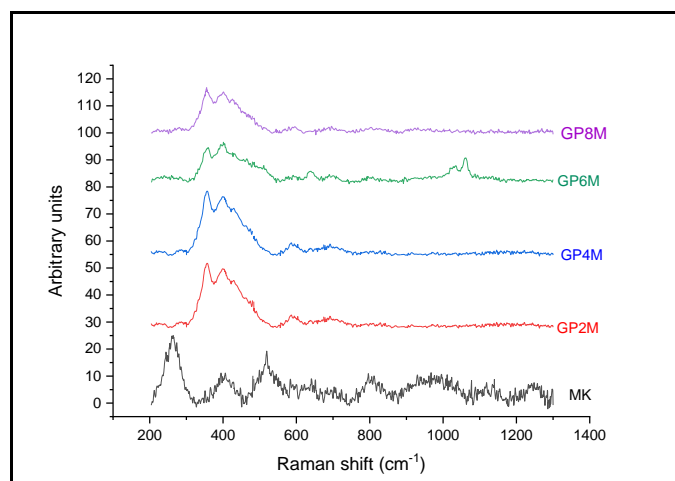


Slika 32. FTIR spektar za a) GP 10M, b) 12M , c) 14M i d)16M nakon 28 dana

Nakon daljeg povećanja molariteta NaOH (10M, 12M, 14M, 16M) dobijeni AAM su takođe podvrgnuti FTIR analizi. Na osnovu dobijenog spektra nakon 28 dana možemo zaključiti da se kod svih uzoraka vibracioni maksimumu pojavljuju na gotovo istim talasnim brojevima i da su približno istih intenziteta, tj, da nema pomeranja traka sa porastom molariteta što se može i videti na slici 32.

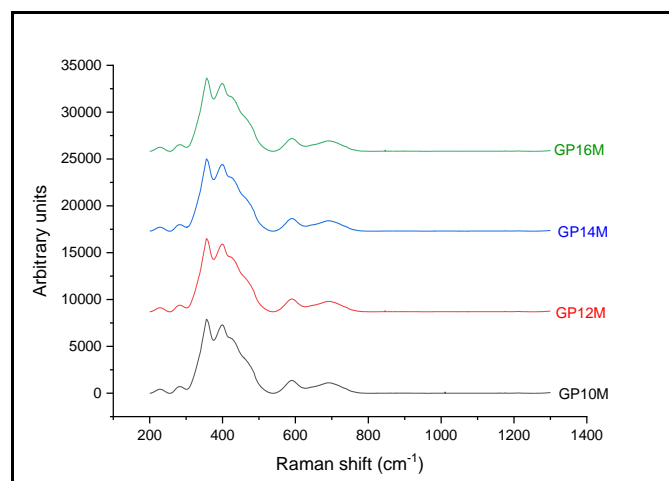
4.3.6. Raman spektroskopija AAM

Rezultati Ramanske spektroskopije uzoraka MK i geopolimera prikazani su na slici 33. Najintenzivniji vrh praha MK pojavljuje se na ~ 264 cm⁻¹. Prema podacima iz literature, [205] položaj ovog vrha mogao bi se dodeliti najjačem vibracionom režimu deformacione $\delta(\text{O-Si-O})$ vibracione mode u muskovitu. Vrhovi na ~ 400 cm⁻¹ i 519 cm⁻¹ potiču od moda savijanja Si-O-Al i Si-O-Si, respektivno [206]. Primećen je i vrh na $790\text{-}810$ cm⁻¹. Ovaj vrh uključuje pojaseve na 790 i 802 cm⁻¹, koji se mogu pripisati Al-O vezama u Al₂O₃ [207] i Si-O-Si savijajućom simetričnim modama u MK [207, 208]. Široki složeni pik na $930\text{-}1010$ cm⁻¹ rezultat je pojasa koji odgovaraju vibracijama rastezanja Si-O veza u SiO₂ [209].



Slika 33. Raman spektroskopija metakaolina (MK) i uzoraka geopolimera (GP) različitih molariteta

Kao što se može videti na slici 33, Raman spektri uzoraka geopolimera značajno se razlikuju od spektra metakaolina. U GP2M glavni Ramanski pikovi su smešteni na 357 cm^{-1} i 399 cm^{-1} , pri čemu drugi vrh odgovara savijanjima Si-O-Al [245]. Iako prvi pik može poticati od Si-O i / ili Al-O vibracija, njemu doprinose i Na-O mode [247-249]. Pregib na $\sim 429\text{ cm}^{-1}$ može biti indukovan Si-O simetričnim vibracijama u petostrukim ili višestrukim planarnim prstenovima [247]. Međutim, T. Kosor [247], Vidal L. [248, 249] ovaj maksimum svrstali su u asimetrične režime savijanja. Pik na $585\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ može biti povezan ne samo sa deformacijom premošćavajućih kiseoničkih (BO) veza u X-O-X (X: Si ili Al) i sa rotirajućim kretanjem BO u strukturnim jedinicama koje sadrže nevezujući kiseonik (npr. u strukturnim jedinicama sa $\text{NBO} / \text{X} = 1$) [250]. U nekim od GP uzoraka (GP4M i GP6M) primećeno je smanjenje poslednjeg pomenutog pika, praćeno pojavom jakog pika na 639 cm^{-1} . Pretpostavlja se da pik na 639 cm^{-1} odgovara simetričnim modovima istezanja X-O (X: Si ili Al) veza [205]. U uzorcima GP4M i GP6M takođe je zabeležena promena odnosa intenziteta najjačih pikova (u regionu $350\text{-}405\text{ cm}^{-1}$), kao i povećanje pikova na $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ i $780\text{-}820\text{ cm}^{-1}$. U literaturi se često spominje da raspon od $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ odgovara simetričnim režimima istezanja Si-O ili Al-O [206, 251]. Takođe, naznačeno je da pik na $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ može dominantno odgovarati doprinosu prstenova sa 4 člana. Treba primetiti da pik koji pokriva pojaseve na 790 i 802 cm^{-1} može se prvenstveno pripisati simetričnim režimima savijanja Si-O-Si u geopolimerima, mada takođe može odgovarati Al-O vezama u Al_2O_3 unutar zaostalog MK [207, 208]. K. Yadav sa saradnicima [252] je istakao da pik na 780 cm^{-1} potiče od vibracija Si-O-Si mreže i AlO_4 jedinica sa tri premošćavajuća kiseonika (BO) i jednim nepremošćavajućim kiseonikom (NBO). Pored toga, rastegljive vibracije Si-OH nastale od $\text{SiO}(\text{OH})_3^{-1}$ takođe mogu doprineti ovom piku [253]. S druge strane, moguće je da pik na $780\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ uključuje doprinos preostalog MK. Slab pik na $\sim 515\text{ cm}^{-1}$ takođe ukazuje na neku preostalu količinu MK u uzorcima GP4M i GP6M. Pikovi na $460\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ koji se mogu uočiti u uzorcima geopolimera mogu biti povezani sa položajem najjačeg α -kvarcnog režima, koji se obično dodeljuje simetričnim rastezanjima Si-O-Si vibracija unutar SiO_4 tetraedra. Međutim, pojava dva jaka pika u opsegu $1019\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$, koja je primećena u uzorcima GP4M i GP6M, nije otkrivena u MK uzorku, niti u uzorcima GP2M i GP8M. Prvi pik, primećen na oko 1030 cm^{-1} u GP4M, se pripisuje Si-O istežućim vibracijama ($\nu\text{ O-SiO}^-$) [253]. Drugi pik, smešten na 1062 cm^{-1} , pripada području koje uključuje asimetrično istezanje X-O (X: Si ili Al), kao u zeolitima [206, 207, 250]. Taj pik se takođe može povezati sa doprinosom tipa polimerizacije Q_3 (kao što su: $\nu_s(\text{Si-O}(\text{K}3))$), gde se indeks 3 odnosi na broj premošćavajućih kiseonika (BO) po tetraedru [248, 249, 254].

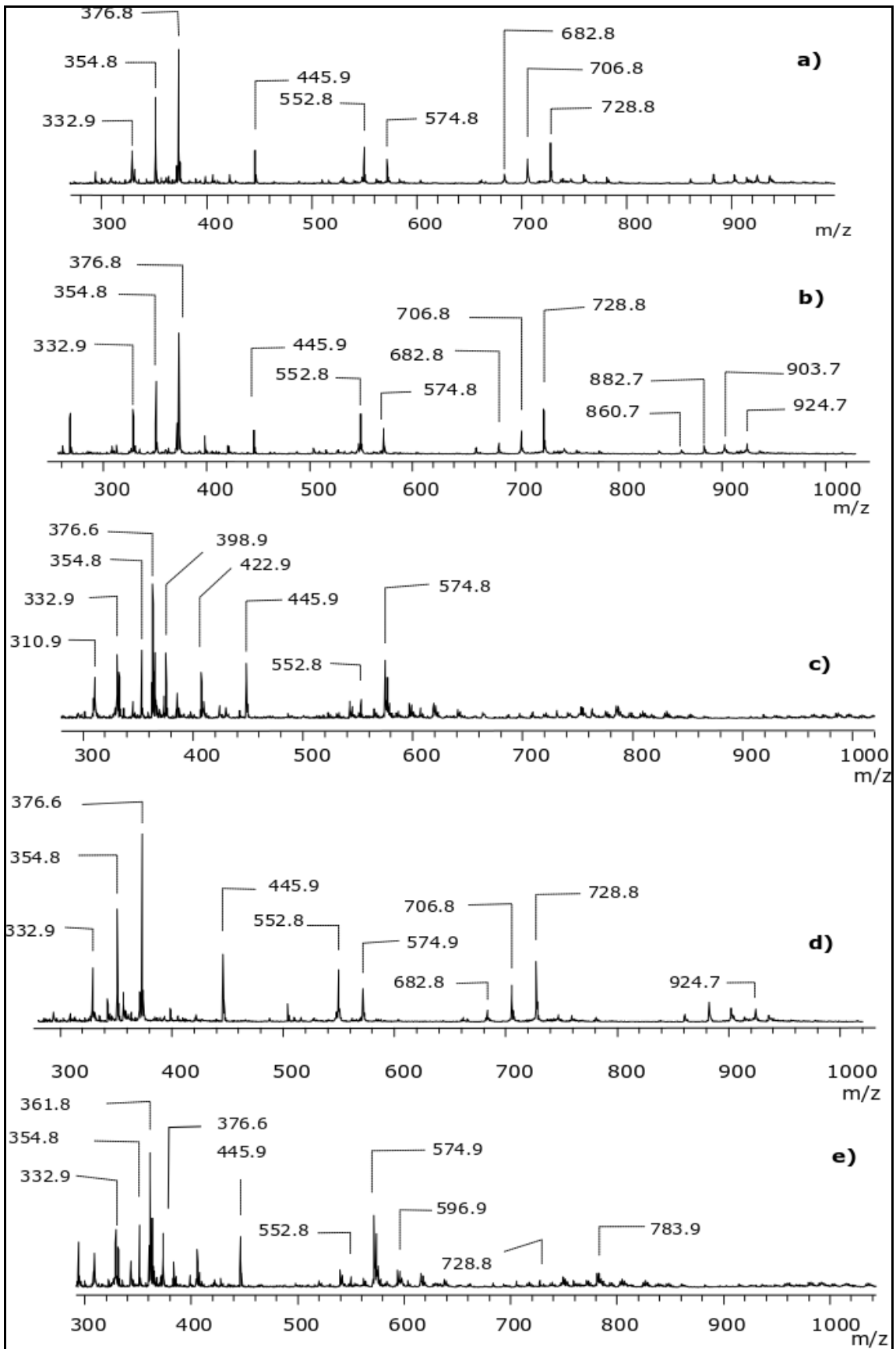


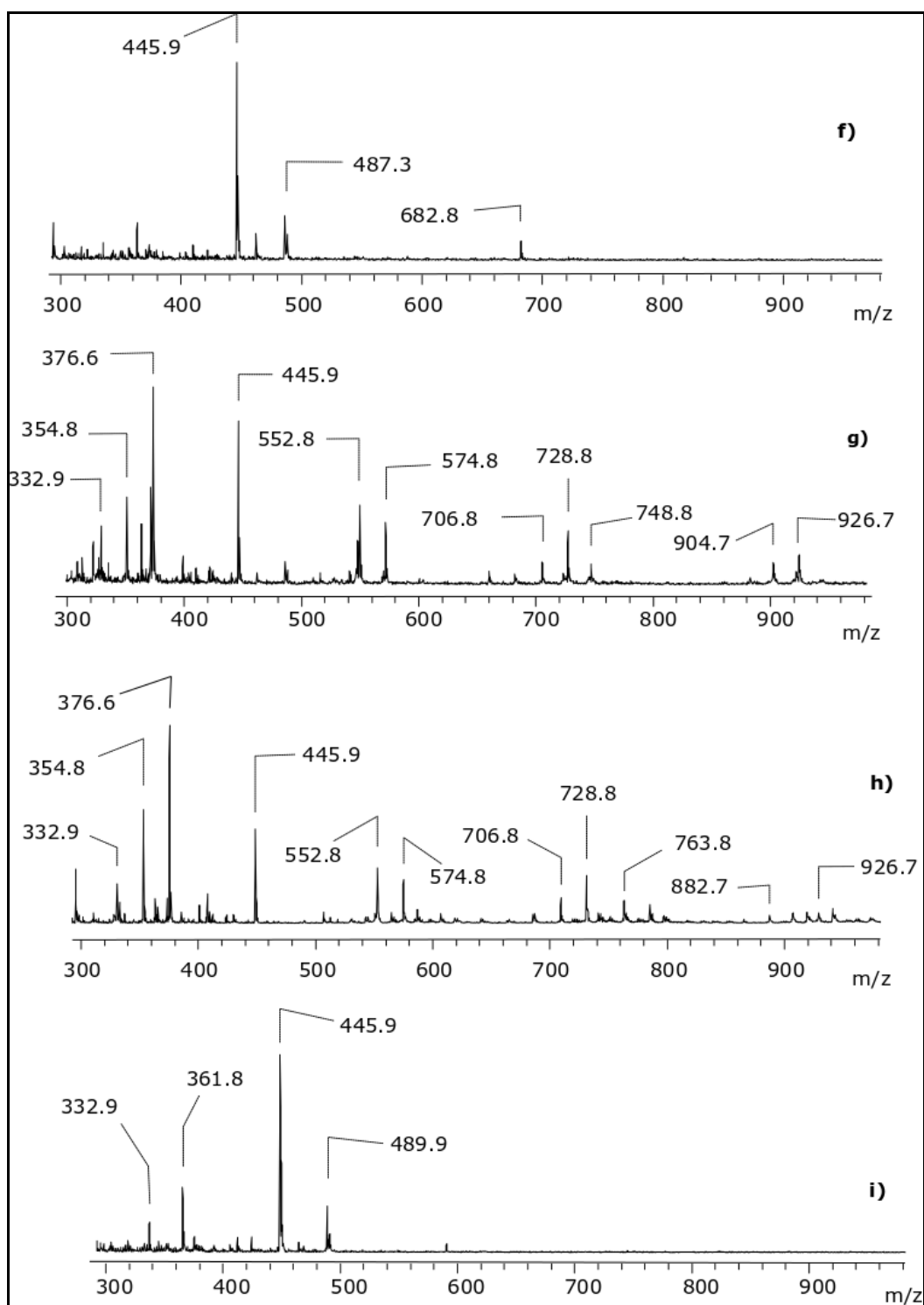
Slika 34. Raman spektroskopija uzoraka geopolimera (GP10M-GP16M)

Uzorci sa većom koncentracijom NaOH analizirani Raman metodom su prikazani na slici 34. Odmah se može uočiti da se spektri uzoraka sa nižom koncentracijom NaOH znatno razlikuju od spektra MK koji je prikazan na slici 20. Najjači pikovi se javljaju na $350\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ i oko 400 cm^{-1} što odgovara savijanjima Si-O-Al [244]. Pik na $585\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ može biti povezan sa deformacijom premošćujućih kiseoničkih („Bonding Oxygen“) veza u X-O-X (X: Si ili Al) i sa rotirajućim kretanjem BO u strukturnim jedinicama koje sadrže nevezujući kiseonik (npr. u strukturnim jedinicama sa $\text{NBO} / \text{X} = 1$) [250]. Za razliku od uzoraka sa manjom koncentracijom NaOH (slika 33), kod uzoraka sa većom koncentracijom NaOH (slika 34), uočavamo da nakon 760 cm^{-1} nema više pojave pikova, što može biti indicija da je proreagovao sav MK.

4.3.7. MALDI-TOF analiza AAM

Rezultati MALDI-TOF masenospektrometrijske analize metakaolina (a) i metakaolina tretiranog različitim koncentracijama NaOH. (2M, 4M, 6M, 8M, 10M, 12M, 14M, i 16 M), prikazani su na slici 35 (b, c, d, e, f, g, h i i, respektivno). Spektri su dobijaju u linearnom režimu sa odloženim vremenom od 130 ns i sa DHB matricom (10 mg / mL u metanolu uz dodatak 0,1% TFA). Svaki spektar predstavlja sumu 2000 pojedinačnih laserskih snimaka sa brzinom ponavljanja lasera od 200 Hz. Pozicije signala, odnos m/z su označene jednom decimalom.





Slika 35. Maseni spektri pozitivnog jona MALDI TOF a) metakaolina i b-i) uzoraka GP2M-GP16M redom

Svi detektirani signali u spektru padaju u m/z rasponu ispod 1000, a signali su upoređeni sa spektrom čiste matrice, u kojoj su matricni signali identifikovani i nisu dalje razmatrani. Uopšteno, pojedinačno pozitivno naelektrisani joni koji nastaju iz geopolimera nastaju ili dodavanjem protona prisutnih u smeši matrice i uzorka na ploči, ili natrijuma u slučaju kada su uzorci tretirani sa različitim koncentracijama NaOH. Svi signali su u osnovi formirani iz potpuno protonirane jedinice $Al_2O_3 (SiO_2)_2$, sa dodatkom dodatne jedinice SiO_2 , kao i naknadnom supstitucijom protona jonima natrijuma. Neki signali su formirani dodavanjem DHB molekula. Signali sa njihovim položajem i

identitetom navedeni su u tabeli 14. Položaj je predstavljen monoizotopnom masom jednostrano pozitivno naelektrisanog jona. Potpuno protonovana jedinica ima formulu $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2\text{H}_6$.

Tabela 14. Pozicija detektovanih signala u uzorcima GP i njihovi identiteti

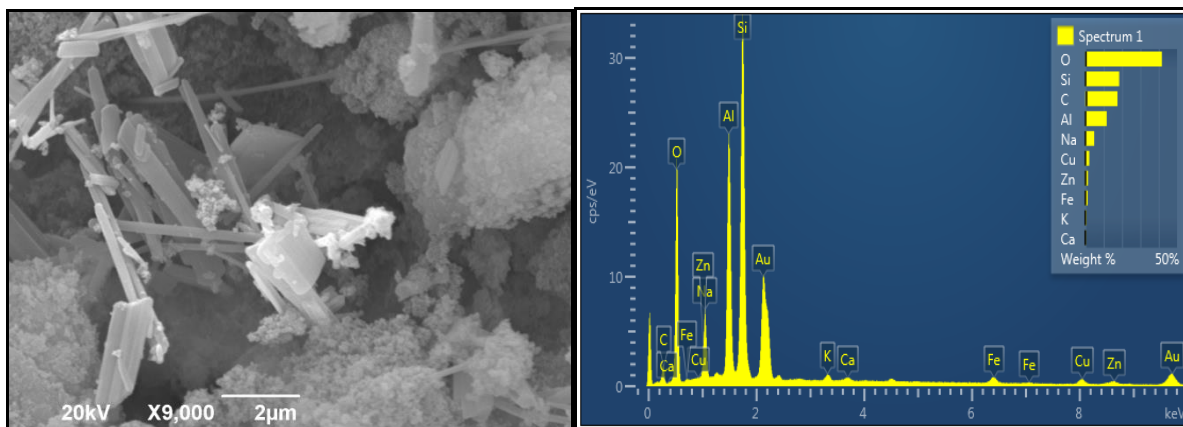
POSITION, M/Z	SIGNAL IDENTITY
310.88487	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_6\text{Na}$
332.8668	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_5\text{Na}_2$
354.84876	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_4\text{Na}_3$
376.83071	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_3\text{Na}_4$
422.89537	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2\text{H}_4\text{Na}_3(\text{DHB}-2\text{H}+2\text{Na})$
445.88514	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2\text{H}_3\text{Na}_4(\text{DHB}-2\text{H}+2\text{Na})$
552.8393	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_3\text{Na}_4(\text{DHB}-\text{H}+\text{Na})$
574.82122	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3\text{H}_3\text{Na}_4(\text{DHB}-2\text{H}+2\text{Na})$
682.79314	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)\text{H}_5\text{Na}_2(\text{DHB}-3\text{H}+3\text{Na})$
706.79074	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)\text{H}_4\text{Na}_3(\text{DHB}-3\text{H}+3\text{Na})$
728.77268	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)\text{H}_3\text{Na}_4(\text{DHB}-3\text{H}+3\text{Na})$
860.74221	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)_2\text{H}_3\text{Na}_4(\text{DHB}-\text{H}+\text{Na})$
882.72416	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{Na}_5(\text{DHB}-\text{H}+\text{Na})$
903.69882	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)_2\text{H}_1\text{Na}_6(\text{DHB}-\text{H}+\text{Na})$
924.6724	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_3(\text{AlSiO}_6\text{H}_4)_2\text{H}_3\text{Na}_7(\text{DHB}-\text{H}+\text{Na})$

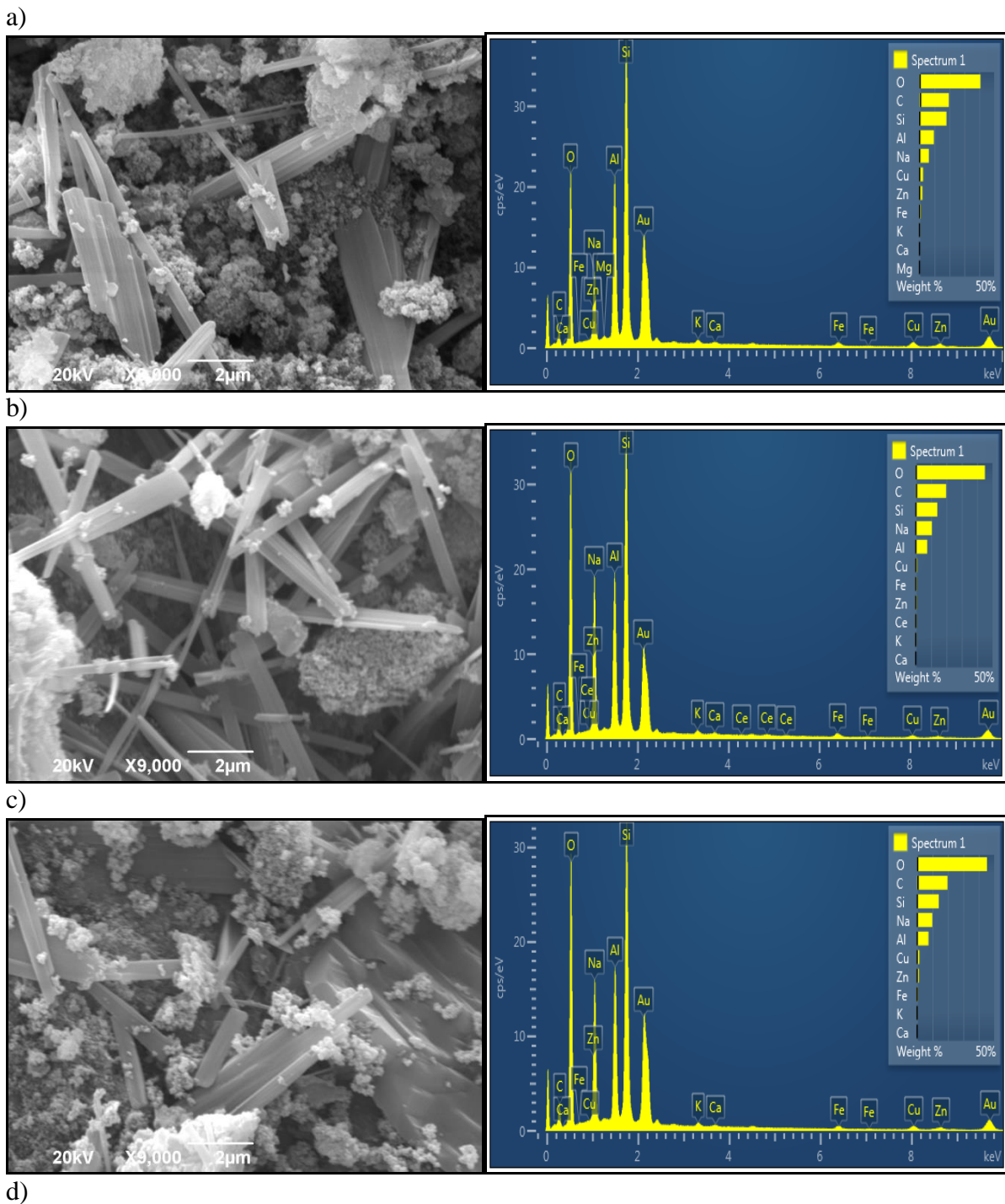
4.3.8. SEM/EDS analiza AAM

Mikrografije dobijene SEM analizom uzorka GP2M-GP8M snimane su sa uvećanjem od 9000 dok su uzorci GP10M-GP16M snimani sa uvećanjem od 3000. Tipičan oblik mikrostruktura prikazan je na slici 36a-d za uzorke GP2M-GP8M i na slici 37a-d za uzorke GP10M-GP16M. Slika 36 prikazuje stopljenu masu kao i mali broj igličastih čestica.

SEM mikrografije prikazane na slici 36 pokazuju da je sa dodatkom NaOH došlo do pojave strukture igličastog oblika, koje nisu bile primećene kod MK (slika 22), dok na slici 36, možemo da pri metimo da se ta struktura polako gubi. Aglomerati igličastih čestica, dimenzija manjih od 2 μm , predstavljaju deo čestica nepravilnog oblika poreklom iz vodenog stakla i NaOH. Opšti utisak da je struktura pretežno neuniformna, uz prisustvo različitosti po obliku i veličini. Primećuje se i hrapavost uzoraka, što ukazuje na blago smanjenje geometrije.

Ispitivanjem strukturnog sastava AAM uzoraka primenom XRD metode potvrđen je sličan mineraloški sastav.

