

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Mia O. Omerašević

PRIMENA FAZNIH TRANSFORMACIJA
CEZIJUM-IZMENJENIH ZEOLITA
ZA DOBIJANJE STABILNIH CEZIJUM-
ALUMINOSILIKATNIH KRISTALNIH
STRUKTURA, $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ i $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ –
POTENCIJALNIH MATRICA ZA
IMOBILIZACIJU JONA CEZIJUMA

-Doktorska disertacija-

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Mia O. Omerašević

PHASE TRANSFORMATION OF CESIUM-
EXCHANGED ZEOLITES

FOR OBTAINING STABLE CESIUM
ALUMINOSILICATE CRYSTALLINE
STRUCTURE, $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ AND $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ —
POTENTIAL MATRICES FOR THE
IMMOBILIZATION OF CESIUM ION

-Doctoral Dissertation-

Belgrade, 2017

Mentori

dr Vera Dondur, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Ljiljana Matović, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Članovi komisije

dr Nikola Vukelić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Bojana Nedić-Vasiljević, docent

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane

Izrada ove doktorske teze bila bi nemoguća da nije bilo pomoći nekih ljudi, kojima bih želela da iskažem zahvalnost.

Veliku zahvalnost dugujem Prof. dr Veri Dondur, dr Ljiljani Matović i Prof. dr Bojani Nedić-Vasiljević. Takođe, zahvalila bih se i Prof. dr Nikoli Vukeliću i dr Jovani Ružić.

Rezime

Ispitan je mehanizam visoko temperaturnih faznih transformacija cezijum (Cs) izmenjenih zeolita tipa LTA i klinoptilolita (CLI). Analizirane su osobine dobijenih faza u pogledu termalne stabilnosti i otpornosti na luženje jona cezijuma. Rezultati pokazuju da su dobijene stabilne kristalne aluminosilikatne strukture polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) i faze CAS ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) koje mogu biti matrice za imobilizaciju Cs jona.

Višestrukom jonskom izmenom zeolita LTA i klinoptilolita (CLI) iz ležišta Novaković (Prijedor, Bosna i Hercegovina) jonima Cs dobijeni su uzorci u kojima je Cs zamenio 37% jona u zeolitu tipa LTA i 81% jona u klinoptilolitu. Stepen kristaliničnosti LTA zeolita se znatno smanjuje nakon jonske izmene, dok u slučaju klinoptilolita nije došlo do većih strukturnih promena.

Termalno indukovane fazne transformacije sintetisanih Cs-izmenjenih zeolita (Na/Cs-LTA i Cs-CLI) su praćene metodama: DTA/TG, XRD i IC. Mehanizam faznih transformacija je takav da je prvi proces dehidracija, zatim, na višim temperaturama sledi amorfizacija i nakon toga rekristalizacija i formiranje novih kristalnih struktura. Proces dehidracije se različito odvija kod obe zeolitne strukture. Kod Na/Cs-LTA, potpuna dehidracija se završi do 900 °C, a najveći procenat vode (16%) se gubi u intervalu od 25-300 °C. Cs-CLI ima dva odvojena procesa dehidracije: prvi se odvija u intervalu od 25-500 °C, gde se gubi 13% vode, a drugi na znatno višim temperaturama, u intervalu (700-1000 °C) gde se gubi još 12% vode. Zeolit Na/Cs-LTA na 1000 °C rekristaliziše i nastaje mešavina dve faze: polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) i sekundarne faze nefelina koja je Na-aluminosilikat ($\text{Na}_2\text{AlSiO}_4$). Ove faze su stabilne sve do 1400 °C. U slučaju Cs-CLI, do rekristalizacije i stvaranja Cs-aluminosilikatne faze-CAS ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) dolazi na 1150°C. Ova faza je stabilna sve do 1300°C, a na 1400 °C se topi.

U cilju dobijanja kompaktnih uzoraka polucita i CAS faze koji bi posedovali zadovoljavajuću kompresionu čvrstoću i nizak procenat luženja cezijuma prahovi

Na/Cs-LTA zeolita i Cs-CLI su sinterovani (PLS-*pressureless sintering*) i toplo presovani (TP) na određenim temperaturama. Fazna transformacija u kojoj nastaje polucit kod toplo presovanog uzorka Na/Cs-LTA zeolita se odvija na 750 °C, što je za 250 °C niže od temperature na kojoj se ova faza formira u praškastom i sinterovanom uzorku. Fazna transformacija u kojoj nastaje CAS faza kod toplo presovanog uzorka Cs-CLI se odvija na 900 °C, što je, takođe, za 250 °C niže od temperature na kojoj se ova faza formira u praškastom i sinterovanom uzorku. Ispitivanja osobina uzoraka dobijenih toplim presovanjem su pokazala da je: prosečna vrednost kompresione čvrstoće TP-polucita iznosi 50 MPa, relativna gustina 94,9% od teorijske vrednosti i da su pore uglavnom izolovane jedna od druge i imaju prosečan prečnik od oko 5 mikrona. Prosečna vrednost kompresione čvrstoće TP-CAS je veoma niska svega iznosi 16 MPa. Uzorak ima relativnu gustinu 68,9% i visoku poroznost, što je posledica sprečene visoko-temperatureske dehidracije (700-1000 °C) praćene značajnim gubitkom vode (12%).

Ispitani proces luženja nakon 28 dana iz kompaktnih formi pokazuje da su brzine izluženja jona cezijuma iz polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$): TP-polucit ($2,602 \text{ g/m}^2$) i PLS-polucit ($3,735 \text{ g/m}^2$) znatno niže od brzina kojom Cs jon napušta CAS - ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) fazu: TP-CAS ($15,1872 \text{ g/m}^2$) i PLS-CAS ($7,532 \text{ g/m}^2$).

Ključne reči: jonska izmena, Na/Cs-LTA, Cs-klinoptilolit, fazne transformacije, sinterovanje, toplo presovanje, polucit, CAS faza

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK:

Abstract

The mechanism of high-temperature phase transformation of cesium (Cs) exchanged zeolites such as LTA and clinoptilolite (CLI) was investigated. Thermal stability of obtained phases and their resistance to Cs ion leaching was also analysed. It was shown that the obtained stable, crystalline aluminosilicate structures of pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) and CAS phase ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) can be used as matrices for Cs ion immobilisation.

Cs-exchanged zeolites were obtained after multiple ion exchanges of LTA zeolite and clinoptilolite (CLI) from Novaković deposit with cesium. Approximately 37% of ions in LTA zeolite and 81% of ions in CLI were replaced by Cs ions. After ion exchange, the crystallinity degree of LTA zeolite considerably decreased. On the other side, pronounced structural changes of clinoptilolite were not observed.

Thermally induced phase transformations of Cs-exchanged zeolites (Na/Cs-LTA and Cs-CLI) were studied by means of DTA/TG, XRD and IC. In both zeolites, the first step of transformation mechanism was dehydration which was followed by amorphisation at higher temperature. The final steps were recrystallization and formation of new crystal structures. The dehydration step was quite different for the above mentioned zeolites. In the case of Na/Cs-LTA, dehydration was complete at 900 °C. The largest loss of water (16%) was measured in temperature interval from 25 to 300 °C. On the other side, the dehydration of Cs-CLI is two-step process. Approximately 13% of water loss was measured in 25-500 °C temperature range whereas additional water loss of 12% was measured at much higher temperature (700-1000 °C). When heated to 1000 °C, Na/Cs-LTA zeolite underwent recrystallization which was followed by formation of two-phase mixture consisting of pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) and secondary Na-aluminosilicate phase ($\text{Na}_2\text{AlSiO}_4$), also called nepheline. Both phases are stable up to 1400 °C. On the other side, recrystallization of Cs-CLI was followed by formation of Cs-aluminosilicate phase, CAS phase, ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) at 1150 °C. This phase is stable up to 1300 °C and starts to melt at ~ 1400 °C.

