

# Priprava i karakterizacija geopolimernih filmova

---

**Blažinić, Lucija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:863689>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-31**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I**  
**TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ**

**Lucija Blažinić**

**ZAVRŠNI RAD**

**Zagreb, rujan 2024.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Lucija Blažinić

Predala je izrađen završni rad dana: 16. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Anamarija Rogina, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 19. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ  
PRIMIENJENA KEMIJA

Lucija Blažinić

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA GEOPOLIMERNIH FILMOVA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Sveučilište u Zagrebu

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

2. prof. dr. sc. Jelena Macan

3. izv. prof. dr. sc. Petar Kassal

4. izv. prof. dr. sc. Anamarija Rogina

Zagreb, rujan 2024.

*Završni rad izrađen je Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale akademske godine 2023./2024. pod stručnim vodstvom mentora izv. prof. dr. sc. Vilka Mandića i suvoditeljstvom asistenta Marka Rukavine i asistentice Arijete Baft, mag. chem.*

*Želim se zahvaliti svom mentoru izv. prof. dr. sc. Vilku Mandiću, asistentu Marku Rukavini i asistentici Arijeti Bafti, mag. chem., na stručnom vodstvu, savjetima i velikoj pomoći.*

*Nadalje, želim se puno zahvaliti obitelji na potpori u najtežim trenucima. Naravno zahvaljujem se svim mojim prijateljima koji su bili uz mene i bodrili me naprijed.*

## Sažetak

Ovaj rad istražuje geopolimerne materijale koji su dobiveni miješanjem metakaolina, nastalog termičkom obradom kaolinitne gline i tri vrste vodenih stakala (Na, K i NaK). Termička obrada kaolinitne gline provedena je na 700 °C, čime je uspješno dobiven metakaolin, što je potvrđeno metodama XRD, TGA-DTA i ATR-FTIR. XRD analiza metakaolina pokazala je šire i manje intenzivne vrhove, što ukazuje na nižu razinu uređenja strukture u usporedbi s kaolinom. TGA/DTA spektar prikazao je značajan pad mase uzorka između 200 °C i 600 °C što odgovara dehidroksilaciji kaolina i stvaranju metakaolina. ATR-FTIR spektar potvrdio je izostanak karakterističnih pikova –OH skupina, što je dodatno dokazalo uspješnost termičke obrade. Geopolimeri su pripremljeni miješanjem metakaolina i vodenih stakala, a njihova strukturna i ostala svojstva analizirana su metodama XRD i ATR-FTIR. XRD analiza ukazuje na pretežno amorfno uređenje geopolimera, a varijacije intenziteta i pozicija maksimuma u FTIR spektrima ukazuju na različite kemijske sastave, ovisno o vrsti kationa prisutnih u vodenim staklima. FTIR spektri su potvrdili prisutnost silikatnih struktura s Si–O–Si vezama, s različitim vibracijama ovisno o specifičnom ionskom sastavu.

Geopolimeri su se istaknuli kao materijali s izvrsnim mehaničkim svojstvima, visokom kemijskom otpornošću i toplinskom stabilnošću. Njihova kation-izmjenjivačka i adsorpcijska svojstva čine ih izuzetno pogodnima za širok raspon primjena, posebno u građevinskoj industriji. Osim toga, zbog svoje ekološke prihvatljivosti i mogućnosti smanjenja emisije CO<sub>2</sub>, geopolimeri predstavljaju značajan korak prema održivijim građevinskim rješenjima.

Ključne riječi: geopolimer, vodeno staklo, amorfna struktura, tanki film

## Abstract

This paper investigates geopolymeric materials obtained by mixing metakaolin, created by thermal treatment of kaolinite clay, and three types of water glasses (Na, K and NaK). Thermal treatment of kaolinite clay was carried out at 700 °C, which successfully obtained metakaolin, which was confirmed by XRD, TGA/DTA and ATR/FTIR methods. XRD analysis of metakaolin showed broader and less intense peaks, indicating a lower level of structural ordering compared to kaolin. The TGA/DTA spectrum showed a significant decrease in the mass of the sample between 200 °C and 600 °C, which corresponds to the dehydroxylation of kaolin and the formation of metakaolin. The ATR-/FTIR spectrum confirmed the absence of characteristic peaks of –OH groups, which additionally proved the success of the thermal treatment. Geopolymers were prepared by mixing metakaolin and water glasses, and their structural and other properties were analyzed by XRD and ATR-FTIR methods. XRD analysis indicates a predominantly amorphous arrangement of geopolymers, and variations in the intensity and position of the maxima in the FTIR spectra indicate different chemical compositions, depending on the type of cations present in the water glasses. FTIR spectra confirmed the presence of silicate structures with Si–O–Si bonds, with different vibrations depending on the specific ionic composition.

Geopolymers have stood out as materials with excellent mechanical properties, high chemical resistance and thermal stability. Their cation-exchange and adsorption properties make them extremely suitable for a wide range of applications, especially in the construction industry. In addition, due to their environmental friendliness and ability to reduce CO<sub>2</sub> emissions, geopolymers represent a significant step towards more sustainable construction solutions.

Key words: geopolymer, water glass, amorphous structure, thin film



## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	3
2.1. Povijesni pregled .....	3
2.2. Struktura geopolimera .....	4
2.2.1. Klasifikacija geopolimera .....	7
2.2.2. Svojstva geopolimera .....	8
2.3. Prekursori .....	9
2.3.1. Geopolimeri na bazi alumosilikata .....	9
2.4. Predobrada prekursora .....	11
2.4.1. Termička predobrada .....	11
2.4.2. Mehanokemijska obrada .....	12
2.5. Odabir alkalijskih otopina (aktivatora) .....	13
2.6. Geopolimerizacija .....	13
2.6.1. Mehanizam geopolimerizacije .....	13
2.6.2. Sol-gel postupak .....	17
2.7. Tankoslojna konfiguracija .....	18
2.7.1. Dr. Blade .....	18
2.8. Adsorpcijska i kation izmjenjivačka svojstva geopolimera .....	19
2.8.1. Pročišćavanje otpadnih voda .....	19
2.8.2. Mehanizmi adsorpcije kationa .....	20
2.8.3. Strukturne karakteristike .....	21
2.9. Metode karakterizacije (XRD, TG/DTA, ATR-FTIR) .....	21
2.9.1. Rendgenska difrakcijska analiza .....	21
2.9.2. Termogravimetrijska analiza / Diferencijalna toplinska analiza .....	22
2.9.3. Prigušena potpuna refleksija / Infracrvena spektroskopija Fourierove transformacije .....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	25
3.1. Priprema uzorka .....	25
3.1.1. Termička obrada .....	25
3.1.2. Priprema predmetnih stakalca .....	26
3.1.3. Postupak miješanja .....	27
3.1.4. Nanošenje tankog filma .....	29
3.1.5. Postupak njegovanja u sušioniku .....	29
3.2. Karakterizacija .....	30
3.2.1. XRD .....	30
3.2.2. TGA / DTA .....	31

3.2.3. ATR / FTIR .....	31
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	33
5. ZAKLJUČAK .....	40
6. POPIS KRATICA .....	41
7. LITERATURA .....	42

## 1. UVOD

Geopolimeri su anorganski čvrsti, stabilni i nezapaljivi polimerni materijali koji pri visokim temperaturama imaju svojstvo da uz prisutnost alkalijskih aktivatora transformiraju, polimeriziraju i očvrstu pri niskim temperaturama. Procesom geopolimerizacije u visoko lužnatim uvjetima nastaju amorfne do semikristalične trodimenzijske (3D) polimerne Si–O–Al mreže, povezane preko zajedničkih kisikovih atoma.

Neka od mnogobrojnih svojstva geopolimera su visoka tlačna čvrstoća, nisko skupljanje, brzo ili sporo vrijeme vezanja, otpornost na kiselu atmosferu, otpornost na vatru, niska toplinska vodljivost. Oni imaju široku primjenu u različitim industrijama: građevinskoj, avioindustriji, automobilskoj industriji, industriji alata i služe kao skladište toksičnih materijala.

Postignut je veliki značaj prilikom razvoja alternativnih veziva proizvedenih od industrijskih otpadnih materijala jer uz ekonomsko, ima i ekološko značenje, rješava problem zbrinjavanja industrijskog otpada, a uz to proizvodnja geopolimernih veziva, u odnosu na proizvodnju Portland cementa, zahtjeva manje energije i, uglavnom, nema štetne emisije ugljikovog dioksida u atmosferu. Za proizvodnju cementa potrebna je velika količina energije, a kod sinteze geopolimera koriste se prirodne sirovine i otpadni materijali koji ne zahtijevaju prethodnu termičku obradu. Za razliku od cementa, geopolimeri imaju veću kemijsku postojanost: ne reagiraju s ionima iz okoline i otporni su na sulfatnu koroziju. Osim što je ekološki nepogodna i energijski zahtjevna proizvodnja cementa, trajnost betonskih konstrukcija izloženih prirodnom agresivnom okolišu, posebice sulfatima, je ograničena. Geopolimeri imaju znatno bolju kemijsku postojanost i ne reagiraju s agresivnim ionima iz okoline i otporni su na sulfatnu koroziju i to im osigurava čvrstoću i trajnost kroz dulje vremensko razdoblje. Također su pogodni za uklanjanje štetnih tvari u vodama, kao što su  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $As^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  iona iz otopina primjenom geopolimera na bazi metakaolina i letećeg pepela.

Velika primjena geopolimera je kao materijala koji se koriste kao premazi i ljepila otpornih na vatru i toplinu, veziva za vatrootporna kompozitna vlakna, a koriste se i u industriji keramike i za zbrinjavanje toksičnog i radioaktivnog otpada, kao i primjena u medicinske svrhe.

Prilikom izbora sirovine bitan je omjer silicija i aluminijske. Najvažniji parametri o kojima ovisi reaktivnost su: sadržaj reaktivnog silicija, udio amorfne faze, veličina čestica i

sadržaj kalija. Toplinskom obradom alumosilikatnih materijala mijenja se unutarnja struktura materijala i povećava se udio amorfne faze, reaktivnost sirovine se povećava.

Geopolimeri pokazuju izvanredna svojstva adsorpcije i kationske izmjene, što ih čini prikladnima za primjenu u remedijaciji okoliša. Njihova jedinstvena struktura i sastav doprinose njihovoj učinkovitosti u adsorpciji različitih kationa. Glavna priroda geopolimera je tendencija drastičnog smanjenja mobilnosti većine iona teških metala sadržanih unutar geopolimerne strukture, brzi razvoj tlačne čvrstoće, otpornost na kiselinu i vatru, postavljanje masti, niska propusnost i dobra otpornost na cikluse smrzavanja i odmrzavanja. Specifična površina i poroznost geopolimera povećavaju njihove adsorpcijske kapacitete. Primjenjivosti geopolimera moguće je proširiti na ekološki prihvatljivije alternative materijale za upotrebu u poluvodničkim uređajima, ističući njihovu primjenjivost kao sastavnih dijelova fotonaponskih fasadnih sustava.

Geopolimeri također posjeduju visoku povezanost pora i određenu inherentnu ionsku vodljivost u vlažnim uvjetima zbog visoke ionske snage otopine pora. Trodimenzionalna mrežasta struktura geopolimera omogućuje visoke specifične površine, olakšavajući adsorpciju metalnih kationa, aniona, pa čak i plinova.

Geopolimer posjeduje različite afinitete prema raznim metalnim ionima. Metalni ioni velikog radijusa imali bi veći utjecaj na postojeće stanje i količinu molekula vode u geopolimeru. Specifična površina geopolimera nakon izmjene s metalnim ionima smanjuje se kao funkcija njihovog radijusa. Moglo bi se zaključiti da bi mjesta za ionsku izmjenu mogli biti različiti prstenovi ili čak šupljine raspoređene na površinskom sloju geopolimera.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Povijesni pregled

Tijekom 70-ih godina 20. stoljeća francuski znanstvenik i izumitelj Joseph Davidovits uočio je da kemijska reakcija silicijevih i aluminijskih oksida, prisutnih u izvornom materijalu geološkog podrijetla ili nekim nusproizvodima (leteći pepeo ili pepeo rižinih ljuski), s alkalijском otopinom (NaOH, KOH) kao produkt daje vezivni materijal. [1]

S obzirom da tijekom reakcije dolazi do procesa polimerizacije Davidovits je uveo pojam „geopolimeri“ za spomenuta veziva radi klasifikacije novootkrivene geosinteze koja kao produkt daje anorganski polimerni materijal, a proces njihove sinteze nazvao je geopolimerizacija. Uveo je i znanstvenu terminologiju koja opisuje osnovne strukturne jedinice geopolimera, zasnovanu na različitim kemijskim skupinama, klasificiranu prema Si/Al molarnom omjeru. Iako se naziv „geopolimer“ općenito koristi za opis amorfnih i/ili kristalinih produkata sinteze alumosilikatnih materijala s alkalnim hidroksidom ili alkalno-silikatnom otopinom, geopolimerne paste i kompoziti se u znanstvenoj literaturi također mogu naći pod nazivom „nisko-temperaturno alumosilikatno staklo“; „alkalijama aktivirani cement“; „geocement“; „alkalno-vezana keramika“; „anorganski polimerni cement“; „hidrokeramika“ i drugim. [1]

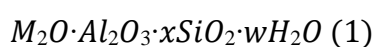
Prema Davidovits-u [1] geopolimeri su anorganski čvrsti, stabilni i nezapaljivi polimerni materijali pri visokim temperaturama koji imaju svojstvo da uz prisutnost alkalijjskih (alkalnih) aktivatora transformiraju, polimeriziraju i očvrstnu pri niskim temperaturama. Procesom geopolimerizacije, odnosno kemijskom reakcijom između polazne sirovine – alumosilikata i alkalijjskih metala silikatne otopine – Na ili K (iz vodenog stakla) u visoko lužnatim uvjetima nastaju amorfne do semikristalične trodimenzijske (3D) polimerne Si–O–Al mreže, povezane preko zajedničkih kisikovih atoma. [1]

Reakciju alkalnog materijala s krutim prekursorom koji sadrži alumosilikatne spojeve kao način dobivanja materijala usporedivog s Portland cementom prvi je patentirao njemački kemičar Kuhl 1908. godine. Patentirani vezivni materijal je opisan kao kombinacija amorfnе troske i alkalnih sulfata ili karbonata s ili bez dodatka zemnoalkalnih oksida ili hidroksida. [2]

## 2.2. Struktura geopolimera

Znanstvenici su svojim istraživanjima karakterizirali geopolimere kao skupinu anorganski aluminosilikatnih polimera sličnih keramici sa specifičnim sastavom i svojstvima [3, 4].