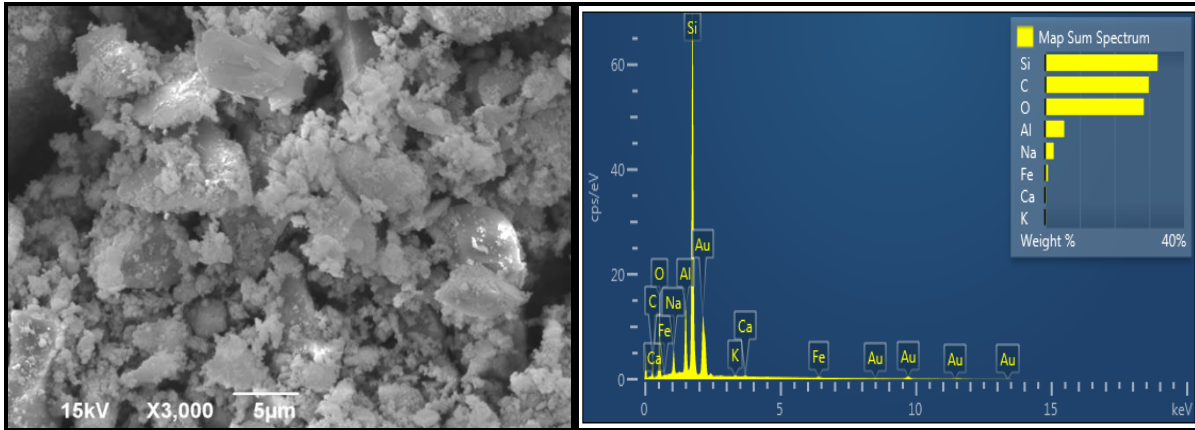




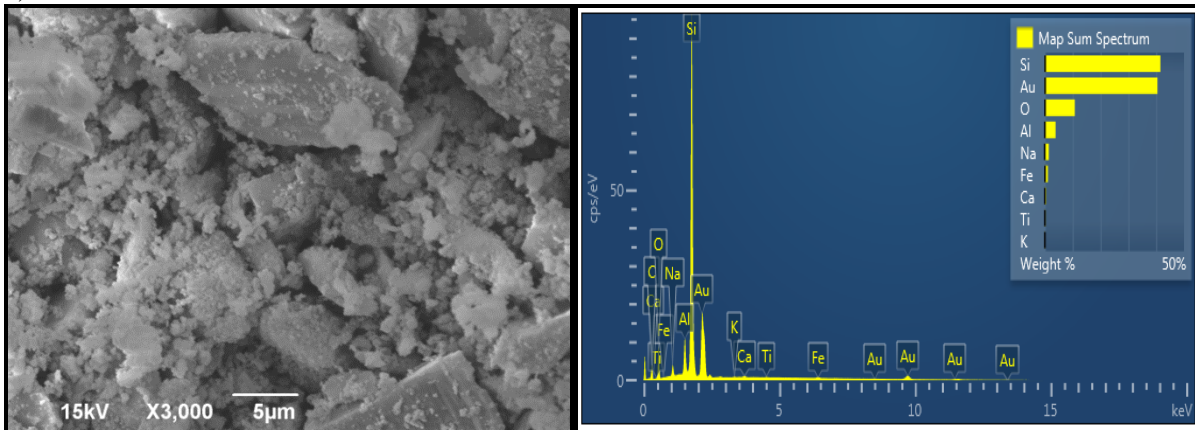
Slika 36. SEM mikrografija uzoraka a) GP2M, b) GP4M , c) GP6M, and d) GP8M

Površine AAMa GP2M, GP4M, GP6M i GP8M nakon starenja 28 dana prikazane su na slici 36 a-d. Alkalni aktivator natrijum hidroksida rastvorio je čestice metakaolina i taj proces rezultira formiranjem neorganske faze polimernog gela [244]. Mikrostrukture uzoraka dobijenih upotrebom različite koncentracije NaOH su različite. Slika 36a prikazuje mikrografije GP2M. Vidimo strukturu pene, verovatno nepotpun proces rastvaranja metakaolina i nepotpunu geopolimerizaciju. Očigledno je da je struktura GP2M više krhka u poređenju s drugim uzorcima. Na slici 36b uočavaju se pojedinačne čestice, agregati, gel faza, kao i formirani štapićai i uzorka GP4M. Struktura GP6M je nešto kompaktija sa malim brojem pojedinačnih čestica i većim udelom grupisanih čestica. GP8M slojevita gel porozna struktura prikazana je na slici 36d. Takođe postoji i određeni broj pojedinačnih čestica. Uzorci pokazuju poroznu mikrostrukturu formiranu od neproreagovanih čestica veličine mikrona i geopolimernu matricu koja se formira tokom polikondenzacije. Na osnovu SEM

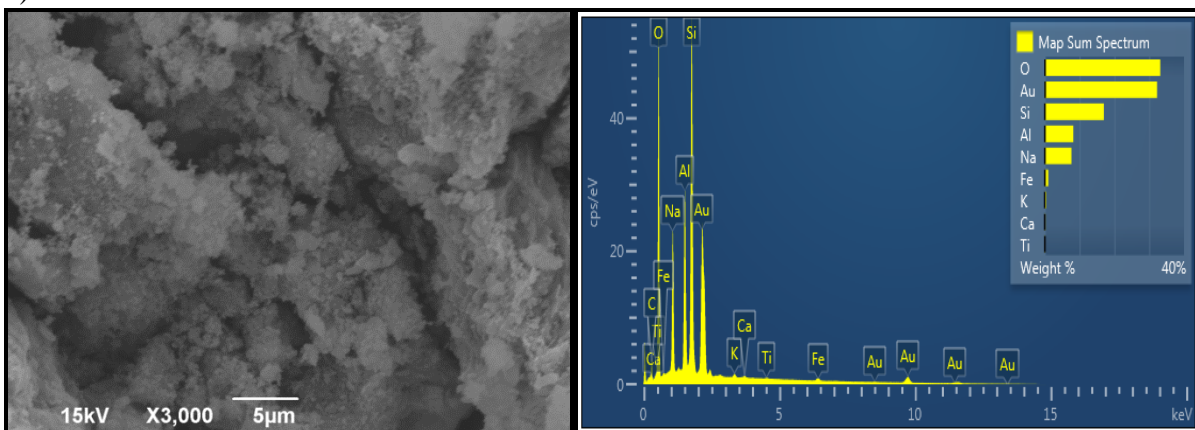
mikrografija uočava se da sa porastom koncentracije NaOH, menja udeo novoformiranih struktura. Mikrostrukture GP2M, GP4M i GP6M (slika 36 a, b, c) pokazuju intergranularne pukotine koje ukazuju na to da su interfejsi u ovim ispitivanim uzorcima AAMa slabi. Određivanjem statičkog kontaktnog ugla AAMa i vode omogućava se definisanje hidrofobnosti uzoraka i mogućih modifikatora površine u smislu vrste primene geopolimera [255]. GP8M (slika 36d) posle starenja od 28 dana pokazuje da se mikrostruktura sastoji od gusto pakovane pločaste strukture koja nastaje geopolimerizacijom metakaolina.



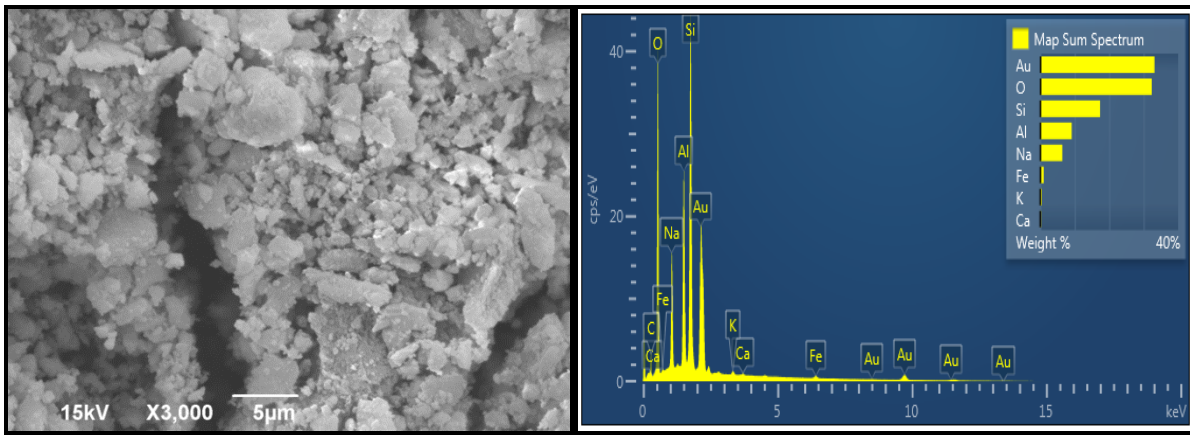
a)



b)



c)



d)

Slika 37. SEM mikrografija uzoraka a) GP 10M, b) GP 12M, c) GP 14M i d) GP 16M

Na osnovu EDS slika uzoraka GP 10M-16M (slika 37 a-d), može se videti da sa porastom koncentracije NaOH u alkalnom aktivatoru dolazi i do porasta udela silicijuma, odnosno SiO_2 posmatrane površine uzoraka kao što je bio slučaj i sa uzorcima sa manjom koncentracijom. U AAM uzorcima sa porastom koncentracije NaOH dolazi i do porasta koncentracije kiseonika. Za ovu oblast koncentracija primenjenih alkalnih aktivatora je karakteristično da njihovim delovanjem na metakaolin dolazi do nestajanja igličaste strukture. SEM mikrografije pokazuju promene na površini nakon procesa polimerizacije metakaolina, Kompleksna, nehomogena struktura sastoji se od nezavisnih ili aglomerisanih čestica sa brojnim međusobno povezanim porama.

5. Primena alkalno aktiviranog materijala

Poslednjih nekoliko decenija AAM su pronašli primenu u različitim oblastima. Sa njihovom upotrebom je početo još 1972.god. u Francuskoj, Evropi i SAD [256]. AAM se primenjuju kao:

- Vatrotopni premazi za drvene ploče,
- Izolatori paneli i zidovi,
- Artefakti ukrasnog kamena,
- Penasti geopolimerni paneli za toplotnu izolaciju,
- Niskotehnološki građevinski materijali,
- Keramičke pločice sa niskom potrošnjom energije,
- Vatrostalni materijali otporni na termički šok,
- Geopolimerni cementi i beton,
- Vatrotopni kompozit za popravku i ojačavanje infrastrukture,
- Vatrotopni materijal visokotehnološke primene- unutrašnjost aviona, automobile.

Mnoge od ovih primena su prijavljene kao patenti i u nekoliko zemalja, gde se uspešno upotrebljavaju [256].

Više puta je pomenuto da upotreba poroznih silikatnih materijala nalazi primenu kako u oblasti zaštite životne sredine adsorpcijom teških metala, smanjenjem efekta staklene bašte, tako i u građevinarstvu, poboljšanjem mehaničkih osobina. U ovom radu smo ispitali mogućnost primene geopolimera za adsorpciju kadmijuma iz vodenih rastvora, kao i potencijalnu primenu u građevinarstvu na osnovu termičkih i mehaničkih i radioloških osobina.

5.1. Primena alkalno aktiviranog materijala za adsorpciju

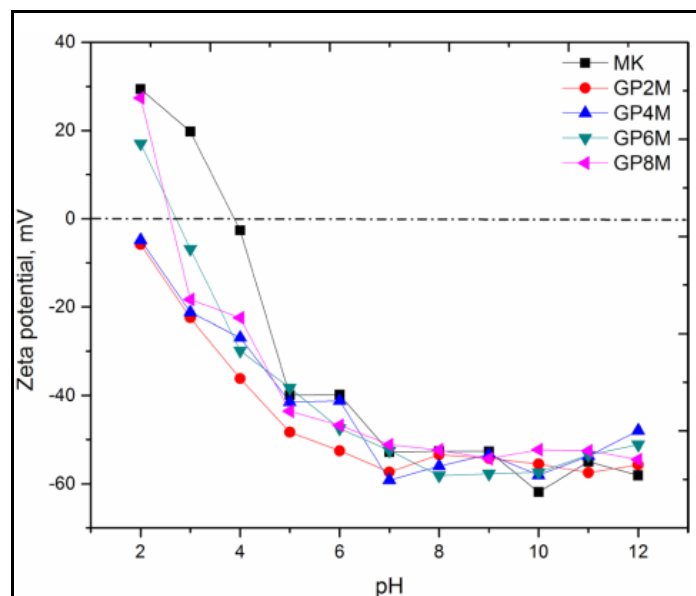
5.1.1. Određivanje zeta potencijala alkalno aktiviranih materijala

Na slici 38 prikazana je zeta potencijala metakaolina i geopolimera dispergovanih u vodi u funkciji pH.

Titracija je započeta u kiseloj sredini ($\text{pH} \approx 2$), gde je površina metakaolina, GP6M i GP8M pozitivno naelektrisana i vrednost zeta potencijala ima pozitivan znak. Sa porastom pH vrednosti zeta potencijal opada i presek krive sa X-osom pojavljuje se pri $\text{pH} = 4$ ($\zeta = 0$) za MK, odnosno pri $\text{pH} \approx 3$ za GP6M i GP8M. Sa porastom pH vrednosti, $\text{pH} > 4$, kod svih sintetisanih uzoraka GP površina čvrste faze postaje negativno naelektrisana i vrednost zeta potencijal dobija negativnu vrednost. Karakteristično je da se najniže vrednosti zeta potencijala za sve uzorke nalaze pri vrednosti $\text{pH} \approx 7$. Sa porastom pH rastvora, nema značajnih promena u vrednosti zeta potencijala tj. u oblasti $\text{pH} \approx 7$ do $\text{pH} \approx 12$ uočava se formiranje platoa.

U opsegu pH vrednosti od 2,0 do 8,0 svi uzorci geopolimera imaju nižu vrednost zeta potencijala u odnosu na vrednost zeta potencijala metakaolina. Kako je ranije pomenuto, negativna vrednost zeta potencijala MK, zbog viška reaktivnih silikatnih i aluminatnih grupa na površini, ukazuje na reaktivniji materijal. Kada metakaolin reaguje sa vodenim rastvorom natrijum

hidroksida, aluminatne vrste formiraju $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ dok silikatne vrste formiraju ili $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ ili $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]_2^-$ [257]. Dakle, stvara se negativno naelektrisana površina tokom uspostavljanja dvostrukog sloja. Na^+ joni alkalnog aktivatora, tada reaguju sa negativno naelektrisanim površinskim grupama i formiraju sloj natrijum-aluminosilikatnog gela $[\text{Na}_z(\text{AlO}_2)_k (\text{SiO}_2)_{i-n} \text{NaOH}_m \text{H}_2\text{O}]$ na njihovim površinama [258]. Akumulacija Na^+ jona u dvojnog sloju tokom formiranja gela rezultirala je smanjenjem vrednosti zeta potencijala.



Slika 38. Zeta potencijal a) MK, b) GP2M, c) GP4M, d) GP6M i e) GP8M

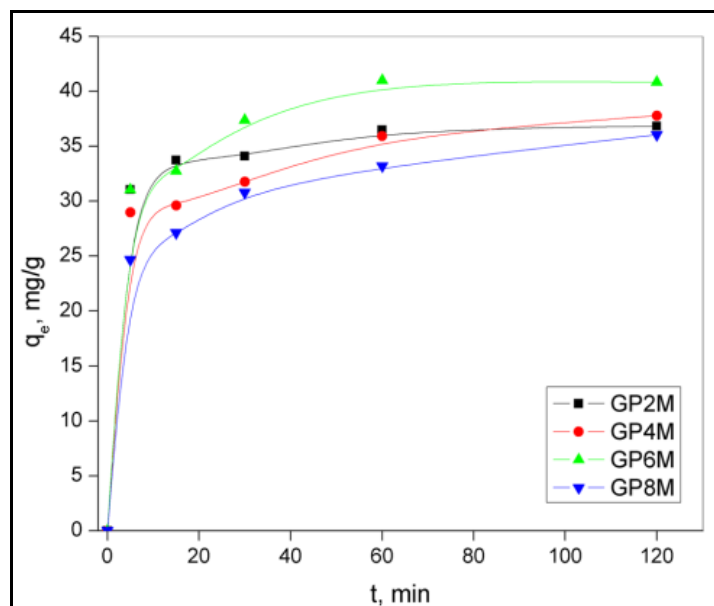
Kako je u ovom radu ispitivan adsorpcioni kapacitet geopolimernih adsorbensa a pH vrednost značajno utiče na površinsko naelektrisanje, a samim tim i na process adsorpcije, veoma je važno poznavanje vrednosti zeta potencijala. Negativna vrednost zeta potencijala tj. negativno naelektrisana površina geopolimera olakšaće proces adsorpcije pozitivno naelektrisanih jona teških metala. Kako porast pH vrednosti iznad 7 ne dovodi do značajne promene vrednosti zeta potencijala, uticaj pH na adsorpcioni kapacitet geopolimernih adsorbensa za jone Cd (II) ispitivan je u rasponu od pH= 2.0 do pH=7.0.

5.2. Adsorpcija Cd jona iz vodenih rastvora na alkalno aktiviranom materijalu

Različiti eksperimentalni parametri, kao što su pH, masa adsorbensa, početne koncentracije rastvora uzorka i vreme kontakta testirani su kako bi se ispitali njihovi efekti na uklanjanje kadmijuma iz otpadnih voda primenom AAM nastalih alkalnom aktivacijom AA2M-AA8M.

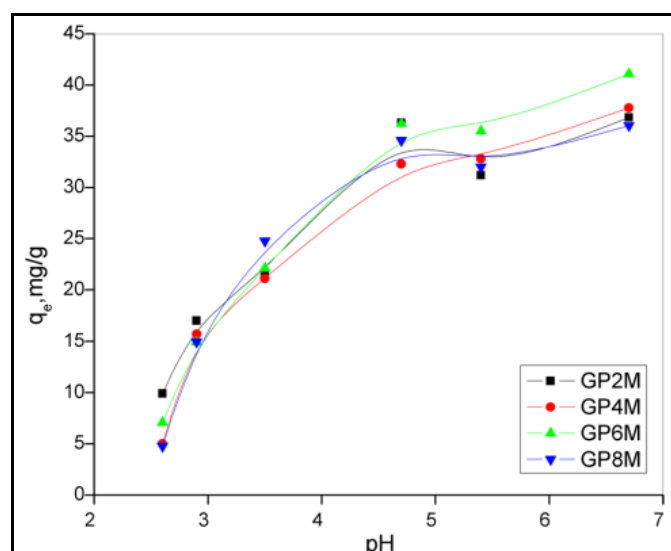
5.2.1. Uticaj vremena kontakta i pH na adsorpciju Cd-a (II) jona

Zavisnost adsorpcionog kapaciteta od vremena, testirana je u opsegu od 5–120 min. Slika 39 pokazuje da se proces odvijao brzo. Nakon 15 min postignuto je 80% ravnotežnog kapaciteta. Nakon 60 minuta dostignut je maksimum, tako da je ta vrednost odabrana za ispitivanje uticaja ostalih parametara. Najveća vrednost adsorpcionog kapaciteta postignuta je kada se za adsorpciju koristio geopolimer GP6M.



Slika 39. Uticaj vremena kontakta na adsorpcioni kapacitet uzoraka AAMa ($c_0 = 50 \text{ mg / dm}^3$, $m_{GP} = 0,2500 \text{ g}$, $\text{pH} = 6,7$)

Negativno naelektrisanja površina AAMA olakšava adsorpciju pozitivno naelektrisanih jona poput jona teških metala. Vezivanje jona metala na aktivna mesta na adsorbentu se vrši uglavnom jonskom izmenom ili kompleksiranjem. Pošto pH vrednost rastvora utiče na površinsko naelektrisanje adsorbensa i jonske vrste metala, može se reći da ima značajan uticaj na process adsorpcije. Sa slike 40 možemo primetiti da porast pH vrednosti iznad 7 ne dovodi do značajne promene vrednosti zeta potencijala, pa je usled toga uticaj pH na adsorpcioni kapacitet alkalno aktiviranog adsorbensa za jone Cd (II) ispitivan u rasponu 2.0–7.0, slika 40.

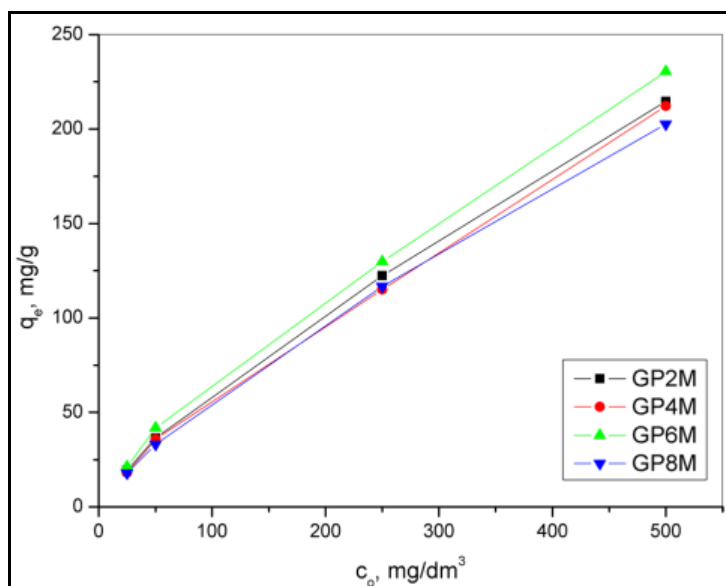


Slika 40. Uticaj pH na sposobnost adsorpcije uzoraka AAM ($c_0 = 50 \text{ mg / dm}^3$, $t = 60 \text{ min}$, $m_{AAM} = 0,2500 \text{ g}$)

U visoko kiselim rastvorima je bila prisutna značajna količina H^+ jona. Nadmetanje između jona za dostupne lokacije na površini AAM dovelo je do adsorpcije Cd (II) jona. Povećavanjem pH iznad 5, joni Cd (II) postali su dominantni u rastvoru, a adsorpcioni kapacitet se povećavao. Zavisnost jonskih vrsta kadmijuma od pH rastvora ukazuje da je do pH 8 kadmijum u obliku Cd_2^+ , dok dalje povećanje pH dovodi do stvaranja jona $Cd(OH)^+$, i na kraju stvaranja $Cd(OH)_2$ [259]. Akumulacija više Na^+ jona u gelu za formiranje obezbeđuje povećanu jonsku razmenu Na^+ i Cd_2^+ jona, povećavajući na taj način efikasnost i kapacitet adsorpcije. Rezultati dobijeni u ovom radu u skladu su sa nalazima drugih autora [260–262].

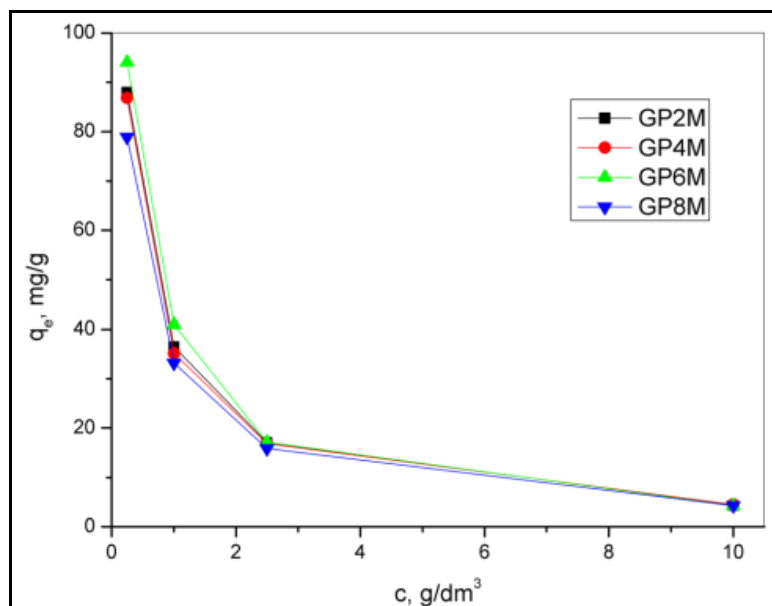
5.2.2 Efekti početne koncentracije kadmijuma i doziranje adsorbensa

Slika 41 prikazuje efekte početnih koncentracija kadmijum jona na adsorpcionu sposobnost uzoraka geopolimera. Sva četiri uzorka pokazuju sličan trend zavisnosti, osim što je adsorpcioni kapacitet za GP6M nešto veći. Povećanje početne koncentracije metala dovodi do povećanja pogonske sile za proces adsorpcije. To dovodi do povećanja adsorpcionog kapaciteta i efikasnost adsorpcije je velika. Daljim povećanjem koncentracije (sa 25, 0 na 500, 0 mg / dm^3), pošto je količina adsorbensa konstantna, zbog zasićenja aktivnih mesta na geopolimeru, efikasnost adsorpcije opada od 90 do 45%.



Slika 41. Uticaj početnih koncentracija kadmijuma na adsorpcioni kapacitet geopolimera ($m_{GP} = 0,2500$ g, $t = 60$ min, $pH = 6,7$)

Uticaj doze geopolimera na adsorpcioni kapacitet jona Cd (II) ispitivan je u opsegu 0, 25–10, 0 g/dm^3 , a rezultati su prikazani na slici 42. Sa povećanjem doza geopolimera adsorpcioni kapacitet opada i postaje veoma nizak za dozu adsorbensa od 10, 0 g/dm^3 . Suprotno tome, efikasnost adsorpcije se povećala sa 35 na 94% kada je doza adsorbensa povećana sa 0, 25 na 10,0 g/dm^3 .



Slika 42. Uticaj doze adsorbensa na adsorpcioni kapacitet uzoraka geopolimera ($c_0 = 50 \text{ mg/dm}^3$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{pH} = 6,7$)

Ovaj rezultat se može očekivati s porastom aktivne površine adsorbensa, kao i brojem aktivnih mesta koja su dostupna za vezanje kadmijum jona iz rastvora. Primećeno je da je nakon doze geopolimera od 2, 5 g/dm³ u oba slučaja postignut plato i dalji porast doze nije imao uticaja na adsorpcionu sposobnost i efikasnost. Optimalna doza geopolimera za postizanje visoke efikasnosti uklanjanja i visokog kapaciteta za Cd (II) određena je kao 1, 0 g/dm³. Kara i saradnici [263] su uočili slično ponašanje geopolimera na bazi metakaolina za adsorpciju jona Zn (II) i Ni (II) iz vodenih rastvora.

5.2.3 Adsorpcione izoterme i kinetika

Adsorpcione izoterme se koriste za opisivanje odnosa između adsorbata i adsorbenta i za pomoć u razumevanju mehanizma adsorpcije. Raspodela jona metala između rastvora i prirodnih adsorbenata najčešće se opisuje pomoću modela Langmuir, Freundlich i Temkin ili Dubinin – Radushkevich [264–266].

Adsorpcija kadmijumovih jona na geopolimerima može se opisati linearizovanom adsorpcionom izotermom kako bi se utvrdilo prema kom teorijskom modelu se odvija proces adsorpcije. Eksperimentalno dobijeni rezultati prilagođeni su izoterme Langmuira i Freundlicha za adsorpciju. Najbolje slaganje sa odgovarajućim modelom utvrđuje se na osnovu koeficijenata korelacije R^2 , dobijenih nakon linearnog uklapanja. Za svaki od navedenih modela konstruisan je grafik koji je zatim linearno postavljen i iz nagiba i preseka q_m (mg/g, maksimalna količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbenta) izračunati su K_L (koeficijent adsorpcije Langmuirove izoterme), n ($1/n$ predstavlja Freundlichov bezdimenzioni parametar), K_F (Freundlichova konstanta) i R^2 (koeficijent korelacije). U Tabeli 15 su prikazani koeficijenti korelacije (R^2) za eksperimentalne podatke opisane Langmuirovim i Freundlich-ovim izotermama.

Tabela 15. Parametri modela adsorpcionih izoterma, q_m (mg/g, maksimalna količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbenta), K_L (koeficijent adsorpcije Lengmirove izoterme), K_F (Frojdlihova konstanta) i R^2 (koeficijent korelacije)

Model	Parametri	Adsorbenti			
		GP2M	GP4M	GP6M	GP8M
Langmuir	q_m	251,89	271,00	256,41	279,33
	K_L	$13,52 \times 10^{-3}$	$11,44 \times 10^{-3}$	$17,82 \times 10^{-3}$	$9,36 \times 10^{-3}$
	R^2	0,878	0,826	0,930	0,898
Freundlich	N	1,86	1,66	1,97	1,62
	K_F	9,8	7,33	12,62	6,50
	R^2	0,997	0,986	0,992	0,991

Može se zaključiti da se eksperimentalni rezultati mogu dobro opisati sa oba korišćena teorijska modela adsorpcije ($R^2 \geq 0,90$). Međutim, Freundlichov izotermni model daje najbolje slaganje ($R^2 = 0,99$).

Rezultati dobijeni ispitivanjem kinetike adsorpcije kadmijumskih jona na četiri geopolimera ispitani su sa dva najčešće korišćena teorijska linearizovana kinetička modela: kinetički model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda [260, 262, 267]. Za svaki od geopolimera konstruisan je grafik koji je zatim linearizovan, gde su iz nagiba i preseka izračunati q_e (količinu adsorbata po jedinici mase adsorbenta u ravnotežnom stanju (mg g⁻¹)), k_1 (konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min⁻¹), k_2 (g/mg x min, konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda) i R^2 i rezultati su prikazani u tabeli 16. Upoređivanjem koeficijenata korelacije, R^2 , može se videti da se najbolje podudaranje eksperimentalnih rezultata postiže u slučaju modela kinetike pseudo-drugog reda. Model pseudo-drugog reda zasnovan je na pretpostavci da se vezivanje adsorbenta na površini adsorbenta postiže hemisorpcijom.