In order to obtain solid samples of pollucite and CAS phase with sufficiently high compressive strength and low Cs leaching rate, Na/Cs-LTA zeolite and Cs-CLI powders were pressureless sintered, PLS (in the form of powder compact) and hot-pressed (HP) at certain temperatures. Pollucite formation during hot pressing of Na/Cs-LTA powder took place at 750 °C which was for 250 °C lower than the temperature of pollucite formation during pressureless sintering. Formation of CAS phase during hot pressing of Cs-CLI was observed at 900 °C, which was also for 250 °C lower than the temperature of CAS phase formation during pressureless sintering. The examination of properties of hot-pressed samples showed that the average compressive strength of HP-pollucite was 50 MPa, the relative density was 94.9% of theoretical density and pores were insulated with average diameter of ~ 5 µm. The average compressive strength of HP-CAS was fairly low, only 16 MPa. The relative density of 68.9% and high porosity were the consequences of suppressed, high-temperature dehydration (700 – 1000 °C) which was followed by considerable weight loss of water (12%).

The 28 days long leaching from sintered as well as hot-pressed samples showed that the Cs leaching rates from pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$): HP-pollucite (2,602 g/m²) and PLS-pollucite (3,735 g/m²) were considerably lower than those measured in CAS- ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) phase : HP-CAS (15,1872 g /m²) and PLS-CAS (7,532 g/ m²).

Key words: ion exchange, Na/Cs-LTA, Cs-clinoptilolite, phase transformation, sintering, hot pressing, pollucite, CAS phase

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials

UDC:

S A D R Ž A J

1. UVOD	1
1.2. Ciljevi rada	2
2. TEORIJSKI DEO.....	3
2.1. Zeoliti: struktura, osobine, tipovi	3
2.1.1. Jono-izmenjivačko svojstvo zeolita	7
2.1.2. Zeolit strukturnog tipa LTA (Linde type A)	8
2.1.3. Klinoptilolit.....	10
2.1.4. Cezijum-aluminosilikat (CAS faza)	13
2.1.5. Polucit	15
2.2. Problemi skladištenja radioaktivnih izotopa cezijuma	19
2.3. Fazne transformacije zeolita primenom temperature i pritiska	21
2.3.1. Visokotemperaturne termalno indukovane fazne transformacije zeolita	21
2.3.2. Dehidratacija zeolita i povećanje mobilnosti slobodnih vanmrežnih jona ..	22
2.3.3. Amorfizacija uzorka	23
2.3.4. Kristalizacija nove faze	25
2.3.5. Fazna transformacija	26
2.3.6. Difuzija	27
2.3.7. Osnove sinterovanja u čvrstoj fazi	29
2.3.7.1. Faze procesa sinterovanja	29
2.3.7.2. Toplo presovanje	31
3. EKSPERIMENTALNI DEO	33
3.1. Priprema uzoraka	33
3.1.1. Dobijanje Cs-zeolita jonskom izmenom.....	33
3.2. Termički tretmani.....	33

3.3. Metode karakterizacije	34
3.3.1. Rendgensko fluorescentna spektrometrija (XRF)	34
3.3.2. Rendgenostrukturalna difrakciona analiza (XRD).....	34
3.3.3. Diferencijalna termalna i termogravimetrijska analiza (DTA/TG).....	35
3.3.4. Kompresiona čvrstoća	35
3.3.5. Gustina sinterovanih uzoraka.....	36
3.3.6. Infracrvena spektroskopija sa furijeovom transformacijom (FT-IC).....	36
3.3.7. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	36
3.3.8. Test luženja cezijuma	37
4. REZULTATI I DISKUSIJA	39
4.1. Jonska izmena cezijuma u zeolitima: LTA i klinoptilolitu	40
4.2. Fazne transformacije Cs izmenjenih zeolita	44
4.2.1. Fazne transformacije Na/Cs –LTA zeolita	45
4.2.2. Fazne transformacije Cs – klinoptilolita	52
4.2.3. Molarne zapremine sintetizovanih faza polucita i CAS faze	60
4.3. Uticaj uslova sinterovanja na temperaturu formiranja polucita	64
4.3.1. Test luženja PLS-polucita i TP-polucita	73
4.4. Uticaj uslova sinterovanja na temperaturu formiranja CAS faze	76
4.4.1. Test luženja PLS-CAS-a i TP-CAS-a	85
5. ZAKLJUČAK	88
6. LITERATURA.....	90
7. PRILOZI.....	96

1. UVOD

Kristalne faze u sistemu $M_2O-Cs_2O-Al_2O_3-SiO_2$ gde M predstavlja jon nekog drugog alkalnog metala nisu još uvek dovoljno proučene. Delimično su poznati uslovi u kojim kristališe faza polucita $CsAlSi_2O_6$ i $CsAlSi_5O_{12}$ (CAS), ali je nedovoljno poznato kakav uticaj imaju joni drugih alkalnih i zemnoalkalnih metala na formiranje ovih i drugih faza koje u svojoj strukturi imaju jon cezijuma. Ispitivanje ovih sistema pored fundamentalnog značaja čiji je cilj razrešavanje mehanizama nastanka različitih aluminosilikatnih faza ima i praktičan značaj jer čitav niz ovih faza ima nizak ili negativan koeficijent temperaturnog širenja što ih čini izuzetno interesantnim za praktičnu primenu kao staklokeramika. Osim toga stabilne faze u kojima je cezijum izgrađivački katjon imaju veliki značaj zbog njihove potencijalne primene u skladištenju radioaktivnih izotopa cezijuma gde aluminosilikati cezijuma, kao što su faze $CsAlSi_2O_6$ (polucit) i $CsAlSi_5O_{12}$ (CAS), pokazuju obećavajuće osobine kao potencijalne matrice. Za sada su ispitivani različiti procesi sinteze ovih faza primenom sol-gel postupaka ili mešanje prahova oksida ili karbonata. Glavni nedostaci korišćenja ovih postupaka za dobijanje složenih mrežnih struktura se ogleda u tome, da je u njima osnova za dizajniranje željene strukture samo stehiometrija polaznog sistema. Osim nabrojanih, kao veoma atraktivan postupak za ovu primenu ispituje se proces u kome se cezijum jonskom izmenom inkorporira u strukturu različitih zeolita, a zatim se nastali cezijum izmenjeni zeolit prevodi visokotemperaturnom faznom transformacijom u stabilne aluminosilikatne faze. Pored toga, što bi ovaj postupak potencijalno imao veliki značaj do sada je objavljen relativno mali broj radova, a interesovanje za ovaj postupak porasloje nakon najnovijih nuklearnih incidenata.

Sinteza stabilnih aluminosilikatnih faza koje sadrže cezijum ovim načinom, ali na nižim temperaturama, dala bi veliki doprinos ovoj oblasti jer bi se omogućila akumulacija i imobilizacija radioaktivnog cezijuma u zeolitskoj strukturi i na taj način

umanjio problem isparljivosti cezijuma, kao i njegovo trajno skladištenje u visoko stabilnoj rešetkimrežnihaluminosilikata.

1.2. Ciljevi rada

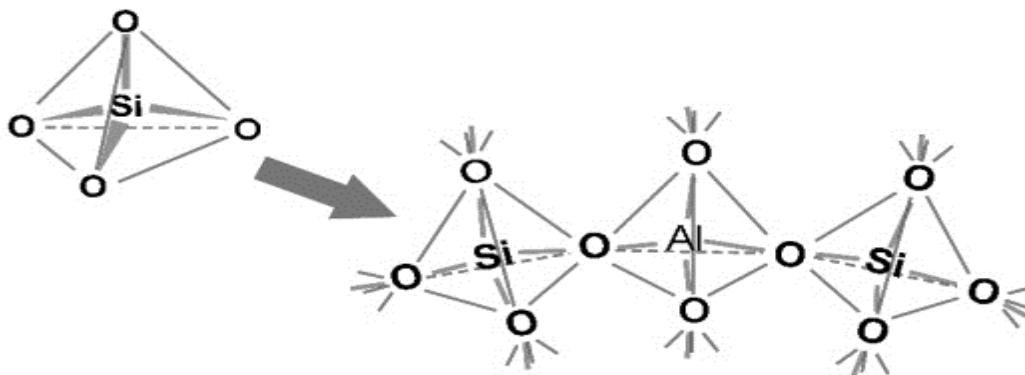
Polazeći od prethodnih premisa ciljevi ovog rada bili su:

- ispitivanje mehanizma termalno indukovanih faznih transformacija cezijum-izmenjenih zeolita sarazličitim odnosom Si/Al (klinoptinolit i LTA zeolit)
- definisanje uslova pri kojima dolazi do formiranja stabilnih aluminosilikatnih faza koje u svojoj strukturi sadrže cezijum Cs
- definisanje osobina dobijenih faza u pogledu termalne stabilnosti i otpornosti na luženje jona cezijuma
- ispitivanje mogućnosti da se dobijene faze svrstaju u potencijalne materijale pogodne za skladištenje radioaktivnog cezijuma:
 - a) ispitivanje uticaja sinterovanja bez primene pritiska i primene toplog presovanja na sintezu čvrstih uzoraka stabilnih cezijum-aluminosilikata adekvatne čvrstoće i niskog stepena luženja cezijuma.
 - b) definisanje uslova pri kojima je moguće postići smanjenje temperature fazne transformacije cezijum-izmenjenih zeolita primenom toplog presovanja što je od velike važnosti za potencijalnu primenu ovih materijala.