Geopolimeri najčešće nastaju reakcijom polikondenzacije silikata i aluminata s otopinom NaOH i/ili KOH pa možemo zaključiti da se sastoje od oksida  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  i oksida alkalnih metala (najčešće  $Na_2O$  i  $K_2O$ ). Kasnijim istraživanjima znanstvenici dolaze do zaključka da se geopolimeri mogu sintetizirati u širokom području kemijskog sastava, no najčešće su centrirani oko molarnog omjera 1:1:4 prikazanog u formuli:



koji označava 1 mol  $M_2O$  : 1 mol  $Al_2O_3$  : 4 mola  $SiO_2$  [5].

M – kation alkalijskog metala ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ , ...)

x – opisuje omjer Si/Al,  $x = 2 - 6$

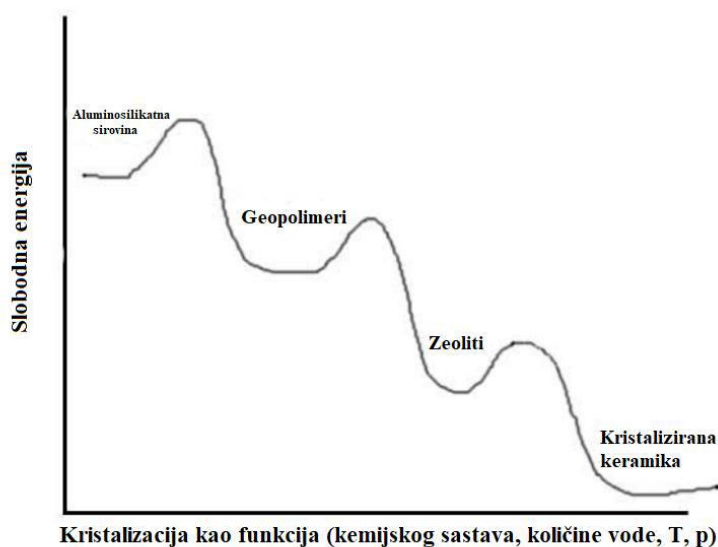
w –količina vode u šuplinama tzv. intersticijska voda,  $w = 7,5 - 13$

Konačni produkt reakcije geopolimerizacije – kemijske reakcije između polazne sirovine (alumosilikata) i aktivacijske otopine (primjerice natrijevog silikata) uobičajeno sadrži smjesu amorfne do slabokristalične faze i jednu ili više kristalnih faza. Međutim, mehanizam reakcije geopolimerizacije nije još potpuno razumljiv niti objašnjen. [1]

Geopolimeri pokazuju široku lepezu svojstava uključujući visoku tlačnu čvrstoću, nisko skupljanje, brzo ili sporo vrijeme vezanja, otpornost na kiselu atmosferu, otpornost na vatru te nisku toplinsku vodljivost. [1]

Sinteza i kemijski sastav geopolimera slični su zeolitima. Glavna razlika između geopolimera i zeolita je u njihovoj strukturi, svojstvima i konačnoj primjeni. Geopolimeri su amorfni ili polukristalni, dok su zeoliti potpuno kristalne strukture. [7, 8]

Sadržaj vode u sintezi geopolimera je nizak i zbog toga nastaje metastabilni, amorfni aluminosilikat odnosno geopolimer. Uz veću količinu vode ionske vrste mogle bi difundirati i proizvesti kristalne zeolite. Zbog toga se geolimeri smatraju metastabilnim zeolitima napravljenim s nedostatkom vode, kao što je shematski prikazano na slici 1. [4]



Slika 1. Dijagram slobodne energije. Odnos između metastabilne i stabilne faze kemijski ekvivalentnog aluminosilikata [4]

U tablicama 1. i 2. prikazan je zadovoljavajući sastav geopolimera [9] i približno je prikazana linija razdvajanja između "niske" i "visoke" temperature koja se može nalaziti na približno 40-80 °C, te liniju razdvajanja između "niske" i "visoke" količine vode u omjeru  $H_2O/M_2O$  oko 10-20. Međutim, razlike između „niskih“ i „visokih“ vrijednosti oba parametra namjerno su nejasne jer točna priroda nastalih produkata podliježe i ostalim parametrima sinteze. Posebno o omjeru Si/Al i vremenu reakcije [6, 9, 10]

Tablica 1. Zadovoljavajući sastav geopolimera [9]

Omjer	Raspon
$SiO_2/Al_2O_3$	3,3 – 4,5
$M_2O/Al_2O_3$	0,8 – 1,6
$M_2O/SiO_2$	0,2 – 0,48
$H_2O/M_2O$	10 - 25

Tablica 2. Produkti nastali hidrotermalnom obradom čvrstih alumosilikata pri različitim temperaturama i sadržaju vode [10]

		Temperatura	
		Niska	Visoka
Sadržaj vode	Nizak	Geopolimer	Geopolimer ili zeolit
	Visok	Aluminosilikatni gel	Zeolit

Struktura geopolimera se opisuje kao faza alumosilikatnog gela koji se sastoji od kovalentno vezanih tetraedarskih 3D jedinica aluminata i silikata međusobno povezanih preko atoma kisika [10] Ovisno o omjeru polaznih oksida, postoji nekoliko osnovnih monomernih struktura koje grade geopolimerne materijale. (Tablica 3) [2, 11]

Tablica 3. Osnovne strukturne jedinice geopolimera [11]

Ponavljajuća jedinica	Naziv ponavljajuće jedinice	Naziv polimera
-Si-O-Si-O-	Silokso	Poli(silokso)
-Si-O-Al-O-	Sialat	Poli(sialat)
-Si-O-Al-O-Si-O-	Sialat-silokso	Poli(sialat-silokso)
-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	Sialat-disilokso	Poli(sialat-disilokso)
-P-O-P-O-	Fosfat	Poli(fosfat)
-P-O-Si-O-P-O-	Fosfo-silokso	Poli(fosfo-silokso)
-P-O-Si-O-Al-O-P-O-	Fosfo-sialat	Poli(fosfo-sialat)
-(R)-Si-O-Si-O-(R)-	Organo-silokso	Poli-silikon
-Al-O-P-O-	Alumo-fosfo	Poli(alumo-fosfo)
-Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O-	Fero-sialat	Poli(fero-sialat)



### 2.2.1. Klasifikacija geopolimera

Danas postoji 10 osnovnih klasa geopolimera:

1. Geopolimeri na bazi vodenog stakla, poli(siloksonat), topljivi silikat, Si:Al = 1:0
2. Geopolimeri na bazi kaolinita/soldalit hidrat, poli(sialat), Si:Al = 1:1
3. Geopolimeri na bazi metakaolina MK-750, poli(sialat-silokso), Si:Al = 2:1
4. Geopolimeri na bazi kalcija, (Ca, K, Na)-sialat, Si:Al = 1, 2, 3
5. Geopolimeri na bazi SiO<sub>2</sub>, sialatna veza i silokso veza u poli(siloksonatu), Si:Al > 5
6. Geopolimeri na bazi letećeg pepela
7. Geopolimeri na bazi fero-sialata
8. Geopolimeri na bazi prirodnih mineral
9. Geopolimeri na bazi fosfata
10. Organsko-mineralni geopolimeri [12]

Geopolimeri se sastoje od tri faze: alumosilikatna gel faza (glavna faza geopolimera), faza neizreagiranih i nepotpuno izreagiranih čestica i faza šupljina s vodom. [1]

U razvoju strukture bitnu ulogu imaju i kalcijevi atomi. Struktura geopolimera je građena od polisialatnih lanaca. Unutar te strukture postoji višak negativnog naboja zbog nepravilno koordiniranog aluminijskog, koji je inače uravnotežen kationima alkalijskih metala. Kalcijevi kationi imaju višestruki naboj pa stoga mogu povezati susjedne polisialatne lance i na taj način čine strukturu stabilnijom. [2]

Lanci ili mreže mineralnih molekula spojenih kovalentnim vezama imaju sljedeće osnovne karakteristike:

*a) priroda očvrstlog materijala:*

- amorfan pri niskim i srednje visokim temperaturama
- kristaličan pri temperaturama iznad 500 °C.

*b) put sinteze:*

- u lužnatom mediju:

(Na, K, Ca) hidroksid i alumosilikati tvore poli(silikat)-poli(silokso) tip ili poli(silikat-aluminat)-poli(sialat) tip geopolimera

- u kiselom mediju:

fosforna kiselina i alumosilikati tvore (fosfo-silokso) i poli(alumo-fosfo) tipove geopolimera. Primjerice, geopolimerni prekursor, MK-750 (metakaolin) s alumooksilnom grupom  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}=\text{O}$ , reagira u oba sustava, i lužnatom i kiselom. [1]

### 2.2.2. Svojstva geopolimera

Neka od mnogobrojnih svojstva geopolimera su visoka tlačna čvrstoća, nisko skupljanje, brzo ili sporo vrijeme vezanja, otpornost na kiselu atmosferu, otpornost na vatru, niska toplinska vodljivost. Oni imaju široku primjenu u različitim industrijama: građevinskoj, avioindustriji, automobilskoj industriji, industriji alata i služe kao skladište toksičnih materijala. Postignut je veliki značaj prilikom razvoja alternativnih veziva proizvedenih od industrijskih otpadnih materijala jer uz ekonomsko, ima i ekološko značenje, rješava problem zbrinjavanja industrijskog otpada, a uz to proizvodnja geopolimernih veziva, u odnosu na proizvodnju Portland cementa, zahtjeva manje energije i, uglavnom, nema štetne emisije ugljikovog dioksida u atmosferu. [1]

Nakon široke primjene Portland cementa koji je jedan od najpopularnijih i široko primjenjivih građevinskih materijala pokazali su se nedostaci, posebice njegova smanjena trajnost pri izlaganju agresivnom okolišu, što ograničava njegovu primjenu. Radi poboljšanja svojstava vezivnih materijala (čvrstoća, trajnost) počelo se razvijati novo polje tehnologijske znanosti; alkalijama aktivirana veziva. Reakciju alkalnog materijala s krutim prekursorom koji sadrži alumosilikatne spojeve kao način dobivanja materijala usporedivog s Portland cementom prvi je patentirao njemački kemičar Kuhl 1908. godine. Patentirani vezivni materijal je opisan kao kombinacija amorfnе troske i alkalnih sulfata ili karbonata s ili bez dodatka zemnoalkalnih oksida ili hidroksida. Zbog niza problema vezanih uz cementnu industriju, najveći ekološkog karaktera, razvoj geopolimera kao alternative klasičnim cementima postaje vrlo interesantan i prihvatljiv. Naime, cementna industrija ima velik doprinos u emisiji ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ). Za proizvodnju cementa, odnosno sintezu klinker minerala (tzv. cementnog klinkera), koja se odvija pri temperaturi od  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , potrebna je velika količina energija, a kod sinteze geopolimera koriste se prirodne sirovine i otpadni materijali koji ne zahtjevaju prethodnu termičku obradu. Sam proces geopolimerizacije odvija se pri temperaturi od  $60\text{ }^\circ\text{C}$  do  $90\text{ }^\circ\text{C}$  i upravo zato smatra se energetski učinkovitijim. Za razliku od cementa, geopolimeri imaju veću kemijsku postojanost: ne reagiraju s ionima iz okoline i otporni su na sulfatnu koroziju. [2]

Osim što je ekološki nepogodna i energijski zahtjevna proizvodnja cementa, trajnost betonskih konstrukcija izloženih prirodnom agresivnom okolišu, posebice sulfatima, je ograničena. Za razliku od betona, geopolimeri imaju znatno bolju kemijsku postojanost i ne reagiraju s agresivnim ionima iz okoline i otporni su na sulfatnu koroziju i to im osigurava čvrstoću i trajnost kroz dulje vremensko razdoblje. [1]

Geopolimeri su također pogodni za uklanjanje štetnih tvari u vodama. Provedena istraživanja o uklanjanju  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $As^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  iona iz otopina primjenom geopolimera na bazi metakaolina i letećeg pepela. [2]

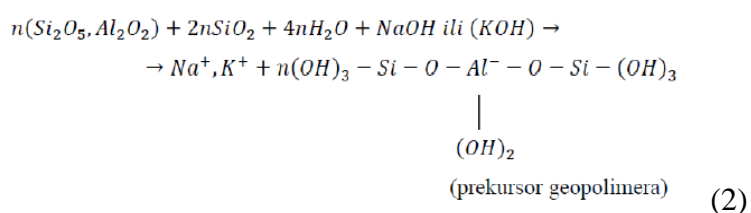
Velika je primjena geopolimera kao materijala koji se koriste kao premazi i ljepila otpornih na vatru i toplinu, veziva za vatrootporna kompozitna vlakna, a koriste se i u industriji keramike i za zbrinjavanje toksičnog i radioaktivnog otpada, kao i primjena u medicinske svrhe. Znanstvenici u mnogim znanstvenim i industrijskim disciplinama (mineralogija, geologija, anorganska kemija i fizikalna kemija) istražuju svojstva geopolimera te u svojim istraživanja donose i različite definicije geopolimera. [2]