Tabela 16. Parametri kinetičkog modela, k_1 (konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min^{-1}), k_2 ($\text{g}/\text{mg} \times \text{min}$, konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda), q_e (količinu adsorbata po jedinici mase adsorbenta u ravnotežnom stanju (mg g^{-1})) i R^2 (koeficijent korelacije)

Model	Parametri	Adsorbenti			
		GP2M	GP4M	GP6M	GP8M
Pseudo-prvog reda	k_1 , $1/\text{min}$	$-1,26 \times 10^{-3}$	$-2,39 \times 10^{-3}$	$-1,97 \times 10^{-3}$	$-3,01 \times 10^{-3}$
	q_e , mg/g	0,75	0,64	0,69	0,56
	R^2	0,759	0,854	0,638	0,813
Pseudo-drugog reda	K_2 , $\text{g}/\text{mg min}$	$15,95 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^{-3}$	$10,63 \times 10^{-3}$	$5,32 \times 10^{-3}$
	q_e , mg/g	37,31	38,87	41,70	37,17
	R^2	0,999	0,998	0,999	0,998

Mehanizam adsorpcije teških metala na geopolimerima još uvek nije dobro shvaćen. Poslednjih godina urađeno je puno studija koje su pokušale da razjasne ovu temu. Fizisorpcija i hemisorpcija su dve vrste adsorpcije zasnovane na prirodni veza (fizičke sile i hemijske veze). Adsorbat je vezan za površinu adsorbenta pomoću van der Waalsovih sila, elektrostatičke privlačnosti, jonske razmene, jonskog uparivanja, hidrofobne ili vodonične veze. Eksperimentalni rezultati su pokazali da proces adsorpcije jona Cd (II) na različite geopolimere uključuje različite mehanizme adsorpcije. Negativni zeta-potencijali svih geopolimera pokazali su da elektrostatičke interakcije mogu igrati važnu ulogu u adsorpciji kadmijuma. Takođe, kompleksiranje između metalnih jona i funkcionalnih grupa adsorbenta može biti drugi mehanizam odgovoran za uklanjanje metala. Podaci za sve adsorbense bolje se uklapaju u izotermu Freundlicha nego za izoterme Langmuira. Freundlichov model pretpostavlja da je površina adsorbenta heterogena što je potvrđeno SEM karakterizacijom (poglavlje 4.3.8.) ispitivani adsorbenata.

Tokom polimerizacije alumosilikatnih monomera stvorena su nova mesta za razmenu katjona. Povećavanjem alkalnosti sadržaj Al i Si se smanjio na račun povećanja sadržaja Na. Natrijumovi joni su bili dostupni za izmenu jona sa kadmijumovim jonima. Kinetika adsorpcije je veoma važna za razumevanje odlučujućeg koraka adsorpcije. Na početku, adsorpcija jona kadmijuma se brzo odvijala. Jednačina pseudo-drugog reda dobro se uklopila u sve eksperimente, što je potvrdilo hemisorpciju metalnih jona na geopolimer. Shodno tome, više od jednog mehanizma je bilo odgovorno za proces adsorpcije Cd (II) jona. Naše istraživanje se dobro slaže sa istraživanjima drugih autora u vezi sa adsorpcionim izotermama Freundlich [262, 268] i Langmuir [269-272], gde kinetika uglavnom odgovara modelu pseudo-drugog reda.

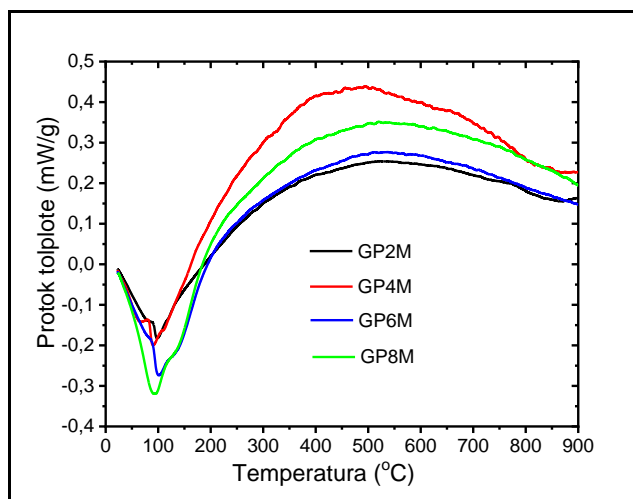
5.3. Primena alkalno aktiviranog materijala u građevinarstvu

S obzirom da se alkalno aktivirani materijali mogu koristiti kao potencijalni materijali u građevinarstvu, bilo kao veziva ili kao gradivni elementi ispitana su neka od potencijalnih svojstava koja bi ih mogla kvalifikovati u grupu građevinskih materijala.

5.3.1. Termička (TGA/DTA) analiza AAM

Na dobijenim uzorcima izvršena je simultana termička analiza koja se sastoji od termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne termičke analize (DTA) kako bi se procenilo njihovo toplotno ponašanje. Praćenjem promene mase tokom zagrevanja uzoraka, mogao bi se odrediti udeo isparljivih jedinjenja, uz istovremenu DTA analizu, promena mase na određenim temperaturama može da potvrdi količinu određenog jedinjenja.

Na slici 43 su prikazane DTA krive za uzorke GP2M-GP8M sa istaknutim karakterističnim temperaturama, gde se izraziti endotermni pik javlja u temperaturnom opsegu od 90-130°C.



Slika 43. DTA za uzorke GP 2M-GP8M

Dosta blagih pikova se javlja pri sledećim temperaturama, 150 ° C, 280 ° C, 320-350 ° C, 450-510 ° C, 570 ° C. Ovi endotermni pikovi odgovaraju toploti koju je neophodno dovesti da bi se uklonili molekuli vode, koji su slobodni ili vezani u strukturu ispitivanih materijala. U neorganskim materijalima, poput geopolimera, voda se može naći u dva glavna oblika: higroskopna (slobodna) voda, koja se uklanja na temperaturama do 120°C [273]. Ova voda se apsorbira u strukturu zbog higroskopnosti geopolimera [274]. Drugi oblik u kome se može naći je fizički vezana voda koja se uklanja u temperaturnom opsegu 120-300°C. Fizički vezana voda se može podeliti u tri podvrste: (1) voda koja kristališe (anjonska/katjonska ili koordinativna) koja se uklanja u temperaturnom opsegu od 120-200°C [275]; (2) voda iz hidrogela koji mogu biti interkristalni i mrežni tipovi koji stupaju u interakciju sa vodom za kristalizaciju (ova podvrsta vode uklanja se tokom zagrevanja u temperaturnom opsegu od 180 do 300°C [276]) i (3) voda iz šupljina i kanala koja se uklanja u temperaturnom opsegu 200-300°C [277, 278]. Kada temperatura pređe 300°C, hemijski vezana voda počinje da se uklanja. Vrhovi na DTA krivoj iznad ove temperature odgovaraju raspadanju M-OH jedinjenjima [276, 278, 279]. DTA krive (slika 43) analiziranih uzoraka pokazale su endotermni maksimum koji se javlja na temperaturi od 120°C za GP2M. Širina pika ukazuje na moguće preklapanje uklanjanja higroskopne i kristalne vode [274]. U temperaturnom opsegu 150- 200 ° C dolazi do uklanjanja vode iz hidrogela [280]. Ukoliko postoji pojava pikova na temperaturi ~250 ° C to ukazuje na endotermnu reakciju u kojoj se molekuli vode uklanjaju iz kalcijum-silikat hidrata, (C-S-H), C-S-H sa Al (C-A-S-H) i natrijum aluminosilikat hidrata (N-A-S-H), kanala koji se nalaze u njihovoj strukturi, kao i iz pora [281, 282]. Pojava pikova u temperaturnom opsegu 320-350° C odgovara transformaciji gvožđa iz amorfne faze FeO (OH) u kristalnu fazu α -Fe₂O₃ (jednačina 11) [277-286]. Ta transformacija se može odigrati i na višim temperaturama zbog prisustva silike i aluminijuma [287].



Ukoliko se javljaju pikovi u temperaturnom opsegu 450-510°C oni predstavljaju endotermnu reakciju i odgovaraju razgradnji kalcijumovog hidroksida Ca(OH)_2 posle reakcije sa ugljenmonoksidom iz atmosfere, dajući CaCO_3 i H_2 (jednačina 12) [278–2932]

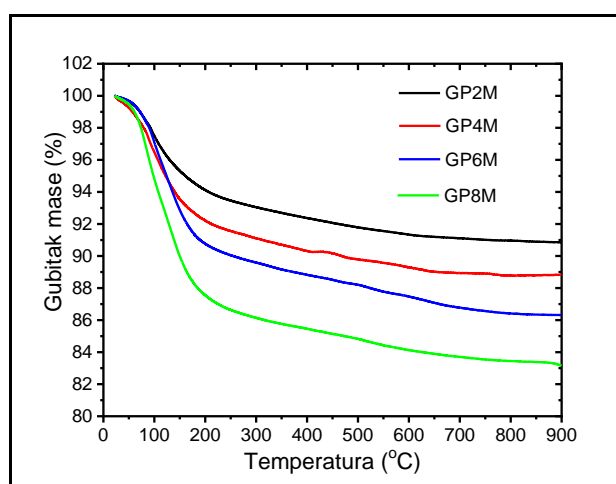


Takođe, na temperaturama do 570°C, pikovi koji se pojavljuju na DTA krivi odgovaraju konverziji α -kvarc u β -kvarc i reakciji između neproreagovanih čestica i aktivatora u porama gela [135]. Međutim, u istom temperaturnom opsegu dolazi i do razlaganja aluminijum hidroksida, (Al(OH)_3) (jednačina (13)) [292–294]



Pored toga, u istom temperaturnom opsegu može se pojaviti voda koja nastaje kondenzacijom silicijum ili aluminijum hidroksidnih grupa [295].

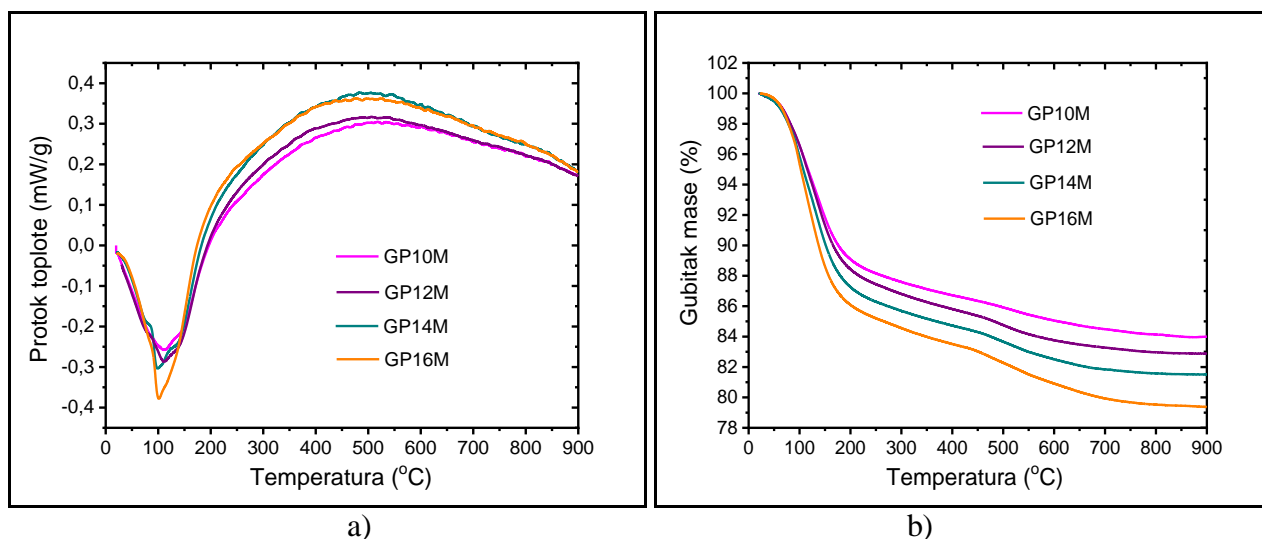
Na slici 44 su prikazane termogravimetrijske krive za uzorke GP2M-GP8M. Gubitak mase varira od oko 8 do 16% na 900 ° C za uzorke GP2M- GP8M. Gubitak mase do 100° C (region I) pripisuje se isparavanju higroskopne vode, dok se gubitak mase između 100 i 300°C (region II) pripisuje isparavanju strukturne vode iz gela geopolimera [296, 297]. Gubitka mase je oko 2% u regionu I za sve uzorke, a oko 4, 6, 8 i 12% u regionu II za GP2M, GP4M, GP6M i GP8M, redom. Kontinuirani gubitak mase od 300°C do oko 800°C (region III) pripisuje se uklanjanju strukturne vode koja je nastala kondenzacijom silanolnih i aluminolnih grupa iz geopolimernog gela, formirajući SiO-T tetraedarske veze (T = Si ili Al) [107, 398]. Gubitak mase u regionu III varira između 1 i 3%. Nije bilo većeg gubitka mase iznad 800°C (region IV) što ukazuje na odsustvo dalje reakcije termičkog razlaganja. Iznad temperature od 800° C počinju reakcije sinterovanja koje dovode do stvaranja keramičkog materijala [297, 299].



Slika 44. TGA uzoraka GP2-GP8M

Gubitak mase koji se javlja na 100°C povezuje se sa procesom dehidratacije vode i iznosi oko 2% za sve uzorke. Ovaj proces je povezan sa adsorbovanom slobodnom vodom ili vodom koja

je isparila sa površine uzoraka. S obzirom da se radi o vrlo poroznim uzorcima, dolazi i do dehidracije površinski adsorbovane vode u porama uzoraka.



Slika 45. a) DTA uzoraka GP 10M-GP16M b)TGA uzoraka GP10-GP16M

Na slici 45 su prikazane DTA (a) i TGA (b) krive za uzorke GP10-GP16M. Kao i kod uzoraka sa manjom koncentracijom NaOH prilikom protoka toplote (slika 43), izraziti pik se javlja u temperaturnom opsegu od 90-130°C, što odgovara uklanjanju higroskopne vode [273], dok značajnijih promena nema. Gubitak mase koji se javlja na temperaturi od 100°C (slika 44b) iznosi oko 4% što je nešto više nego kog uzoraka sa manjom koncentracijom NaOH. Takođe se u temperaturnom opsegu od 150-200°C javlja gubitak od oko 14% za GP16M, 12% za GP14M i oko 10-11% za uzorke GP12M i GP10M, što je nešto više u odnosu na uzorke sa manjom koncentracijom NaOH. Zajedničko za sve uzorke je blagi gubitak mase koji odgovara temperaturnom intervalu 450-800 ° C, gde dolazi do degradacije karbonata [300].

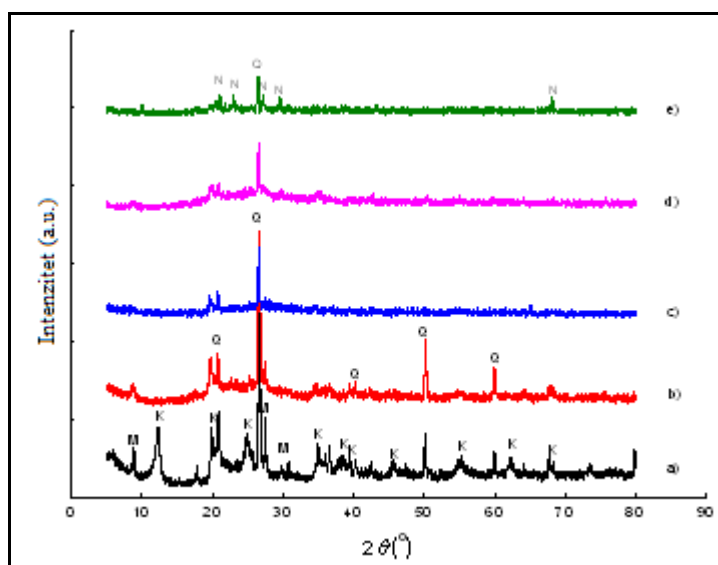
5.3.2. Strukturna i hemijska karakterizacija termički tretiranih uzoraka

Kao i za sve prethodne analize tako i za ove sintetisan je geopolimer na bazi metakaolina. Referentni uzorak geopolimera je sintetisan primenom alkalnog aktivatora koji sadrži 16M rastvor NaOH. Uzorci su zatim kalcinirani na 600 ° C i 900 ° C da bi se ispitala eventualne promene u njihovim strukturnim, fizičkim i hemijskim svojstvima. Svi uzorci su okarakterisani XRD, FTIR, XPS i SEM analizama, pružajući komplementarne i dragocene informacije o ispitivanim materijalima.

5.3.2.1. XRD analiza termički tretiranih uzoraka

Difraktogrami gline kaolina, metakaolina (MK), uzorka geopolimera na bazi metakaolina (GP), kao i uzorka geopolimera kalciniranih na 600 ° C (GP600) i 900 ° C (GP900), prikazani su na slici 46 (a-e). Mineralne faze identifikovane u primenjenom uzorku kaolina su kaolinit, muskovit i kvarc (slika 46a). U slučaju termički obrađenog uzorka kaolinita, tj. metakaolina, difrakcioni vrhovi muskovita i posebno kaolinita značajno su smanjeni, ostavljajući tako kvarcnu fazu kao

dominantnu (slika 46b). Na strukturu metakaolina u velikoj meri utiče temperatura kalcinacije korišćenog kaolina [138]. U ovom slučaju, pad udela kristalnih faza koje sadrže aluminijum podrazumeva snažnu modifikaciju njegovih veza. XRD analizom referentnog uzorka geopolimera GP16M (slika 29) pokazana je njegova amorfna struktura sa položajem amornog „brega” u opsegu 22 -35°, sa prisutnim kristalnim fazama SiO₂ (α -kvarc, ICSD 892 79). Prema literaturi [301], postojanje α-kvarca ne sprečava reakciju geopolimerizacije. Pored toga, refleksije koje se pojavljuju na 34,5 ° i 45,8 ° kod referentnog uzorka geopolimera (GP) (slika 46c) ukazuju da je kaolinit u referentnom uzorku gotovo u potpunosti transformisan iz početne kristalne faze u amorfnu.

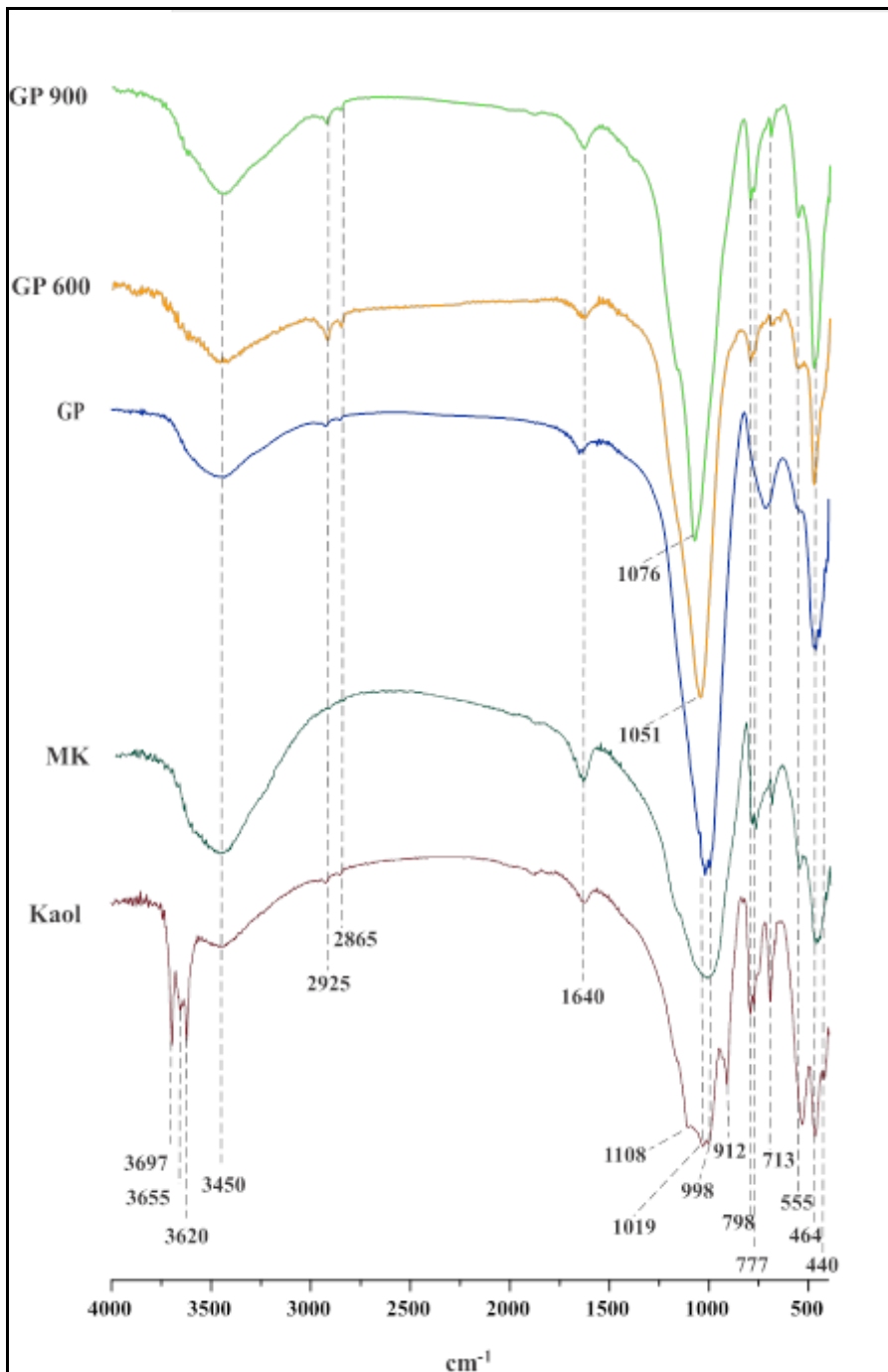


Slika 46. XRD obrasci: a) kaolinskih glina, b) metakaolina (MK), c) uzorka geopolimera na bazi metakaolina (GP), d) kao i uzorka geopolimera kalciniranih na 600 ° C (GP600) i e) 900 ° C (GP900)

Strukturna promena metakaolina nastala je usled promene okruženja atoma aluminijuma u odnosu na atome -silicijuma, što je dovelo do većeg stepena polimerizacije [302, 303]. Slike 46d i 46e prikazuju difraktograme uzoraka GP600 i GP900. Mineralne faze identifikovane u uzorku GP600 (slika 46d) veoma su slične onima uočanim u referentnom uzorku GP16M. Amorfni „breg“ smešten u rasponu od ~ 22°-35° i dalje postoji, što podrazumeva njegovo dominantno amorfno stanje, mada se ponovo pojavljuju i neki mali doprinosi pripisani kaolinitu (JCPDS 00-058-2005) i muskovitu (JCPDS 17-049). Izraženije promene se pojavljuju na difraktogramu uzorka GP900. Amorfni „breg“ nestaje dok se - glavni novi vrhovi pojavljuju na 21.02 °, 22.98 °, 27.04 ° i 29.65 ° 2θ . Ovi vrhovi bi se mogli pripisati nefelinu (JCPDS 00-035-042). U istraživanju koje su izveli Rahier i saradnici [304], geopolimer je u potpunosti transformisan u nefelin nakon zagrevanja na 1000 °C, dok su Baco i saradnici [305] pokazali da se nefelinske faze formiraju usled termičkog tretmana geopolimera na 900 °C - 1000 °C. Pored toga, može se videti da se nakon termičkog tretmana geopolimera na 600 °C i 900 °C intenzitet kvarcnih pikova smanjio. Ovo se slaže sa studijom koju su sproveli El-Maghrabi i saradnici [306] i Baco i saradnici [305] o geopolimerima na bazi metakaolina.

5.3.2.2. FTIR analiza termički tretiranih uzoraka

Rezultati FTIR analize ispitivanih uzoraka predstavljeni su na slici 47. Spektri apsorpcije FTIR-a upoređeni su sa poznatim apsorpcionim linijama u literaturi. IR spektri su zabeleženi u spektralnom području 400 do 4000 cm^{-1} . Generalno, interpretacija vibracionih spektara silikata je veoma složena.



Slika 47. FTIR spektar uzoraka kaolina, metakaolina, uzorka geopolimera na bazi metakaolina (GP), kao i uzoraka geopolimera kalciniranih na 600 °C (GP600) i 900 °C (GP900) redom

Vibracione trake uočene na oko 3450 i 1640 cm^{-1} pripisuju se istezanju i deformacionim vibracijama fizički adsorbovanog molekula vode (O-H) na površini. Tipične OH vibracione trake u

kaolinitu su na: 3620 cm^{-1} , najintenzivnija traka na 3697 cm^{-1} i jedna slabija traka sa maksimumom na 3655 cm^{-1} . Dva znatno smanjena apsorpciona maksimuma na približno 2920 i 2855 cm^{-1} ukazuju na prisustvo organske materije (alifatske strukture) [307]. FTIR traka istezanja Si–O veza nalazi se u opsegu $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, dok se Si–O trake savijanja nalaze na 800 cm^{-1} i između 890 i 975 cm^{-1} . Opseg na približno 1100 cm^{-1} dodeljen je Si–O istezanju tetraedra u kojima je atom silicijuma vezan za 4 kiseonična mosta. Druga traka na 1050 cm^{-1} odgovara Si–O istezanju tetraedra u kome je silicijum okružen sa 3 kiseonična mosta i jednim ne-premošćujućim kiseonikom [57, 217, 242]. Ove dve strukture su gradivni blokovi geopolimera. Položaj glavnog opsega istezanja Si–O–X (X = Si, Na ili H) daje indicaciju dužine i ugla veza u silikatnoj mreži [308]. Pomeranje opsega istezanja Si–O–X ka nižim talasnim brojevima ukazuje na produženje veze Si–O–X, smanjenje ugla veze, a time i smanjenje konstante molekularne vibracione sile [245]. Ovaj pomak se takođe može pripisati povećanju udela silicijuma sa ne-premošćujućim atomima kiseonika (NBO) [246]. U našem slučaju je očigledno pomeranje opsega istezanja Si–O–X: njegov položaj je 1019 , 1051 i 1076 cm^{-1} za GP16M, GP600 i GP900, respektivno. Stoga se čini da uzorak GP16M ima umereno regulisanu strukturu, dok žarenje povećava čvrstoću veze, poboljšavajući na taj način mehanička svojstva i stvarajući nove materijale, slične keramici [309]. Prema literaturi [246], dve trake na 777 cm^{-1} (GP600 i GP900) i 713 cm^{-1} (svi uzorci geopolimera) mogu se pripisati asimetričnom istezanju Si–O–Al veza. Intenzitet vibracionog maksimuma na 555 cm^{-1} za uzorak GP900 je povećan, a i pojavljuju se dodatni vibracioni maksimumi niskog intenziteta na oko 500 cm^{-1} i 650 cm^{-1} . Trake na 798 cm^{-1} i 440 cm^{-1} se mogu povezati sa kvarcom koji je detektovan XRD analizom.

5.3.2.3. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija termički tretiranih uzoraka

Sintetisani aluminosilikatni polimeri analizirani su metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS). Analizirana su tri uzorka: referentni uzorak geopolimera molarne koncentracije 16M (GP16M), uzorak tretiran na 600°C (GP 600) i uzorak tretiran na 900°C (GP 900). Uzorci su prethodno sprášeni, a zatim nanošeni na indijum, a potom na bakarnu adhezionu traku. Osim toga, analizirana je i sama površina uzorka odgrevanog na 600°C , koja je ukazala na pojavu nečistoća tokom odgrevanja. Međutim, ove nečistoće nisu prodrle u unutrašnjost uzorka tako da je hemijski sastav referentnog i termički tretiranih uzoraka veoma sličan. Analiza hemijskog sastava referentnog geopolimera i uzoraka geopolimera žarenih na 600°C i 900°C dati su u tabeli 17.

Tabela 17. XPS analiza sastava uzoraka GP16M, GP600 i GP900

Uzorak	C (%)	O (%)	Si (%)	Al (%)	Na (%)	Si/Al
GP16M	9.6	63.5	14.7	7.8	4.0	1.46
GP600	9.5	63.2	14.4	8.0	4.6	1.43
GP900	23.5	42.1	20.3	11.5	2.1	1.48

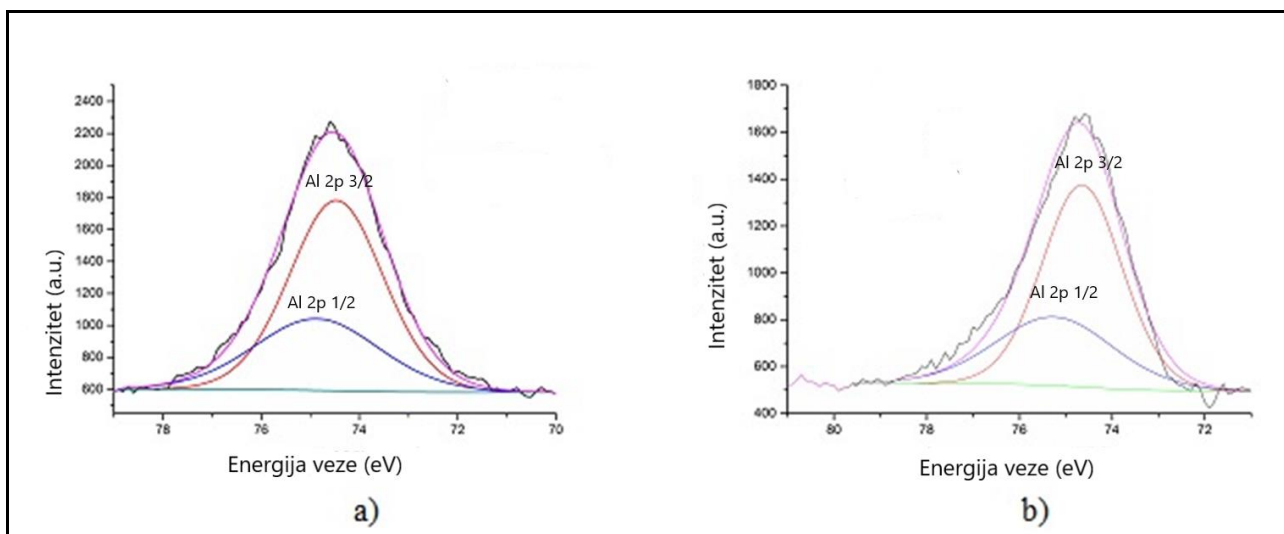
Odnos Si/Al koji je blizu 2 sugerise da u strukturi sintetizovanih prevladavaju silikat-silokso jedinice geopolimera. Međutim, treba imati na umu da su kvarcne nečistoće još uvek prisutne u geopolimeru. Kako su sastavi uzoraka GP i GP600 identični u okviru eksperimentalne greške, u GP900 se može uočiti značajan porast ugljenika i smanjenje kiseonika i natrijuma s obzirom da je

žaren na 900°C. Rezultati dobijeni analizom spektralnih linija O 1s, Si 2p i Al 2p, predstavljeni u tabeli 18, daju detaljan uvid u strukturu geopolimera.