2. TEORIJSKI DEO

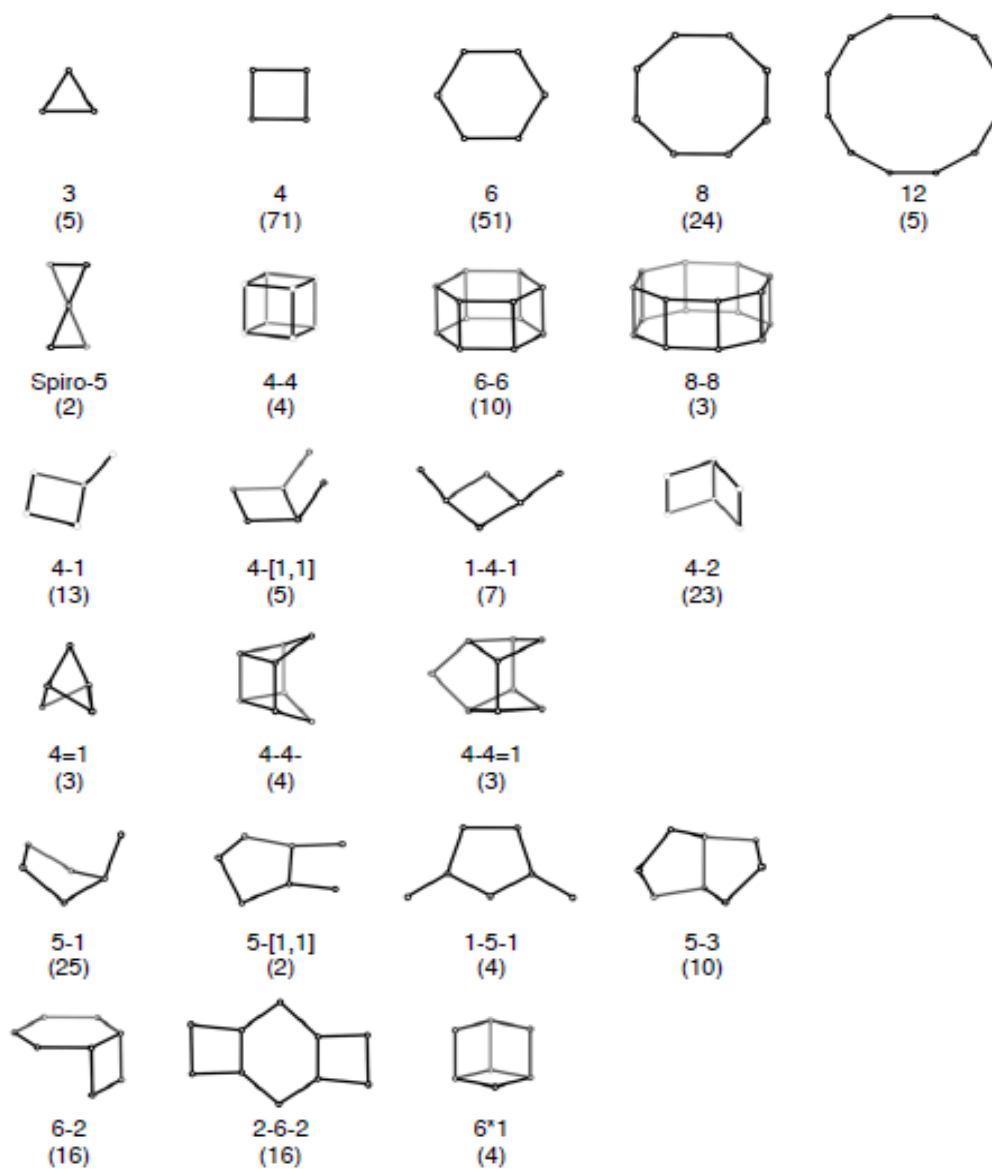
2.1. Zeoliti: struktura, osobine, tipovi

Zeoliti predstavljaju najveću grupu kristalnih aluminosilikata sa povezanom umreženom strukturom. Mreža im je sačinjena od SiO_4 i AlO_4 tetraedara koji međusobno dele svoje kiseonikove atome. Ovi tetraedri se često u skraćenoj oznaci prikazuju kao T-tetraedri i prema kristalohemijskim i strukturnim klasifikacijama predstavljaju primarnu izgrađivačku jedinicu aluminosilikatnih zeolita [1].



Slika 1. Šematski prikaz vezivanja osnovnih gradivnih jedinica u strukturi zeolita.

Tetraedri se dalje povezuju preko kiseonikovih atoma u sekundarne izgrađivačke jedinice (SBU – Secondary Building Units) ili u veće poliedre, čijim se povezivanjem može potpuno opisati struktura zeolitske mreže. U strukturama zeolita, do 2007.godine prepoznato je 23 SBU-jedinica koje su prikazane na slici 2 [1].



Slika 2. Sekundarne gradivne jedinice (SBU) (tačka predstavlja T-atom (T = Si, Al); atomi kiseonika leže na pravoj koja povezuje dva T-atoma i nisu prikazani zbog preglednosti slike). Broj u zagradi predstavlja učestalost pojavljivanja SBU u procentima [1].

SBU su konačne jedinice koje nisu hiralne, što znači da je samo jedna vrsta SBU potrebna da se sastavi trodimenzionalna mreža. Sastoje se od najviše 16 tetraedarski povezanih atoma preko atoma kiseonika pri čemu dolazi do obrazovanja:

- 1) jednostrukih prstenova sa 3, 4, 6, 8 ili 12 TO_4 -tetraedara koji se označavaju skraćenicama poput S4R - prsten izgrađen od 4 tetraedra (engl. Single 4 ring, S4R);
- 2) dvostrukih prstenova gde svaki može da sadrži po 4, 6 ili 8 TO_4 -jedinica; označeni su sa D4R - dvostruki 4-člani prsten (engl. double 4 ring, D4R), ili
- 3) jedinica kompleksne građe. Na primer, gradivna jedinica „4-4-1” je sastavljena od dvostrukog 4-članog prstena gde oba prstena ostvaruju vezu sa zajedničkim spoljašnjim TO_4 tetraedrom.

Povezivanjem sekundarnih izgrađivačkih jedinica preko atoma kiseonika nastaje skelet zeolita koga čine kavezi, pore, šupljine i kanali.

Radi lakšeg analiziranja i jednostavnijeg opisa strukture zeolita koriste se i komponente periodičnih izgrađivačkih jedinica (PerBu - Periodic Building Units). Periodične izgrađivačke jedinice sedobijaju iz manjih jedinica sa ograničenim brojem T atoma, translacijom i rotacijom tih manjih jedinica. Postoje beskonačne PerBU, kao jednostruki i višestruki lanci, tube, slojevi, kao i konačne PerBU kao jednostruki/dvostruki 4 - člani prstenovi, jednostruki/ dvostruki 6 - člani prstenovi i kavezi [1,2].

Zeolitske pore se sastoje iz 6-, 8-, 10-, 12- i 14 – očlanih kiseonikovih sistema prstenova na taj način formirajući strukture u obliku tuba i pore koje presecaju jedna drugu. Kanali zeolita su ograničeni porama. Efektivna širina pora (slobodni dijometri kanala) predstavlja minimalno i maksimalno rastojanje između kiseonikovih atoma u kanalima. Šupljine su konačne poliedarske pore koje imaju najmanje jednu površinu definisanu prstenom dovoljno velikim da mogu da uđu gostujući molekuli i/ ili atomi.