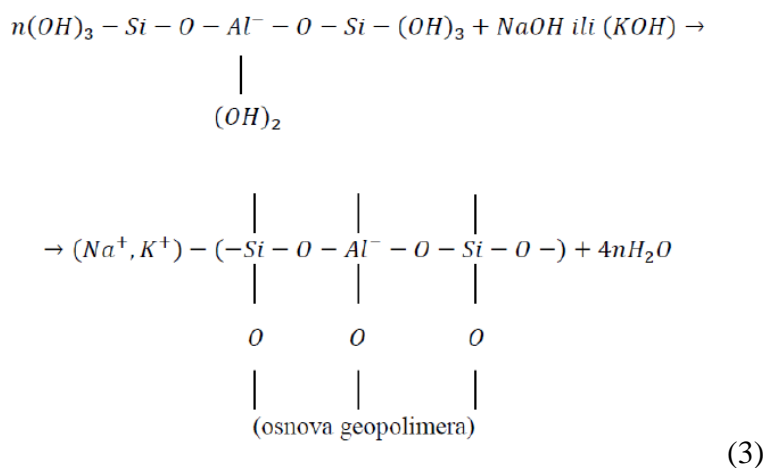
Proizvodnja geopolimera kao sirovinu najčešće koristi industrijski otpadni materijal, kao što su: leteći pepeo, pepeo rižine slame, troska visoke peći, žarene gline i dr., a proces geopolimerizacije se odvija pri temperaturama između 60 i 90 °C. [1]

## 2.3. Prekursori

### 2.3.1. Geopolimeri na bazi alumosilikata

Geopolimeri nastaju reakcijom polaznog geološkog ili industrijskog materijala (u slučaju alumosilikata) s alkalnom otopinom, prema sljedećim reakcijama:





Kako je vidljivo iz reakcija (2) i (3), tijekom reakcije nastajanja geopolimera dolazi do oslobađanja vode. Ova voda, koja izlazi iz matrice geopolimernog materijala tijekom perioda vezanja i daljnjeg starenja, ostavlja za sobom diskontinuirane nano-pore u matrici veziva, što povoljno djeluje na njihove karakteristike. [1]

Voda u geopolimernoj mješavini tako se ne troši u kemijskoj reakciji, ali omogućuje lakše rukovanje s mješavinom i obradu mješavine. Ovo je u suprotnosti s reakcijom vode u mješavini Portland cementa tijekom hidratacije, proces polimerizacije uključuje prilično brzu kemijsku reakciju dobivanja alumosilikatnih geopolimera u alkalnim uvjetima, što rezultira trodimenzijskim polimernim lančanim i prstenastim strukturama sastavljenima od Si-O-Al-O veza, a kako je prikazano empirijskom formulom (4). [1, 7]



Sirovine koje se koriste u pripremi geopolimera mogu se podijeliti u dvije skupine:

1. sirovine s visokim sadržajem kalcijevog oksida (troska visoke peći)
2. sirovine s niskim sadržajem kalcijevog oksida (leteći pepeo klase F) [2, 13],

a najčešće se koriste:

- a) kaolinske gline,
- b) metakaolin,
- c) leteći pepeo,
- d) troska visoke peći,
- e) smjesa letećeg pepela i troske,
- f) smjesa letećeg pepela i metakaolina,
- g) smjesa troske i metakaolina,

- h) smjesa troske i crvenog mulja,
- i) smjese letećeg pepela i ne-kalciniranih materijala poput kaolina [13]

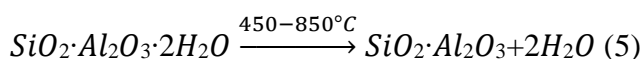
Prilikom izbora sirovine bitan je omjer silicija i aluminijska. Reakciji geopolimerizacije ne podliježe cjelokupni silicij pa je za procjenu reaktivnosti važniji omjer Si/Al reaktivne faze. Si/Al omjer utječe i na konačnu strukturu i svojstva konačnog produkta. [2, 13]

Najvažniji parametri o kojima ovisi reaktivnost sirovine su: sadržaj reaktivnog silicija, udio amorfne faze, veličina čestica i sadržaj kalija. Toplinskom obradom alumosilikatnih materijala mijenja se unutarnja struktura materijala i povećava se udio amorfne faze, reaktivnost sirovine se povećava. Materijali koji su podvrgnuti toplinskoj obradi rezultiraju produktima većih mehaničkih čvrstoća od produkata nastalih alkalnom aktivacijom prirodnih sirovina. Zbog toga su povoljnije sirovine za izradu geopolimera leteći pepeo i troska visoke peći koji se dobivaju pod utjecajem visokih temperatura. [2, 13]

## 2.4. Predobrada prekursora

### 2.4.1. Termička predobrada

Metakaolin je zbog visokog udjela aluminosilikata, čistoće i pucolanskog svojstva jedan od najčešće korištenih prekursora u geopolimernoj sintezi. Dobiva se dehidroksilacijom glinenog minerala kaolinita u temperaturnom području od 450 do 850 °C prikazane formulom 5. [7]



Metakaolin se dobiva toplinskom aktivacijom (kalcinacijom) dvoslojnog aluminosilikatnog kaolinita u temperaturnom rasponu od 400 °C do 850 °C, tipično oko 700 °C u laboratorijskim uvjetima, dok je idealno područje za industrijsko kalciniranje od 700 °C do 850 °C. Tijekom toplinskog zagrijavanja kaolinita, s povećanjem temperature odvijaju se različiti procesi kako su saželi Hanein i suradnici: dehidracija, dihidroksilacija i rekristalizacija. Pri temperaturi od cca. 300 °C dolazi do dehidracije. Tijekom ovog procesa oslobađa se molekularna voda koja može biti adsorbirana, zarobljena unutar strukture pora gline i/ili povezana s međuslojnim kationima. Pri daljnjem povećanju temperature, hidroksilne skupine (OH<sup>-</sup> ioni) odvajaju se od slojeva kaolinita, što se obično naziva dehidroksilacija. Raspon

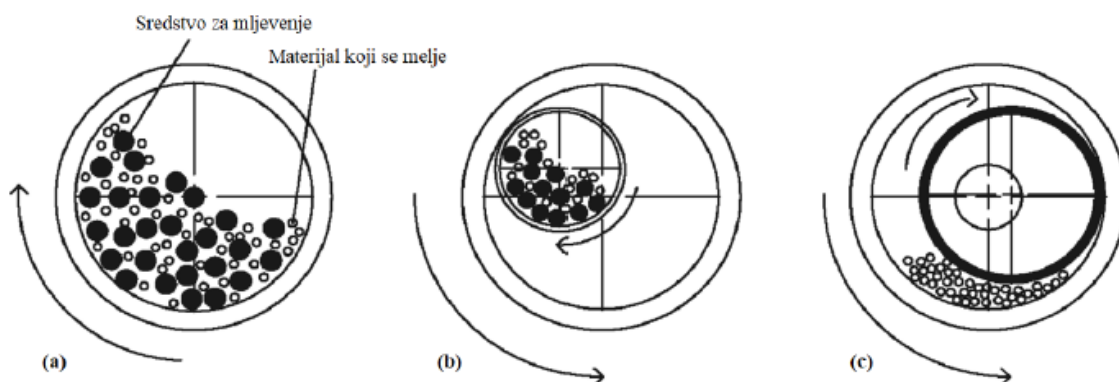
temperature u kojem se odvija dehidroksilacija može ovisiti o morfologiji i veličini mineralnih čestica kaolinita, strukturnom redoslijedu slaganja slojeva sirovine, mogućim nečistoćama u sirovini i uvjetima zagrijavanja. Dehidroksilacija kaolinita počinje na temperaturama od oko 350 °C, 400 °C, 450 °C i nastavlja se do 500 °C, 600 °C, 650 °C, ali se dovršava na oko 700 °C. Shvarzman i sur. zaključuju da se 95 % dehidroksilacije kaolinita događa u temperaturnom rasponu od 450 °C do 570 °C. S daljnjim povećanjem temperatura (iznad 800 °C), može doći do procesa rekristalizacije, koji smanjuju reaktivnost kalciniranog kaolinita i stoga se izbjegava u procesu proizvodnje. [14]

#### 2.4.2. Mehanokemijska obrada

Nasuprot uobičajene toplinske obrade kaolinita (formula 5) pojavljuje se mehanokemijska aktivacija koja se smatra i ekološki prihvatljivom alternativom za aktiviranje kaolinitne gline izbjegavajući visoku temperaturu kalcinacije. [15, 16]

Mehanokemijska aktivacija je proces koji može izazvati strukturni poremećaj tj. amorfizaciju i povećanu kemijsku reaktivnost u materijalu koji se obrađuje intenzivnim mljevenjem prikazana je na slici 2. [16]

Prema Baláž-u, učinci proizvedeni visokoenergetskim mljevenjem i mehanokemijskom aktivacijom mogli bi biti važni za različite tehnološke primjene, uključujući inženjerstvo materijala, obradu otpada, preradu minerala, poljoprivredu, ekstraktivnu metalurgiju, građevinsku tehnologiju, farmaciju ili industriju ugljena. [17]



Slika 2. Vrste visokoenergetskih mlinova; (a) kuglični mlin, (b) planetarni kuglični mlin, (c) prstenasti mlin [16].

## 2.5. Odabir alkalijских otopina (aktivatora)

Uz upotrebu pojedinačnog alkalnog aktivatora, najčešće se koriste jake lužine poput NaOH ili KOH u kombinaciji s Na – vodenim staklom ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ili K – vodenim staklom ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ). Za samu geopolimerizaciju bitna je i koncentracija hidroksida u otopini aktivatora. Ako se radi o visokim koncentracijama hidroksida u otopinama, pH sustav će biti dovoljno visok da dođe do otapanja silicija iz sirovine i da se onemogući otapanje kalcijevog hidroksida. U takvim uvjetima u sustavu neće postojati dovoljno kalcija za formiranje kalcij silikat hidratnih (CSH) faza, već kao glavni produkt nastaju alumosilikati temeljeni na natriju. Novonastali produkti vezat će hidroksidne ione za svoju strukturu zbog čega će se smanjiti njihov sadržaj u otopini. Niži pH omogućit će otapanje kalcijevog hidroksida i dovest će do stvaranja CSH gela kao sekundarnog produkta reakcije. [13, 18, 19]

Palomo i suradnici su zaključili da tip alkalne otopine igra značajnu ulogu u procesu polimerizacije. Reakcije se odvijaju značajno brže kada otopina sadrži topljivi silicij u odnosu na čiste otopine alkalnih hidroksida. [20]

## 2.6. Geopolimerizacija

### 2.6.1. Mehanizam geopolimerizacije

Pojam „geopolimer“ uveo je Davidovits zbog procesa geopolimerizacije koji se događa tijekom reakcije. Proces sinteze anorganskih polimernih materijala nazvao je geopolimerizacija. [1]

Mehanizmi geopolimerizacije različitih geopolimernih materijala zbog kompleksnosti samih procesa polimerizacije nisu dovoljno istraženi, ali postoje prijedlozi koji bi objasnili spomenute mehanizme.

Mehanizmi predloženi od strane Davidovitsa te Xua i van Deventera, uključuju:

- otapanje silicija i aluminijskih iona iz polaznog materijala hidroksidnim ionima
- prijenos, orijentacija ili kondenzacija iona prekursora u monomere
- vezanje ili kondenzacija / polimerizacija monomera u polimerne strukture.

Ova tri koraka se mogu odvijati istovremeno, što čini njihovu izolaciju i zasebno istraživanje vrlo teškim. [21, 22]

Prema Davidovitsu, geokemijska sinteza se odvija preko oligomera (dimera, trimera, tetramera, pentamera) koji čine strukturne jedinice trodimenzijske makromolekularne rešetke. [12, 21, 23]

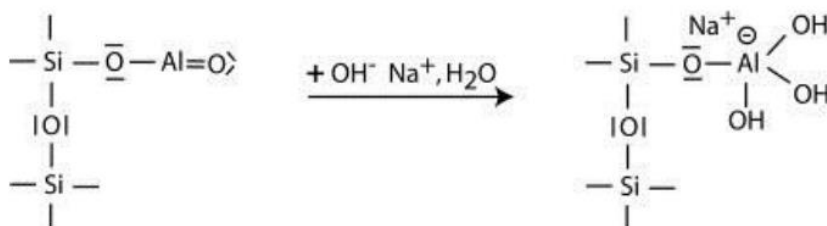
Mehanizam geopolimerizacije, objašnjen na primjeru metakaolina, uključuje tri (3) faze:

1. alkalna depolimerizacija poli(silokso) sloja kaolinita
2. nastajanje molekule orto-sialata,  $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al-(OH)}_3$
3. polimerizacija (polikondenzacija) u više oligomere i polimere.