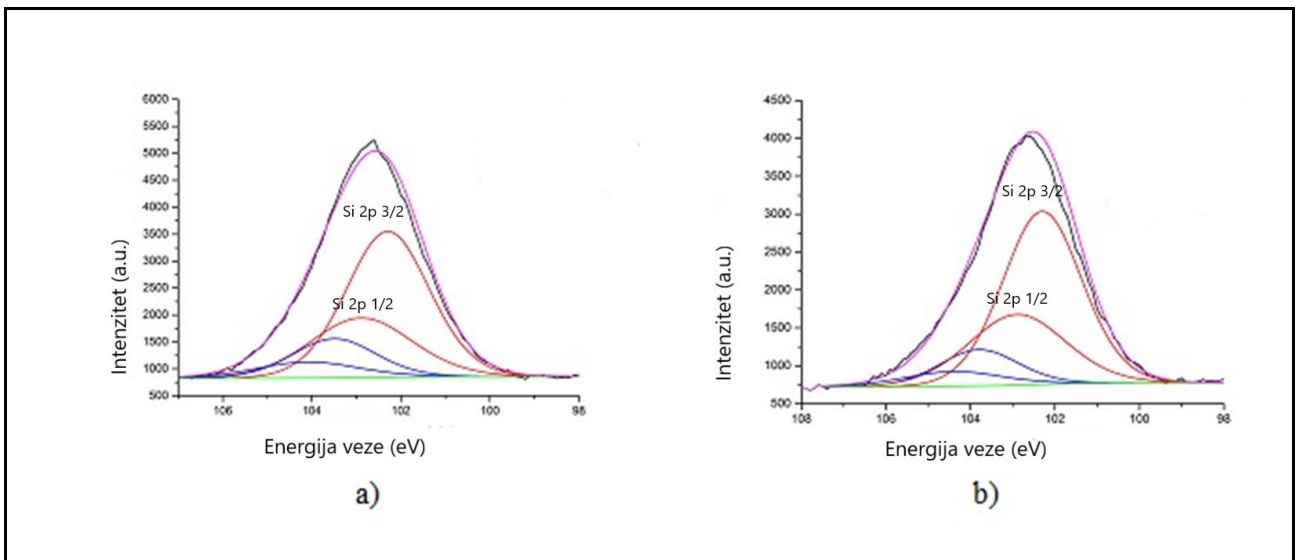
Tabela 18. Rezultati analize spektralnih linija O 1s, Si 2p i Al 2p uzoraka geopolimera

Sample	O 1s (eV/%)			Si 2p _{3/2} (eV/%)		Al 2p _{3/2} (eV)
	Doprinos 1	Doprinos 2	Doprinos 3	Doprinos 1	Doprinos 2	
GP	529.6/15.9	531.2/61.6	532.8/22.5	102.3/77.8	103.5/22.2	74.5
GP600	529.5/5.8	531.0/74.9	532.9/19.3	102.3/82.7	103.7/17.3	74.6
GP900	–	531.6/67.0	532.8/33.0	101.8/81.1	103.2/18.9	74.1

Slike 48 i 49 pokazuju detaljnu analizu spektralnih linija Al 2p i Si 2p uzorka GP16M (a) i GP600 (b). Linije Al 2p i Si 2p uzorka GP16M i GP600 su veoma slične. Linija Al 2p_{3/2}, koja se nalazi na 74.5 eV, odgovara položaju ove linije u geopolimerima sintetisanim iz metakaolina [211]. Međutim, položaj linije Si 2p_{3/2} koji se pripisuje geopolimerima, je iznad položaja dobijenog u radu Simonsen i saradnici [310] za oko 0,8 eV. Treba imati na umu da položaj ove linije sigurno zavisi od sadržaja silikatnih veza. Doprinos linije Si 2p_{3/2} odgovara kvarcu. U spektrima uzorka GP900, obe linije Si 2p i Al 2p su pomerene ka nižim vrednostima energije veze za oko 0,5 eV.

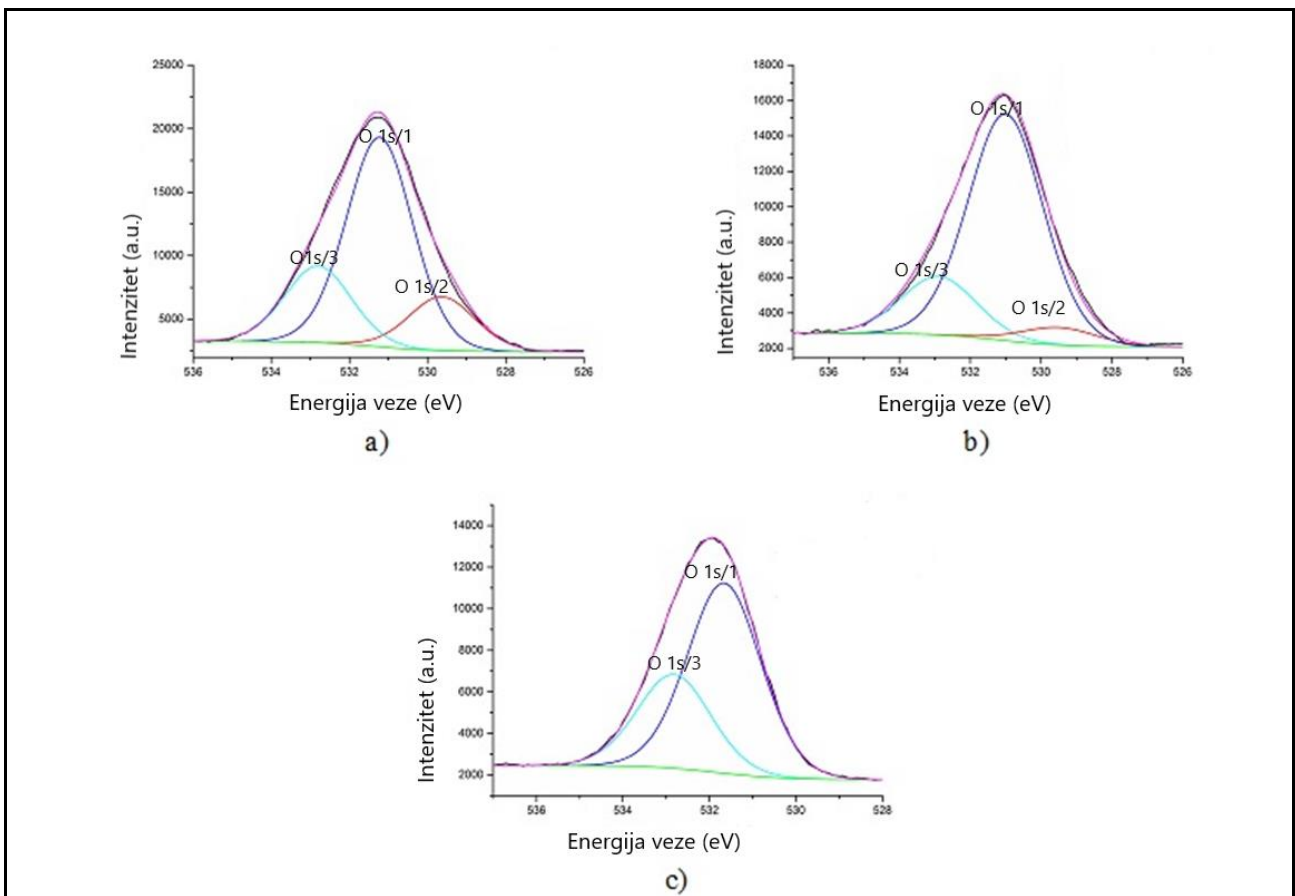


Slika 48. Detaljni XPS spektar Al 2p uzorka GP16M (a) i GP600 (b)



Slika 49. Detaljni XPS spektar Si 2p uzorka GP16M (a) i GP600 (b)

Glavna linija kiseonika analizirana je na tri doprinosa, slično kao u radu Simensen i saradnici [310]: doprinos O1s/1 odnosi se na Si-ONa veze, O1s/2 na silokso i silikatne veze, dok se O1s/3 na oko 533 eV odnosi na kvarc i Si-OH. Na slici 50 prikazan je detaljni spektar O1s linije uzorka geopolimera GP16M (a), GP600 (b) i GP900 (c).



Slika 50. Detaljni XPS spektar O1s uzorka geopolimera GP16M (a), GP600 (b) i GP900 (c)

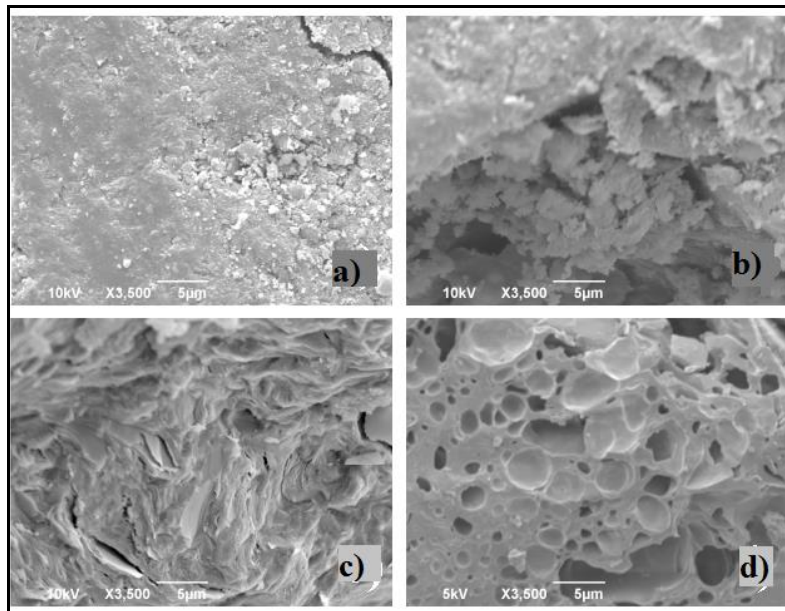
Relativni intenziteti i položaji doprinosa kiseonika O1s podudaraju se sa onima pomenutim u radu Horchel i Brown [212]. Međutim, situacija se menja nakon žarenja uzoraka. Kod uzorka GP600, doprinosi O1s/2 se smanjuje, što govori o nestajanju silokso i silikatnih veza sa termičkim tretmanom. Doprinosi O1s/1 i O1s/3 ostaju nepromenjeni nakon tretmana na 600 °C. Uzorak tretiran na 900 °C (GP900), pokazuje drugačije ponašanje. Doprinos O1s/2 potpuno nestaje, dok se relativni doprinos O1s/3 povećava. Očigledan je gubitak kiseonika tokom žarenja na 900°C, koji se manifestuje i padom intenziteta doprinosa O1s/1. To govori da se tokom žarenja pored velikog gubitka kiseonika, kao dominantna faza javlja se kvarc, čiji se sadržaj povećava.

Ukupna koncentracija silicijuma u uzorcima geopolimera predstavlja zbir doprinosa kvarca koji se javlja u geopolimeru i samog geopolimera. Nakon oduzimanja relativnog sadržaja silicijuma u kvarcu od ukupne količine Si (tabela 18), dobija se prava relativna koncentracija silicijuma u materijalu geopolimera. Prosečna vrednost od oko 1,46 sugerise da dobijeni uzorci geopolimera predstavljaju smešu približno jednakih količina sialata i sialat-silokso jedinice. Dobijene količine silicijuma u kvarcnoj fazi omogućavaju procenu udela atoma kiseonika vezanih u kvarcu, pa samim tim i određivanje stvarnog intenziteta frakcije silanola (Si-OH) u okviru doprinosa O1s/3. Iz analize intenziteta doprinosa kvarca u liniji Si 2p i intenziteta linije O 1s/3 proizlazi da je relativna količina atoma kiseonika vezanih u kvarcu i kao Si-OH prilično konstantna za tri uzorka, što je $5,8 \pm 1\%$ u kvarcu i $7,7 \pm 0,7\%$ u grupi silanola. Odnos između intenziteta doprinosa O1s/1 i O1s/2 opada oko 3,3 puta nakon žarenja uzorka geopolimera na 600°C (tabela 17). Budući da je FTIR već otkrio razlaganje grupe ONa, pri žarenju geopolimera na 600°C, ovo je dodatni argument da termički tretman jača veze u geopolimeru i verovatno izaziva umrežavanje. Međutim, znajući da je ukupna količina kiseonika i natrijuma u uzorcima GP16M i GP600 jednaka (tabela 18), žarenje na 600 ° C smanjuje količinu grupa ONa i podstiče stvaranje drugog natrijumovog jedinjenja. Moguće jedinjenje Na je nefelin (NaAlSiO_4). Zapravo, očekivani položaj O1s linije u nefelinu je 531,2 eV [311], što se vrlo dobro slaže sa doprinosom O1s/2. Pored toga, nefelin je identifikovan XRD analizom u uzorku GP900. Stoga je verovatno da ova faza počinje da se stvara na nešto nižim temperaturama. U tom slučaju, povećanje odnosa intenziteta doprinosa O1s/1 i O1s/2 nije samo zbog jačanja veze u geopolimeru, već dolazi do stvaranja dodatne faze koja sadrži natrijum. Posle žarenja na 900°C, količina natrijuma se značajno smanjuje. Doprinos O1s/2 (O-Na veze) u potpunosti nestaje, dok se drugi doprinos O1s/3 povećava. Ovo pomeranje, zajedno sa pomeranjima linija Al 2p i Si 2p ka nižim energijama veze, ukazuje na smanjeno oksidaciono stanje aluminijuma i silicijuma, odnosno gubitak kiseonika u sialat-silokso strukturama. Treba naglasiti da je ovo tumačenje u potpunosti u skladu sa značajnim padom količine kiseonika, primećenim u XPS analizi hemijskog sastava uzorka GP900, takođe potvrđeno FTIR merenjima. Konačno, XRD analiza jasno potvrđuje stvaranje novih kristalnih faza u GP900, najverovatnije nefelina. Sve ove činjenice ukazuju na to da struktura geopolimera sintetisanog iz metakaolina postaje značajno modifikovana i delimično degradirana termičkim tretmanom na 900°C, kao što su ustanovili u svom istraživanju Hongling i saradnici [309]. Uočeni pomak ka nižim energijama veze doprinosa pripisanog kvarcu u Si 2p kod uzorka GP900, podrazumeva gubitak kiseonika u ovoj fazi. Ovaj zaključak je u skladu sa XRD analizom, jer potvrđuje smanjenje količine silanolnih grupa u uzorcima žarenih geopolimera.

5.3.2.4. SEM analiza termički tretiranih uzoraka

SEM mikrofografije uzoraka MK, GP, GP600 i GP900 predstavljene su na slici 51. Mikrostruktura referentnog uzorka GP16M (slika 51a) otkriva homogenu matricu sa dispergovanim pljosnatim česticama (ostaci metakaolin) (slika 51b). Mikrostruktura praha metakaolina, predstavljena na slici 51b, pokazuje dehidroksilaciju i razgradnju izvorne strukture kaolina koja dovodi do razvoja nestabilnog uređenja [51]. Neke čestice metakaolina su ljuspičastog oblika, sa tendencijom da stvaraju aglomerate ovalnog oblika. Aktivacija metakaolina u alkalnom rastvoru

dogođa se na površini čestica metakaolina. Rastvor alkalnog aktivatora razgrađuje metakaolin pri čemu se oslobađaju joni Si^{4+} i Al^{3+} , koji zatim učestvuju u reakciji geopolimerizacije. Zbog toga se formira geopolimerni gel, što ukazuje da dolazi do promene u strukturi. Mikrostruktura uzorka GP600 (slika 51c) je porozna. Izvestan broj velikih kapilarnih pora se uočava u GP600, kao što je prikazano na slici 51c.



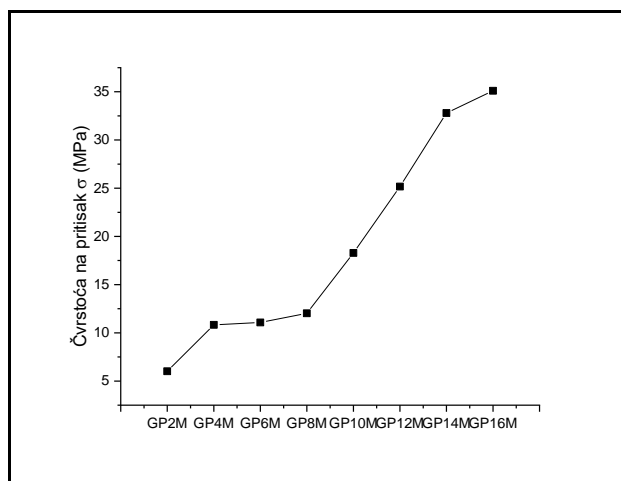
Slika 51. SEM mikrografi za uzorke a) GP16M, b) MK, c) GP600, d) GP 900

Mikrostruktura geopolimera žarenog na 900°C prikazana je na slici 51d. Uzorak geopolimera GP900 delimično se topi, a zatim koaguliše, stvarajući u uzorku dosta malih pora, dok se materijal transformiše iz amornog geopolimera u nefelinsku polukristalnu keramiku (u skladu sa XPS i XRD analizama). Takođe, male čestice kvarca su vidljive na površini uzorka što je potvrđeno XRD analizom. Direktno upoređivanje SEM mikrografija, slika 51c i slika 51d pokazuju potpuno različitu morfologiju uzorka GP600 i GP900. Kod uzorka GP900 pore koje su naizgled sfernog oblika i vrlo različitih prečnika (opseg mikrometara do nanometara) su nasumično raspoređene. Slično su primetili u svojim istraživanjima Okada i saradnici, [311] za uzorke poroznih geopolimera. Razlika u mikrostrukturi referentnog uzorka i termički tretiranih uzorka posledica je definisanih uslova eksperimenata koji podrazumevaju kontrolisanu brzinu zagrevanja i procese koji se odvijaju tokom zagrevanja neorganskog polimera u protočnoj atmosferi vazduha. Jia i saradnici [312] pokazali su da se pukotine javljaju kada se geopolimer sinteriše pri većoj brzini zagrevanja, dok Wang i saradnici [309] nisu došli do takvog zaključka.

5.3.3. Mehaničke osobine AAM

Čvrstoća na pritisak, odnosno kompresiona čvrstoća je veoma važna mehanička osobina koja utiče na kvalitet materijala. Deficit rastvorenog Si i Al u sistemu dovodi do stvaranja geopolimer-matrice sa lošim mehaničkim karakteristikama. Deficit alkalnih jona mogao bi uticati na učešće Al jona, jer je alkalni jon potreban za održavanje ravnoteže naelektrisanja [95, 313]. Veća koncentracija alkalija u alkalnom aktivatoru tokom procesa geopolimerizacije dovodi do stvaranja proizvoda sa visokim strukturnim integritetom. Podaci iz literature pokazuju da stvaranje karbonata negativno utiče na čvrstoću geopolimera [314, 315]. Molarni odnos $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ je parametar koji najviše utiču na kompresionu čvrstoću uzorka geopolimera. Dodavanje silicijuma kroz rastvora za

aktivaciju, favorizuje sintezu geopolimera sa poboljšanim mehaničkim performansama. Dodatni joni silicijuma utiču na stvaranje matrice geopolimera delujući kao mesta nukleacije za reakciju polikondenzacije. Povećanje odnosa $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ iznad 3,00 negativno utiče na kompresionu čvrstoću, zato što višak jona silicijuma u rastvoru za aktivaciju onemogućava rastvaranje prekursora alumosilikata. U poglavlju 4.3.1 (Tabela 9) je prikazan hemijski sastav svih uzoraka geopolimera u obliku oksida. Odnos $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ za sve uzorke je bio manji od 3, tako da je isključen negativan uticaj ovog odnosa na kompresionu čvrstoću. Čvrstoća na pritisak prikazana je na slici 52, za uzorke GP2M-GP16M.



Slika 52. Čvrstoća na pritisak za uzorke GP2M-GP16M sa korakom 2

Za GP4M, GP6M i GP8M vrednosti kompresione čvrstoće su približno jednake, dok sa porastom koncentracije NaOH od 10M do 14M, vrednost kompresione čvrstoće linearno raste i dostiže vrednost ≈ 33 MPa. Najveća vrednost kompresione čvrstoće dobijena je za uzorak GP16M i iznosi ≈ 35 MPa.

5.4. Organsko-neorganski hibridni AAM

Kako je još na početku rečeno, AAM predstavljaju inovativnu grupu poroznih keramičkih materijala, koje karakterišu mala potrošnja energije tokom proizvodnje za primenu u građevinske svrhe, jeftini i ekološki prihvatljivi postupci sa malom emisijom štetnih gasova [1-6]. Iz tih razloga AAM se smatraju „zelenim materijalima“. Ovi materijali pokazuju izvrsna mehanička svojstva, toplotnu stabilnost, otpornost na dejstvo jakih kiselina i otvoreni plamen, dugotrajnu izdržljivost, kao i mogućnost recikliranja, tako da primena materijala na bazi geopolimera pokriva mnoga polja. S druge strane, geopolimeri su keramički materijali, tako da pokazuju osobinu krtosti, sa niskom duktilnošću i malom žilavošću loma. Velika krtost geopolimera može predstavljati ograničenje u nekim strukturnim primenama geopolimeara. Da bi se prevazišao ovaj nedostatak nedavno je razvijena nova klasa geopolimernih kompozita sa organskom matricom [134, 135]. Osim poboljšanja krtosti neorganske faze proizvodnja organsko-neorganskih hibrida [316] je imala cilj da se poboljša i otpornost na požar organskih polimera i smanji proizvodnja dima koji nastaje njihovim sagorevanjem. Razvoj hibridnih materijala predstavlja izuzetno zanimljivo i korisno istraživačko polje gde su dobijeni materijali sa novim svojstvima proisteklim iz međusobnih interakcija dve hemijski nekompatibilne faze [136]. Kreiranjem hemijskog sastava komponenata,

moguće je dobiti različite materijale sa različitim svojstvima, čija primena zavisi od odnosa organske i neorganske faze [137].

Različita ogranska jedinjenja kao što su etilen glikol [317], mramorni otpad [318], epoksidna smola [319], poli(vinil-alkohol) [320, 321, 322], kao i mnoge druge organske tečnosti [323] su dodata alkalno aktiviranom materijalu radi poboljšanja njegovih karakteristika, odnosno sinteze novog hibridnog materijala poboljšanih karakteristika u odnosu na obe korišćene faze (organsku i neorgansku). Za sintezu organsko-neorganskog AAM, kao polazna sirovina uglavnom se koriste metakaolin [324, 325] i leteći pepeo [318, 321, 322, 323].

Dosadašnja istraživanja su pokazala da se poli(vinil-alkohol) (PVA) kao organska faza najčešće koristi u vidu vlakana [320, 321]. Takođe, u literaturi su sintetisani hibridni materijali polazeći od različitih molarnih koncentracija baza, 8M, 12M, 16M [320], 8M [322], 10M [321]. U našem slučaju s obzirom da su uzorci sa većom koncentracijom NaOH u alkalnom aktivatoru pokazali bolje fizičke, hemijske i mehaničke karakteristike, mi smo se odlučili da za sintezu hibridnog materijala koristimo alkalni aktivator koncentracije 12M NaOH. Kod primene alkalnog aktivatora koncentracije 16M NaOH dolazi do jake egzotermne reakcije, U ovom radu su sintetisani uzorci GP¹_{PVA} (geopolimer molarne koncentracije 12M sa dodatkom 1% PVA) i GP²_{PVA} (geopolimer molarne koncentracije 12M sa dodatkom 2% PVA). Za razliku od literature, korišćen je PVA u prahu, a ne u obliku vlakana. Hemijski sastav uzoraka je određen pomoću XRF analize. Strukturna analiza hibridnih materijala određena je pomoću XRD, FTIR i SEM/EDS analize.

5.4.1 XRF analiza organsko-neorganskih hibridnih AAM

Dobijeni rezultati hemijskog sastava sintetisanih organsko-neorganskih hibrida predstavljeni su u tabeli 19. Kod uzoraka GP¹_{PVA} i GP²_{PVA} procentni sastav SiO₂ je veći od procentnog sastava uzorka GP12M. Vrednosti ostalih oksida su približne za sve uzorke.

Tabela 19. Hemijski sastav geopolimera i organsko-neorganskih hibrida

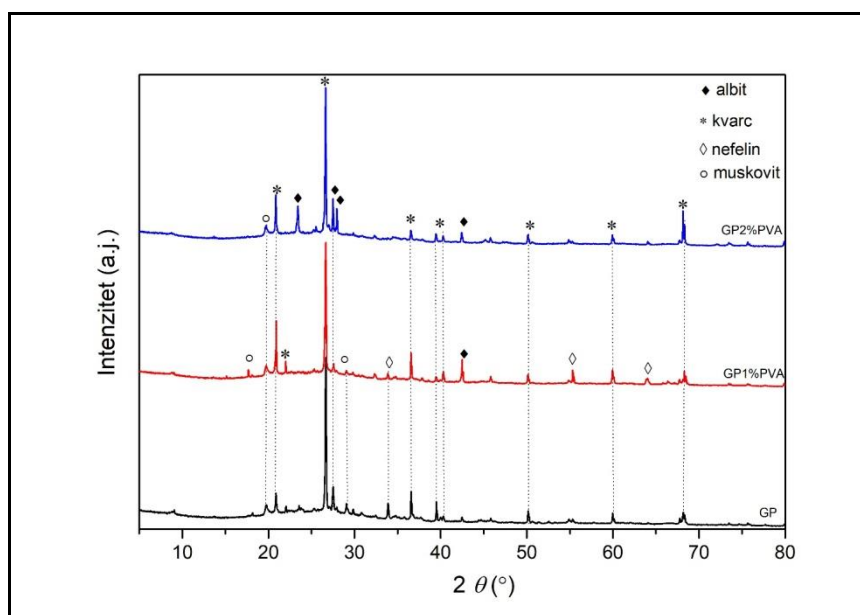
Oksidi (mas%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SO ₃	L.O.I.*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
GP12M	62,23	23,83	3,15	5,90	0,90	0,91	1,35	0,80	0,93	2,61
GP ¹ _{PVA}	64,23	19,39	3,05	5,69	0,99	0,94	3,01	0,94	1,76	3,31
GP ² _{PVA}	65,03	18,26	3,09	5,75	1,01	0,93	2,96	0,96	2,01	3,56

*gubitak pri paljenju

Odnos oksida SiO₂/Al₂O₃ je veći u uzorcima sa dodatkom PVA nego u uzorku GP12M.

5.4.2 XRD analiza organsko-neorganskih hibridnih AAM

Na osnovu analize rezultata na prikazanim difraktogramima praha na slici 53 uočljivo je da se u ugaonom opsegu između $18\sim 36^\circ 2\theta$ nalazi nešto povišeni fon (engl. *Background*) i karakterističan je za geopolimere sintetisane alkalnom aktivacijom korišćenjem metakaolina [326]. Jasno definisani pikovi koji ukazuju na fazu visoke kristalnosti pripadaju kvarcu, koji se nalazi u početnom materijalu i predstavlja nereaktivnu fazu tokom procesa [327]. Jasno je na osnovu rezultata da sadržaj dodatog PVA u reakcionu smešu ima uticaj na fazni sastav sintetisanih materijala.