U kanalima i šupljinama zeolita smešteni su i molekuli vode. Njihova količina i položaj zavise od strukture zeolita (veličine i oblika šupljina i kanala) kao i od broja i prirode katjona u strukturi. Ova voda, koju zbog specifičnog ponašanja zeolita pri hidrataciji i dehidrataciji često nazivaju zeolitska voda, može zauzimati i do 50% ukupne zapremine. Ako ne dolazi do značajne promene dimenzija elementarne ćelije pri dehidrataciji, ovaj prostor ostaje slobodan za druge molekule koji mogu biti adsorbovani.

Zeoliti mogu biti prirodni i sintetički. Okarakterisano je negde oko 40 prirodnih zeolita dok je broj sintetičkih zeolita znatno veći i iznosi oko 160 sintetičkih zeolita od čega se 17 proizvodi i ima praktičnu primenu. Opšta formula zeolita je $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$ pri čemu je negativno naelektrisan skelet aluminosilikata neutralisan sa katjonom M valence n, a odnos y/x je jednak ili veći od 1. Kod prirodnih zeolita M^+ je najčešće Na^+ ili K^+ , dok su M^{2+} uglavnom Mg^{2+} i Ca^{2+} , ređe Ba^{2+} ili Sr^{2+} ; m predstavlja sadržaj vode u šupljinama rešetke. Molski odnos Si/Al u rešetki varira, ali je uvek ≥ 1 . Ovo znači da se u aluminosilikatnoj mreži nikada ne obrazuju Al-O-Al veze, odnosno važi Lovenštajново pravilo [3]. Većina fizičko-hemijskih parametara zeolita zavisi od sadržaja aluminijuma u zeolitu. Atomi aluminijuma ne moraju biti uniformno raspoređeni u strukturi zeolita već mogu biti locirani u pojedinim regionima. Na osnovu vrednosti molskog odnosa Si/Al zeoliti se mogu podeliti u četiri grupe:

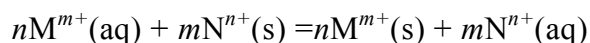
- a) zeoliti sa malim sadržajem silicijum-dioksida: $SiO_2/Al_2O_3 < 4$
- b) zeoliti sa srednjim sadržajem silicijum-dioksida: $4 < SiO_2/Al_2O_3 < 20$
- c) zeoliti sa visokim sadržajem silicijum-dioksida: $20 < SiO_2/Al_2O_3 < 200$
- d) i zeoliti u kojima je aluminijum prisutan samo u tragovima tzv. zeosili

Zeolitska mreža je negativno naelektrisana. Elektroneutralnost se postiže prisustvom katjona alkalnih i/ili zemnoalkalnih metala koji se smeštaju u kanale i šupljine otvorene aluminosilikatne mreže. Ovi katjoni se lako mogu izmenjivati jer su, usled slabih elektrostatičkih interakcija sa aluminosilikatnom rešetkom, veoma pokretljivi što zeolitima daje svojstvo jono-izmenjivača. Položaj razmenjivih katjona u

mineralu zeolita može biti različit u zavisnosti od strukture zeolita i samog katjona. Katjoni mogu biti koordinaciono povezani: samo sa površinskim O^{2-} jonima; sa površinskim O^{2-} jonima sa dve suprotne strane, kao i okruženi molekulima vode; sa O^{2-} jonima sa jedne strane i okruženi molekulima vode, ili pak mogu biti potpuno okruženi molekulima vode.

2.1.2. Jono-izmenjivačko svojstvo zeolita

Jonska izmena može se predstaviti sledećom hemijskom jednačinom u opštem obliku:



gde m označava naelektrisanje katjona M koji se nalazi u rastvoru, a n naelektrisanje pokretljivog katjona N u zeolitu. Zeoliti, sa različitim molskim odnosima Si/Al, pokazuju različite afinitete prema katjonima u rastvoru. Tako, zeoliti sa malim molskim odnosom Si/Al pokazuju sklonost ka manjim, lako pokretljivim i u većoj meri hidratizanim katjonima poput Li^+ ili Na^+ , dok zeoliti sa velikim sadržajem silicijuma pokazuju veći afinitet prema jonima koji imaju manji hidratacioni omotač, kao što su Cs^+ , Rb^+ ili K^+ . U slučaju prirodnog klinoptilolita, koji je u grupi zeolita sa umerenim sadržajem silicijuma, utvrđeno je da klinoptilolit ima veći afinitet prema Cs^+ -jonu (sa prečnikom 0,17 nm) u odnosu na manji Li^+ i Be^{2+} -jon (0,06 i 0,03 nm, redom). Ovo je objašnjeno činjenicom da hidratizani Cs^+ -jon ima manji prečnik (0,33 nm) u odnosu na hidratizane Li^+ i Be^{2+} -jone (0,38 i 0,46 nm, redom) [4].

Pokazano je da se jonska izmena u većini slučajeva odigrava u dva koraka pri čemu je prvi brži od drugog. U prvom koraku dolazi do zamene lako dostupnih katjona na površini zeolita, zbog čega veličina čestica zeolita utiče na proces jonske izmene. Čestice manjih dimenzija obezbeđuju bolji kontakt čvrste i tečne faze, ali isto tako i veći broj lako dostupnih katjonskih mesta. Za razliku od prvog koraka, u drugom, joni iz rastvora difuzijom prolaze kroz kanale i šupljine zeolitske rešetke, dolazi do izmene

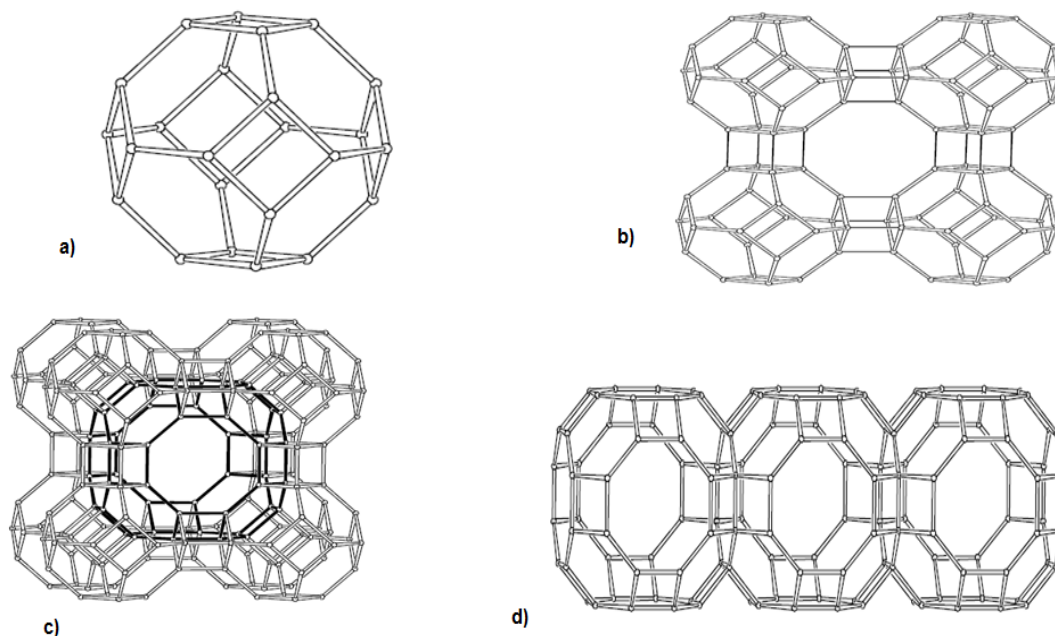
jona, a sama difuzija usporava proces jonske izmene[5]. S tim u vezi, na mehanizam i brzinu jonske izmene značajan uticaj imaju kristalografski položaj katjona u aluminosilikatnoj rešetki.

2.1.3. Zeolit strukturnog tipa LTA (Linde tip A)

Ovaj zeolit pripada grupi sintetičkih zeolita koji poseduju kubičnu simetriju, sa prostornom grupom $Fm-3c$. Jedinična ćelija sadrži 192 tetredra i ima parametar $a = 24.61 \text{ \AA}$ [1, 2]. Opšta formula Na-LTA zeolita je $[(\text{Na})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ a ako je reč o Na,Ca-LTA onda opšta formula izgleda ovako $[(\text{Ca},\text{Na})_6(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$.