Karakteristični građevni elementi silikata su tetraedri  $\text{SiO}_4$  koji se povezuju na način da dijele jedan do četiri zajednička atoma kisika. Izolirani, nevezani tetraedar  $\text{SiO}_4$  se označava kao Q0 tip polimerizacije, dok se (ovisno o broju atoma kisika koji su vezani na druge tetraedre) stupanj polimerizacije  $\text{SiO}_4$  tetraedra označava s Q1 do Q4, gdje Q4 označava potpuno polimerizirani tetraedar. [1]

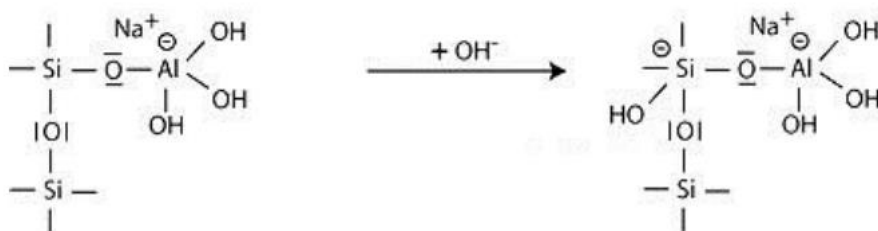
Mehanizam kemijske reakcije se može interpretirati na sljedeći način: [1, 12, 21, 23]

1. Korak Nastajanje tetravalentnog Al u grupi sialata  $-\text{Si-O-Al-(OH)}_3\text{-Na}^+$ ,



(6)

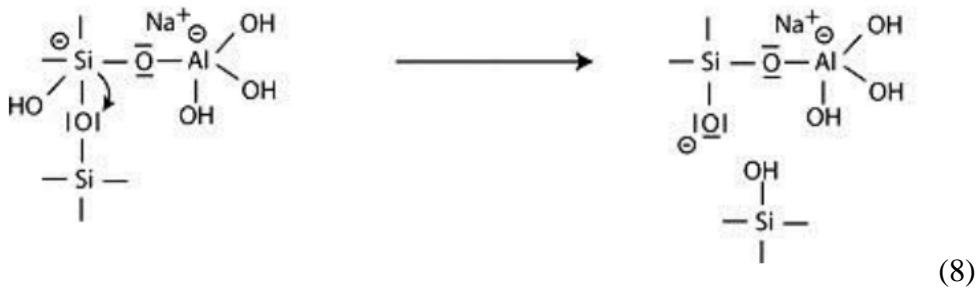
2. Korak: Alkalno otapanje započinje spajanjem  $\text{OH}^-$  baze na atom silicija, koji na taj način povećava svoju valentnu sferu na penta-valentno stanje,



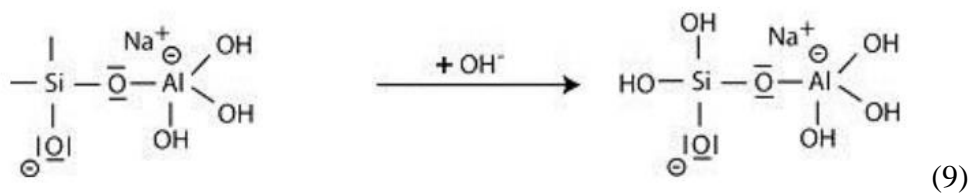
(7)



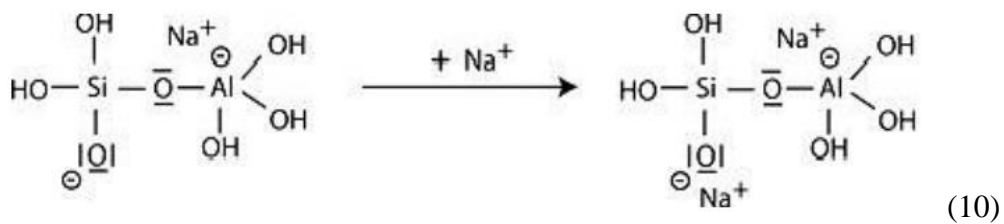
3. Korak: Daljnji tijek reakcije se objašnjava cijepanjem veze Si–O–Si prijenosom elektrona sa Si na kisik, te nastajanjem intermedijera silanola Si–OH i bazičnog silokso spoja Si–O<sup>−</sup>,



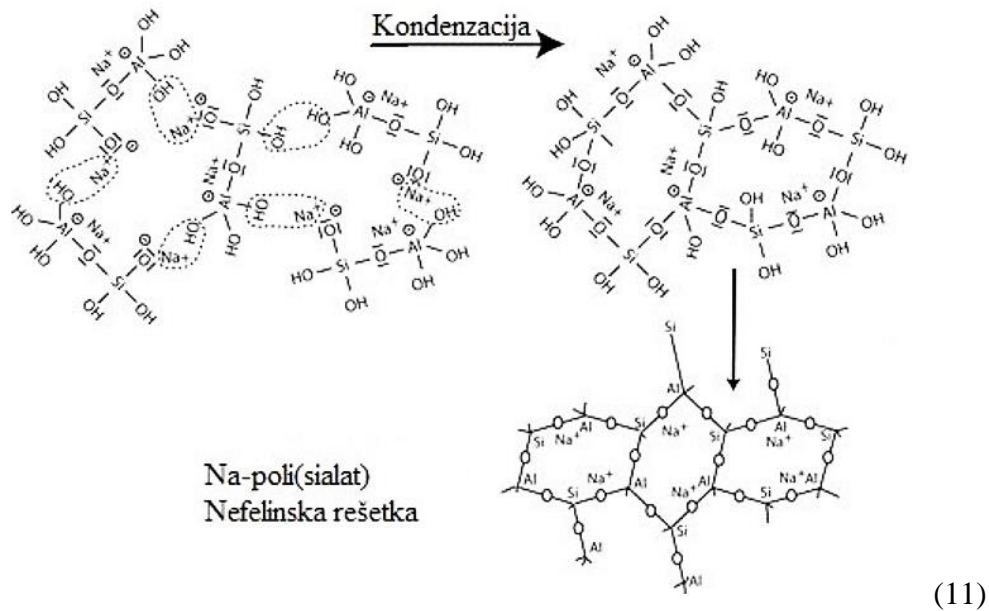
4. Korak: Daljnje nastajanje silanol Si-OH grupa i izolacija molekule orto-sialata, primarne jedinice u geopolimeizaciji,



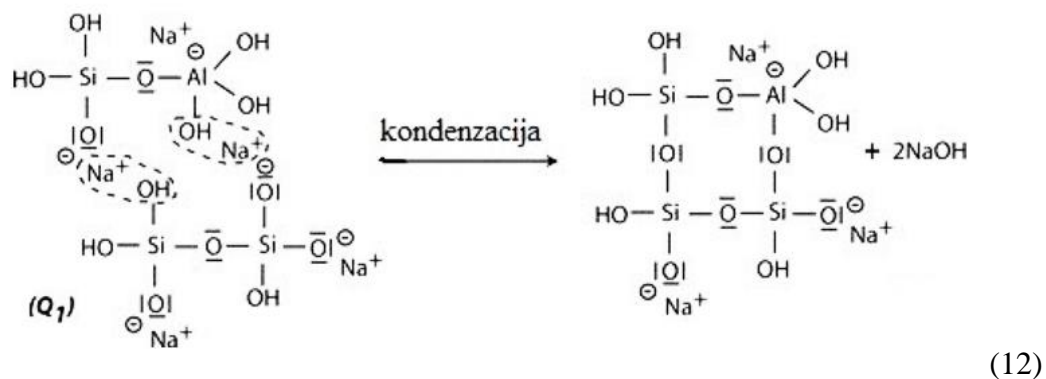
5. Korak: Reakcija bazičnog silokso spoja Si–O<sup>−</sup> s kationom Na<sup>+</sup> i nastajanje Si–O–Na veze,



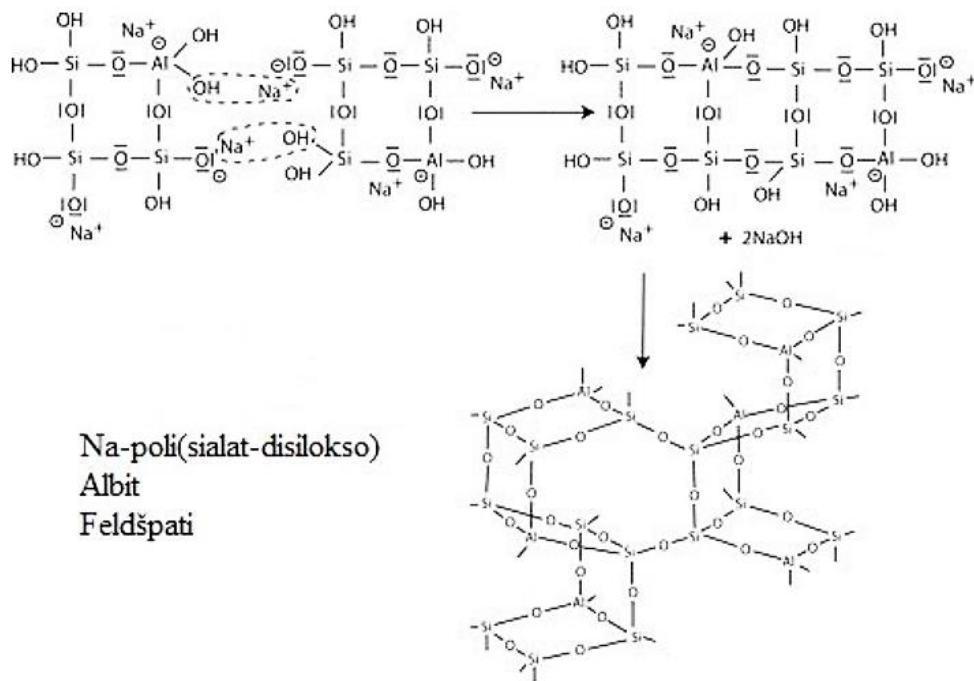
6. Korak (a): Kondenzacija među molekulama orto-sialata, preko reaktivnih grupa Si–O–Na i Al–OH, s izdvajanjem molekule NaOH, te stvaranje ciklo-tri-sialatne strukture. NaOH se oslobađa i dalje reagira. Sljedi daljnja polikondenzacija u Na-poli(sialat) nefelinsku rešetku,



6. Korak (b): U prisutnosti vodenog stakla (topljivi Na-polisiloksonat) dolazi do kondenzacije među reaktivnim grupama Si–ONa, Si–OH i Al–OH, molekulama di-siloksonata ( $Q_1$ ) i orto-sialata, te stvaranja orto-sialat-disilokso cikličke strukture, gdje se NaOH oslobađa i reagira ponovo,



## 7. Korak: Daljnja polikondenzacija u Na-poli(sialat-disilokso) rešetku albita,



### 2.6.2. Sol-gel postupak

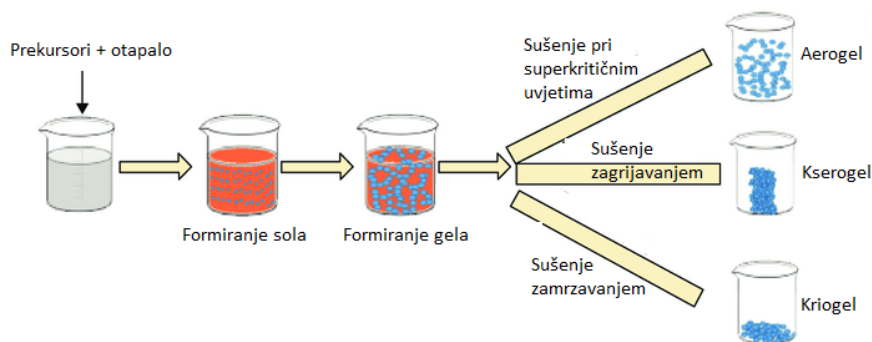
Sol-gel metoda je svestrana tehnika sinteze koja se primarno koristi za proizvodnju anorganskih oksida i keramičkih nanočestica na niskim temperaturama. [24].

Sol-gel metoda nudi nekoliko ključnih prednosti koje je čine preferiranom tehnikom za sintezu naprednih materijala. Prvo, to je isplativ i jednostavan proces koji omogućuje proizvodnju homogenih višekomponentnih sustava, omogućujući razvoj materijala s visoko uređenom i dobro povezanom mrežnom strukturom. [26] Svestranost sol-gel metode omogućuje inovativne primjene, kao što je razvoj vatrootpornih kompozita i hidrofobnih premaza za primjenu u zrakoplovstvu. [26]

Sol-gel sinteza sastoji se od pripreme sola, umrežavanje sola u gel te isparavanja otapala. Sol se sastoji od vrlo sitnih čvrstih čestica promjera od 1 nm do 1 μm koje su jednoliko dispergirane u tekućini, dok je gel koloidna suspenzija tekućine u krutini.

Za početak procesa sinteze prekursori se moraju otopiti u odabranom otapalu u kojem će doći do kemijske reakcije i formiranja sola. Sol se može pripremiti iz organskih i anorganskih prekursora kao što su nitrati i alkoksidi te se može sastojati od čestica oksida ili polimernih klastera.

Nakon nastanka sola, dolazi do umrežavanja čestica unutar otopine te formiranja gela. Nakon geliranja, produkt sinteze se suši na povišenoj temperaturi te dolazi do isparavanja otapala. Dobiveni produkt je krutina koja se naziva kserogel te može imati i do 10 puta manji volumen od samog gela. Krajnji rezultat sol-gel procesa su ultračisti, homogeni anorganski oksidni materijali s poželjnim svojstvima poput tvrdoće, optičke transparentnosti, kemijske postojanosti, ciljane poroznosti, otpornosti na visoke temperature, itd. Također, moguće je proizvesti materijale u različitim formama: ultrafini sferični prašci, tanki filmovi i prevlake, keramička vlakna, mikroporozne anorganske membrane, monolitna keramika i staklo te ekstremno porozni aerogelovi. Tijek sol-gel procesa i nastali materijal ovise o brojnim čimbenicima kao što su pH, temperatura, vrijeme reakcije, vrsta i koncentracije reagensa, način miješanja smjese i dr. [27, 28, 29]



Slika 3. Shematski prikaz principa provedbe sol-gel sinteze (preuzeto i prilagođeno [31])

## 2.7. Tankoslojna konfiguracija

### 2.7.1. Dr. Blade

Rakel noža (Dr. Blade) je tehnika koja se naširoko koristi za proizvodnju filmova na velikim površinama. Rakel nož relativno je nov proces, izvorno razvijen 1940-ih, a sada postaje priznata metoda preciznog premazivanja. U postupku, dobro izmiješana masa koja se sastoji od suspenzije čestica zajedno s drugim dodacima (kao što su veziva, disperzanti ili plastifikatori) stavlja se na podlogu iza oštrice. Kada se uspostavi konstantno relativno kretanje između oštrice i supstrata, suspenzija se proteže preko supstrata i oblikuje tanki sloj. [31]

U ovoj metodi otapalo ima ključnu ulogu u određivanju morfologije, debljine i kristalizacije filma. Odabir otapala u premazu za oštricu može utjecati na površinsku napetost i viskoznost prevlake, čime utječe na ujednačenost filma, debljinu i razvoj kristala. Odabirom otapala koja pružaju izvrsnu topljivost i stabilnost za prekursorske materijale, kao i kontrolom brzine

isparavanja otapala i temperature tijekom procesa premazivanja, inženjering otapala može se koristiti za optimizaciju procesa premazivanja.

Na kvalitetu filma utječu priroda površine supstrata, brzina oštrice, priroda otapala (npr. sastav, koncentracija, viskoznost), temperatura žarenja i atmosfera, itd. Temperatura i brzina isparavanja otapala ključni su za regulaciju stvaranja tankih filmova. Kim i suradnici otkrili su da postupak odgođenog sušenja otapala potiče rast velikih kristala koji se trenutno pretvaraju u oštrice otopine.