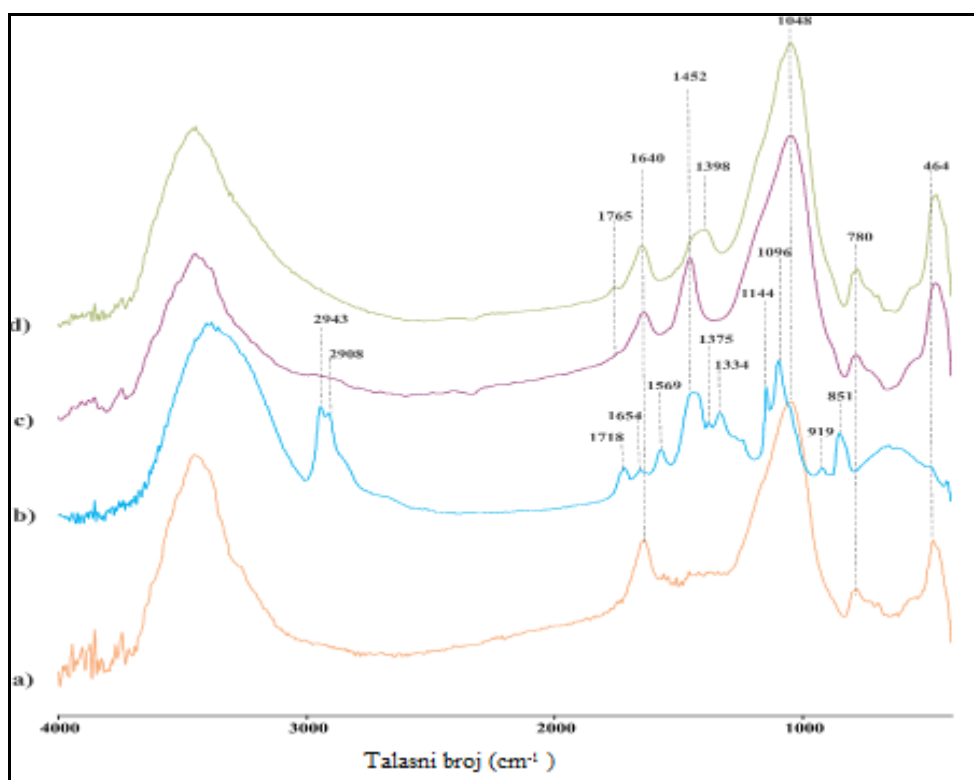


Slika 53. Prikaza difraktograma prahova, Geopolimer-GP, GP¹_{PVA} i GP²_{PVA}

Iz difraktograma praha jasno se vidi da geopolimer GP¹_{PVA} pored kvarca sadrži i pikove natrijumskih alumosilikatnih faza koje analizom odgovaraju nefelinu (NaAlSiO_4 , PDF: 01-083-1618) i albitu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, PDF: 00-019-1176). Jedan deo PVA najverovatnije deluje sa reaktivnim silicijumom iz smeše i može se definisati kao punilo koje ojačava geopolimerni matriks [330]. Dodavanje PVA u osnovnu reakcionu smešu prilikom sinteze geopolimera najverovatnije utiče na migraciju Na, Al i Si u silikatnom matriksu gde dolazi do njihove precipitacije i reorganizacije iz rastvorenih faza [327]. Semikristalne faze odgovaraju natrijum-alumosilikatnim fazama odnosno nefelinu i albitu. Na difraktogramu praha geopolimera GP²_{PVA}, uočena je veća zastupljenost pikova albita, te se može reći da se ovaj materijal primarno sastoji od kvarca i natrijum trialumosilikata odnosno albita. Pored ovih faza identifikovani su pikovi muskovita koji najverovatnije zaostaje u geopolimernom matriksu iz primarnog metakaolina. Rezultati jasno ukazuju na to da kristalne faze nisu uključene u reakciju geopolimerizacije, već su prisutna kao neaktivna punila u vezivu geopolimera. Rezultati se slažu sa dosadašnjim istraživanjima u kojima je zaključeno da su samo amorfne faze u sirovinama reaktivne i uključene u process geopolimerizacije [324]. Iz prikazanih rezultata jasno je da PVA dodat u obliku praha ima drugačiji uticaj na fazni sastav konačnog geopolimernog materijala u poređenju sa onima kod kojih nema promene u faznom sastavu prilikom dodavanja vlakna polivinil alkohola tokom procesa sinteze [328].

5.4.3 FTIR analiza organsko-neorganskih hibridnih AAM

Rezultati FTIR analize predstavljeni su na slici 54. Upoređeni su rezultati čistog geopolimera molarne koncentracije 12M, čistog PVA i uzoraka GP¹_{PVA} i GP²_{PVA}. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je širi vrh na $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$, koji se javlja kod svih uzoraka posledica vibracije istezanja -OH (vodonična veza) [329-332]. Maksimum na talasnom broju 1452 cm^{-1} za GP¹_{PVA} i 1398 cm^{-1} za uzorak GP²_{PVA} odnosi se na vibraciju savijanja -CH₂.



Slika 54. FTIR spektar uzorka, a) GP12M, b) PVA, c) GP¹_{PVA}, d) GP²_{PVA}

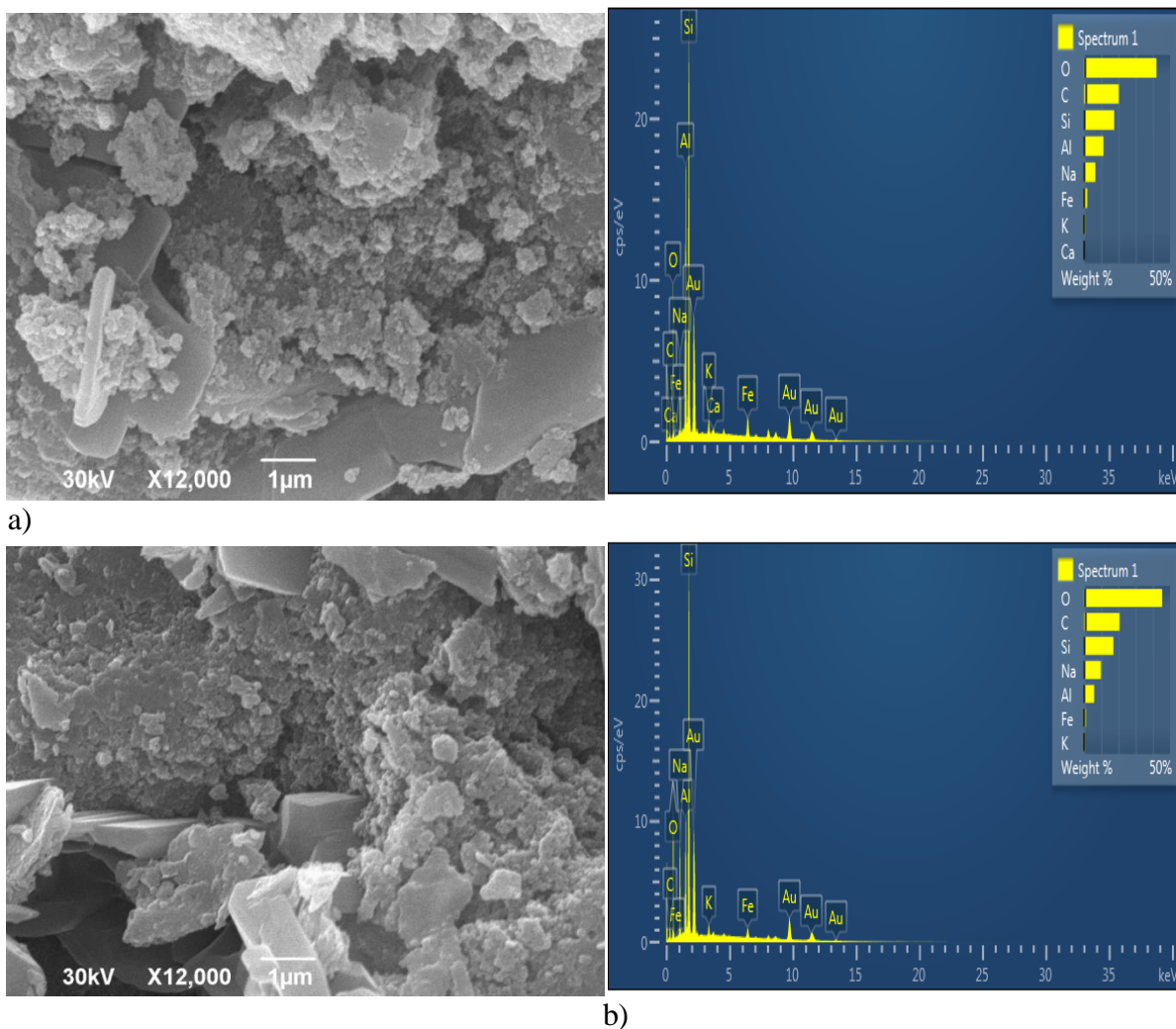
Vrhovi na 2943 cm^{-1} i 2908 cm^{-1} koje se javljaju kod čistog PVA, povezani su simetričnim i antisimetričnim vibracijama istezanja C – H iz alkilnih grupa dok se vrh na 1718 cm^{-1} pripisuje vibraciji rastezanja C=O i C-O iz acetatne grupe zaostale nakon alkoholize poli(vinil-acetata) [329-334]. Blagi pikovi koji se javljaju kod geopolimera GP¹_{PVA} na 1765 cm^{-1} , mogu se povezati sa estar grupom iz PVA na osnovu njgove hemijske strukture. Vibracione trake na 1640 cm^{-1} pripisuju se vibracijama istezanja fizički adsorbovanih molekula vode na površini uzoraka. Ove trake se javljaju na istom talasnom broju za GP12M i uzorke geopolimera GP¹_{PVA} i GP²_{PVA}. Vibracioni pojas na 1050 cm^{-1} odgovara Si-O rastezanju tetraedara u kojima je silicijum okružen sa 3 premošćujuća kiseonika i jednim nepremošćujućim kiseonikom (Si – “Non Bonding”) [217, 235].

Vibracione trake koje se javljaju kod PVA su: na 1654 cm^{-1} =C-H vibracije istezanja [335], na 1569 cm^{-1} vibracija savijanja -OH [335], 1375 cm^{-1} vibracije savijanja -OH, -C-O-H vibracije savijanja u ravni, -CH₃ vibracije savijanja van ravni, -CH₂- vibracije ljuľljanja i uvrćanja [335], $\approx 1138\text{ cm}^{-1}$ -istezanje C-O) [329, 334], $\approx 1083\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C; rastezanje C=O i savijanje OH) (amorfna sekvenca PVA) [329, 334], 919 cm^{-1} CH₂ asimetrično njihanje u ravni [334], 822 cm^{-1} (istezanje C-C) [336, 337].

Pik na 780 cm^{-1} se može povezati prisustvom kvarca, što je pokazala i XRD analiza. Pik na $\approx 480\text{ cm}^{-1}$ (464 cm^{-1}) se može pripisati nefelinu, čije prisustvo je potvrđeno i XRD analizom.

5.4.4 SEM analiza organsko-neorganskih hibridnih AAM

SEM i EDS analiza sintetisanih hibrida predstavljena je na slici 55. Mikrografije koje su dobijene skenirajućom elektronskom mikroskopijom mogu se koristiti za proučavanje pora unutar matrice, kao i same matrice. Na osnovu SEM mikrografija geopolimera -GP12 (slika 37b) i sintetisanih hibrida može se uočiti da je došlo do promene sastava, što je potvrđeno XRD metodom. Struktura, raspodela pora promenili su se sa dodavanjem PVA u strukturu geopolimera. PVA oblaže čestice uzorka i sprečava njihov kontakt sa vodom [338]. Na osnovu rezultata EDS analize sadržaj Si je znatno veći od Al, što je pokazala i XRF analiza. Nove količine silicijuma nastale dodatkom PVA doprinose većem stvaranju kristalnih-silikatnih faza.



Slika 55. SEM mikrografija sa dodatkom EDS za uzorke: a) GP¹_{PVA} b) GP²_{PVA}

Na mikrografijama koje prikazuju površinu uzoraka hibrida uvećanu 12000 puta mogu se uočiti kristalne čestice veličine $1\ \mu\text{m}$. Pošto se PVA rastvara u vodi, on se lako inkorporira u strukturu geopolimera. Kako reakcija hidratacije napreduje, polimer se istovremeno taloži, tako da se stvara polimerni film. Polimerni filmovi mogu imati sledeće uloge: (1) filmovi se mogu

kombinovati sa proizvodom hidratacije pri čemu utiču na bolju vezu između proizvoda hidratacije, a samim tim utiču na poboljšanje mehaničke osobine geopolimera, (2) deo filma može popuniti prostor između pora i formirati mostove u geopolimernoj strukturi; ukoliko se geopolimerni materijal optereti određenom silom, polimerni film koji ispunjava ovaj prostor može da apsorbuje energiju generisanu spoljašnjom silom, tako da se i na taj način poboljšavaju mehanička svojstva [339], (3) prisustvo polimera može oplemeniti pore, čineći da se veliki broj nepoželjnih pora smanjuje, poboljšavajući i na ovaj način mehanička svojstva uzoraka. Dodavanjem 1% PVA (slika 55a), polimerni film se kombinuje sa proizvodom hidratacije i formira stabilnu strukturu, koja poboljšava mehanička svojstva materijala. Dodavanjem 2% PVA (slika 55b) formira se slična struktura što se na osnovu literaturnih podataka razlikuje u odnosu na dodavanje istog procenta PVA u cementni malter [338], gde se formira materijal sa nižom čvrstoćom na pritisak u odnosu na materijal sa dodatkom 1% PVA.

Nakon karakterizacije geopolimera sa dodatkom PVA, a na osnovu podataka iz literature [339] možemo da zaključimo da smo sintetisali materijal koji bi trebao da pokaže bolje mehaničke osobine, što bi trebao da bude nastavak istraživanja. Novo sintetisani hibridni materijali pokazuju promene u mineraloškom sastavu pojavom natrijumovih alumosilikatnih faza.

6. Zaključak

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ispitivanje uticaja termodinamičkih parametara na sitezu poroznih slikatnih materijala i njihova funkcionalna primena. U prvom delu rada prikazani su rezultati analize polazne sirovine alkalno aktiviranih materijala odnosno metakaolina. Urađena je kompletna fizičko-hemijska karakterizacija metakaolina koristeći sledeće metode: XRF, XRD, FTIR, MALDI-TOF, Raman spektroskopiju, SEM-EDS analizu, PSD, BET analizu, kao i radiološku analizu. Na osnovu istraživanja u ovoj disertaciji kao rezultat analiza koji su ujedno i potvrda postavljenih hipoteza ovog rada izvedeni su opšti zaključci:

- **XRF** analizom utvrđen je hemijski sastav metakaolina čiji dominantan sastav čine oksidi SiO_2 - 55.03 %, Al_2O_3 - 35.44 % i Fe_2O_3 - 4.39%. Odnos $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ je iznosio 1,55, što pozitivno utiče na čvrstoću materijala ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 3,00$). Dokazano je da MK poseduje veliku pucolansku aktivnost pošto je ukupni sadržaj 3 glavna oksida veći od 70% i iznosi 94.86% što je dobra predispozicija za primenu u građevini
- **BET** analizom je ustanovljeno da MK sadrži samo mezopore i da mu je specifična površina $36\text{m}^2/\text{g}$. Potvrđeno je da termička aktivacija dovodi do aglomerizacije čestica i do smanjenja specifične površine. Specifična površina kaolina iznosila je $69\text{m}^2/\text{g}$, da bi nakon termičke aktivacije i dobijanja MK bila manja za približno 50%.
- **PSD** na osnovu 3 merenja pokazuje da 10% čestica ($d_{0,1}$) ima prečnik manji od $178\text{ }\mu\text{m}$, 50% čestica ($d_{0,5}$) ima prečnik od $230\text{ }\mu\text{m}$, dok 90% čestica ($d_{0,9}$) je manje od $348\text{ }\mu\text{m}$. Potvrđeno je da dolazi do procesa aglomerizacije tokom termičke aktivacije kaolina u metakaolin i povećanja srednje veličine čestica.
- Na osnovu dobijenih merenja **radioloških karakteristika** potvrđeno je da metakaolin ne sadrži izotope Cs kao ni veštačke radionuklide, emitere gama zraka. Kako je prirodna radiaktivnost niska, MK se može preporučiti za sintezu ekološki prihvatljivih materijala koji bi mogli da se koriste za adsorpciju teških metala
- **XRD** analizom utvrđen je mineraloški sastava koji pored amorfnih faza pokazuje i prisustvo kristalnih faza i to prvenstveno kvarca. Kao primarni mineral u metakaolinu identifikovan je kaolinit dok se muskovit javlja u tragovima.
- **FTIR** analizom potvrđeno je prisustvo kvarca koji je identifikovan i XRD analizom. Uočena je široka vibracija sa maksimumom na 3435 cm^{-1} i oštra vibracija na 1635 cm^{-1} , koje se pripisuju vibracijama istezanja i deformaciji fizički adsorbovanih molekula vode (O – H) na površini. Talasni broj koji odgovara Si-O istezanju za MK je detektovan na 1063 cm^{-1} .
- **Raman** analiza je potvrdila pikove koji se javljaju u metakaolinu i prilikom FTIR analize - vibracije savijanja Si-O-Si i vibraciono rastezanje Si-O veze. Najintenzivniji vrh MK pojavljuje se na $\sim 264\text{ cm}^{-1}$ i položaj ovog vrha mogao bi se dodeliti $\delta(\text{O-Si-O})$ vibracionom modu u muskovitu koji je potvrđen i XRD analizom.
- **MALDI TOF** analizom potvrđena je interakcija između matrice i metakaolina
- **SEM** analizom je uočeno prisustvo kvarca što je ujedno i potvrda XRD i FTIR analize. EDS analizom je utvrđen elementarni sastav posmatrane površine uzorka gde dominiraju silicijum, aluminijum, što je pokazala i XRF metoda.

- **XPS analizom** je kao i ostalim analizama potvrđeno prisustvo kvarca u MK
- **Zeta potencijal** pokazuje da MK ima negativne vrednosti u skoro celom ispitivanom opsegu (pH 2-12). Negativni zeta potencijal metakaolina ukazuje na jako reaktivni materijal.
- Uporedo sa analizom MK ispitani su **termodinamički parametri** (gustina, viskoznost, indeks refrakcije i brzina zvuka) alkalnog rastvora ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$ različitih koncentracija 2M-16M). Dobijeni rezultati su pokazali da se vrednosti svih izmerenih parametara povećavaju se sa povećanjem molarnosti rastvora. Uticaj molariteta je najizraženiji kod ispitivanja viskoziteta. Sistem sa 8M NaOH pokazuje više od četiri puta veću viskoznost u odnosu na sisteme sa manjom molarnom koncentracijom NaOH. Za sve termodinamičke parameter za ispitivane sisteme, potvrđeno je pravilo koje se opaža kod tečnih sistema, odnosno da dolazi do njihovog smanjenja sa porastom temperature usled toplotnog širenja tečnosti. Daljim povećavanjem koncentracije NaOH, zavisnosti termodinamičkih parametara od temperature, postaju linearnije.

Posle detaljne analize MK i rastvora alkalnih aktivatora, sintetisani su alkalno aktivirani materijali primenom različitih koncentracija NaOH, 2M, 4M, 6M, 8M, 10M, 12M i 16 M. Alkalno aktivirani materijali, odnosno geopolimeri označeni kao GP2M, GP4M, GP6M, GP8M, GP10M, GP12M, GP14M, GP16M su detaljno fizički-hemijski analizirani. Tokom istraživanja, posle 28 dana starenja uzoraka zaključeno je sledeće:

- **XRF analizom** je određen hemijski sastav svih uzoraka i zajedničko za sve je da preovlađuju oksidi Si, Al i Fe. Ukupni sastav glavna 3 oksida za sve uzorke je približno ili 90% što naše uzorke odlikuje visokom pucolanskom aktivnošću, pa se slobodno mogu preporučiti kao građevinski materijal. Odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ za sve uzorke je manja od 3, što je jedan od bitnijih faktora koji utiče na čvrstoću materijala koji se mogu primeniti u građevinarstvu.
- Mineraloški sastav se ne menja starenjem uzoraka. Posle 7 i 28 dana isti je mineraloški sastav svih uzoraka i uočen je dominantan sadržaj kvarca, kao i prisustvo muskovita. Kristalne promene koje su identifikovane rendgenskom analizom su u skladu sa pomakom Si-O i Al-O veza opaženih FTIR spektrima.
- **FTIR analizom** potvrđen je proces polimerizacije. Uticaj koncentracije NaOH na promene hemijske strukture do kojih dolazi tokom polimerizacije je primećen pomeranjem vviacionih traka, dok se oblik traka menja usled strukturalnih preuređenja geopolimera tokom starenja. Uočene su vibracione trake koje se mogu dodeliti kvarcu, što je u saglasnosti sa XRD analizom. Na osnovu rezultata obe metode XRD i FTIR, pokazano je da koncentracija NaOH ima veći uticaj na strukturne promene geopolimera u odnosu na vreme starenja. Nakon povećanja molariteta NaOH (GP10M-GP16M) i nakon 28 dana starenja, zaključeno je da se kod svih uzoraka vibracioni maksimumi javljaju na istim talasnim brojevima, odnosno ne dolazi do pomeranja traka sa porastom molariteta NaOH.
- **Raman analizom**, kao i XRD i FTIR analizom, potvrđeno je prisustvo kristalnih faza kvarca i muskovita. Raman analiza je potvrdila rezultate FTIR analize koji se odnose na uticaj molarnosti, odnosno da kod uzoraka sa nižom koncentracijom NaOH (GP2M-GP8M) dolazi do manjih pomeranja vibracionih traka i promena u fazi, dok kod uzoraka sa većom koncentracijom (GP10M-GP16M) nema pojave vibracionih traka ispod 760 cm^{-1} , na osnovu čega zaključujemo da je proreagovao sav MK.

- Kao pregled rezultata dobijenih **MALDI-TOF** analizom geopolimera, konstatovano je da se postupak polimerizacije može pratiti primenom ove metode i da polimerizacija koja se odigrava dejstvom alkalnog aktivatora sa većom koncentracijom NaOH daje proizvode polimerizacije veće mase.
- **SEM** mikrografije pokazuju poroznost uzoraka. Analiza pokazuje da alkalnom aktivacijom metakaolina nastaje igličasta struktura geopolimera. Dimenzije igličastih oblika su manje od 2 μm . Čestice koje nastaju su nepravilnog oblika i potiču od reakcije vodenog stakla i NaOH sa metakaolinom. Struktura geopolimera se razlikuje od strukture MK. Kod uzorka sa najmanjom koncentracijom NaOH dolazi do formiranja „penaste strukture“, usled nepotpunog procesa rastvaranja metakaolina i nepotpune geopolimerizacije. SEM mikrografije pokazuju da sa povećanjem koncentracije NaOH, novoformirani uzorci GP10M-GP16M imaju jednim delom sličnu strukturu kao uzorci dobijeni alkalnom aktivacijom nižih koncentracija NaOH (2M-8M). Ostatak površine uzoraka GP10M-GP16M je novoformirana struktura, odnosno dolazi do nestajanja igličaste strukture. EDS analiza je potvrdila rezultate XRF analize da u uzorcima imaju najveći sadržaj silicijum i aluminijum.

Od svih sintetisanih uzoraka GP16M je alkalno aktivirani materijal koji se zbog velike koncentracije NaOH ne sintetiše često, tako da u literaturi nema mnogo rezultata istraživanja koji se odnose na uzorke dobijene primenom visokokoncentrovanih alkalnih aktivatora. U ovoj doktorskoj disertaciji ispraćena je promena prirodne radioaktivnosti uzoraka i zaključeno je da se posle procesa polimerizacije prirodna radioaktivnost smanjila što utiče da se alkalno aktivirani materijal može koristiti kao ekološki prihvatljiv materijal. Ispraćena je raspodela čestice i urađena BET analiza uzorka GP16M, kako bi se objasnilo smanjenje prirodne aktivnosti i zaključeno je da je uzorak porozan, da sadrži i mezo i mikro pore. Specifična površina je iznosila 40 m^2/g i približno je jednaka vrednosti specifične površine MK. Adsorpciono/desorpcione izoterme su sličnog oblika i pokazuju malu histerezisnu petlju na većim pritiscima, što je karakteristika mezoporoznih materijala.

- U drugom delu doktorske disertacije osim sinteze hibridnog materijala (GP^1_{PVA} i GP^2_{PVA}) nastavljeno je istraživanje primene sintetisanih materijala u oblasti zaštite životne sredine i građevinarstva. Za sintezu hibridnog materijala izabran je alkalni aktivator 12M koncentracije NaOH -AAM12M. Razlog za izbor AAM12M je što su brojna istraživanja pokazala da se najbolje karakteristike alkalno aktiviranog materijala-AAM postižu sa većim koncentracijama NaOH, ali ipak ne sa prevelikim zbog egzotermne reakcije pri rastvaranju NaOH u vodi. Na osnovu dobijenih rezultata i istraživanja potvrđeno je sledeće:
- **XRF** analiza je pokazala veliki udeo oksida Si ali i Fe i Ca, dok je udeo Al manji nego kod geopolimera. Iz tog razloga dolazi do povećanja odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dodatkom PVA u AAM.
- Sintetisani hibridi su promenili fazni sastav što je potvrđeno **XRD** metodom. Pored kvarca koji je identifikovan u svim AAM javljaju se i pikovi natrijumovih alumosilikatnih faza koje odgovaraju nefelinu i albitu.
- **FTIR analizom** uočava se inkorporiranje PVA u strukturu geopolimera. XRF analiza je pokazala znatno veći sadržaj Si što dovodi do pojave kristalnih faza. Kao najizraženiji pik na 780 cm^{-1} , je i u ovom slučaju udeo kvarca što je u skladu sa XRD analizom. Takođe je XRD analiza pokazala promene faza i pojavu nefelina što je potvrdila i FTIR analiza pojavom pika na $\approx 480\text{ cm}^{-1}$ (464 cm^{-1}).

- **SEM-EDS** analizom je potvrđena promena faznog sastava kao i XRD analizom. Unutrašnja struktura, raspodela pora i sastav veličina modifikovanog uzorka promenili su se uključivanjem PVA. PVA ima snažnu kohezivnost i zadržavanje vode pa manje količine PVA ubrzavaju hidrataciju dok povećane količine negativno utiču na brzinu hidratacije. EDS analizom je potvrđena XRF analiza da je sadržaj Si znatno viši u odnosu na Al. Otkriveno je još i prisustvo Na, koje se zapaža kod XRD analize pojavom natrijskih alumosilikatnih faza nefelina i albita.

Poređenjem sa literaturnim podacima hibridni materijal je daleko porozniji od osnovnog uzorka što se i moglo očekivati.

Veliki broj istraživanja potvrdio je primenu alkalno aktiviranih materijala u oblasti zaštite životne sredine kao i građevinarstva.

- U ovoj disertaciji ispitana je **adsorpcija** jona Cd iz vodenih rastvora na alkalno aktiviranim materijalima -geopolimerima zasnovanim na metakaolinu kao prekursoru. Adsorpcija je praćena na GP2M-GP8M. Ovi geopolimeri su se pokazali kao efikasni materijali u procesu adsorpcije jona kadmijuma iz vode. Upotreba različitih koncentracija NaOH kao dela aktivatora nije dovela do velikih strukturnih razlika u dobijenim materijalima. Bolje slaganje eksperimentalnih podataka sa Freundlichovim modelom izoterme potvrđuje da se adsorpcija ne odvija u jednom sloju i da je površina geopolimera heterogena. Utvrđeno je da se adsorpcioni kapacitet povećava sa povećanjem vremena kontakta, pH i početne koncentracije rastvora, a smanjuje se sa primenjenom masom geopolimera po jedinici zapremine vodenog rastvora. Naime, pH vrednost rastvora utiče na ukupno naelektrisanje aktivne površine geopolimera. Maksimalna efikasnost adsorpcije kadmijumovih jona (84,1%) postignuta je pri pH > 6 u eksperimentalnim uslovima (sobna temperatura, vreme kontakta 60 min, doza 1 g/dm³) na adsorbentu GP6M.