Struktura LTA zeolita

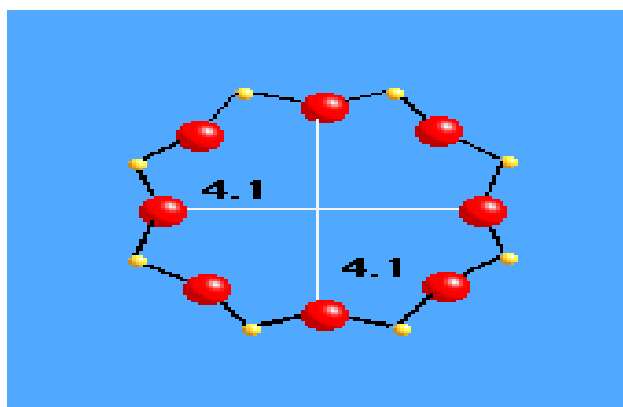
LTA mrežna struktura je sastavljena od 8-članih (8TO_4), 6-članih (6TO_4) i 4-članih (4TO_4) prstenova međusobno povezanih tako da formiraju visoko-simetrične kubo-oktaedarske kaveze (tzv. sodalitne ili β -kaveze) i karakterističan sistem kanala i šupljina. Sodalitni kavezi (periodične izgrađivačke jedinice) se međusobno povezuju preko duplih četvoročlanih prstenova (D4R- sekundarna izgrađivačka jedinica) i na taj način formiraju trodimenzionalnu LTA mrežnu strukturu (Slika 3a i 3b)). Povezivanjem osam sodalitnih kaveza nastaje, u centru, tzv. α kavez. α kavez je zapravo šupljina čiji prečnik iznosi $11,4 \text{ \AA}$. Oni se međusobno povezuju preko jednostrukih četvoročlanih prstenova (S4R) i na taj način grade kanale (Slika 3c)).



Slika 3. a) Sodalitni kavez koji poseduje 24 T atoma, b) mrežna struktura, c) alfa kavez i d) alfa kavezi međusobno povezani koji grade kanale [6].

Kanalni sistem LTA zeolita

Kanalni sistem je trodimenzionalan, sastavljen od osmočlanih prstenova čija efektivna širina pora (slobodni dijometri kanala) iznosi (4,1 x 4,1) Å. Kroz ovaj sistem mogu da difunduju gustujuće molekulske i katjonske vrste.



Slika 4. Osmočlani prsten duž x-ose [6].

Jedinična ćelija zeolita tipa LTA ima 24 tetraedara (12 AlO_4 i 12 SiO_4). Samim tim ova ćelija nosi 12 negativnih naelektrisanja koja se kompenzuju katjonima. Ukoliko se elektroneutralnost postiže prisustvom Na^+ -jona dobija se tzv. „Na-oblik” zeolita LTA čije su pore sa efektivnim prečnikom od oko 0,4 nm (4 \AA) pa se zeolit označava kao molekulsko sito 4A. Ako se izvrši jonska izmena sa K, Ca ili Cs, dolazi do izmena dimenzija pora. Ukoliko su prisusutni K^+ -joni čiji je prečnik veći od Na^+ -jona, dimenzije pora se smanjuju na 3 \AA pa zeolit ima oznaku 3A. Prisustvo Cs^+ -jona, čiji je prečnik još veći od prečnika K^+ , dovodi takođe do smanjenja dimenzija pora, tako da je ovo molekulsko sito označeno kao zeolit 2A. Joni Ca^{2+} , iako poseduju veći prečnik od jona alkalnih metala, prilikom jonske izmene, povećavaju osmočlani prsten LTA zeolita na 5 \AA pa se ovo molekulsko sito označava kao 5A zeolit. Proširenje pora se javlja zbog toga što je Ca jon dvovalentan pa tako svaka jedinična ćelija 4 Na jona menja sa 2 Ca jona. Ca, Na forma LTA zeolita poseduje prosečno 4 Ca i 4 Na jona po kavezu [2, 7-9].

2.1.4. Klinoptilolit

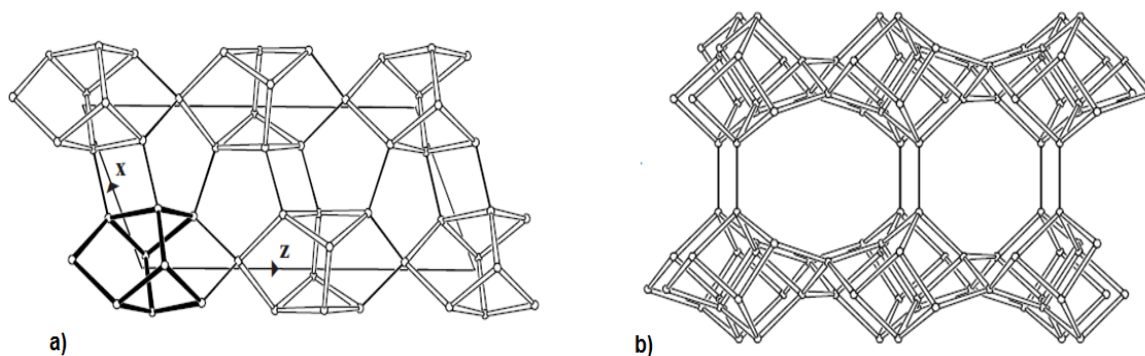
Klinoptilolit je jedan od najrasprostranjenijih prirodnih zeolita sa opštom formulom: $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_4 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. Pripada hejlanditskoj grupi prirodnih zeolita. U prirodnim uslovima serija klinoptilolit-hejlandit se najčešće obrazuje u sedimentnim stenama vulkanskog porekla.

Klinoptilolit je izostrukturan sa hejlanditom a razlikuju se po molskom odnosu Si/Al što utiče na njihovu termičku stabilnost. Zagrevanjem hejlandita (molski odnos Si/Al = 2,5-3,7) na $350 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do narušavanja kristaliničnosti, dok je klinoptilolit (molski odnos Si/Al = 4,0-5,3) termički stabilan do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [10, 11]. Natrijum i kalijum su glavni izmenjivi joni u strukturi ova dva tipa zeolita uz često prisustvo kalcijuma i magnezijuma. Prisustvo kalcijuma preovladava kod oblika sa

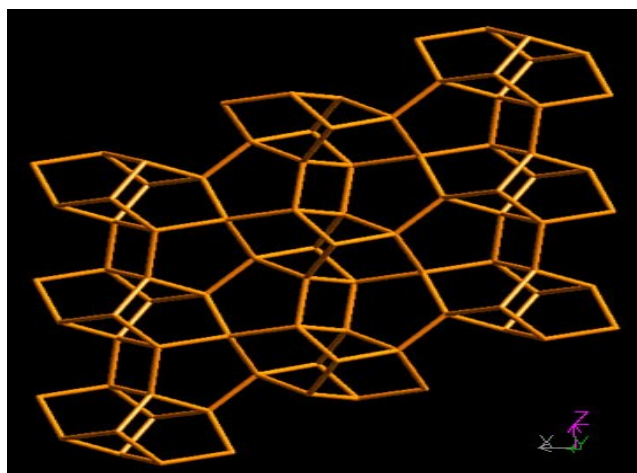
manjim odnosom Si/Al, dok je prisustvo kalijuma veće kod oblika sa većim odnosom Si/Al. Klinoptilolit je monokliničan ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 116,42^\circ$) sa sledećim vrednostima parametara jedinične ćelije: $a = 17,71\text{Å}$, $b = 17,89\text{Å}$, $c = 17,43\text{ Å}$. Pripada $C2/m$ prostornoj grupi [12].

Struktura klinoptilolita

Klinoptilolit poseduje hejlanditsku mrežnu strukturu (HEU). Ova mrežna struktura je sastavljena od sledećih prstenova: 10-očlanih (10TO_4), 8-članih (8TO_4), 5-članih (5TO_4) i 4-članih (4TO_4) koji se međusobno povezuju i grade sekundarne i periodične izgrađivačke jedinice. Klinoptilolit je sastavljen od duplog četvorčlanog prstena D4R (sekundarne izgrađivačke gradivne jedinice) sa dodatnim vezujućim atomom T (4-4-1 jedinica). Ove jedinice se međusobno povezuju gradeći lance paralelne z-osi (Slika. 5a). Na taj način se grade periodične izgrađivačke jedinice koje se dalje povezuju obrazujući slojeve. Slojevi su povezani jednostrukim T-T vezama ina taj način se formiraju 8-člani i 10-člani prstenovi (Slika 5b).