Uz temperaturu, drugi parametri, kao što je brzina nanošenja, također su povezani s debljinom filma. Dodatno, dokazano je da se filmovi dobre kvalitete mogu proizvesti kombiniranjem premazivanja oštricama s brzom toplinskom obradom [32].

## 2.8. Adsorpcijska i kation izmjenjivačka svojstva geopolimera

Geopolimeri pokazuju izvanredna svojstva adsorpcije i kationske izmjene, što ih čini prikladnima za primjenu u remedijaciji okoliša. Njihova jedinstvena struktura i sastav doprinose njihovoj učinkovitosti u adsorpciji različitih kationa. Glavna priroda geopolimera je tendencija drastičnog smanjenja mobilnosti većine iona teških metala sadržanih unutar geopolimerne strukture, otpornost na kiselinu i vatru, postavljanje masti, niska propusnost i dobra otpornost na cikluse smrzavanja i odmrzavanja.

### 2.8.1. Pročišćavanje otpadnih voda

Uloga geopolimera u pročišćavanju otpadnih voda istraživana je prije nekoliko godina. Od ostalih geopolimernih adsorbenata, leteći pepeo je najzastupljeniji za uklanjanje teških metala jer se oslanja na jeftin i lako dostupan otpad. Adsorpcijski kapacitet adsorbiranih teških metala obično je modeliran Langmuir-ovom i Freundlichovom izotermom. Čimbenici koji utječu na adsorpcijski kapacitet su pH, doza adsorbensa, početna koncentracija, vrijeme kontakta i temperatura. Obično se povećavaju doza i vrijeme kontakta, a početna koncentracija će povećati kapacitet upijanja do određene točke prije konstante. Zaključuje se da se geopolimerni adsorbens može koristiti kao alternativa skupom aktivnom ugljenu, te da učinkovito uklanja teške metale iz otpadnih voda. [33]

## 2.8.2. Mehanizmi adsorpcije kationa

Geopolimeri, posebno natrijev aluminosilikat hidrat (NASH), pokazuju značajan kapacitet adsorpcije kationa na koji utječu faktori kao što su omjeri Si/Al i ionske karakteristike. Elektrostatsko privlačenje i ionska izmjena ključni su u ovom procesu, pri čemu kationi poput  $\text{Na}^+$  pokazuju veću adsorpciju od  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cs}^+$  zbog svog ionskog potencijala i veličine. [34]

Specifična površina i poroznost geopolimera povećavaju njihovu adsorpcijsku sposobnost. U istraživanjima dokazano je povećanje vrijednosti vodljivosti geopolimernog spoja usred povećanja kontaktne površine između zrna i rezultirajućeg transporta nositelja naboja. Nadalje za tanke filmove uočeno je povećanje vodljivosti zbog daljnjeg smanjenja debljine uzorka. S povećanjem omjera Si:Al, istosmjerna vodljivost opada za 1,5:1 Si:Al uzorak, a zatim raste za najveći omjer Si:Al (2:1). Opažena značajka bila je povezana s ionima  $\text{Na}^+$  i njihovom okolinom; natrijevi ioni imaju puno nižu pokretljivost u geopolimerima očvrnutim na sobnoj temperaturi. Izotropni Na u vodenom stanju i uočene veće stope polimerizacije još jednom ukazuju na korisna električna svojstva. Moguće je predložiti proširenje primjenjivosti geopolimera kao isplativih i ekološki prihvatljivih alternativnih materijala za upotrebu u poluvodničkim uređajima, ističući njihovu primjenjivost kao sastavnih dijelova fotonaponskih fasadnih sustava. [35]

Geopolimerna anorganska veziva nude prednosti u odnosu na tradicionalni Portland cement i prikladnija su za ugradnju električno vodljivih aditiva za poboljšanje svojstava prijenosa elektrona i iona. Geopolimerna matrica ima amorfnu aluminosilikatnu strukturu makromolekula s građevnim tetraedarskim silikatnim i aluminatnim spojevima koji također grade kristale zeolita. Za stvaranje geopolimera, specifični prekursori praha, obično metakaolin i/ili leteći pepeo, aktiviraju se s alkalno-silikatnim otopinama što rezultira jedinstvenom molekularnom strukturom. Geopolimeri posjeduju visoku povezanost pora i određenu inherentnu ionsku vodljivost u vlažnim uvjetima zbog visoke ionske snage otopine pora. Hanjitsuwan i suradnici pokazali su da vodljivost matrice geopolimera letećeg pepela ovisi o koncentraciji NaOH, frekvencijskom spektru i omjeru aktivator/pepeo. [36]

### 2.8.3. Strukturne karakteristike

Trodimenzionalna mrežasta struktura geopolimera omogućuje visoke specifične površine, olakšavajući adsorpciju metalnih kationa, aniona, pa čak i plinova. Simulacije molekularne dinamike pokazuju da se optimalne konfiguracije za adsorpciju kationa pojavljuju unutar aluminosilikatnog okvira, povećavajući stabilnost i smanjujući mogućnost ispiranja. [37, 38]

Geopolimer posjeduje različite afinitete prema raznim metalnim ionima. Nakon izmjene s drugim metalnim ionima, glavna struktura geopolimera je zadržana. Metalni ioni velikog radijusa imali bi veći utjecaj na postojeće stanje i količinu molekula vode u geopolimeru. Štoviše, specifična površina geopolimera nakon izmjene s metalnim ionima smanjuje se kao funkcija njihovog radijusa. Moglo bi se zaključiti da bi mjesta za ionsku izmjenu mogli biti različiti prstenovi ili čak šupljine raspoređene na površinskom sloju geopolimera. Nadalje, prstenovi raspoređeni u strukturi geopolimera bili su prevladavajući u prstenovima od 6, 8, 10 ili čak 12 članova kako bi se održala stabilnost strukture i ravnoteža naboja s kationima. [39]

## 2.9. Metode karakterizacije (XRD, TG/DTA, ATR-FTIR)

### 2.9.1. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD – engl. *X-ray diffraction*) analitička je metoda u kojoj se difrakcijom rendgenskih zraka na atomskim ravninama u kristalnoj strukturi uzorka stvara difraktogram. Dobiveni difraktogram daje informacije o faznom sastavu uzorka, prisutnosti onečišćenja, kristalnoj strukturi, veličini kristalita, naprezanjima u kristalnoj rešetci i dr. [28, 40]

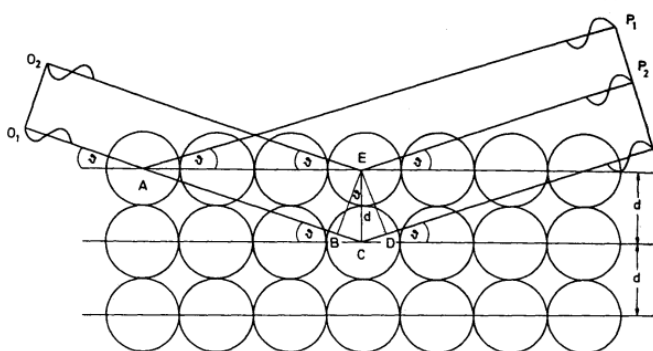
Rendgensko zračenje definira se kao elektromagnetsko zračenje u području od  $10^{-8}$  do  $10^{-15}$  m. Spektar rendgenskog zračenja sastoji se od kontinuiranog i linijskog spektra. Linijski spektar koristi se u rendgenskoj difrakciji jer zrake linijskog spektra imaju točno određenu valnu duljinu, a njihov intenzitet mnogo je veći od intenziteta kontinuiranog spektra. Pri ozračivanju materijala rendgenskim zračenjem dolazi do više pojava, pri čemu najveću važnost ima difrakcija rendgenskih zraka. Do difrakcije dolazi jer rendgenske zrake koje padnu na atom pobuđuju elektrone na osciliranje te oni postaju izvor elektromagnetskih zraka koje emitiraju u svim smjerovima. [28]

Amorfne tvari daju XRD difraktogram bez karakterističnih pikova. Međutim, tvari koje imaju kristalnu ili semikristalnu strukturu difraktiraju rendgenske s različitih ploha u kristalu. Prema Braggovom zakonu (13) difraktirane rendgenske stvaraju konstruktivne interferencije koje se manifestiraju kao difrakcijski maksimumi na XRD difraktogramu. [41]

Braggov zakon opisuje difrakciju rendgenskog zračenja na kristalu kao interferenciju na usporednim ravninama koje prolaze kroz čvorišta kristalne rešetke:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (13)$$

gdje je  $n$  cijeli broj,  $\lambda$  valna duljina zračenja,  $d$  međuplošna udaljenost te  $\theta$  difrakcijski kut (slika 4). [42]



Slika 4. Shematski prikaz interferencije rendgenskih zraka [42]

Prije XRD analize uzorke je potrebno usitniti u fini prah. Tijekom mjerenja uzorak se rotira te se time mijenja kut upadnog zračenja (difrakcijski kut  $\theta$ ). Detektorom se mjeri intenzitet difraktiranog zračenja te se dobiva ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu  $\theta$ . [43]

### 2.9.2. Termogravimetrijska analiza / Diferencijalna toplinska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) metoda je toplinske analize kojom se mjere promjene fizikalnih i kemijskih svojstava materijala u ovisnosti o temperaturi (uz konstantnu brzinu zagrijavanja) ili u funkciji vremena (uz konstantnu temperaturu). TGA može pružiti informacije o fizikalnim i kemijskim fenomenima kao što su fazni prijelazi uključujući taljenje, isparavanje i sublimaciju, polimorfne transformacije te apsorpciju i desorpciju ili kemisorpciju, desolvataciju (osobito dehidraciju) i razgradnju. TGA se obično koristi za određivanje karakteristika pojedinih materijala koji pokazuju gubitak ili porast mase uslijed razgradnje, oksidacije ili gubitka hlapljivih komponenti kao što je vlaga. Uobičajene primjene TGA



uključuju karakterizaciju materijala kroz usporedbu s bazom podataka, proučavanje mehanizama razgradnje i kinetike reakcije, određivanje organskog sadržaja u uzorku te određivanje sadržaja anorganskih tvari u uzorku što može biti korisno za potvrđivanje predviđenih struktura materijala ili jednostavno korišteno kao kemijska analiza. Na ordinati TGA krivulje označava se postotak gubitka mase, a na apscisi temperatura. [44]

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) tehnika je u kojoj se termoparom mjeri razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka. U ispitivanom uzorku uslijed reakcije dolazi do odstupanja temperature od zadanog temperaturnog programa, što se bilježi kao DTA signal:  $dT/dt$ . [42]

Tehnika kombinira jednostavnost mjerenja krivulja grijanja ili hlađenja s kvantitativnim značajkama kalorimetrije. Temperatura se mjeri kontinuirano kao pri određivanju krivulje grijanja ili hlađenja, a diferencijalno mjerenje temperature omogućava izračun razlike protoka topline između referentnog i ispitivanog uzorka koji se drže u gotovo identičnom okruženju pomoću DTA peći. [45]

Simultana termogravimetrijska i diferencijalna toplinska analiza (TG/DTA) korisna je tehnika koja omogućuje karakterizaciju čvrstih materijala. Karakterizacija uključuje određivanje gubitka mase sušenjem, temperature faznih prijelaza, toplinske stabilnosti te prisutnosti vezane ili nevezane vode u uzorku. TG/DTA kombinira mjerenje promjene mase uzorka kao funkcije temperature (TG) s temperaturnom razlikom uzorka u usporedbi s inernim referentnim materijalom kao funkcije temperature (DTA).

TG/DTA podaci izvedeni su iz odziva uzorka na program grijanja. U DTA temperatura uzorka ostaje konstantna tijekom endotermnog prijelaza, dok se temperatura uzorka povećava tijekom egzotermnog prijelaza. Istovremeno se dobiva TG krivulja dajući odgovarajuću krivulju promjene mase. Ove dvostruke informacije čine tumačenja jednostavnijima od onih uz korištenje samo jedne od ovih tehnika.[46]

### 2.9.3. Prigušena potpuna refleksija / Infracrvena spektroskopija Fourierove transformacije

Prigušena potpuna refleksija (ATR - Attenuated total reflectance) metoda je uzorkovanja koja omogućuje izravno ispitivanje krutih ili tekućih uzoraka bez daljnje pripreme. Koristi potpunu unutarnju refleksiju za stvaranje kratkotrajnog vala koji prodire kroz uzorak, pružajući vrijedne molekularne informacije.

ATR se često koristi s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) (ATR-FTIR spektroskopija) jer omogućuje preciznu analizu krutih i tekućih uzoraka, te tako pojednostavljuje mjerenje gotovo svih tvari.

ATR-FTIR spektroskopija koristi se za identificiranje kemijskih spojeva, proučavanje molekularnih struktura, ispitivanje površinskih svojstava, analize polimera, istraživanje biomolekula, praćenje kemijskih reakcija i procjenu sastava materijala u industrijama kao što su farmaceutska industrija, znanost o materijalima, forenzika i analiza okoliša.

Budući da ATR-FTIR može mjeriti spektre bez potrebe za bilo kakvom pripremom uzorka ili razrjeđivanjem, ATR spektroskopija je pronašla primjenjivost u analizi krutih i tekućih materijala.

U ATR-FTIR, svjetlosna energija prolazi kroz optički materijal (tj. ATR senzor) koji ima dvije glavne karakteristike. Materijal mora biti optički proziran za frekvenciju energije tako da materijal senzora apsorbira malo ili nimalo zračenja, te materijal ATR senzora ima indeks loma koji je viši od indeksa loma okolnog medija tako da ATR djeluje kao valovod, interno reflektirajući svjetlosnu energiju. [47]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada sastoji se od pripreve uzorka alumosilikata 1:1 mulitnog sastava te geopolimerizacije različitim sintezama. Metode karakterizacije ispitivanog uzorka uključuju XRD, TG/DTA I ATR-FTIR.