Pored primene u oblasti zaštite životne sredine alkalno aktivirani materijali mogu naći primenu i u građevinarstvu:

- Ispitivanja koja su vršena na osnovu **termičke analize** pokazuju da prvo dolazi do gubitka mase na temperaturama do 100° C (region I) koje se pripisuje isparavanju higroskopne vode i čini oko 2%, dok se gubitak mase između 100 i 300°C (region II) pripisuje isparavanju strukturne vode iz gela geopolimera i iznosi od 4-12% za uzorke GP2M-GP8M. Gubitak mase u regionu III varira između 1 i 3% na temperaturama od 300°C do oko 800°C. Iznad 800°C nije bilo većih gubitaka mase. Iznad 800°C počinje sinterovanje koje dovodi do stvaranja keramičkog materijala. Kod uzoraka sa većom koncentracijom NaOH (GP10M-GP16M) dolazi do nešto većeg gubitka mase pri istim temperaturama. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su alkalno aktivirani materijali termički stabilni i da iz tog razloga mogu naći primenu u građevinarstvu.
- Sveobuhvatnom analizom prekursora-metakaolina i uzoraka geopolimera različitim analitičkim tehnikama utvrđena su njihova svojstva. Prisustvo kvarca u sirovini i sintetisanim uzorcima primećeno je svim korišćenim tehnikama. I XPS i FTIR jasno dokazuju da je sintetizovan geopolimerni materijal, potvrđujući da prisustvo kvarca ne utiče na proces geopolimerizacije. Termičkim tretmanom na 600 ° C dolazi do umrežavanja polimernih lanaca i poboljšanja svojstava tretiranog materijala. Termičkom obradom uzorka geopolimera na 900 ° C dolazi do značajnih promene u sastavu uzorka, koje se ispoljavaju kroz gubitak natrijuma i kiseonika. Gubitak kiseonika ogleda se u XPS spektrima kroz pomeranje Al 2p i Si 2p ka nižim energijama veze. Pored toga, formira se kristalna faza nefelina. Sve uočene promene su u skladu sa literaturnim podacima i podrazumevaju

transformaciju geopolimera u drugu strukturu potencijalno zanimljivu za dalja ispitivanja i modifikacije.

- Čvrstoća na pritisak je jedna od **mehaničkih osobina** koja je ispitivana u ovoj disertaciji. Faktor koji najviše utiče na čvrstoću na pritisak je odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ koji ne sme biti veći od 3. Dodavanjem silicijuma kroz rastvor za aktivaciju favorizuje se sinteza geopolimera sa poboljšanim mehaničkim performansama. Na osnovu XRF analize, izračunat je odnos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i za sve sintetisane uzorke (GP2M-GP16M) je bio manji od 3, što ih čini pogodnim za primenu u građevinarstvu. Najveća vrednost čvrstoće na pritisak se postiže kod uzorka GP16M dok je najmanja bila za uzorak sa najmanjom koncentracijom NaOH tj.za uzorak GP2M.

Na osnovu svih prikupljenih i eksperimentalno dobijenih rezultata, kao krajnji zaključak može se reći da je cilj doktorske disertacije ostvaren:

- sintetisan je porozni materijal koji zbog svojih karakteristika može da se primeni u zaštiti životne sredine kao adsorpcioni materijal kako za uklanjanje kadmijuma iz vodenih rastvora, tako i za imobilizaciju radioaktivnih materijala,
- termodinamički parametri alkalnih aktivatora ne zavise od temperature već od molariteta jer sa porastom koncentracije NaOH vrednosti postaju lineranije
- sintetisani materijal pokazuje dobre mehaničke i radiološke osobine, što znači da se potencijalno može primeniti u građevinskoj industriji.

7. Literatura

- [1] K.L. Scrivener, R.J. Kirkpatrick: “Innovation in use and research on cementitious material”, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, 2008, pp. 128-136, doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.025
- [2] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E.M. Gartner: “Sustainable development and climate change initiatives”, *Cement and Concrete Research*, vol. 38, 2008, pp. 115-127, DOI: [10.1016/j.cemconres.2007.09.008](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.008)
- [3] C. Shi, A. Fernández Jiménez, A. Palomo: “New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement”, *Cement and Concrete Research*, vol. 41, 2011, pp. 750-763, DOI: [10.1016/j.cemconres.2011.03.016](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016)
- [4] B.C. McLellan, R.P. Williams, J. Lay, A. van Riessen, G.D. Corder: “Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 19, 2011, pp. 1080-1090, DOI: [10.1016/j.jclepro.2011.02.010](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010)
- [5] J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson: “Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement”, *Minerals Engineering*, vol. 29, 2012, pp. 89-104, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.009>
- [6] J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, D.G. Brice: “Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials”, *Waste and Biomass Valorization*, vol. 1, 2010, pp. 145-155, doi: [10.1007/s12649-010-9015-9](https://doi.org/10.1007/s12649-010-9015-9)
- [7] J.L. Provis: “Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?”, *Materials and Structures*, vol. 47, 2014, pp. 11-25, <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>
- [8] J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Editors) (2014) *Alkali Activated Materials, State of the Art Report*, RILEM TC 224-AAM, Springer, ISSN 2213-2031 (electronic)
- [9] Y. Ge, X. Cui, Y. Kong, Z. Li, Y. He, Q. Zhou, Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 283, 2015, pp. 244–251, DOI: [10.1016/j.jhazmat.2014.09.038](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.038)
- [10] A. Salem, R. Akbari Sene, Removal of lead from solution by combination of natural zeolite–kaolin–bentonite as a new low-cost adsorbent, *Chem. Eng. J.*, vol. 174, 2011, pp. 619–628, doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.075
- [11] H. Chen, J. Zhao, G. Dai, J. Wu, H. Yan, Adsorption characteristics of Pb(II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen *Cinnamomum camphora* leaves, vol. 262, 2010, pp. 174–182, doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.006
- [12] V.J. Inglezakis, M.A. Stylianou, D. Gkantzou and M.D. Loizidou, Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents., vol. 210, 2007, pp. 248–256, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.049>

- [13] S.S. Nenadović, Lj.M. Kljajević, B. Ž. Šešlak, N.N.Obradović, I.S. Vukanac and V.B. Pavlović, Cesium removal from aqueous solution by natural mineral clinoptilolite, *Nuclear Technology and Radiation Protection*, vol. 29, 2014, pp. 135-141, <http://dx.doi.org/10.2298/NTRP1402135N>
- [14] S. Nenadovic, Lj. Kljajevic, S. Markovic, M. Omerasevic, U. Jovanovic, V. Andric, I. Vukanac, Natural Diatomite (Rudovci, Serbia) as Adsorbent for Removal Cs from Radioactive Waste Liquids, *SCIENCE OF SINTERING*, vol. 47, 2015, pp. 299-309, DOI: [10.2298/SOS1503299N](https://doi.org/10.2298/SOS1503299N)
- [15] A.Gharzouni, E.Joussein, B.Samet, S.Baklouti, S.Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 410, 2015, pp. 127–134, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.021>
- [16] M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, 2012, pp. 2169–2177, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05184.x>
- [17] M. L. Granizo, M. T. Blanco-Varela, Alkaline activation of metakaolin – An isothermal conduction calorimetry study, *J. Therm. Anal.*, vol. 52, 1998, pp. 957–965, DOI: [10.1023/A:1010176321136](https://doi.org/10.1023/A:1010176321136)
- [18] M. L. Granizo, M. T. Blanco Varela, S. Martínez-Ramírez, Alkali activation of metakaolins: Parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties. *J. Mater. Sci.*, vol. 42, 2007, pp. 2934–2943, DOI: [10.1007/s10853-006-0565-y](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0565-y)
- [19] L. Zheng, W. Wang, Y. Shi, The effects of alkaline dosage and Si/Al ratio on the immobilization of heavy metals in municipal solid waste in incineration fly ash-based geopolymer, *Chemosphere*, vol. 79, 2010, pp. 665–671, DOI: [10.1016/j.chemosphere.2010.02.018](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.018)
- [20] Grzech A., Hydrogen Storage in Porous Materials and Magnesium Hydrides, PhD thesis, Poznan University of Technology geboren te Czarnkow, Poland 2013
- [21] A.T. Trueba, I.R. Radović, J.F. Zevenbergen, M.C. Kroon, C.J. Peters, Kinetic Measurements and In situ Raman Spectroscopy Study of the Formation of TBAF Semi-Hydrates with Hydrogen and Carbon Dioxide, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, 2013, pp. 7326-7334, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2013.03.154](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.154)
- [22] A.T. Trueba, I.R. Radović, J.F. Zevenbergen, M.C. Kroon, C.J. Peters, Kinetics Measurements and In situ Raman Spectroscopy of Formation of Hydrogen-Tetrabutylammonium Bromide Semi-Hydrates, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, 2012, pp. 5790-579, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.12.053](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.053)
- [23] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *J Mater Sci*, vol. 42, 2007, pp. 729–746, DOI: [10.1007/s10853-006-0401-4](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4)
- [24] Provis, J.L., Modelling the Formation of Geopolymers, Ph.D. Thesis, University of Melbourne, 2006

- [25] S.Komarneni, V.C. Menon, R. Pidugu, J. Goworek and W. Stefaniak: Temperature programmed desorption vs. N₂ desorption in determining pore-size distribution of mesoporous silica molecular sieves, *J. Porous Mat.*, vol. 3, 1996, pp. 115–119
- [26] Maja Z. Milojević-Rakić, Adsorpcija pesticida na zeolitima, polianilinu i njihovim kompozitima, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2014
- [27] Sanja O. Jevtić, Sinteza i karakterizacija materijala nastalih modifikacijom prirodnog zeolita (klimoptilolita) i mikroporoznih fosfata sa strukturom zeolita, Doktorska disertacija, TMF, Beograd 2015
- [28] Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Quisheng Huo, Jiesheng Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley and Sons, 2007
- [29] K. Kaneko: Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts, Review, *J. Membrane Sci.*, vol. 96, 1994, pp. 59–89, DOI: [10.1016/0376-7388\(94\)00126-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00126-X)
- [30] Josipa Miškić, Porozni materijali, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2017
- [31] J.I. Gersten and F. W. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, New York, 2001
- [32] J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, 2002, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, Paris.
- [33] M. De Graef, and M. McHenry, 2007, *Structure of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge
- [34] W. Martienssen, H. Warlimont, 2005, *Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer Science + Business Media B.V. Germany.
- [35] J. Simon, J. Šestak, J.J. Mareš, P. Hubik, 2011 *Glassy, Amorphous and Nano Crystalline Materials*, Springer Science + Business Media B.V
- [36] J. Purenovic, Karakteristike mikrostrukture i električna svojstva modifikovane alumosilikatne keramike, Magistarska teza, Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu, 2009
- [37] M. Purenović, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 1978
- [38] M. S. Randelović, Doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, 2012
- [39] D. Babič, Mineralogija, Beograd, Cicero, str. 433
- [40] D.L. Spark, *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, Elsevier Science, 2003
- [41] A. Meunier, *Clays*. Springer Science + Business Media B.V, 2005
- [42] M. W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, Institute of Physics Publishing, London, 2003
- [43] A. Zoltán, *Bentonite, Kaolin and Selected Clay Minerals*, Geneva, 2005
- [44] O. Hernandez-Ramirez and S. M. Holmes, *J. Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 2751-2761, 2008
- [45] F. Uddin, *Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals*. *Metall Mater Trans A*, vol. 39, 2008, pp. 2804–2814, <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9603-5>

- [46] A. Dyer, in Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2013
- [47] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Handbook of Layered Materials, Merce Dekker, Inc. 2004
- [48] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, Handbook of clay science, ELSEVIER, 2006
- [49] H. H. Murray, Applied Clay Mineralogy, Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-sepiolite, and Common Clays, Elsevier B.V, 2007
- [50] A. Alujas, R. Fernández, R. Quintana, K. L. Scrivener, F. Martirena, Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcinations temperature and impact of calcination products on OPC hydration, Applied Clay Science, vol. 108, pp. 94–101, 2015, DOI: [10.1016/j.clay.2015.01.028](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.028)
- [51] A. A. Mitrović, M. M. Komljenović, B.R. Ilić, Ispitivanja mogućnosti korišćenja domaćih kaolinskih glina za proizvodnju metakaolina, naučni rad doi: 10.2298/hemind0902107m, 2009
- [52] J. Davidovits, Geopolymer, Chemistry & Applications, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France, 2008
- [53] Y. Zhang, S. Weil, Z. Li, X. Zhou, E. C. Chau, Impact properties of geopolymer based extrudates incorporated with fly ash and PVA short fiber, Constr. Build. Mater., Vol. 22, pp. 370–383, 2008, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2006.08.006](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.08.006)
- [54] R. Cioffi, L. Maffucci and L. Santoro, Optimization of geopolymer synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue, Resour. Conserv. Recycl., Vol. 40, pp. 27–38, 2003, DOI: [10.1016/S0921-3449\(03\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(03)00023-5)
- [55] M. Schmucker and K. J. D. MacKenzie, Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer. Ceram. Int., Vol. 31, pp. 433–437, 2005, DOI: [10.1016/j.ceramint.2004.06.006](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.06.006)
- [56] C. Shi, P.V. Krivenko, D. Roy, Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis, ISBN10: 0-415-70004-3, 2006
- [57] Provis, J.L., Rees, C.A., 2009. Geopolymer synthesis kinetics, in Provis, J.L. and van Deventer, J.S.J. (Eds.) Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing, Abingdon UK, pp. 118-136.
- [58] J. Alemán, A. V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Pencze⁰ and R. F. T. Stepto, Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007) pp. 1801–1829, Pure Appl. Chem., Vol. 79, 2007, <http://dx.doi.org/10.1351/pac200779101801>
- [59] I. Manners, Polymers and the periodic table: recent developments in inorganic polymer science, Angewandte Chemie, International Edition in English 1996, Vol. 35, pp. 1603-1621, <https://doi.org/10.1002/anie.199616021>
- [60] M. Mastali, P. Kinnunen, A. Dalvand, F. R. Mohammadi, M. Illikainen, Drying shrinkage in alkali-activated binders—a critical review. Constr. Build. Mater., Vol. 190, pp. 533–550, 2018, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.125)

- [61] J. L. Provis, Alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 114, pp. 40–48, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>
- [62] T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, M. Illikainen, One-part alkali activated materials: a review. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 103, pp. 21–34, 2018, DOI: [10.1016/j.cemconres.2017.10.001](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001)
- [63] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S.: Alkali-activated binders: a review part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Constr. Build. Mater.*, Vol. 22, pp. 1305–1314, 2008
- [64] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: a review, Part 2, About materials and binders manufacture. *Constr. Build. Mater.*, Vol. 22, pp. 1315–1322, 2007, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.03.019)
- [65] Z. Abdollahnejad, F. Pacheco-Torgal, A. J. Barroso, Development of Foam one-part geopolymers with enhanced thermal Waste and Biomass Valorization 1 3 insulation performance and low carbon dioxide emissions, *Adv. Mater. Res.*, Vol. 1129, pp. 565–572, 2015, DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.1129.565](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1129.565)
- [66] P. Duxson, J. L. Provis, Designing precursors for geopolymer cements. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 91, pp. 3864–3869, 2008, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02787.x>
- [67] N. Ye, Y. Chen, J. Yang, S. Liang, Y. Hu, B. Xiao, Q. Huang, Y. Shi, J. Hu, X. Wu, Co-disposal of MSWI fly ash and Bayer red mud using an one-part geopolymeric system, *J. Hazard Mater.*, Vol. 318, pp. 70–78, 2016, doi: [10.1016/j.jhazmat.2016.06.042](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.042)
- [68] K. H. Yang, J. K. Song, J.S. Lee, Properties of alkali-activated mortar and concrete using lightweight aggregates, *Mater. Struct.*, Vol. 43, pp. 403–416, 2009, DOI: [10.1617/s11527-009-9499-6](https://doi.org/10.1617/s11527-009-9499-6)
- [69] A. Hajimohammadi, T. Ngo, P. Mendis, A. Kashani, J.S.J van Deventer, Alkali activated slag foams: the effect of the alkali reaction on foam characteristics, *J. Clean. Prod.*, Vol. 147, pp. 330–339, 2017, DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.01.134](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.134)
- [70] F. Collins, J. G. Sanjayan, Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete, *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 23, pp. 345–352, 2001, DOI: [10.1016/S0958-9465\(01\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00003-8)
- [71] K. Arbi, M. Nedeljković, Y. Zuo, G. Ye, A review on the durability of alkali-activated fly Ash/slag systems: advances, issues, and perspectives, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 55, pp. 5439–5453, 2016, DOI: [10.1021/acs.iecr.6b00559](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00559)
- [72] J.S.J. Van Deventer, D. Feng, P. Duxson, Dry mix cement composition, methods and system involving same, US Patent 7691198 B2, 2010
- [73] X. Li, Z. Wang, Z. Jiao, Influence of curing on the strength development of calcium-containing geopolymer mortar, *Materials*, Vol. 6, pp. 5069–5076, 2013, DOI: [10.3390/ma6115069](https://doi.org/10.3390/ma6115069)
- [74] Z. Abdollahnejad, M. Mastali, T. Luukkonen, P. Kinnunen, M. Illikainen, Fiber reinforced one-part alkali-activated slag/ ceramic binders, *Ceram. Int.*, Vol. 44, pp. 8963–8976, 2018, DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.02.097](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.097)

- [75] S. Choi, J. Choi, J. Song, B. Lee, Rheological and mechanical properties of fiber reinforced alkali-activated composite, *Constr. Build. Mater.*, Vol. 96, pp. 112–118, 2015, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2015.07.182](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.182)
- [76] A. Bhutta, P.H.R. Borges, Z. Zanotti, M. Farooq, N. Banthia, Flexural behavior of geopolymer composites reinforced with steel and polypropylene macro fibers, *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 80, pp. 31–40, 2017, DOI: [10.1016/j.cemconcomp.2016.11.014](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.11.014)
- [77] F. Puertas, T. Amat, A. Fernández-Jiménez, T. Vázquez, Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 33, pp. 2031–2036, 2003, DOI: [10.1016/S0008-8846\(03\)00222-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00222-9)
- [78] S-W. Kim, S-J. Jang, D-H. Kang, K-L. Ahn, H-D. Yun, Mechanical properties and eco-efficiency of steel fiber reinforced alkali-activated slag concrete, *Materials*, Vol. 8, pp. 7309–7321, 2015, DOI: [10.3390/ma8115383](https://doi.org/10.3390/ma8115383)
- [79] S. Bernal, R. Gutierrez, S. Delvasto, E. Rodriguez, Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers, *Constr. Build. Mater.*, Vol. 24, pp.208–214, 2010, DOI:[10.1016/j.conbuildmat.2007.10.027](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.027)
- [80] L. Carabba, M. Santandrea, C. Carloni, S. Manzi, M. Bignozzi, Steel fiber reinforced geopolymer matrix (S-FRGM) composites applied to reinforced concrete structures for strengthening applications: a preliminary study, *Composite Part B*, Vol. 128, pp. 83–90, 2017, DOI:[10.1016/j.compositesb.2017.07.007](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.07.007)
- [81] J. L. Vilaplana, F. J. Baeza, O. Galao, E. G. Alcocel, E. Zornoza, P. Garcés, Mechanical properties of alkali activated blast furnace slag pastes reinforced with carbon fibers, *Constr. Build. Mater.*, Vol. 116, pp. 63–71, 2016, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2016.04.066](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.066)
- [82] S. Bernal, J. Bejarano, C. Garzón, R. Mejía de Gutiérrez, S. Delvasto, E. Rodríguez, Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites, *Composite Part B*, Vol. 43, pp. 1919–1928, 2012, DOI: [10.1016/j.compositesb.2012.02.027](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.027)
- [83] M. Ohno, V.C. Li, A feasibility study of strain hardening fiber reinforced fly ash-based geopolymer composites, *Constr. Build. Mater.*, Vol. 57, pp. 163–168, 2014, DOI:[10.1016/j.conbuildmat.2014.02.005](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.005)
- [84] J. Choi, B. Lee, R. Ranade, V.C. Li, Y. Lee, Ultra-high-ductile behavior of a polyethylene fiber-reinforced alkali-activated slagbased composite, *Cement. Concr. Compos.*, Vol. 70, pp. 153–158, 2016, DOI: [10.1016/j.cemconcomp.2016.04.002](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.04.002)
- [85] Y. Lee, J. Choi, H. Kim, B. Lee, Effects of a defoamer on the compressive strength and tensile behavior of alkali-activated slagbased cementless composite reinforced by polyethylene fiber, *Compos. Struct.*, Vol. 172, pp. 166–172, 2017, DOI: [10.1016/j.compstruct.2017.03.095](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.03.095)
- [86] S. Aydın, B. Baradan, The effect of fiber properties on high performance alkali-activated slag/silica fume mortars, *Composite Part B*, Vol. 45, pp. 63–69, 2013, DOI:[10.1016/j.compositesb.2012.09.080](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.080)
- [87] M. Mastali, A. Alzaza, K. Mohammad Shaad, P. Kinnunen, Z. Abdollahnejad, M. Illikainen, Using carbonated BOF slag aggregates in alkali-activated concretes, *Materials*, Vol. 12, pp. 1288, 2019, <https://doi.org/10.3390/ma12081288>

- [88] F. Puertas, A. Gil-Maroto, M. Palacios, T. Amat, Alkali-activated slag mortars reinforced with ar glassfibre, Performance and properties, *Mater. Constr.*, Vol. 56, pp. 79–90, 2006, DOI: <https://doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i283.10>
- [89] B. Nematollahi, J. Sanjayan, J. Qiu, E. Yang, Micromechanicsbased investigation of a sustainable ambient temperature cured one-part strain hardening geopolymer composite, *Constr. Build.Mater.*, Vol. 131, pp. 552–563, 2017, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2016.11.117](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.117)
- [90] B. Nematollahi, J. Sanjayan, J. Qiu, E. Yang, High ductile behavior of a polyethylene fiber-reinforced one-part geopolymer composite: a micromechanics-based investigation, *Arch. Civil Mech. Eng.*, Vol. 17, pp. 555–563, 2017, DOI: [10.1016/j.acme.2016.12.005](https://doi.org/10.1016/j.acme.2016.12.005)
- [91] B. Nematollahi, J. Sanjayan, Tensile strain hardening behavior of PVA fiber-reinforced engineered geopolymer composite, *J. Mater. Civil Eng.*, Vol. 27, 2015, DOI: [10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001242](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001242)
- [92] A. Palomo and A. Fernández-Jiménez, Alkaline activation, procedure for transforming flyash into new materials. Part I: Applications, World of Coal Ash (WOCA) Conference - May 9-12, 2011, in Denver, CO, USA
- [93] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators”, *Materiales de Construcción*, Vol. 56, pp. 51-65, 2006
- [94] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado: “Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 1204-1209, 2005, DOI: [10.1016/j.cemconres.2004.08.021](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.021)
- [95] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer: “The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers”, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 292, pp. 8-20, 2007
- [96] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 269, pp. 47-58, 2005, DOI: [10.1016/j.colsurfa.2005.06.060](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060)
- [97] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, 2007, pp. 2917-2933, 2007, DOI: [10.1007/s10853-006-0637-z](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z)
- [98] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 91, pp. 111-119, 2006, DOI: [10.1016/j.micromeso.2005.11.015](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.015)
- [99] J.S.J. van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, *Journal of Hazardous Materials A*, Vol. 139, pp. 506-513, 2007, DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.02.044](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044)
- [100] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results, *Chemistry of Materials*, Vol. 17, pp. 3075-3085, 2005, DOI: [10.1021/cm050230i](https://doi.org/10.1021/cm050230i)

- [101] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey, The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 83, pp. 853-860, 2005, DOI: [10.1205/cherd.04329](https://doi.org/10.1205/cherd.04329)
- [102] E.H. Oelkers, J. Schott, J-L. Devidal, The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 58, pp. 2011-2024, 1994, DOI: [10.1016/0016-7037\(94\)90281-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90281-X)
- [103] E.H. Oelkers, General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, pp. 3703-3719, 2001, DOI: [10.1016/S0016-7037\(01\)00710-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00710-4)
- [104] D. Wolff-Boenisch, S. Gislason, E.H. Oelkers, C.V. Putins, The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, pp. 4843-4858, 2004, DOI: [10.1016/j.gca.2004.05.027](https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.027)
- [105] T.W. Swaddle, Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 219–221, pp. 665-686, 2001, DOI: [10.1016/S0010-8545\(01\)00362-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00362-9)
- [106] J. L. Provis, Modeling the Formation of Geopolymers, PhD Thesis, The University of Melbourne, Melbourne, 2006
- [107] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, pp. 3044-3054, 2007, DOI: [10.1007/s10853-006-0535-4](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0535-4)
- [108] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash, Part II: ²⁹Si MAS-NMR Survey”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 109, pp. 525-534, 2008, DOI: [10.1016/j.micromeso.2007.05.062](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.062)
- [109] A. Palomo, S. Alonso, A. Fernandez-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, pp. 1141-1145, 2008, DOI: [10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01141.x)
- [110] W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer: “Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions”, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 211, pp. 49-66, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00237-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00237-6)
- [111] Richard Becker, *Theory of heat*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967.
- [112] Q. Ashton Acton, *Aluminum Silicates-Advances in Research and Application*, Scholarly Editions, 2012, USA
- [113] Z. A. ALOthman, A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, Vol. 5, pp. 2874-2902, 2012, <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
- [114] G. Schulz-Ekloff et al, Chromophores in porous silicas and minerals: preparation and optical properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 51, pp. 91–138, 2002, DOI: [10.1016/S1387-1811\(01\)00455-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00455-3)

- [115] S. Lowell, J.E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands, pp. 44, 2004
- [116] T. V. Vakalova, V. M. Pogrebenkov, N. A. Kulikovskaya, and N. A. Rudina, *Porous Filtering Ceramics based on Silicate Materials from Serbia*, *Glass and Ceramics*, Vol. 60, pp. 146-149, 2003, DOI:[10.1023/A:1025756800219](https://doi.org/10.1023/A:1025756800219)
- [117] C. Ferone, F. Colangelo, G. Roviello, D. Asprone, C. Menna, A. Balsamo, A. Prota, R. Cioffi and G. Manfredi, *Application-Oriented Chemical Optimization of a Metakaolin Based Geopolymer*, *Materials*, Vol. 6, pp 1920-1939, 2013, DOI: [10.3390/ma6051920](https://doi.org/10.3390/ma6051920)
- [118] ASM International: *Properties and Units for Engineering Alloys*, 1997
- [119] T. Bakharev: “Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 1224-1232, 2005, DOI: [10.1016/j.cemconres.2004.06.031](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.031)
- [120] G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo: “Review. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II”, *Fuel*, Vol. 86, pp. 315-322, 2007, DOI: [10.1016/j.fuel.2006.07.010](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.010)
- [121] S. Gleston, *Udžbenik fizičke hemije*, Naučna knjiga, Beograda, 1967
- [122] B. Markert, K. Friese, *Trace Elements-Their Distribution and Effects in the Environment*, Elsevier Science, Amsterdam, Vol. 4, pp. 187-213, 2000
- [123] V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*, First Ed. Elsevier B.V., Amsterdam, 2006
- [124] A. Djukić, *Doktorska disertacija*, , Fakultet za Fizičku Hemiju, Univerzitet u Beogradu 2015
- [125] D.-L.D. Mitić, *Doktorska disertacija*, , Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, 2012
- [126] H. M. Zwain, M. Vakili, and I.Dahlan, *Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review*, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering, 2014
- [127] A.A. Farghali, M. Bahgat, A. Enaiet Allah, M.H. Khedr, *Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions using copper oxide nanostructures*, *beni-suef university journal of basic and applied sciences*, Vol. 2, pp. 61-71, 2013, <https://doi.org/10.1155/2014/347912>
- [128] F. M. Maingi, H. M. Mbuvi, M. M. Ng’ang’a, H. Mwangi, *Adsorption of Cadmium Ions on Geopolymers Derived from Ordinary Clay and Rice Husk Ash*, *International Journal of Materials and Chemistry*, Vol. 8, pp. 1-9, 2018, doi:10.5923/j.ijmc.20180801.01
- [129] S. Onutai, T. Kobayashi, P. Thavorniti, S. Jiemsirilers, *The dsorption of Cadmium Ions on Fly Ash Based Geopolymer Particles*, *Key Engineering Materials*, Vol. 766, pp. 65-70, 2018, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.65>
- [130] N.K. Lee, H.K. Lee, *Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/ slag concrete manufactured at room temperature*, *Constr. Build. Mater.*, Vol. 47, pp. 1201–1209, 2013, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2013.05.107](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.107)

- [131] M.Rashad Alaa, "Properties of alkali-activated fly ash concrete blended with slag", Iran J. Mater Sci. Eng., Vol. 10, pp. 57–64, 2013
- [132] S. Aydin, "A ternary optimization of mineral additives of alkali activated cement mortars", Constr. Build. Mater., Vol. 43, pp. 131–138, 2013, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2014.06.010](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.010)
- [133] T. Sugama, L.E. Brothers, T.R. Van de Putte, Acidresistant cements for geothermal wells: sodium silicate activated slag/fly ash blends, Adv. Cem. Res., Vol. 17, pp. 65–75, 2005, DOI: [10.1680/adcr.17.2.65.65045](https://doi.org/10.1680/adcr.17.2.65.65045)
- [134] M. Hussain, R.J. Varley, Y.B. Cheng, G.P. Simon, Investigation of thermal and fire performance of novel hybrid geopolymer composites. Journal of Material Science, Vol. 39, 4721–4726, 2004, DOI: [10.1023/B:JMSC.0000034180.35216.ba](https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000034180.35216.ba)
- [135] M. Hussain, R.J. Varley, Y.B. Cheng, Z. Mathys, G.P. Simon, Synthesis and thermal behavior of inorganic–organic hybrid geopolymer composites, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 96, pp. 112–121, 2005, DOI: [10.1002/app.21413](https://doi.org/10.1002/app.21413)
- [136] R. De Santis, M. Catauro, S. Di Lucy, L. Manto, M.G. Raucci, L. Ambrosio, L. Nicolais, Effects of polymer amount and processing conditions on the in vitro behaviour of hybrid titanium dioxide/polycaprolactone composites, Biomaterials Vol. 28, pp. 2801–2809, 2007, DOI: [10.1016/j.biomaterials.2007.02.014](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.02.014)
- [137] G. Kikelbick, Introduction to Hybrid Materials. In: Kikelbick, G. (Ed.), Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527610495.ch1>.
- [138] S.S. Nenadović, Lj. Kljajević, M. Nenadović, M. Mirković, S. Marković, Z. Rakočević, Mechanochemical treatment and structural properties of lead adsorption on kaolinite (Rudovci, Serbia) Environ Earth Sci., Vol. 73, pp. 7669–7677, 2015, DOI [10.1007/s12665-014-3941-y](https://doi.org/10.1007/s12665-014-3941-y).
- [139] R. Siddique, M. I. Khan, Supplementary Cementing Materials, Vol. 37, 2011
- [140] A. M. Rashad, Alkali-activated metakaolin: a short guide for civil Engineer – An overview. Constr. Build. Mater., Vol. 41, pp. 751–765, 2013, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2012.12.030](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.030)
- [141] G. Kakali, T.H. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Appl. Clay Sci., Vol. 20, pp. 73–80, 2001, DOI: [10.1016/S0169-1317\(01\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00040-0)
- [142] N.B. Halima, RSC Adv., Vol. 6, 2016
- [143] C.A. Finch, Polyvinyl alcohol – Developments. John Wiley & Sons Ltd., United Kingdom, 1992
- [144] URL: https://www.researchgate.net/publication/322559075_Emulsion_Polymerization, 11.08.2020
- [145] I. Radović, Doktorska Disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2008
- [146] V. Spasojević, Doktorska Disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2014.