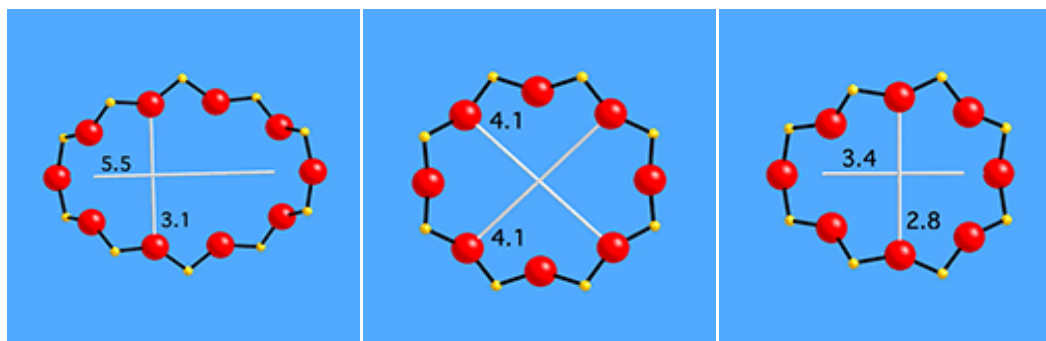
Slika 5. a) Građenje lanaca klinoptilolita paralelnih z-osi koji predstavljaju periodične izgrađivačke jedinice i b) povezivanje periodičnih izgrađivačkih jedinica u slojeve [6].



Slika 6. Struktura klinoptilolita [6].

Kanalni sistem klinoptilolita

Klinoptilolit poseduje tri vrste kanala koja se seku pa je kanalni sistem dvodimenzionalan.



Slika 7. a) 10-člani prsten paralelan sa z osom (5,5 x 3,1) Å b) 8-člani prsten paralelan sa z osom (4,1 x 4,1) Å c) 8-člani prsten paralelan sa x osom (3,4 x 2,8) Å [6].

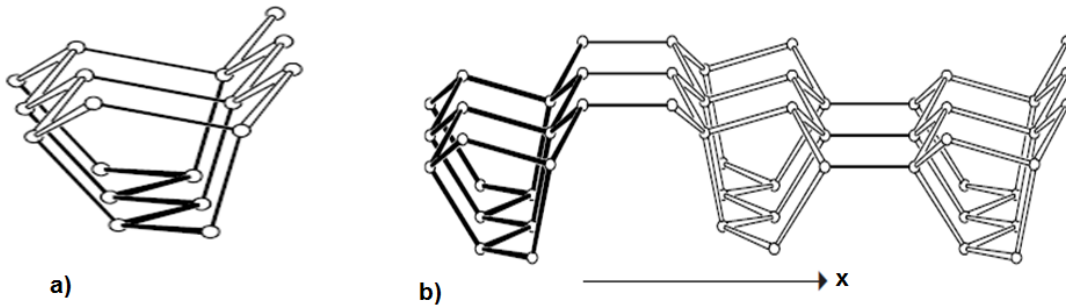
Kanali A (sa efektivnom širinom pora (5,5 x 3,1) Å) i B (sa efektivnom širinom pora (4,1 x 4,1) Å) pružaju se duž z-ose, dok se kanal C (sa efektivnom širinom pora (3,4 x 2,8) Å) prostire duž x-ose (Slika 7.) i ukršta sa kanalima A i B.

2.1.5. Cezijum aluminosilikat – CAS faza

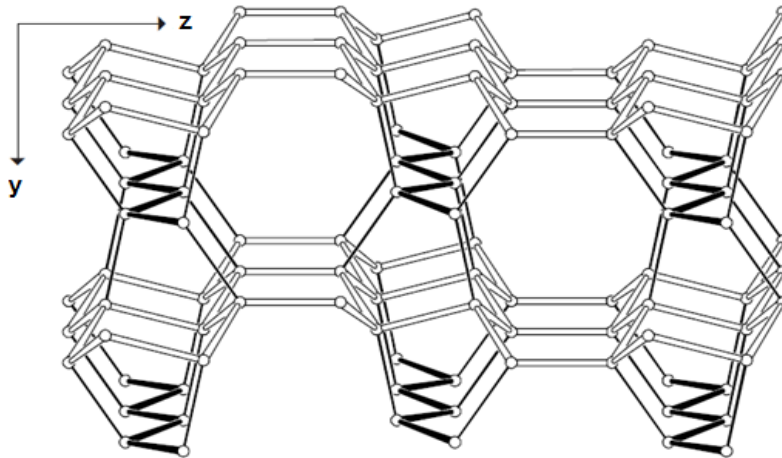
U potrazi za odgovarajućom kristalnom fazom potencijalno korisnom za fiksiranje i skladištenje radioaktivnih izotopa Cs sintetisan je i mikroporozan cezijum aluminosilikat sa opštom formulom $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$. Ova faza je prvobitno otkrivena kao sporedni proizvod prilikom sinteze feldspata [13]. Uslove sinteze i kristalnu strukturu $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ prvi je definisao Araki (1980) [14]. Kasnije je ova struktura opisana kao CAS tetraedarska mreža [15]. Cezijum aluminosilikatna kristalna struktura CAS je ortorombična. Posедуje Ama2 prostornu grupu i sledeće vrednosti parametara jedinične ćelije: $a = 16,76 \text{ \AA}$, $b = 13,828 \text{ \AA}$, $c = 5,021 \text{ \AA}$.

Struktura CAS faze

Kompletnu strukturu čine sledeći prstenovi: 8-člani (8TO_4), 6-člani (6TO_4), 5-člani (5TO_4). CAS je izgrađen od cik-cak lanca duž x-ose (Slika 8 a)). Rastojanje koje se ponavlja duž ovog lanca je oko $5,2 \text{ \AA}$. Ponavlja se jedinica koja se sastoji od 2T atoma. Tri cik-cak lanca grade konačnu izgrađivačku jedinicu. Ove jedinice se međusobno povezuju gradeći periodične izgrađivačke jedinice (Slika 8 b)). Susedne periodične izgrađivačke jedinice se povezuju u slojeve duž y-ose preko petočlanih prstenova i na taj način grade osmočlane kanale (8TO_4) koji su prikazani na slici 9.



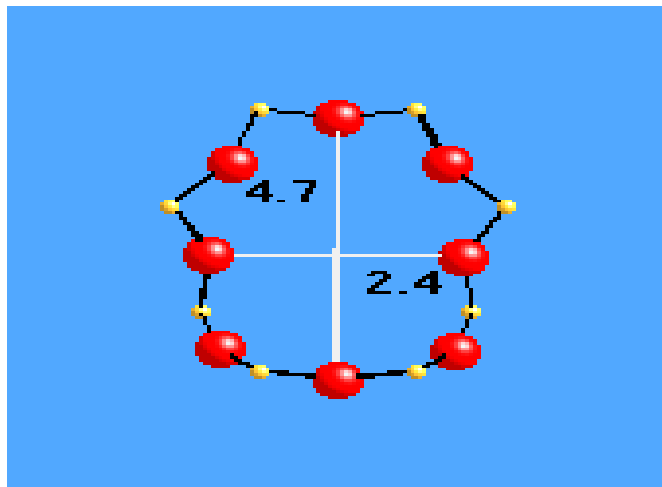
Slika 8. Gradivne jedinice CAS: a) Konačna izgrađivačka jedinica od tri cik-cak lanca b) periodične izgrađivačke jedinice [6].