Za izradu rada korištena je kaolinitna glina. Karakteristike takve gline su su: udio  $\text{SiO}_2$  56,50 mas.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  39,17 mas.%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,39 mas.%,  $\text{K}_2\text{O}$  2,28 mas.%,  $\text{CaO}$  0,08 mas.%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,84 mas.%,  $\text{MgO}$  0,73 mas.%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,02 mas.%,  $\text{TiO}_2$  <0,01 mas.%, te  $\text{SO}_3$  0,01 mas.% (Tablica 4.)

Oksidni sastav kaolinitne gline određen XRD analizom u akreditiranom Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju HEP-proizvodnje d.o.o.

Tablica 4. Oksidni sastav kaolinitne gline

Komponenta	Sastav / mas. %
$\text{SiO}_2$	56,50
$\text{Al}_2\text{O}_3$	39,17
$\text{Na}_2\text{O}$	0,39
$\text{K}_2\text{O}$	2,28
$\text{CaO}$	0,08
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,84
$\text{MgO}$	0,73
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,02
$\text{TiO}_2$	<0,01
$\text{SO}_3$	0,01

#### 3.1. Priprema uzorka

##### 3.1.1. Termička obrada

U svrhu kemijske analize materijala uzorci kaolinitne gline podvrgnuti su termičkoj obradi tj. sušenju prema sljedećem postupku. Odvaga od 7g kaolinitne gline dodana je u 3 keramičke posudice. Mjerenje je provedeno na analitičkoj vagi Kern (slika 5) s preciznošću na dvije decimale. Keramičke posudice s uzorkom gline zatim su stavljene u peć Nabertherm MORE THAN HEAT 30-3000 °C (slika 6). Sušenje je provedeno na 700 °C, s brzinom zagrijavanja 10 °C / min tj. 70 minuta.



Slika 5. Analitička vaga Kern



Slika 6. Nabertherm MORE THAN HEAT 30-3000 °C

Nakon termičke obrade kaolinitne gline ponovno je provedeno vaganje uzoraka u keramičkim posudicama. Iz dobivenih rezultata možemo vidjeti da je došlo do smanjenja mase. Uz potvrdu s ostalim analizama zaključujemo kako je u procesu sušenja izašla kemijski vezana voda. (Tablica 5)

Tablica 5. Masa kaolinitne gline prije i nakon termičke obrade

Uzorak	Kaolinitna glina	Prije žarenja $m_1$ /g	Nakon žarenja $m_2$ /g	$\Delta m/g = m(H_2O)$
1	7,00	26,82	26,00	0,82
2	7,00	30,44	29,62	0,82
3	7,00	28,09	27,26	0,83

### 3.1.2. Priprema predmetnih stakalca

Prije nanošenja tankog filma bilo je potrebno pripremiti i očistiti predmetna stakalca debljine 1,0 - 1,2 mm. Za svaki uzorak korišteno je 6 predmetnih stakalca. U tu svrhu korištena je ultrazvučna kupelj Bandelin Sonorex (slika 8). Pločice su stavljene na nosač koji je stavljen

u veliku staklenu čašu, te je ona uronjena u tekućinu za pranje. Za prvo pranje koristio se aceton, zatim etanol te na posljetku destilirana voda. Svaki korak pranja provodio se 3 minute.



Slika 7. Predmetno stakalce za tanki film



Slika 8. Ultrazvučna kupelj Bandelin Sonorex

### 3.1.3. Postupak miješanja

Za dobivanje geopolimera potrebno ga je pomiješati s vodenim staklom i vodom. U ovom radu koristila su se  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , te  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  vodena stakla. Sastav vodenog stakla prikazan je u Tablici 6. Aktivacija metakaolina postigla se miješanjem 5g metakaolina s izračunatom količinom određenog vodenog stakla i vode ( Tablica 7.). Miješanje komponenti provodilo se ručno, te je trajalo 8 minuta.

U Tablici 8. prikazan je maseni omjer koji se također može nazvat vodo vezivni omjer. Omjer određuje teksturu i viskoznost gline koja će nastati aktivacijom metakaolina. U ovom radu

korištena je veća količina vode zbog olakšanja ručnog miješanja, te radi lakšeg izvlačenja tankih filmova.

Tablica 6. Sastav vodenog stakla

Vodeno staklo	Maseni udio / %			
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Natrijevo	33,20	17,48	–	50,33
Kalijevo	27,70	–	22,91	49,31
Natrij/Kalij	27,46	7,45	11,33	53,75

Tablica 7. Izračunati stehiometrijski sastav geopolimernih pasti

Uzorak	Metakaolin	Na-silikat	K-silikat	Na/K-silikat	H <sub>2</sub> O
1	5,00	6,70	0,00	0,00	3,20
2	5,00	0,00	7,80	0,00	3,10
3	5,00	0,00	0,00	7,85	2,50

Tablica 8. Sastav uzoraka

Uzorak	Molarni omjeri oksida								Maseni omjeri	
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /M <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	Masa vode/g	Masa veziva/g	Omjer punilo:vezivo	Masa kvarca/g	w/b	w/s
1	4,38	4,39	1,00	19,04	6,57	8,18	0,00	0,00	0,80	0,80
2	4,32	4,32	1,00	20,05	6,95	8,74	0,00	0,00	0,80	0,80
3	4,32	4,33	1,00	19,49	6,72	8,41	0,00	0,00	0,80	0,80



Slika 9. Uzorak metakaolina



Slika 10. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, te Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> vodena stakla

### 3.1.4. Nanošenje tankog filma

Postupak izvlačenja tankog filma provodio se pomoću rakel noža (Dr. Blade aplikatora) (Slika 11.). Debljina tankog filma određena je pomoću aplikatora te iznosi 80 μm. Aktivirani metakaolin nanosio se na prethodno očišćena predmetna stakalca. Tehnika funkcionira tako da se oštrica aplikatora postavi na fiksnu udaljenost od površine koju treba pokriti. Masa za premazivanje se zatim stavlja ispred oštrice, a oštrica se pomiče u ravnini s površinom, stvarajući tanki film.



Slika 11. Zehntner – 4 - sided Applicator

### 3.1.5. Postupak njegovanja u sušioniku

Nakon nanošenja tankog filma, predmetna stakalca su stavljena u zatvorenu plastičnu posudu. Posuda je stavljena su sušionik Nuve FN 400 (Slika 12.) na proces njegovanja. Sušenje je provedeno 24h na 45 °C. Teorijski predložena temperatura nalazi se između 30 °C i 60 °C, te je odlučeno da će se sušenje provoditi na srednjoj temperaturi. Ako bi temperatura bila

previsoka postojala bi mogućnost pucanja tankih filmova i promjene mehaničkih svojstava materijala.



Slika 12. Sušionik Nuve FN 400

## 3.2. Karakterizacija

### 3.2.1. XRD

Uzorak geopolimera usitnjavao se u prah u ahatnom tarioniku (Slika 13.). Usitnjeni uzorak prebačen je u nosač uzorka tj. pločicu s utorom, pazeći pritom da je površina uzorka potpuno ravna, jer neravnine mogu izazvati pogreške u analizi. Nosač se umeće u određeno mjesto u difraktometru i pomoću računala pokreće mjerenje rendgenskom difrakcijom.

XRD analiza rađena je na Shimadzu LabX XRD-6000 difraktometru (Slika 14.). Analiza je provedena na svim pripremljenim uzorcima i njihovi difraktogrami prikazani su na slikama 18 i 19. Snimanje je provedeno u području od 2,000 do 80,000 °CuK $\alpha$ , s brzinom snimanja 20000 °/min.



Slika 13. Ahatni tarionik





Slika 14. Shimadzu LabX XRD-6000 difraktometar XRD analiza također je rađena na Bruker D8 ADVANCE ECO difraktometru. (Slika 15.). Analiza je provedena na svim pripremljenim uzorcima i njihovi difraktogrami prikazani su na slici 20. Snimanje je provedeno u području od 20,00 do 80,00 °2θ.



Slika 15. Bruker D8 ADVANCE ECO difraktometar

### 3.2.2. TGA / DTA

TGA / DTA analiza provedena je na svim pripremljenim uzorcima. Mjerenje se provodilo u temperaturnom području od 25 do 1200 °C. Grafički prikaz nalazi se na slici 21.



Slika 16. Bruker TGA-IR

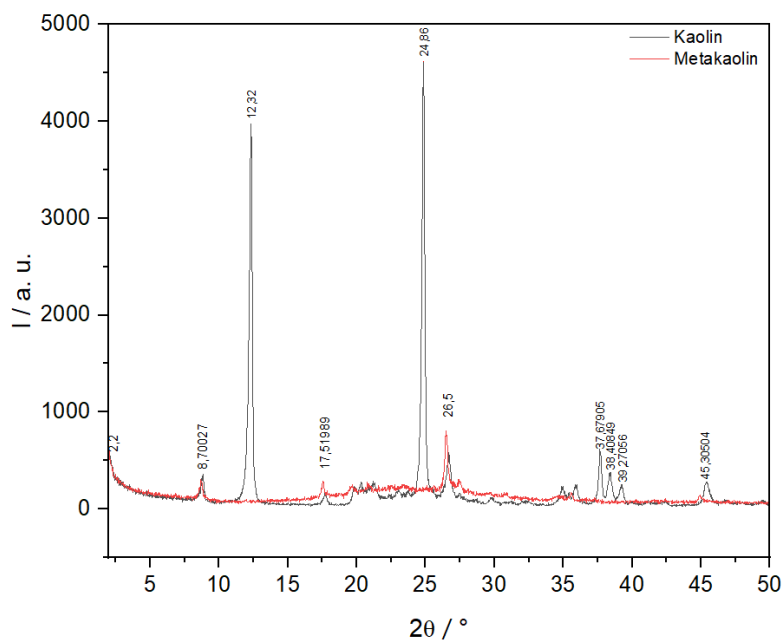
### 3.2.3. ATR / FTIR

ATR / FTIR analiza rađena je na Bruker VERTEX 70 FTIR spektrofotometru (Slika 17.). Analiza je provedena na svim pripravljenim uzorcima i njihovi spektri prikazani su na slikama 22 i 23.



Slika 17. Bruker VERTEX 70 FTIR spektrofotometar

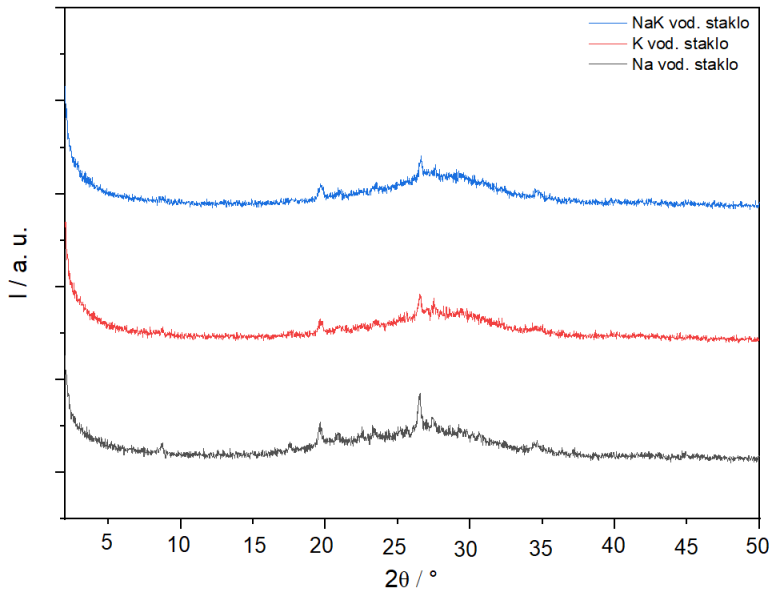
## 4. REZULTATI I RASPRAVA



Slika 18. Difraktogrami uzoraka kaolinitne gline i toplinski obrađene gline metakaolina.

Iz difraktograma se može vidjeti da kaolin pokazuje nekoliko oštrih i intenzivnih vrhova na određenim  $2\theta$  vrijednostima. Ovi vrhovi ukazuju na njegov kristalni sustav. Najistaknutiji pikovi za kaolin pojavljuju se približno na:  $12,3^\circ$ ;  $24,86^\circ$ ;  $26,5^\circ$ ;  $37,3^\circ$ ;  $39,7^\circ$ ;  $45,4^\circ$ . Ovi vrhovi odgovaraju karakterističnim refleksima kristalne strukture kaolinita, te je s time potvrđeno da se radi o kaolinitu. Crvena linija difraktograma predstavlja uzorak metakaolina, koji nastaje toplinskom dehidroksilacijom kaolina. Metakaolin prikazuje mnogo šire i manje intenzivne vrhove, što ukazuje na manje kristalnu strukturu u usporedbi s kaolinom. Transformacija iz kaolina u metakaolin vidljiva je iz smanjenja intenziteta i oštrote vrhova. To ukazuje na to da je kristalni poredak u kaolinu uglavnom izgubljen tijekom procesa pretvorbe u metakaolin, što dovodi do formiranja amorfnog aluminosilikatnog sustava.

XRD graf učinkovito pokazuje strukturu transformaciju iz kristalnog kaolina u amorniji metakaolin. Značajno smanjenje intenziteta i oštrote vrhova u spektru metakaolina ukazuje na uspješnu toplinsku aktivaciju kaolina, što je bitno u primjenama proizvodnje geopolimera, gdje je poželjan amorfni materijal zbog veće reaktivnosti.



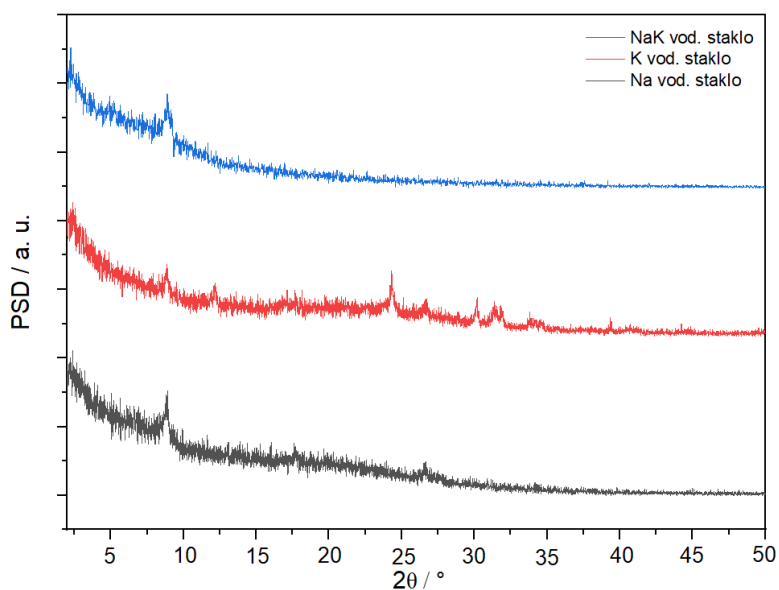
Slika 19. Difraktogrami uzoraka geopolimera s Na, K i NaK vodenim staklima.