- [147] S. Nenadović, Doktorska Disertacija, Geografski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2010
- [148] M. Miljković, Doktorska Disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2017
- [149] B. Babić, Doktorska disertacija, Beograd, 2005
- [150] B. S. Mitchell, An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers, Wiley, U.K., 2004.
- [151] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, pp. 309-319, 1938, DOI: [10.1021/ja01269a023](https://doi.org/10.1021/ja01269a023)
- [152] Z. Stojanović, S. Marković, D. Uskoković, Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti, Institut tehničkih Nauka Sanu, Beograd, 2010
- [153] IAEA , Measurement of Radionuclides in Food and the Environment, Technical Report Series No 295, Vienna, Austria, 1989
- [154] CMI (Češki Metrološki Institut), Radioaktivni Standard, MBSS 2, Cert. No. 9031-OL-032/05, Prag, 2000
- [155] UNSCEAR, Sources and effects of ionizing radiation—United Nations Scientific Committee on the effects of Atomic Radiation, UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly with Scientific Annexes, United Nations, New York, 2000
- [156] J. Beretka, P. J. Mathew, Natural radioactivity of australian building materials, industrial wastes and by-products, Health Physics, Vol. 48, pp. 87-95, 1985, DOI: [10.1097/00004032-198501000-00007](https://doi.org/10.1097/00004032-198501000-00007)
- [157] M.J. Madruga, C. Miró, M. Reis, L. Silva, Radiation exposure from natural radionuclides in building materials, Radiation Protection Dosimetry, Vol. 185, pp. 49-57 2019, DOI: [10.1093/rpd/ncy256](https://doi.org/10.1093/rpd/ncy256)
- [158] S. Nenadović, G. Mucsi, Lj. Kljajević, M. Mirković, M. Nenadović, F. Kristaly, I. Vukanac, Physicochemical, mineralogical and radiological properties of red mud samples as secondary raw materials, Nuclear Technology and Radiation Protection, Vol. 32, pp 261-266, 2017, DOI: [10.2298/NTRP1703261N](https://doi.org/10.2298/NTRP1703261N)
- [159] M. Ivanović, L. Kljajević, M. Nenadović, N. Bundaleski, I. Vukanac, B. Todorović, S. Nenadović, Physicochemical and radiological characterization of kaolin and its polymerization products, Materiales de Construcción, Vol. 68, 2018, DOI: [10.3989/mc.2018.00517](https://doi.org/10.3989/mc.2018.00517)
- [160] UE Radiation protection 112, Radiological Protection Principles concerning the Natural radioactivity of Building Materials, 1999
- [161] Lj. Karanović, Primenjena kristalografija, Univerzitet u Beogradu
- [162] Rigaku Corporation, Tokyo J. PDXL Version 2.8.3.0 Integrated X-ray Powder Diffraction Software, 2011
- [163] Powder Diffraction File P-D, announcement of new data-base release 2012, International Centre for Diffraction Data (ICDD)

- [164] V. Jokanović, Instrumentalne metode-ključ za razumevanje nanotehnologije i nanomedicine, Inženjerska Akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd, 2014
- [165] A. Antić-Jovanović, Molekulska spektroskopija-spektrohemijski aspekt, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2002
- [166] K. Michaels, K. Ralf, Ion Formation in MALDI: The Cluster Ionization Mechanism, Chem. Rev., Vol. 103, pp. 427–440, 2003, DOI: [10.1021/cr010376a](https://doi.org/10.1021/cr010376a)
- [167] V. Poharc – Logar, Metode ispitivanja minerala, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, 1999
- [168] G.B. Mitra, S. Bhattacharjee, X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin: I. Variability of interlayer spacings, Am. Mineral., Vol. 54, pp. 1409-1418, 1969
- [169] V. Balek, M. Murat, The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals, Thermochem. Acta, Vol. 282, pp. 385-397, 1996, [https://doi.org/10.1016/00406031\(96\)02886-9](https://doi.org/10.1016/00406031(96)02886-9)
- [170] W. Sha, B. Pereira, Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity, Cem. Concr. Compos., Vol. 23, pp. 455-461, 2001, DOI: [10.1016/S0958-9465\(00\)00090-1](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00090-1)
- [171] M. Kaloumenou, E. Badogiannis, S. Tsivilis, G. Kakali, Effect of the Kaolin Particle Size on the Pozzolanic Behaviour of the Metakaolinite Produced, J. Thermal Anal. Calorimetry, Vol. 56, pp. 901-907, 1999, <https://doi.org/10.1023/A:1010143214686>
- [172] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Appl. Clay Sci., Vol. 20, pp. 73-80, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00040-0)
- [173] A. Shvarzman, K. Kovler, I. Schamban, G.S. Grader, G.E. Shter, Influence of chemical and phase composition of mineral admixtures on their pozzolanic activity Adv. Cem. Res., Vol. 14, pp. 35-41, 2002, <https://doi.org/10.1680/adcr.2002.14.1.35>
- [174] M. Murat, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite, Cem. Concr. Res., Vol. 13, pp. 259-266, 1983, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90109-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90109-6)
- [175] M. Murat, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals.: II. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite, Cem. Concr. Res., Vol. 13, pp 511-518, 1983, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90010-8)
- [176] A.M. Dunster, J.R. Parsonage, M.J.K. Thomas, The pozzolanic reaction of metakaolinite and its effects on Portland cement hydration, J. Mater. Sci., Vol. 28, pp. 1345-1351, 1993, <https://doi.org/10.1007/BF01191976>
- [177] M. Murat, C. Comel, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite, Cem. Concr. Res., Vol. 13, pp. 631-637, 1983, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90052-2)

- [178] J. Ambroise, M. Murat, J. Pera, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 15, pp 83-88, 1985, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90011-0)
- [179] J. Ambroise, M. Murat, J. Pera, Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders *Cem. Concr. Res.*, Vol. 15, pp. 261-268, 1985, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90011-0)
- [180] J.M. Khatib, S. Wild, Pore size distribution of metakaolin paste, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26, pp. 1545—1553, 1996, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00147-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00147-0)
- [181] N.J. Coleman C.L. Page, Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 27, pp. 147-154, 1997, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00184-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00184-6)
- [182] B.B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review, *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 23, pp. 441-454, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5)
- [183] E. Moulin, P. Blanc, D. Sorrentino, Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements, *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 23, pp. 463-469, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00093-7)
- [184] D.D. Vu, P. Stroeven, V.B. Bui, Strength and durability aspects of calcined kaolin-blended Portland cement mortar and concrete, *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 23, pp. 471-478, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00091-3)
- [185] K.A. Gruber, T. Ramlochan, A. Boddy, R.D. Hooton, M.D.A. Thomas, Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin, *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 23, pp. 479-484, 2001, [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00097-4](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00097-4)
- [186] J.A. Kostuch, V. Walters, T.R. Jones, in: R.K. Dhir, M.R. Jones, (Eds.), *Concrete 2000: Economic and durable construction through excellence*, E&FN Spon, London, pp. 1799-1811, 1996
- [187] S. Wild, J.M. Khatib, A. Jones, Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26, pp. 1537-1544, 1996, [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00148-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00148-2)
- [188] E. Badogiannis, S. Tsivilis, V. Papadakis, E. Chaniotakis, in: R.K. Dhir, P.C. Hewlett, L.J. Cetenyi, (Eds.), *Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction*, Dundee, UK, pp. 81–90, 2002
- [189] B. Ilić, Doktorska disertacija, Fakultet Tehničkih Nauka, Univerzitet u Novom Sadu, 2016
- [190] B. Ilić, Proučavanje procesa sinteze metakaolina i ispitivanje karakteristika kompozita portland-cement – metakaolin, Magistarska teza, Univerzitet u Beogradu, 2010
- [191] A. Mitrović, M. Zdujić, Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay. *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 132, pp. 59–66, 2014, doi:10.1016/j.minpro.2014.09.004

- [192] T. Kovarik, P. Belsky, P. Novotny, J. Riha, J. Savkova, R. Medlin, D. Rieger, P. Holba, Structural and physical changes of re-calcined metakaolin regarding its reactivity. *Constr. Build. Mater.*, Vol. 80, pp. 98–104, 2015, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2014.12.062](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.062)
- [193] A.G. San Cristóbal, R. Castelló, M.A. Martín Luengo, C. Vizcayno, Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Mater. Res. Bull.*, Vol. 44, pp. 2103–2111, 2009, doi:10.1016/j.materresbull.2009.07.016
- [194] C. Bich, J. Ambroise, J. Péra, Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Appl. Clay Sci.*, Vol. 44, pp. 194–200, 2009, doi:10.1016/j.clay.2009.01.014
- [195] G. Varga, A. Trník, Struktúra kaolinitu a metakaolinitu, *Silikátník*, Vol. 3, pp. 11–19, 2006
- [196] I. Štubňa, G. Varga, A. Trník, Investigation of kaolinite dehydroxylations is still interesting. *Epitoanyag*, Vol. 58, pp. 6–9, 2006
- [197] B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin, *Appl. Clay Sci.*, Vol. 73, pp. 2–10, 2013, doi:10.1016/j.clay.2012.09.019
- [198] R.S. O'Brien, M.B. Cooper, Technologically enhanced naturally occurring radioactive material (NORM): pathway analysis and radiological impact. *Appl. Radiat. Isot.*, Vol. 49, pp. 227–239, 1998, [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(97\)00244-3](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(97)00244-3)
- [199] B.M. Mulwa, D.M. Maina, J.P. Patel, Radiological Analysis of Suitability of Kitui South Limestone for use as Building Material. *International Journal of Fundamental Physical Sciences*. Vol. 3, pp. 32–35, 2013, <http://dx.doi.org/10.14331/ijfps.2013.330051>
- [200] J.O. Ajayi, P. Jere, B.B. Balogun, Assessment of Radiological Hazard Indices of Building Materials in Ogbomoso, South-West Nigeria. *Environ. Nat. Resources Research*, Vol. 3, pp. 128–132, 2013, <https://doi.org/10.5539/enrr.v3n2p128>
- [201] V.C. Farmer, J.D. Russell, Infrared absorption spectrometry in clay studies. Fifteenth Conference on Clays and Clay Minerals, Vol. 15, pp. 121–142, 1967, DOI: [10.1346/CCMN.1967.0150112](https://doi.org/10.1346/CCMN.1967.0150112)
- [202] L. Vaculíková, E. Plevová, S. Vallová, I. Koutník, Characterisation and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis, *Acta Geodyn. Geomater.*, Vol. 8, pp. 59–67, 2011
- [203] T. Springfield, Application of FTIR for Quantification of Alkali in Cement, PhD Thesis. Denton, University of North Texas, 2011
- [204] M.A. Tantawy, M.R. Shatat, A.M. El-Roudi, M.A. Taher, M. Abd-El-Hamed, Low Temperature Synthesis of Belite Cement Based on Silica Fume and Lime, *International Scholarly Research Notices*, 2014, DOI: [10.1155/2014/873215](https://doi.org/10.1155/2014/873215)
- [205] M. Singha and L. Singh, Vibrational spectroscopic study of muscovite and biotite layered phyllosilicates, *Indian Journal of Pure and Applied physics*, Vol. 54, pp. 116–122, 2016

- [206] L. Zhang, F. Zhang, M. Liu, X. Hu, Novel sustainable geopolymer based syntactic foams: An eco-friendly alternative to polymer based syntactic foams, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 313, pp. 74–82, 2017, DOI: [10.1016/j.cej.2016.12.046](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.046)
- [207] S. Y. R, López and J.S. Rodríguez, Microstructural characterization of sanitaryware by infrared and Raman spectroscopy, the role of vitreous matrix on properties, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 16, pp. 162-168, 2015
- [208] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol–gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, pp. 475–480, 2009, DOI: [10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.010](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.010)
- [209] E. Izci, Structural and dielectric properties of acid activated metakaolinite and kaolinite, 11th GeoRaman International Conference, 2014, <https://www.hou.usra.edu/meetings/georaman2014/pdf/5097.pdf>
- [210] S. Nenadović, Lj. Kljajević, M. Nešić, M. Petković, K. Trivunac and V. Pavlović, Structure analysis of geopolymers synthesized from clay originated from Serbia, *Environ Earth Sci.*, Vol. 76, 2017, <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6360-4>
- [211] K. Komnitas, D. Zahataki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Miner. Eng.*, Vol. 20, pp. 1261-1277, 2007, DOI: [10.1016/j.mineng.2007.07.011](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011)
- [212] M.F. Hochela, G. Brown, Aspects of silicate surface and bulk structure analysis using X-ray photoelectron spectroscopy, *Geochem. Cosmochem. Acta*, Vol. 52, pp. 1641-1648, 1998, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90232-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90232-3)
- [213] M. Kanuchova, L.Kozakova, M. Drabova, M. Sisol, A.Estokova, J. Kanuch, J.Skvarla, Monitoring and Characterization of Creation of Geopolymers Prepared From Fly Ash and Metakaolin by X-Ray Photoelectron Spectroscopy Method, *Environ. Prog. Sustain. Energy* Vol. 34, pp. 841-849, 2015, DOI: [10.1002/ep.12068](https://doi.org/10.1002/ep.12068)
- [214] E. Paparazzo, On the XPS analysis of Si-OH groups at the surface of Silica, *Surf. Interf. Anal.*, Vol. 24, pp. 729.-730, 1996, DOI: [10.1002/\(SICI\)1096-9918\(19960930\)24:10<729::AID-SIA183>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(19960930)24:10<729::AID-SIA183>3.0.CO;2-P)
- [215] S. Sivachidambaram, and S. Rao, Iodide Retention by Modified Kaolinite in the Context of Safe Disposal of High Level Nuclear Waste, *Jour. of Haz., Tox., and Radio. Was.*, Vol. 16, pp. 192-200, 2012
- [216] J. Yuan, and R.J. Pruett, Zeta potential and related properties of kaolin clays from Georgia. *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 15, pp. 50-52, 1998, DOI: [10.1007/BF03402787](https://doi.org/10.1007/BF03402787)
- [217] C. Karlsson, E. Zanghellini, J. Swenson, B. Roling, D.T. Bowron, L. Börjesson, Structure of mixed alkali/alkaline-earth silicate glasses from neutron diffraction and vibrational spectroscopy, *Phys. Rev. B*, Vol. 72, 2005, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.064206>
- [218] S. Yariv, H. Cross, *Colloid Geochemistry of Clay Minerals*. In: *Geochemistry of Colloid Systems*, Chapter 7, pp. 287-333, Springer, Berlin, Heidelberg, 1979
- [219] X. Yang, W. Zhu, Q. Yang, The viscosity properties of sodium silicate solutions. *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 37, pp. 73–83, 2008, doi:10.1007/s10953-007-9214-6

- [220] J.G. Vail, Soluble Silicates: Their Properties and Uses, New York, reinhold, (1952)
- [221] X. Zhao, C. Liu, L.Wanga, L. Zuo, Q. Zhu, W. Ma, Physical and mechanical properties and micro characteristics of fly ash based geopolymers incorporating soda residue, Cement and Concrete Composites, Vol. 98, pp. 125–136, 2019, DOI: [10.1016/j.cemconcomp.2019.02.009](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.02.009)
- [222] M. Ivanović, S. Nenadović, V. Pavlović, I. Radović, M.Kijevčanin, V. Pavlović, Lj. Kljajević, The Influence of thermodynamic parameters on alkaline activators of geopolymers and the structure of geopolymers, Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol. 40, 2021, DOI: 10.20450/mjce.2021.2127
- [223] C. Kuenzel, T.P. Neville, S. Donatello, L. Vandeperre, A.R. Boccaccini, C.R. Cheeseman, Influence of metakaolin characteristics on the mechanical properties of geopolymers, Applied Clay Science, Vol. 83–84, pp. 308–314, 2013, DOI: [10.1016/j.clay.2013.08.023](https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.023)
- [224] S. Alehyen, M. Zerzouri, M.ELalouani, M. EL Achouri, M. Taib, Porosity and fire resistance of fly ash based geopolymer, JMES, Vol. 8, pp. 3676-3689, 2017
- [225] P.K. Metha, P.J.M. Monterio, Concrete, Microstructure, Properties and Materials, McGraw-Hill, London, pp. 170, 2006
- [226] K.S.W. Sing, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity Pure, Appl. Chem., Vol. 54, pp. 2201-2218, 1982
- [227] K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki, Characterization of porous carbons with high resolution α s-analysis and low temperature magnetic susceptibility, Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 76-77, pp. 295-320, 1998
- [228] Z.F. Farhana, H. Kamarudin, A. Rahmat, A.M.M. Al Bakri, Materials Science Forum, Vol. 803, pp. 166-172, 2015, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.803.166
- [229] Y. Ma, J. Hu, G. Ye, The pore structure and permeability of alkali activated fly ash, Fuel, Vol. 104, pp. 771-780, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.034>
- [230] J. Wang, T. Nonami, K. Yubata, Syntheses, structures and photophysical properties of iron containing hydroxyapatite prepared by a modified pseudobody solution, Journal of Materials Science Materials in Medicine, Vol. 19, pp. 2663-2667, 2008, DOI: [10.1007/s10856-007-3365-2](https://doi.org/10.1007/s10856-007-3365-2)
- [231] R. Trevisi, S. Risica, M.D., Alessandro, D. Paradiso, C. Nuccetelli, Natural radioactivity in building materials in the European Union: a database and an estimate of radiological significance, J. Environ. Radioact., Vol. 105, pp. 11–20, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.10.001>
- [232] M. Ivanović, Lj. Kljajević, J. Gulicovski, M. Petkovic, I. Jankovic-Castvan, D. Bučevac, S. Nenadović, The effect of the concentration of alkaline activator and aging time on the structure of metakaolin based geopolymer, Science of sintering, Vol. 52, 2020, doi:<https://doi.org/10.2298/SOS2002219I>
- [233] N. Lee, H.R. Khalid, H. Lee, Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 229, pp. 22–30, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.04.016>

- [234] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S. Van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, *Chem. Mater.*, Vol. 17, pp. 3075–3085, 2005, <https://doi.org/10.1021/cm050230i>
- [235] A. Palomo, F. Glasser, Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin, *British Ceramic Transactions*, Vol. 91, pp. 107–112, 1992
- [236] S. Alonso, A. Palomo, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 25–30, 2001 DOI: [10.1016/S0008-8846\(00\)00435-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00435-X)
- [237] B. Zhang, K. J. D. MacKenzie, I. W. M. Brown, Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate, *J Mater Sci.*, Vol. 44, pp. 4668–4676, 2009, DOI: [10.1007/s10853-009-3715-1](https://doi.org/10.1007/s10853-009-3715-1)
- [238] P. Rožek, M. Król, W. Mozgawa, Geopolymer-zeolite composites: A review, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 230, pp. 557–579, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.152>
- [239] LJ. Kljajević, S. Nenadović, M. Nenadović, N. Bundaleski, B. Todorović, V. Pavlović, Ž. Rakočević, Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples, *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 6700–6708, 2017, DOI: [10.1016/j.ceramint.2017.02.066](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.066)
- [240] L. Verdolotti, S. Iannace, M. Lavorgna, R. Lamanna, Geopolymerization reaction to consolidate incoherent pozzolanic soil. *J. Mater. Sci.*, Vol. 43, 2008, pp. 865–873, 2008, DOI: [10.1007/s10853-007-2201-x](https://doi.org/10.1007/s10853-007-2201-x)
- [241] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, A. Smith, C. Peyratout, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Geomaterial foams: Role assignment of raw materials in the network formation. *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, Vol. 61, pp. 436–448, 2012, DOI: [10.1007/s10971-011-2644-z](https://doi.org/10.1007/s10971-011-2644-z)
- [242] P. Innocenzi, Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra-Microstructure Overview, *J. Non Cryst. Solids*, Vol. 316, pp. 309–319, 2003, DOI: [10.1016/S0022-3093\(02\)01637-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01637-X)
- [243] A. Allahverdi, K. Mehrpour & E. N. Kani, Taftan Pozzolan-Based Geopolymer Cement, *IUST International Journal of Engineering Science*, Vol. 19, pp. 1–5, 2008
- [244] Z. Zhang, H. Wang, L.J. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y. Zhu, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part I. The activation of metakaolin with sodium hydroxide, *Thermochimica Acta*, Vol. 539, pp. 23–33, 2012, DOI: [10.1016/j.tca.2012.03.021](https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.021)
- [245] A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, Mid-infrared spectroscopic studies of alkaline activated fly ash structure. *Micropor Mesopor Mater*, Vol. 86, pp. 207–214, 2005, DOI: [10.1016/j.micromeso.2005.05.057](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.057).
- [246] M. Alkan, C. Hopa, Z. Yilmaz, H. Guler, The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite, *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 86, pp. 176–184, 2005, DOI: [10.1016/j.micromeso.2005.07.008](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.07.008)
- [247] T. Kosor, B. Nakic-Alfirević, S. Svilović, Geopolymer depolymerization index, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 86, pp. 143–148, 2016, doi:10.1016/j.vibspec.2016.07.004

- [248] Vidal L., Gharzouni, A., Joussein, E. et al. Determination of the polymerization degree of various alkaline solutions: Raman investigation. *J Sol-Gel Sci Technol.*, Vol. 83, pp. 1–11, 2017, <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4394-z>
- [249] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J-L.Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solutions: A FTIR, Raman and NMR study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 503, pp. 101–109, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.039>
- [250] B. O. Mysen, D. Virgo and I. Kushiro, The structural role of aluminum in silicate melts a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere, *American Mineralogist*, Vol. 66, pp. 678-701, 1981
- [251] Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F.S Xiao, Characterisation of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 46, pp. 23-34, 2001, DOI: [10.1016/S1387-1811\(01\)00271-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00271-2)
- [252] K. Yadav and P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Adv.*, Vol. 5, pp. 67583-67609, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5RA13043C>
- [253] P. K. Dutta and D.-C. Shieh, Raman spectral study of the composition of basic silicate solutions, *Applied Spectroscopy*, Vol. 39, pp. 343-346, 1985, DOI: [10.1366/0003702854248971](https://doi.org/10.1366/0003702854248971)
- [254] S. Rossano and B. Mysen, Raman Spectroscopy of Silicate Glasses and Melts in Geological Systems, *EMU Notes in Mineralogy*, Vol. 12, pp. 319–364, 2012, DOI: [10.1180/EMU-notes.12.9](https://doi.org/10.1180/EMU-notes.12.9)
- [255] Lj. M. Kljajević, Z. Melichova, D. D. Kisić, M. T. Nenadović, B. Ž. Todorović, V. B. Pavlović, S. S. Nenadović, The influence of alumino-silicate matrix composition on surface hydrophobic properties, *Sci. Sinter.*, Vol. 51, pp. 163-173, 2019, <https://doi.org/10.2298/SOS1902163K>
- [256] Prof. Dr. Joseph Davidovits, 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs, Geopolymer 2002 Conference, October 28-29, Melbourne, Australia, 2002
- [257] L. Vickers, A. van Riessen, W. D. A. Rickard; *Fire-Resistant Geopolymers: Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties*, p43, Springer, Berlin, Heidelberg, 2015
- [258] J. D. Hem, C. E. Roberson, C. J. Lind, and W. L. Polzer, Chemical Interactions of Aluminum with Aqueous Silica at 25°C, *Chemistry of aluminum in natural water, geological survey water-supply paper 1827-e*, Washington, 1973
- [259] O.A. Oyetade, V.O. Nyamori, S.B. Jonnalagadda, B.S. Martincigh, Removal of Cd²⁺ and Hg²⁺ from aqueous solutions by adsorption onto nitrogen-functionalized carbon nanotubes, *Desalin. Water Treat.*, Vol. 108, pp. 253-267, 2018, <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22493>
- [260] Y.L.Chen, Y.Y. Tong, R.W. Pan, J. Tang, The Research on Adsorption Behaviors and Mechanisms of Geopolymers on Sr²⁺, Co²⁺ and Cs⁺, *Advanced Materials Research* Vol. 704, pp. 313–318, 2013, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.704.313>

- [261] S. Lukman, M.H. Essa, N.D. Mu`azu, A. Bukhari, C. Basheer, Adsorption and Desorption of Heavy Metals onto Natural Clay Material: Influence of Initial pH J. Environ. Sci. Technol., Vol. 6, pp. 1-15, 2013, <https://scialert.net/abstract/?doi=jest.2013.1.15>
- [262] H. Javadian, F. Ghorbani, H.A. Tayebi, S.M.H. Asl, Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies, Arab. J. Chem., Vol. 6, pp. 837-849, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.018>
- [263] I. Kara, D. Yilmazer, S.T. Akar, Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions, Appl. Clay Sci., Vol. 139, pp. 54-63, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.008>
- [264] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A. Olatunya, O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, IOSR J. Appl. Chem., Vol. 3, pp. 38-45, 2012, <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>
- [265] S.A. Sadeek, N.A. Negm, H.H. Hefni, M.M.A. Wahab, Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures, Int. J. Biol. Macromol., Vol. 81, pp. 400-409, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031>
- [266] O. Długosz, M. Banach, Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite, J. Mol. Liq., Vol. 258, pp. 295-309, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.041>
- [267] N. Ariffin, M.M. Al Bakri Abdullah, M. R. R. M.A. Zainol, M.F. Murshed, H. Zain, M.A. Faris, and R. Bayuaji, Review on Adsorption of Heavy Metal in Wastewater by Using Geopolymer, MATEC Web of Conferences, Vol. 97, 2017, <https://doi.org/10.1051/mateconf/20179701023>
- [268] M. Tanzifi, M.K. Nezhad, K. Karimipour, Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Polypyrrole/Titanium dioxide Nanocomposite, J. Water Environ. Nanotechnol., Vol. 2, pp. 265–277, 2017, doi: [10.22090/jwent.2017.04.004](https://doi.org/10.22090/jwent.2017.04.004)
- [269] E. Cheraghi, E. Ameri, A. Moheb, Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies, Int. J. Environ. Sci. Technol., Vol. 12, pp. 2579–2592, 2015, <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0812-3>
- [270] A. Kakaei, M. Kazemeini, REMOVAL OF CD (II) IN WATER SAMPLES USING MODIFIED MAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLE, Iran. J. Toxicol., Vol. 10, pp. 9–14, 2016, <https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?id=512846>
- [271] K. Nakamoto, T. Kobayashi, Arsenate and arsenite adsorbents composed of nano-sized cerium oxide deposited on activated alumina, Sep. Sci. Technol., Vol. 54, pp. 523-534, 2018, <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1505914>
- [272] K.L. Wasewar, P. Kumar, S. Chand, B.N. Padmini, T.T. Teng, Adsorption of cadmium ions from aqueous solution using granular activated carbon and activated clay, Clean: Soil, Air, Water, Vol. 38, pp. 649–656, 2010, DOI:10.1002/clen.201000004
- [273] M. N. Wuddivira, D. A. Robinson, I. Lebron, L. Brechet, M. Atwell, S. De Caires, M. Oatham, S. B. Jones, H. Abdu, A. K. Verma, and M. Tuller, Estimation of soil clay content