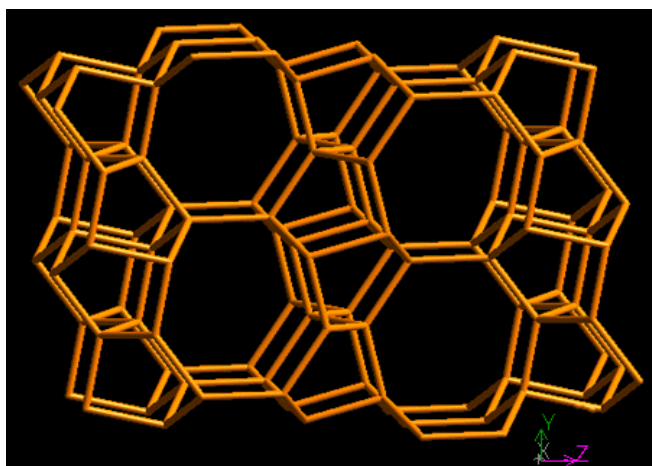
Slika 9. Povezivanje susjednih periodičnih izgrađivačkih jedinica u slojeve duž y-ose preko petočlanih prstenova i građenje osmočlanih kanala [6].

Kanalni sistem CAS faze

Kanalni sistem je jednodimenzionalan i sastavljen je od 8-članih prstenova duž z ose. Efektivna širina ovih pora je oko $(4,7 \times 2,4)$ Å (slika 10.). Prečnik Cs jona je 3,34 Å, tako da, nakon što se CAS faza formira, Cs koji je uhvaćen u mrežu, tj. kanale, ne može da izađe.



Slika 10. Osmočlani prsten duž z ose[6].



Slika 11. Mreža predstavljena duž x-ose [6].

2.1.6. Polucit

Polucit je zeolitni mineral, mada je uobičajeno definisan kao feldspatoid, sa opštom formulom $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. U prirodi se pojavljuje uglavnom u granitnim pegmatitima bogatim litijumom i cezijumom. Izostrukturan je sa analcimom i pripada analcimskoj zeolitnoj familiji. Na sobnoj temperaturi, uobičajena simetrija polucita je kubična, sa prostornom grupom $Ia3d$. Prosečan parametar jedinične ćelije iznosi $a \sim 13,68 \text{ \AA}$. Atomi cezijuma su koordinisani sa 12 O atoma koji pripadaju tetraedarskoj mreži (6 Cs-O $\sim 3,39 \text{ \AA}$ and 6 Cs-O $\sim 3,56 \text{ \AA}$) [16]. Imajući u vidu da polucit ima visoku tačku topljenja ($> 1900 \text{ }^\circ\text{C}$) [17] i nizak koeficijent termalne ekspanzije [18], može se smatrati potencijalnim kandidatom za primenu u uslovima gde su materijali izloženi visokoj temperaturi i velikom termo-šoku.

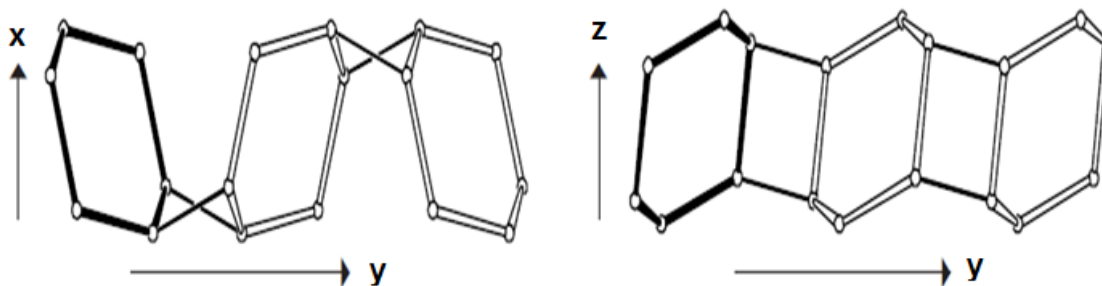
Polucit ima mogućnost da, i uronjen u vodenu fazu, zadrži Cs u svojoj strukturi čak i pod hidrotermalnim uslovima, bolje nego nekoliko drugih minerala bogatim cezijumom. Ovo ponašanje je izazvano topološkom konfiguracijom cezijumskog poliedra i njegovog okolnog vezivanja, i visokom fleksibilnošću analcimskog tipa mrežne strukture [19, 20, 21] što dovodi do bolje termoelastične stabilnosti polucita u

odnosu na druge sintetičke mikroporozne i mezoporozne Cs-aluminosilikate. U tom svetlu, polucit se može smatrati funkcionalnim materijalom koji je potencijalno koristan za fiksaciju i depoziciju radioaktivnih izotopa Cs [22-27].

Struktura polucita – analcimska mrežna struktura (ANA)

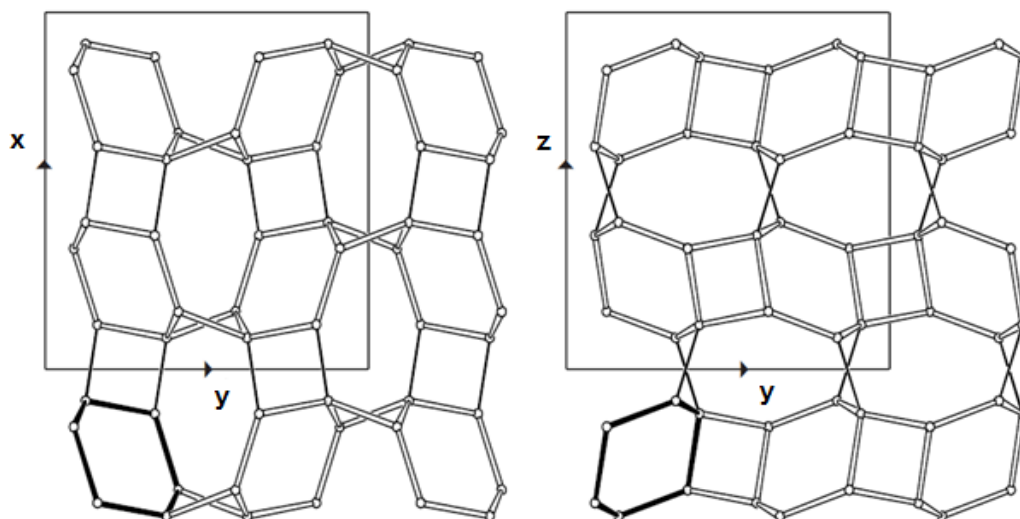
Polucit poseduje analcimsku mrežnu strukturu koja je sastavljena od sledećih prstenova: 8-članih (8TO_4), 6-članih (6TO_4) i 4-članih (4TO_4), povezanih u lance (periodične izgrađivačke jedinice) koji formiraju šupljine i kanale [6].

ANA struktura nastaje kada se dva šestočlana prstena, paralelna sa osom x , i koja se međusobno odnose kao objekat i lik u ogledalu, povežu preko iskrivljenog četvoročlanog prstena u lanac duž y ose (Slika 12.).



Slika 12. Povezivanje dva šestočlana prstena u lanac duž y ose preko iskrivljenog četvoročlanog prstena [6].

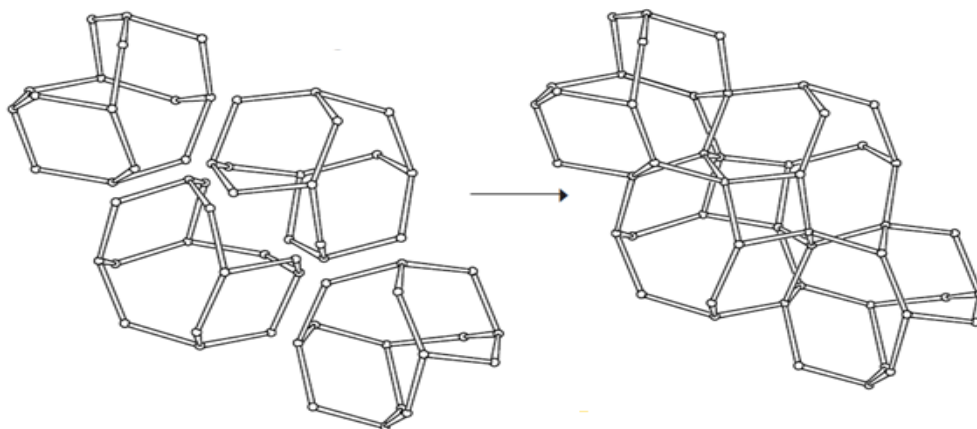
Lanci, prikazani na slici 12., se povezuju duž z -ose preko iskrivljenih četvoročlanih prstenova i formiraju yx i yz slojeve prikazani na slici 13.