Sva tri uzorka vodenog stakla pokazuju karakteristične široke pikove u području između  $20\text{--}40^\circ$ , što upućuje na prisutnost amorfne faze. Amorfna faza nema pravilnu kristalnu strukturu.

Intenziteti pikova se razlikuju među uzorcima. NaK vodeno staklo ima maksimume s najvišim intenzitetima, dok su pikovi nižeg intenziteta kod Na vodenog stakla i K vodenog stakla. Razlike u intenzitetu i položaju ovih pikova mogu ukazivati na različite stupnjeve uređenosti ili razlike u sastavu između uzoraka.

Iako su svi pikovi smješteni unutar sličnog raspona  $2\theta$  vrijednosti, postoje male razlike u njihovim točnim pozicijama i intenzitetu. To može biti posljedica različitih kemijskih sastava i različite veličine ionskog radijusa natrija (Na) i kalija (K) unutar strukture.

Difraktogram pokazuje da sva tri uzorka vodenog stakla imaju amorfnu strukturu. Specifične razlike među uzorcima mogu biti povezane s prisutnošću različitih elemenata (Na, K).



Slika 20. Difraktogrami na tankom sloju uzoraka geopolimera s Na, K i NaK vodenim staklima.

Uzorci geopolimera snimani su na tankom filmu rendgenskom difrakcijskom analizom. Sva tri uzorka imaju slične karakteristike, pokazujući široke difrakcijske vrhove, što je karakteristično za pretežno amorfne materijale. Široki vrhovi i niska intenzivnost ukazuju na to da uzorci imaju nizak red kristalnog uređenja.

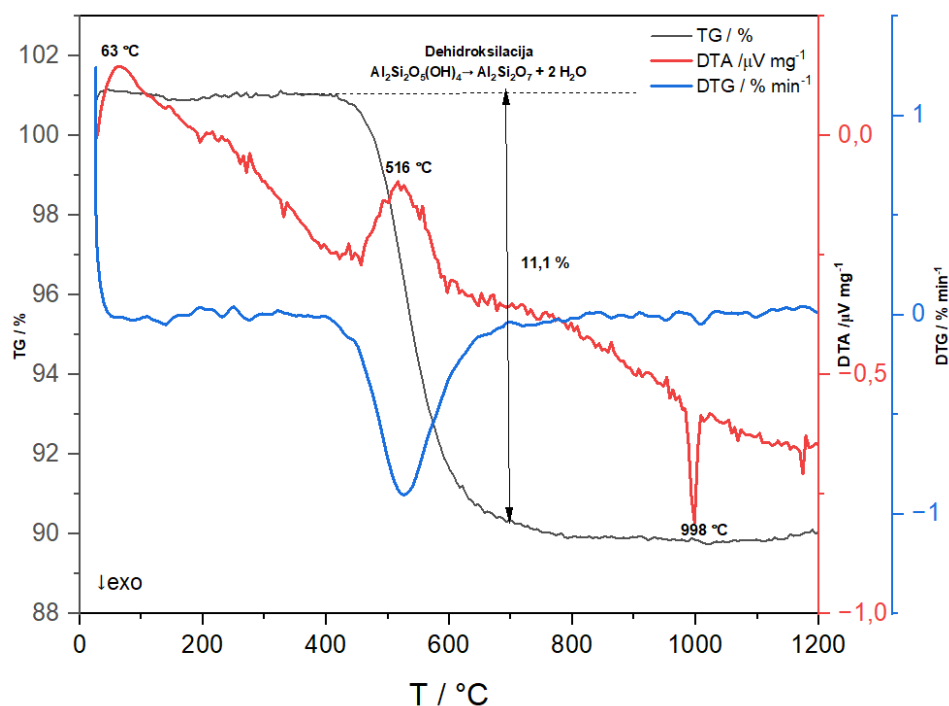
NaK vodeno staklo ima najviši intenzitet u početnim  $2\theta$  vrijednostima (oko  $10^\circ$ ), što ukazuje na nižu razinu uređenja strukture. Vrhovi su blago izraženi u usporedbi s ostalim uzorcima, što može ukazivati na varijacije u strukturi zbog prisutnosti oba elementa, natrija (Na) i kalija (K).

K vodeno staklo ima nešto niži intenzitet pikova od NaK uzorka, te također pokazuje nekoliko pikova između  $20^\circ$  i  $40^\circ$ , ali pokazuje slične karakteristike. Također pokazuje široke ali manje izražene pikove, što može biti rezultat različitog ionskog sastava (dominacija kalija).

Na vodeno staklo ima najniži intenzitet među tri uzorka, što ukazuje na nešto nižu razinu uređenja strukture u usporedbi sa ostalim vodenim staklima. Također su prisutni široki difrakcijski vrhovi.

Razlike u intenzitetu i obliku difrakcijskih vrhova između uzoraka pokazuju različite stupnjeve uređenosti strukture uzrokovane različitim ionskim sastavima (Na, K, i njihova kombinacija). NaK vodeno staklo ima najizraženiji amorfni karakter, dok je Na vodeno staklo nešto manje uređeno, što može utjecati na njegove fizičko-kemijske osobine u primjenama.

## TGA / DTA



Slika 21. Simultana TGA/DTA analiza kaolinitne gline.

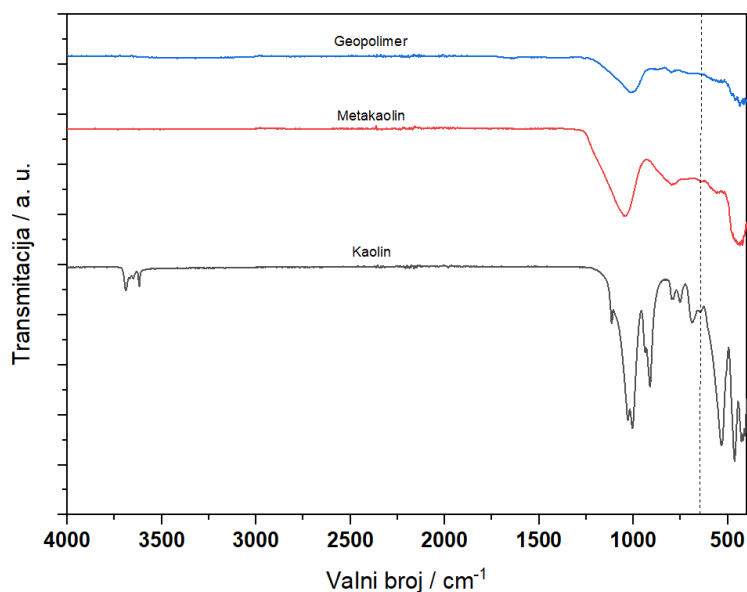
Graf prikazuje termogravimetrijsku analizu (TGA) i diferencijalnu toplinsku analizu (DTA) uz derivacijska termogravimetriju (DTG) za kaolin.

Na početku analize, masa uzorka je definirana kao 100%, te dolazi do gubitka mase od 11,1%. Značajan pad mase uzorka događa se između  $200^{\circ}\text{C}$  i  $600^{\circ}\text{C}$ , s maksimumom oko  $516^{\circ}\text{C}$ , što odgovara dehidroksilaciji kaolina. Ovaj gubitak mase povezan je s gubitkom kemijski vezane vode. Daljnji manji gubitak mase događa se oko  $998^{\circ}\text{C}$ , što može ukazivati na daljnje razgradnje materijala.

Diferencijalna toplinska analiza prikazuje endotermni vrh pri  $63^{\circ}\text{C}$ . Ovaj pik obično je povezan s isparavanjem slobodne vode ili površinsko vezane vode. Endotermni vrh pri  $516^{\circ}\text{C}$  odgovara dehidroksilaciji, što je potvrđeno gubitkom mase u TGA analizi. Egzotermni vrhovi pri  $998^{\circ}\text{C}$  ukazuju na egzotermne reakcije koje mogu biti povezane s kristalizacijom ili rekristalizacijom materijala.

Derivacijska termogravimetrija prikazuje brzinu promjene mase. Plava linija pokazuje brzinu gubitka mase tijekom zagrijavanja. Najveća brzina gubitka mase događa se oko  $516^{\circ}\text{C}$ , što potvrđuje proces dehidroksilacije. Maksimalna negativna brzina ukazuje na najbrži pad mase u temperaturnom području gdje dolazi do dehidroksilacije.

Glavni događaj na grafu je dehidroksilacija materijala (aluminijev silikat hidroksid), koja se događa oko 516 °C, s gubitkom mase od 11,1%. Egzotermni efekti oko 998 °C sugeriraju moguće promjene u kristalnoj strukturi ili kristalizaciju materijala. Početni gubitak mase i endotermni vrh pri 63 °C ukazuju na gubitak adsorbirane vode. Ovaj graf pruža važne informacije o toplinskoj stabilnosti materijala, faznim promjenama i dekompoziciji pri zagrijavanju, što je korisno za razumijevanje ponašanja materijala pri visokim temperaturama.



Slika 22. IR spektri kaolinitne gline, toplinski obrađene gline metakaolina te geopolimera dobivenog iz metakaolina.

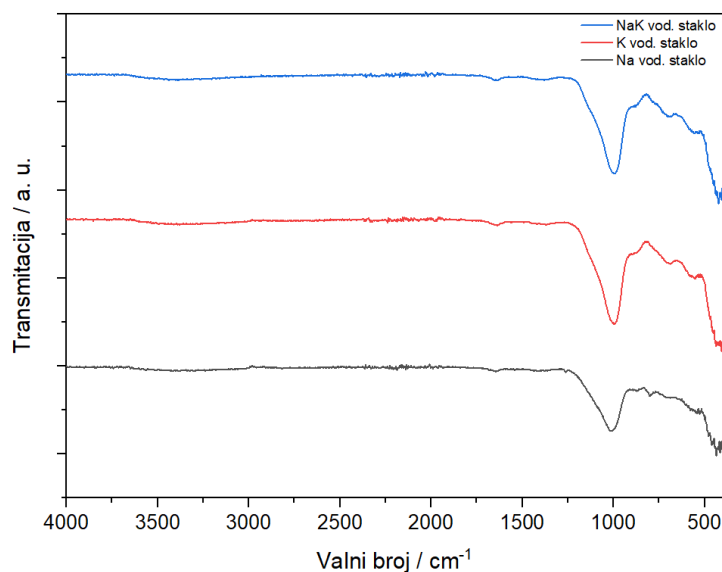
Graf prikazuje FTIR (Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom) spektre za uzorke kaolina, metakaolina, i geopolimera. FTIR spektroskopija se koristi za identifikaciju različitih kemijskih funkcionalnih grupa na temelju apsorpcije infracrvene svjetlosti, što rezultira različitim vrijednostima pikova u spektru.

Područje infracrvenog spektra označenog isprekidanom linijom naziva se područjem otiska prsta jer je ovo područje spektra gotovo jedinstveno za bilo koji spoj. Spektar kaolina pokazuje karakteristične apsorpcijske vrhove oko 3600 – 3700  $\text{cm}^{-1}$ , što odgovara vibracijama -OH skupina prisutnih u hidroksilnim slojevima kaolina. Jak vrh oko 1030  $\text{cm}^{-1}$  pripisuje se Si-O-Si vibracijama, što je karakteristično za silikatne materijale. Ostali vrhovi u području od 500 do 1000  $\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati Al-OH vibracijama i deformacijama tetraedarskih i oktaedarskih slojeva unutar kaolitne strukture.

Metakaolin pokazuje smanjenje intenziteta vrhova pri visokim valnim brojevima ( $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ ), što ukazuje na dehidroksilaciju kaolina pri zagrijavanju i stvaranje amornog aluminij-silikatnog materijala. Vrh koji se nalazi oko  $1080\text{ cm}^{-1}$  u spektru metakaolina povezan je sa Si–O–Si i Si–O–Al vibracijama koje su prisutne u amornom stanju. U području od  $500$  do  $800\text{ cm}^{-1}$  također se mogu uočiti promjene u spektru, što dodatno potvrđuje transformaciju materijala. Usporedbom spektara kaolina i metakaolina možemo primijetiti izostanak vrhova oko  $3600 - 3700\text{ cm}^{-1}$ , koji su karakteristični za -OH skupine. Time potvrđujemo da je došlo do izlaska kemijski vezane vode termičkom obradom kaolina.

Spektar geopolimera pokazuje dodatne promjene u odnosu na metakaolin. Vrhovi pri  $1000\text{ cm}^{-1}$  su pomaknuti i prošireni, što ukazuje na formiranje novih Al–O–Si veza tijekom polimerizacije. Pojava vrhova u regiji od  $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$  može biti povezana s prisutnošću karbonatnih ili drugih anorganskih faza koje se formiraju tijekom procesa geopolimerizacije. Smanjenje intenziteta u području oko  $3500\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na daljnje smanjenje hidroksilnih grupa kao posljedica polimerizacije.

Graf prikazuje transformacije koje se događaju tijekom procesa sinteze geopolimera, počevši od kaolina, preko metakaolina, do konačnog geopolimera. Transformacije su vidljive kroz promjene u FTIR spektrima, gdje se gube određeni vrhovi (hidroksilne grupe), a novi se pojavljuju (Si–O–Al i Al–O–Si veze), što ukazuje na kemijske promjene i stvaranje nove strukture unutar geopolimernog materijala.



Slika 23. IR spektri geopolimera dobivenih s Na, K i NaK vodenim staklima.