- from hygroscopic water content measurements, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 76, pp. 1529–1535, 2012, doi:10.2136/sssaj2012.0034
- [274] A. Adriano, G.Soriano, G.; Duque, J.V. Characterization of Water Absorption and Desorption properties of Natural Zeolites in Ecuador, V International Symposium on Energy, Puerto Rico, 2013
- [275] M.A. Longhi, Z. Zhang, E.D. Rodríguez, A.P. Kirchheim, H. Wang, Efflorescence of alkali-activated cements (geopolymers) and the impacts on material structures, A critical analysis. *Front. Mater.*, Vol. 6, 2019, <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00089>
- [276] M. Shahir Liew, P. Nguyen-Tri, T. A. Nguyen, S. Kakooei, *Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials: Properties, Modelling and Applications*, Elsevier, 2019
- [277] L. P. Van Reeuwijk, *The Thermal Dehydration of Natural*, Mededelingen Landbouwhogeschool Wageningen 74-9, 1974
- [278] K.Valdiviés-Cruz, A. Lam, C.M. Zicovich-Wilson, Chemical interaction of water molecules with framework Al in acid zeolites: A periodic ab initio study on H-clinoptilolite, *Phys. Chem.*, Vol. 17, pp. 23657–23666, 2015, <https://doi.org/10.1039/C5CP03268G>
- [279] S. Calero, P. Gómez-Álvarez, Hydrogen bonding of water confined in zeolites and their zeolitic imidazolate framework counterparts. *RSC Adv.*, Vol. 4, pp. 29571–29580, 2014, <https://doi.org/10.1039/C4RA01508H>
- [280] B. E. Glad, W.M. Kriven, Geopolymer with Hydrogel Characteristics via Silane Coupling Agent Additives, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 97, pp. 295–302, 2014, <https://doi.org/10.1111/jace.12643>
- [281] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernández-Jiménez, . A review on alkaline activation: New analytical perspectives, *Mater.Constr.*, Vol. 64, 2014, DOI: <https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>
- [282] M. Criado, W. Aperador, I. Sobrados, Microstructural and mechanical properties of alkali activated Colombian raw materials, *Materials*, Vol. 9, 2016, <https://doi.org/10.3390/ma9030158>
- [283] S. Musić, S.Krehula, S. Popović, Thermal decomposition of beta-FeOOH, *Mater.Lett.*, Vol. 58, pp. 444–448, 2004, doi:10.1016/S0167-577X(03)00522-6
- [284] R. Derie, M. Ghodsi, C. Calvo-Roche, DTA study of the dehydration of synthetic goethite α -FeOOH, *J. Therm. Anal.*, Vol. 9, pp. 435–440, 1976, DOI: [10.1007/BF01909409](https://doi.org/10.1007/BF01909409)
- [285] J. L. Rendon, J. Cornejo, P. de Arambarri, C.J. Serna, Pore structure of thermally treated goethite (α -FeOOH), *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 92, pp 508–516, 1983, DOI: [10.1016/0021-9797\(83\)90172-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90172-8)
- [286] R. Giovanoli, R. Brüttsch, Kinetics and mechanism of the dehydration of γ FeOOH, *Thermochim. Acta*, Vol. 13, pp. 15–36, 1975, DOI: [10.1016/0040-6031\(75\)80062-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(75)80062-1)
- [287] D. Walter, G. Buxbaum and W. Laqua , The Mechanism of the Thermal Transformation From Goethite to Hematite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 63, pp. 733–748, 2001, <https://doi.org/10.1023/A:1010187921227>

- [288] H. Cheng-Yong, L. Yun-Ming, M.M.A.B. Abdullah, K. Hussin, Thermal Resistance Variations of Fly Ash Geopolymers: Foaming Responses, *Sci. Rep.*, Vol. 7, 2017, <https://doi.org/10.1038/srep45355>
- [289] M.H. Cornejo, B. Togra, H. Baykara, G. Soriano, C. Paredes, J. Elsen,. Effect of Calcium Hydroxide and Water to Solid Ratio on Compressive Strength of Mordenite-Based Geopolymer and the Evaluation of Its Thermal Transmission Property, ASME 2018 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Vol. 12, 2018, <https://doi.org/10.1115/IMECE2018-87625>
- [290] M.M.A.B. Abdullah, L.Y. Ming, H.C. Yong, M.F.M. Tahir, Clay-Based Materials in Geopolymer Technology. In *Cement Based Materials*, 2018, DOI: 10.5772/intechopen.74438.
- [291] D. Bajare, L. Vitola, L. Dembovska, G. Bumanis, Waste stream porous alkali activated materials for high temperature application, *Front. Mater.* Vol. 6, 2019, <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00092>
- [292] B. Zhu, B. Fang, X. Li, Dehydration Reactions and Kinetic Parameters of Gibbsite, *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 2493-2498, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.007>
- [293] K.J.D. MacKenzie, T. Temuujin, K. Okada, Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite, *Thermochim. Acta*, Vol. 327, pp. 103–108, 1999, DOI: [10.1016/S0040-6031\(98\)00609-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00609-1)
- [294] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, A. Raghdi, Mechanism and Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Gibbsite Al(OH)₃ by Thermogravimetric Analysis, *Acta Phys. Pol. Ser.*, Vol. 131, pp. 562–565, 2017, DOI: [10.12693/APhysPolA.131.562](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.562)
- [295] H. C. Hao, K-L. Lin, D. Wang, S-J. Chao, H-S. Shiu, T-W. Cheng, C-L. Hwang, Elucidating Characteristics of Geopolymer with Solar Panel Waste Glass, *Environ. Eng. Manag.*, Vol. 14, pp. 79–87, 2015, DOI: [10.30638/eemj.2015.010](https://doi.org/10.30638/eemj.2015.010)
- [296] P.N. Lemougna, A. Nzeukou, B. Aziwo, A.B. Tchamba, K. Wang, U.C. Melo, X. Cui, Effect of slag on the improvement of setting time and compressive strength of low reactive volcanic ash geopolymers synthesized at room temperature, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 239, 2019, DOI: [10.1016/j.matchemphys.2019.122077](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122077)
- [297] M.F. Zawrah, S.E. Abo Sawan, R.M. Khattab, A.A. Abdel-Shafi, Effect of nano sand on the properties of metakaolin-based geopolymer: study on its low rate sintering, *Construct. Build. Mater.*, Vol. 246, 2020, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2020.118486](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118486)
- [298] M. Sivasakthi, R. Jeyalakshmi, N.P. Rajamane, R. Jose, Thermal and structural micro analysis of micro silica blended fly ash based geopolymer composites, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 499, pp. 117–130, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.027>
- [299] Patrick N. Lemougna, Adeolu Adediran, Juho Yliniem, Arnold Ismailov, Erkki Levanen, Pekka Tanskanen, Paivo Kinnunen, Juha Roning, Mirja Illikainen, Thermal stability of one-part metakaolin geopolymer composites containing high volume of spodumene tailings and glass wool, *Cement and Concrete Composites* 114 (2020) 103792

- [300] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, Compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer blended with silica fume under thermal cycle, *Cem.Concr.Compos.*, Vol. 78, pp. 108-119, 2017, DOI: [10.1016/j.cemconcomp.2017.01.009](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.009)
- [301] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J.B.E. de Lacaillerie, H. van Damme, Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals, *Appl. Clay Sci.*, Vol. 43, pp. 453–458, 2009, DOI: [10.1016/j.clay.2008.11.001](https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.001)
- [302] M.R. Wang, D.C. Jia, P.G. He, Y. Zhou, Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer, *Mater. Lett.*, Vol. 64, pp. 2551–2554, DOI: [10.1016/j.matlet.2010.08.007](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.08.007)
- [303] Z. Yunsheng, S. Wei, L. Zongjin, Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement, *Appl. Clay Sci.*, Vol. 47, pp. 271-275, 2010, DOI: [10.1016/j.clay.2009.11.002](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.002)
- [304] H. Rahier, J. Wastiels, M. Biesemans, R. Willem, G. van Assche, B. van Mele, Reaction, mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers, *J. Mater. Sci.*, Vol. 42, pp. 2982-2996, 2007, DOI: [10.1007/s10853-006-0568-8](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0568-8)
- [305] S. Baco, S. E. Arshad, S. Salleh, A. Alias, and F. M. D. Yassin, Preparation and Characterization of Carbon Nanofibers/Metakaolin Geopolymer Based Nanocomposite, *Inter. J. Sci, Environ. Techn.*, Vol. 4, pp. 474 – 481, 2015
- [306] A. El-Maghraby, K. F. Khaled and K.M. Elsabawy, Formation of leucite crystals from metakaolin-based geopolymer using kaolin and bentonite. *Inter. J. Chem. Sci.*, Vol. 11, pp. 740-750, 2013
- [307] M. Kapur, M.K. Mondal, Competitive sorption of Cu(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and desorption studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Engin.*, Vol. 45, pp. 1803-1813, 2014, DOI: [10.1016/j.jtice.2014.02.022](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.02.022)
- [308] W. Mozgawa, M.W. Sitarz, Vibrational spectra of aluminosilicate ring structures, *J. Mol. Struct.*, Vol. 614, pp. 273-279, 2002, DOI: [10.1016/S0022-2860\(02\)00261-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00261-2)
- [309] W. Hongling, L. Haihong, W. Yunxia, Y. Fengyuan, Preparation of macroporous ceramic from metakaolinite-based geopolymer by calcinations, *Ceram. Int.*, Vol. 41, pp. 11177–11183, 2015, DOI: [10.1016/j.ceramint.2015.05.067](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.067)
- [310] E. Simonsen, C. Sønderby, Z. Li, E. Søgaaard, XPS and FT-IR investigation of fsilicate polymers, *J. Mater. Sci.*, Vol. 44, pp. 2079–2088, 2009, DOI: [10.1007/s10853-009-3270-9](https://doi.org/10.1007/s10853-009-3270-9)
- [311] K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K.J.D. MacKenzie, Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 29, pp. 1917–1923, 2009, DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.006](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.006)
- [312] P.G. He, D. Jia, S.Wang, Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 33, pp. 689–698, 2013, DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.019](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.019)
- [313] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 59, pp. 247–258, 2000,), [doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)

- [314] D. Kioupis, C. Kavakakis, S. Tsivilis, G. Kakali, Synthesis and Characterization of Porous Fly Ash-Based Geopolymers Using Si as Foaming Agent, *Adv Mater Sci Eng.*, pp. 1–11, 2018, DOI: [10.1155/2018/1942898](https://doi.org/10.1155/2018/1942898)
- [315] M. Criado, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, *Fuel*, Vol. 84, pp. 2048–2054, 2005, DOI: [10.1016/j.fuel.2005.03.030](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.030)
- [316] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*, The Gold Book, Second Edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997
- [317] H. El Didamony, A. Amer, M. Arif, Impact of Ethylene Glycol Addition on the PhysicoChemical and Mechanical Properties of Alkali Activated GGBFS Pastes, *International Journal of Science and Research*, Vol. 4, pp. 1596 - 1605, 2013
- [318] A. K. Thakur , A. Pappu, V. K. Thakur, Synthesis and characterization of new class of geopolymer hybrid composite materials from industrial wastes, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 230, pp. 11-20, 2019, DOI: [10.1016/j.jclepro.2019.05.081](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.081)
- [319] C. Ferone, G. Roviello, F. Colangelo, R. Cioffi, O. Tarallo, Novel hybrid organic-geopolymer materials, *Applied Clay Science*, Vol. 73, pp. 42–50, 2013, DOI: [10.1016/j.clay.2012.11.001](https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.11.001)
- [320] M. Zahid , N. Shafiq, S. Nooriza A. Razakc, R. F. Tufail, Investigating the effects of NaOH molarity and the geometry of PVA fibers on the post-cracking and the fracture behavior of engineered geopolymer composite, *Construction and Building Materials*, Vol. 265, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120295>
- [321] W. Li and H. Du, Properties of PVA Fiber Reinforced Geopolymer Mortar, In book: *International Congress on Polymers in Concrete* chapter 71, 2018, DOI: [10.1007/978-3-319-78175-4_71](https://doi.org/10.1007/978-3-319-78175-4_71)
- [322] C. Suksiripattanapong, S. Horpibulsuk, C. Yeanyong, A. Arulrajah, Evaluation of polyvinyl alcohol and high calcium fly ash based geopolymer for the improvement of soft Bangkok clay, *Transportation Geotechnics*, Vol. 27, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2020.100476>
- [323] C. Reeb, C. Pierlot, C. Davy, D. Lambertin, Incorporation of organic liquids into geopolymer materials - A review of processing, properties and applications, *Ceramics International*, Vol. 47, pp. 7369–7385, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.239>
- [324] L-L. Kan, W-S. Wang, W-D. Liu, M. Wu, Development and characterization of fly ash based PVA fiber reinforced Engineered Geopolymer Composites incorporating metakaolin, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 108, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103521>
- [325] P. Zhang, K. Wang, J. Wang, J. Guo, Y. Ling, Macroscopic and microscopic analyses on mechanical performance of metakaolin/fly ash based geopolymer mortar, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 294, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126193>
- [326] L. Guo, Y. Wu, F. Xu, X. Song, J. Ye, P. Duan, Z. Zhang, Sulfate resistance of hybrid fiber reinforced metakaolin geopolymer composites, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 183, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107689>

- [327] J.He, J. Zhang, Y. Yu, G. Zhang, The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. *Construction and Building Materials*, Vol. 30, pp. 80-91, 2012, DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2011.12.011](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.011)
- [328] S. Zhang, K. Gong, J. Lu, Novel modification method for inorganic geopolymer by using water soluble organic polymers. *Materials Letters*, Vol. 58, pp. 1292-1296, 2004, DOI: [10.1016/j.matlet.2003.07.051](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.07.051)
- [329] H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza, A.A.P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, *Materials Science and Engineering C*, Vol. 28, pp. 539-548, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088>
- [330] S.V. Lee, N.A. Halim, A.K. Arof and Z.H.Z. Abidin, Characterisation of poly(vinyl alcohol) coating mixed with anthocyanin dye extracted from roselle flower with different nitrate salt, *Pigment & Resin Technology*, Vol. 42, pp. 146–151, 2013, DOI: [10.1108/03699421311301142](https://doi.org/10.1108/03699421311301142)
- [331] H. Awada, C. Daneault. Chemical Modification of Poly(Vinyl Alcohol) in Water. *Appl. Sci.*, Vol. 5, pp. 840-850, 2015, DOI: [10.3390/app5040840](https://doi.org/10.3390/app5040840)
- [332] J. Zanela, A.P. Bilck, M. Casagrande, M.V.E. Grossmann, F. Yamashita. Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets. *Polímeros*, Vol. 28, pp. 256-265, 2018, DOI: [10.1590/0104-1428.03417](https://doi.org/10.1590/0104-1428.03417)
- [333] G. Patel, S.M. Bhaskaran, Preparation of PAM/PVA blending films by solutioncast technique and its characterization: a spectroscopic study, *Iran Polym J.*, Vol. 23, pp. 53–16, 2013, DOI: [10.1007/s13726-013-0211-x](https://doi.org/10.1007/s13726-013-0211-x)
- [334] I.M. Delanu, A. Stoica, M. Stroescu, L.-M. Dobre, T. Dobre, S. Jinga, C. Tardei, Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)–bacterial cellulose films, *Chemical Papers*, Vol. 66, pp. 138–143, 2012, DOI: [10.2478/s11696-011-0068-4](https://doi.org/10.2478/s11696-011-0068-4)
- [335] <http://www.rsc.org/suppdata/c5/ra/c5ra25983e/c5ra25983e1.pdf>
- [336] Asran, A. S., Henning, S., & Michler, G. H. (2010). Polyvinylalcohol–collagen–hydroxyapatite biocomposite nanofibrousscaffold: Mimicking the key features of natural bone atthe nanoscale level.*Polymer*,51, 868–876. DOI: [10.1016/j.polymer.2009.12.046](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.12.046)
- [337] Y. Liu, L. M. Geever, J. E. Kennedy, C. L. Higginbotham, P.A. Cahill, G. B. McGuinness, Thermal behavior and mechanical properties of physically crosslinked PVA/ Gelatinhy drogels, *Journal of the Mechanical Behaviorof Biomedical Materials*, Vol. 3, pp. 203–209, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2009.07.001>
- [338] J.Fan, G. Li, S. Deng and Z. Wang, Mechanical Properties and Microstructure of Polyvinyl Alcohol (PVA) Modified Cement Mortar, *applied sciences*, Vol. 9, 2019, DOI: [10.3390/app9112178](https://doi.org/10.3390/app9112178)
- [339] J. H. Kim, R. E. Robertson, Effects of Polyvinyl Alcohol on Aggregate-Paste Bond Strength and the Interfacial Transition Zone, *Adv. Cem. Based Mater.* Vol. 8, pp. 66–76, 1998, DOI:[10.1016/S1065-7355\(98\)00009-1](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(98)00009-1)

Biografija autora

Marija Ivanović, master inž. tehnologije, rođena je 25.08.1987. godine u Smedervskoj Palanci. Završila je osnovnu školu i gimnaziju u gradu gde je i rođena. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu započela je 2006/2007 školske godine, a završila u martu 2012. godine sa prosečnom ocenom 7,70 na Odseku za Biohemijско Inženjerstvo i Biotehnologiju. Završni rad pod nazivom „Svojstva i primena antimikrobnih pakovanja u prehrambenoj industriji“ odbranila je sa ocenom 10. Master studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu započela je 2012/2013 školske godine, a završila u julu 2013. godine sa prosečnom ocenom 9,75 na Odseku za Hemijско Inženjerstvo. Master rad pod nazivom „Proračun sušnica u fluidizovanom sloju namenjenih dobijanju iz bakar(II)-sulfat-monohidrata iz bakar(II)-sulfat-pentahidrata“ odbranila je sa ocenom 10 na studijskom programu Hemijско Inženjerstvo. Školske 2013/2014 upisala je doktorske studije na matičnom fakultetu, na studijskom programu Hemijско Inženjerstvo. Položila je sve predviđene ispite na doktorskim studijama, kao i završni ispit, sa prosečnom ocenom 9,92.

Od decembra 2016. zaposlena je u Institutu za Nuklearne Nauke Vinča u zvanju istraživač-pripravnik. U martu 2017. godine stiče zvanje istraživač saradnika. Oblast interesovanja doktoranda su neorganski materijali i geopolimeri. U toku svog naučno-istraživačkog rada bavi se istraživanjima vezanim za sintezu novih ekoloških materijala na bazi prirodnih sirovina, kao i industrijskog otpada. Osim toga upotreba tih novih materijala je u svrhu zaštite životne sredine, koja se odnosi na uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. Rezultat su radovi publikovani u međunarodnim časopisima.

Pored naučno-istraživačkog rada Marija Ivanović se bavila edukacijom predškolske i školske dece kroz projekte „Vinčine naučionice,“ i u martu 2017. godine učestvuje na 5. Regionalnom sajmu obrazovanja „NOU FEST“ u Čupriji. Sarađuje sa Centrom za talente u Zemunu gde je i mentor u okviru izrade naučno-istraživačkog rada.

Verifikacija naučnog doprinosa u vezi sa doktorskom disertacijom:

1. **Marija Ivanović**, Snežana Nenadović, Vera P. Pavlović, Ivona Radović, Mirjana Kiječčanin, Vladimir B. Pavlović, Ljiljana Kljajević, The influence of thermodynamic parameters on alkaline activators of geopolymers and the structure of geopolymers, Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol. 40, 2021, DOI: 10.20450/mjce.2021.2127
2. **Marija Ivanović**, Ljiljana Kljajević, Jelena Gulicovski, Marijana Petković, Ivona Janković-Castvan, Dušan Bučevac, Snežana Nenadović, The effect of the concentration of alkaline activator and aging time on the structure of metakaolin based geopolymer, Science of sintering, Vol.52, 2020, doi:<https://doi.org/10.2298/SOS2002219I>
3. Nataša Mladenović, Ljiljana Kljajević, Snežana Nenadović, **Marija Ivanović**, Bojan Čalija, Jelena Gulicovski, Katarina Trivunac, The Applications of New Inorganic Polymer for Adsorption Cadmium from Waste Water, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, Vol 30, 2020, <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01215-y>
4. **Ivanović M.**, Kljajević Lj., Nenadović M., Bundaleski N., Vukanac I., Todorović B., Nenadović S., Physicochemical and radiological characterization of kaolin and its polymerization products, Materiales de Construcción, Vol. 68, 2018, doi: 10.3989/mc.2018.00517
5. Nataša N. Mladenović, **Marija M. Ivanović**, Ljiljana M. Kljajević, Jelena J. Gulicovski, Snežana S. Nenadović, Katarina V. Trivunac, Adsorption Study of Cadmium Ions on Kaolinite Modified by Histidine and Cysteine, 2019, DOI: 10.5937/tehnika1901015M
6. Nataša Mladenović, **Marija Ivanović**, Ljiljana Kljajević, Snežana Nenadović, Jelena Gulicovski, Vera Pavlović, Katarina Trivunac, Primena alumosilikatnih polimera na bazi metakaolina u adsorpciji jona kadmijuma iz otpadnih voda, Tehnika, Vol 73, 2018, [doi:10.5937/tehnika1806749M](https://doi.org/10.5937/tehnika1806749M)
7. **Marija Ivanović**, Ivona Radović, Mirjana Kiječčanin, Ljiljana Kljajević, Miloš Nenadović, Miljana Mirković, Snežana Nenadović, Thermodynamic parameters of alkaline activators and porous properties of high molar concentration geopolymers, Book of Abstract Training School Al-rich Industrial Residues for Inorganic Materials, May 24th-28th, pp 68-70, 2021
8. Sara Žižović, Slađana Goranović, Teodora Nešić, Sofija Stojmenović, Ksenija Kastratović, Katarina Mihajlović, **Marija Ivanović**, Influence of alkaline activator concentration on geopolymerization process, Book of Abstract Training School Al-rich Industrial Residues for Inorganic Materials, pp 55-56, May 24th-28th, pp 77-78, 2021
9. Marijana Petković, **Marija Ivanović**, Ljiljana Kljajević, Jelena Gulicovski, Dušan Bučevac, Snežana Nenadović, Applications of MALDI-TOF analysis in characterization of alkali-activated materials, Book of Abstract Training School Al-rich Industrial Residues for Inorganic Materials, pp 55-56, May 24th-28th, 2021
10. **Marija Ivanović**, Nataša Mladenović, Jelena Gulicovski, Bratislav Todorović, Ljiljana Kljajević, Katarina Trivunac, Snežana S. Nenadović, Metakaolin-Based Inorganic Polymer Synthesis using Alkaline Activator, Book of Abstract of 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 77 - 77, isbn: 978-86-80109-22-0, Belgrade, Serbia, 11. - 13. Jun, 2019

11. **Marija Ivanović**, Dunja Đukić, Nataša Mladenović, Ljiljana Kljajević, Vladimir Pavlović, Snežana Nenadović, Miljana Mirković, The influence of thermodynamic parameters of the alkaline activator on the mechanical properties of geopolymers, Book of Abstract, Eighteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, pp. 87 - 87, isbn: 978-86-80321-35-6, Belgrade, Serbia, 4. - 6. Dec, 2019
12. Nataša Mladenović, **Marija Ivanović**, Ljiljana Kljajević, Jelena Gulicovski, Snežana Nenadović, Katarina Trivunac, Adsorption study of cadmium ions on modified kaolinite by some amino acids, Program and the Book of Abstracts / Seventeenth Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering, Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, pp. 83 - 83, isbn: 978-86-80321-34-9, Belgrade, Serbia, 5. - 7. Dec, 2018
13. **Marija Ivanović**, Nataša Mladenović, Jelena Gulicovski, Vladimir Pavlović, Vera Pavlović, Ljiljana Kljajević, Snežana nenadović, EFFECT OF ALKALINE ACTIVATOR PROPERTIES ON STRUCTURE OF METAKAOLIN-BASED GEOPOLYMER SAMPLES, Serbian Ceramic Society Conference ADVANCED CERAMICS AND APPLICATION VII, New Frontiers in Multifunctional Material Science and Processing, Book of Abstract, , pp. 73 - 74, Belgrade, Serbia, 17. - 19. Sep, 2018
14. Jelena J Gulicovski, **Marija Ivanovic**, Nataša Mladenović, Katarina Trivunac, Ljiljana M Kljajevic, Snežana S Nenadovic, Microstructure analysis and adsorption properties of metakaolin based geopolymer samples, Society of chemists and technologists of Macedonia, Book of Abstracts, , pp. 27 - 27, isbn: 978-9989-760-16-7, Ohrid, Macedonia, 19. - 22. Sep, 2018
15. **Marija Ivanović**, Ljiljana Kljajević, Jelena Gulicovski, Bratislav Todorović, Adela Egelja, Vladimir Pavlović and Snežana Nenadović, The Effect of Alkaline Activator Molarity and Aging Time on the Structure of Inorganic Polymer, , First International Conference on Electron Microscopy of Nanostructures, Serbian Academy of Sciences and Arts, pp. 204 - 205, isbn: 978-86-7025-785-6, Belgrade, 27. - 29. Aug, 2018
16. Nataša N. Mladenović, **Marija M. Ivanović**, Ljiljana M. Kljajević, Snežana S. Nenadović, Jelena J. Gulicovski, Vera P. Pavlović, Katarina V. Trivunac, Primena alumosilikatnih polimera na bazi metakaolina u adsorpciji jona kadmijuma iz otpadnih voda, Savez inženjera i tehničara, vol. 27, no. 6, pp. 749 - 757, udc: 628.316:678.86, doi: 10.5937/tehnika1806749M, 2018.
17. **М. Ивановић**, Љ. Кљајевић, С. Марковић, М. Прекајски, Б. Тодоровић, Ј. Гулицовски, С. Ненадовић, The influence of alkali activator on the process of polzmerization of geopolzmers, 4th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, pp. 66 - 66, Београд, Србија, 14. - 16. Jun, 2017

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora : Marija Ivanović

Broj indeksa: 4025/2013

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Uticaj termodinamičkih parametara na sintezu poroznih silikatnih materijala i njihova funkcionalna primena

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu:

Potpis autora

***Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog
rada***

Ime i prezime autora: Marija Ivanović

Broj indeksa: 4025/2013

Studijski program: Hemijsko Inženjerstvo

Naslov rada: **Uticaj termodinamičkih parametara na sintezu poroznih silikatnih materijala i njihova funkcionalna primena**

Mentor: Dr Ivona Radović, vanredni profesor, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Dr Snežana Nenadović viši naučni saradnik, Laboratorija za materijale, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu:

Potpis autora

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom: **Uticaj termodinamičkih parametara na sintezu poroznih silikatnih materijala i njihova funkcionalna primena**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

U Beogradu:

Potpis autora

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације "Утицај термодинамичких параметара на синтезу порозних силикатних материјала и њихова функционална примена", аутора Марије Ивановић, констатујемо да утврђено подударање текста износи <18%. Овај степен подударности последица је навођења референци, општих места и података (имена институција, ментора и чланова комисије, назива докторске тезе), општих термофизичких и термодинамичких величина (густина, вискозност, индекс рефракције), назива и описа широко коришћених експерименталних метода, описа апаратура и њихових основних карактеристика (Рендгенска дифракција - XRD, Фуријеова инфрацрвена спектроскопија - FTIR, Раман спектроскопија, скенирајућа електронска микроскопија – SEM, термичке анализе, одређивање специфичне површина и порозност – BET анализа и сл.), као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

1.6.2021.године

Ментори

.....
Др Ивона Радовић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
Др Снежана Ненадовић, Виши научни сарадник
Институт за нуклеарне науке „Винча“ - Институт од националног значаја
за Републику Србију, Универзитет у Београду