Ovaj FTIR graf prikazuje spektre za tri različita uzorka vodenog stakla: NaK vodenog staklo, K vodenog staklo i Na vodenog staklo.

Spektar NaK vodenog stakla pokazuje nekoliko značajnih apsorpcijskih vrhova, posebno u regijama oko  $1000\text{ cm}^{-1}$  i ispod  $500\text{ cm}^{-1}$ . Vrh oko  $1000\text{ cm}^{-1}$  može se pripisati Si–O–Si simetričnim i antisimetričnim vibracijama, što je karakteristično za silikatne strukture. Prisutnost vrhova ispod  $500\text{ cm}^{-1}$  može biti povezana s mrežnim vibracijama Si–O–M (gdje je M metalni ion, kao Na ili K).

Spektar K vodenog stakla sličan je spektru NaK vodenog stakla, ali s pomakom u intenzitetima i položaju nekih vrhova, što ukazuje na prisutnost različitih kationa u strukturi. Ovi pomaci mogu odražavati utjecaj  $\text{K}^+$  iona na strukturu stakla, pri čemu su vibracijske frekvencije lagano promijenjene zbog veće ionske veličine i drugačije kemijske okoline u odnosu na  $\text{Na}^+$ .

Na vodenog staklo također pokazuje karakteristične vrhove u regiji oko  $1000\text{ cm}^{-1}$ , ali s najmanjim intenzitetom u usporedbi s ostala dva uzorka. Prisutnost ovih vrhova upućuje na to da je struktura Si–O–Si dominantna, s naglaskom na utjecaj  $\text{Na}^+$  iona na vibracije. Povećana transmisija u području između  $500$  i  $1500\text{ cm}^{-1}$  sugerira manje deformacije mreže ili drugačiji stupanj uređenosti u usporedbi s NaK i K vodenim staklima.

FTIR spektri pokazuju da sva tri uzorka imaju silikatne strukture s prisutnim Si–O–Si vezama, ali s različitim vibracijama ovisno o specifičnom ionskom sastavu ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Razlike u položajima i intenzitetima vrhova reflektiraju utjecaj različitih kationa na strukturu stakla, gdje  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$  doprinose različitim promjenama u vibracijama mreže. Ovi rezultati pružaju uvid u kemijsku strukturu i utjecaj ionskog sastava na svojstva geopolimera.

## 5. ZAKLJUČAK

Ispitivani sustav uključivao je kaolinitnu glinu, termički obrađenu glinu metakaolin, te geopolimere dobivene miješanjem metakaolina i tri vrste vodenih stakala (Na, K i NaK).

Metakaolin je uspješno dobiven termičkom obradom kaolinitne gline u peći na 700 °C, s brzinom zagrijavanja 10°C / min tj. 70 minuta. Sa tri metode analize: XRD, TGA-DTA i ATR-FTIR potvrđen je nastanak metakaolina. Na difraktogramu metakaolin prikazuje mnogo šire i manje intenzivne vrhove, što ukazuje na amorfniiju strukturu u usporedbi s kaolinom. TGA/DTA spektar prikazuje značajan pad mase uzorka između 200 °C i 600 °C, s maksimalnom brzinom promjene oko 516 °C, što odgovara dehidroksilaciji kaolina, te nastanka metakaolina. ATR-FTIR spektar prikazuje izostanak pikova oko 3600 – 3700 cm<sup>-1</sup>, koji su karakteristični za –OH skupine i prisutni su u IR spektru kaolinitne gline. Time potvrđujemo da je došlo do izlaska kemijski vezane vode termičkom obradom kaolina.

Geopolimer je dobiven miješanjem određene količine metakaolina, vode i tri vrste vodenih stakala. Iz analize metodama XRD i ATR-FTIR potvrđen je nastanak geopolimera s vrlo sličnim svojstvima i strukturom. Do razlike dolazi zbog različite vrste kationa prisutnih u vodenim staklima. XRD analiza provedena je na praškastim uzorku dobivenog mljevenjem u ahatnom tarioniku i na uzorcima tankog filma koji su pripremljeni metodom rakel noža (Dr. Blade). Difraktogrami pokazuju da sva tri uzorka vodenog stakla imaju amorfnu strukturu, s varijacijama u intenzitetima i pozicijama pikova, koji odražavaju različite razine uređenja strukture. Specifične razlike među uzorcima povezane su s prisutnošću različitih elemenata (Na, K). FTIR spektri pokazuju da sva tri uzorka imaju silikatne strukture s prisutnim Si–O–Si vezama, ali s različitim vibracijama ovisno o specifičnom ionskom sastavu (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>). Razlike u položajima i intenzitetima vrhova reflektiraju utjecaj različitih kationa na strukturu stakla, gdje K<sup>+</sup> i Na<sup>+</sup> doprinose različitim promjenama u vibracijama mreže.

Geopolimeri su se pokazali kao izuzetno stabilni i ekološki prihvatljivi materijali s izvrsnim mehaničkim svojstvima, kemijskom otpornošću i toplinskom stabilnošću. Njihova kation izmjenjivačka kao i adsorpcijska svojstva čine ih idealnim za primjenu u građevinskoj industriji, ali i u drugim industrijama koje zahtijevaju visoku otpornost na agresivne okolišne uvjete.

## 6. POPIS KRATICA

DSC – Diferencijalna pretražna kalorimetrija

DTA – Diferencijalna toplinska analiza

DTG – Derivacijska termogravimetrija

FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

TGA – Termogravimetrijska analiza

XRD – Rendgenska difrakcija

## 7. LITERATURA

1. Kosor, T. (2017). Sinteza i karakterizacija geopolimera temeljenih na letećem pepelu. Doktorski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu.
2. Galović, A. (2019). Geopolimeri na bazi pepela kao adsorbenti za uklanjanje lantanida iz modelnih otopina. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
3. MacKenzie, K. J. D., Welter, M. (2014): 18 - Geopolymer (aluminosilicate) composites: synthesis, properties and applications, *Advances in Ceramic Matrix Composites* 445-470.
4. Kriven, W. M., Gordon, M., Bell, J. L. (2004). Geopolymers: nanoparticulate, nanoporous ceramics made under ambient conditions, *Microscopy and Microanalysis* 10, 404-405.
5. Kriven, W. M. (2018): „5.9 Geopolymer-Based Composites“, in Zweben, C.H. and Beaumont, P. (eds) *Comprehensive Composite Materials II*, vol. 5, 269-280.
6. Rukavina, M. (2021). Aluminosilikatni kompoziti. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
7. Davidovits, J. (2020): *GEOPOLYMER: Chemistry & Applications*, 5th edition., Saint-Quentin, Institut Geopolymere.
8. Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen, J. (2007) *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Singapore, John Wiley & Sons.
9. Davidovits, J., Bouterin, C. (1982) Wall or floor tiles for buildings etc. - made from mixt. contg. minerals and binder consisting of aluminosilicate cpds. which undergo polycondensation, FR Patent FR2528818A1.
10. Provis, J. L. (2006) *Modelling the Formation of Geopolymers*, PhD thesis, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Melbourne.
11. Glukhovskiy, V.D., Rostovskaja, G.S., Rumyna, G.V. (1980): High strength slag alkaline cements. In: *Proceedings of the seventh international congress on the chemistry of cement*, 3 164-168.
12. Davidovits, J. (2001) *Geopolymer chemistry and applications* 4th edition, San Quentin Institut Geopolymere.
13. Mandić, J. (2009): Primjena letećeg pepela u pripravi geopolimera. Diplomski rad, Kemijsko – tehnološki fakultet, Sveučilišta u Splitu.

14. Weise, K., Ukrainczyk, N., Koenders, E. (2023): Pozzolanic reactions of metakaolin with calcium hydroxide: Review on hydrate phase formations and effect of alkali hydroxides, carbonates and sulfates, *Materials & Design* 231, 112062.
15. Tole, I., Hambermehl-Cwirzen, K., Rajczakowska, M., Cwirzen, A. (2018): Activation of a Raw Clay by Mechanochemical Process—Effects of Various Parameters on the Process Efficiency and Cementitious Properties, *Materials*, 11, 10: 1860 .
16. Tole, I., Hambermehl-Cwirzen, K., Cwirzen, A. (2019): Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review, *Mineralogy and Petrology*, 113: 449-462.
17. Baláž, P. (2008): From minerals to nanoparticles. In: *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*, 177-256, Springer, Berlin, Heidelberg.
18. Teixeira, A., Fernandes, P., Jalali, S. (2002): Geopolymer manufacture and application - main problems when using concrete technology, *Proceedings of 2002 Geopolymer Conference*, Melbourne, Australia.
19. Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco M.T. (1999): Alkali-activated fly ashes, a cement for the future, *Cement and Concrete Research*, 29:1233-1329.
20. Palomo, A., Fernandez-Jimenez, A., Lopez-Hombrados, C., Lleyda, J.L. (2004): Precast elements made of alkali-activated fly ash concrete, *Eighth CANMET/ACI International Conference on Fly ash, Silica fume Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Las Vegas, USA.
21. Davidovits, J. (1999): Chemistry of geopolymeric systems terminology, 2nd *Geopolymer International Conference*, Université de Picardie, Saint-Quentin, Francuska.
22. Xu, H., van Deventer, J.S.J. (2002): Geopolymerisation of multiple minerals, *Minerals Engineering* 15: 1131-1139.
23. Davidovits, J. (1994): Properties of geopolymer cement, *Alkaline cement and concrete conference*, Kiev, Ukrajina, 131-149.
24. Latif, W.A., AL-Owaidi M.N. (2023): Review article: Sol-gel method, ‘‘synthesis and applications’’, *World Journal of Advanced Engineering Technology and Sciences*, 08(02):160–166.
25. Bifulco, A., Imperato, C., Passaro, J., Malucelli, G., Gaan, S., Aronne, A. (2023): Sol-gel Chemistry Approaches for the Manufacturing of Innovative Functional Composites for the Aerospace Sector, *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 2716, 13th

- EASN International Conference on: Innovation in Aviation & Space for opening New Horizons, Italija.
26. Mahato, S.S., Mahata, D., Panda, S., Mahata, S. (2023): Perspective Chapter: Sol-Gel Science and Technology in Context of Nanomaterials – Recent Advances. In: e-book Sol-Gel Method - Recent Advances, India.
  27. Figueira, R. B., Silva, C. J. R., Pereira, E. V. (2014): Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(1):1–35.
  28. Kurajica, S., Lučić Blagojević, S. (2017): Uvod u nanotehnologiju, HDKI, Zagreb.
  29. Terzin, A. (2022): 2D korelacija FTIR i UV-VIS spektara uzoraka Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> dopiranih s CO. Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
  30. Bokov, D. J., Turki A., Supat, C., Wanich, S., Ansari M., Iman S., Gabdrakhman, V., (2021): Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. In: *Advances in Materials Science and Engineering*,
  31. Cherrington, R., Liang, J. (2016): 2-Materials and Deposition Processes for Multifunctionality, Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality, 19-51.
  32. Jiao, J., Yang, C., Wang, Z., Yan, C., Fang, C. (2023): Solvent engineering for the formation of high-quality perovskite films, *Results in Engineering*, 18, 101158.
  33. Al Bakri Abdullah, A.M.M., Arif Zainol, M.R.R.M., Fared Murshed, M., Hariz-Zain, M., Faris, A.M., Bayuaji R. (2017): 4-Review on Adsorption of Heavy Metal in Wastewater by Using Geopolymer Nurliyana, *MATEC Web of Conferences* 97, Engineering Technology International Conference.
  34. Zhang, W., Li, J., Huang, X., Chen, Z., Lang, L., Huang, K.M. (2023): Unraveling the cation adsorption of geopolymer binder: A molecular dynamics study. *Chemosphere* 335:139118.
  35. Bafti, A., Rukavina, M., Mandić, V., Panžić, I., Pavić, L., Krajnc, A., Volavšek, J. (2023): Monitoring of the conductivity properties with respect to the development of geopolymer network, *Ceramics International*, 43, 14: 24598-24610.
  36. Zhang, S., Ukrainczyk, N., Zaoui, A., Koenders, E. (2024): Electrical conductivity of geopolymer-graphite composites: Percolation, mesostructure and analytical modeling *Construction and Building Materials* 411:134536.

37. Xu, J., Li, M., Zhao, D., Zhong, G., Sun, Y., Dong, X., Jie, H., Sun, J., Li, X., Zhu, W-Y., Li, M., Zhang, Z., Feng, Y., Liping, Z., Chunming, Z., Sun, X.Z. (2022): Research and Application Progress of Geopolymers in Adsorption: A Review. *Nanomaterials*, 12(17):3002-3002.
38. Duque-Redondo, E., Yamada, K., Masoero, E., Bañuelos, J., Manzano, P.H. (2023): Adsorption and migration of Cs and Na ions in geopolymers and zeolites. *Materials today communications*, 36:106496.
39. Tian, Q., Sasaki, K. (2019): Structural characterizations of fly ash-based geopolymer after adsorption of various metal ions. *Environmental Technology*, 42(6).
40. Kurajica, S., (2020): *Rendgenska difrakcija na prahu, HDKI i FKIT*, Zagreb.
41. Ermrich, M., Opper, D. (2013): *XRD for the analyst. Getting acquainted with the principles*. Panalytical, Kassel, Njemačka.
42. Macan, J. (2006): *Interna skripta iz vježbi Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.
43. Fišter, N. (2018): *FTIR i XRD analiza sedimenata i tla na području Plitvičkih jezera*. Diplomski rad, Gotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
44. Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajjadi, S. M., Issaabadi, Z. (2019): Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications. *Interface science and technology*, 28, 199-322.
45. Wunderlich, B. (2001): *Thermal Analysis*. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Ed: Jürgen Buschow, K.H., Cahn, R.W., Merton, C. Elsevier, 9134-9141.
46. Palermo, P.J. (2001): 6 - Solid Dosage-Form Analysis. *Separation Science and Technology*, 3, 235-267.
47. Mettler Toledo,  
[https://www.mt.com/hr/hr/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html](https://www.mt.com/hr/hr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html), pristupljeno 20.8.2024.