Slika 13. Periodične izgrađivačke jedinice su povezane i grade xy slojeve (levo) i yz slojeve (desno) preko četveročlanih zakrivljenih prstenova [6].

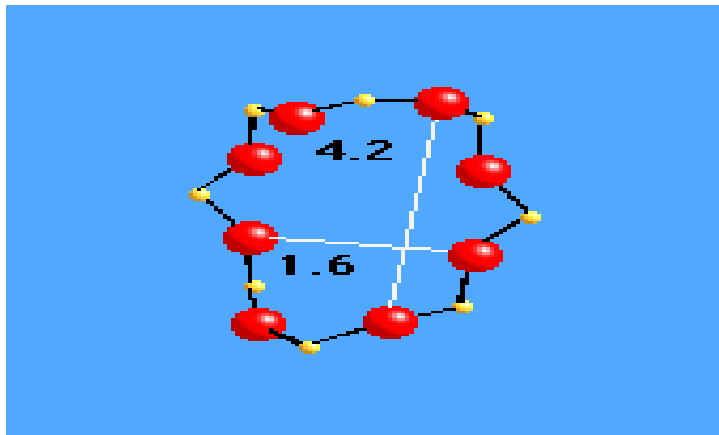
Kanalni sistem polucita

Šupljine u ANA, koje se sastoje od tri zakrivljena osmočlana i dva šestočlana prstena, povezuju se u „duple” šupljine koje zatim formiraju kanale nepravilnog oblika, slika 14.

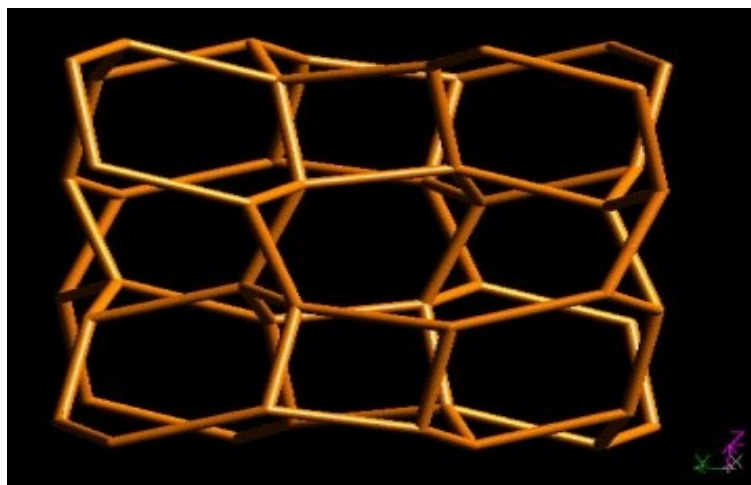


Slika 14. Formiranje kanala u ANA mrežnoj strukturi duž c-ose [6].

Kanalni sistem je trodimenzionalan, sastavljen od zakrivljenih osmočlanih prstenova čija efektivna širina pora (slobodni dijometri kanala) iznosi 4.2×1.6 Å. Dijametar Cs jona je $3,34$ Å, tako da, nakon što se polucit formira, Cs koji je uhvaćen u mrežu, tj. kanale, ne može da izađe lako u spoljašnju sredinu.



Slika 15. Zakrivljeni osmočlani prsten duž x i y ose [6].



Slika 16. Mreža predstavljena duž x-ose [6].

2.2. Problemi skladištenja radioaktivnih izotopa cezijuma

Radioaktivni izotopi cezijuma (^{134}Cs , ^{135}Cs , ^{137}Cs) su glavne komponente srednje aktivnog otpada iz nuklearnih elektrana i stoga predstavljaju ogroman problem za životnu sredinu. Radi sprečavanja radioaktivnog cezijuma da uđe u zemljište i podzemne vode od velike je važnosti bezbedno skladištenje istog. U suprotnom, cezijum vrlo lako može dospeti u biosistem tako što ga biljke mogu zameniti sa kalijumom. Zbog svega navedenog, danas postoji velika potreba za pronalaženjem najboljeg načina i materijala za trajnu imobilizaciju.

Tečni otpad koji sadrži Cs obično se tretira sa materijalima poput cementa, smola, glina i zeolita. Različite tehnike za imobilizaciju kao što su adsorpcija, jonska izmena i termička obrada obično se koriste da se radionuklidi koncentrišu u malim zapreminama čvrstog otpada [28, 29]. Cementni materijali su široko korišćeni za imobilizaciju niskog i srednjeg radioaktivnog otpada [30-33]. Međutim, dokazano je da cementni materijali imaju nekoliko nedostataka kao što su: visoka poroznost, slaba adsorbtivnost [34] i visoka difuzivnost cezijuma, posebno u hidratisanom cementu [35]. Upotreba organskih smola kao izmenjivača ispostavila se neodgovarajućom zbog slabe radijacione i termalne stabilnosti [36]. Jedan od najefikasnijih metoda za imobilizaciju radioaktivnih elemenata je zasnovan na jonskoj izmeni zeolita [23, 37, 38]. Zeoliti, otporni na radioaktivno zračenje [39] i sa visokim afinitetom za katjonom cezijuma [22], potencijalno predstavljaju pogodan materijal za imobilizaciju radioaktivnog cezijuma. Problem nastaje kada je potrebno ovakav materijal trajno skladištiti. Nakon jonske izmene neophodno je blokirati Cs jone u strukturi zeolita u cilju sprečavanja luženja Cs kada zeolit dođe u dodir sa vodom. Različiti pristupi su primenjeni kako bi se izbeglo curenje (luženje) Cs. Na primer, zeolit koji je napunjen radioaktivnim izotopima cezijuma može biti inkorporisan u borosilikatno staklo [38] koje u određenoj meri fizički sprečava kontakt vode i zeolita. Takođe je bezuspešno pokušano da se Cs zadrži u porama zeolita njihovom blokadom pomoću barijuma [40, 41]. Jedan od načina da se onemogući luženje radioizotopa cezijuma iz zeolita je formiranje stabilnih

jedinjenja u kojima je Cs cvrsto vezan. Poznato je da kada se zeoliti izlože visokim temperaturama dolazi do njihove fazne transformacije [42, 43].

Glavno interesovanje za kristalne faze u sistemu $\text{MO}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ potiče iz njihove moguće primene za imobilizaciju radioaktivnih izotopa cezijuma. Do sada su poznate sledeće kristalne cezijum aluminosilikatne faze: $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (CAS-cezijum aluminosilikat) [44], polucit $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (ANA-analcim) [45], $\text{Cs}_{0.35}\text{Al}_{0.35}\text{Si}_{2.65}\text{O}_6$ (BIK-bikitait) [46], i CsAlSiO_4 (ABW-Li-A (Barrer and White)) [47, 48]. Klasičan način sintezeovih faza podrazumeva kristalizaciju sol-gel postupkom ili mešanje prahova oksida ili karbonata što kada je reč o imobilizaciji radioaktivnog cezijuma koji sa stanovišta eksperimentalnog rada i u pogledu rezultata nije pouzdan proces. Potpuno drugačiji postupak, jeste postupak termalno indukovanih faznih transformacija zeolita koji se zasniva na dobroj jonskoj izmenjivosti vanmrežnih katjona u zeolitima i temperaturnom tretmanu izmenjenih zeolita [42, 49, 50]. Topologija strukture se menja prilikom termalnog tretmana što konceptualno razdvaja ovaj način sinteze aluminosilikatnih materijala od prethodnih postupaka i čini ga pogodnim za primenu u imobilizaciji radioaktivnih izotopa cezijuma.

Mimura i Kanno su još 1980. godine proučavali termalne transformacije cezijumski izmenjenih zeolita Cs-A, Cs-X, Cs-Y, CsSM, CsNM, CsCP (SM – sintetički mordenit, NM-prirodni mordenit, CP-klinoptilolit). Dobili su sledeće rezultate: CsA rekristališe u nefelin i polucit iznad temperature od 1000°C , CsX i CsY se menjaju u polucit samo iznad 1000°C i 1100°C , respektivno. Uzorci CsSM, CsNM i CsCP ne rekristališu već postaju amorfni [23]. Dimitrijević i saradnici [51] su ispitivali termalnu transformaciju Cs-X, Cs-Y i Cs-ZK4 zeolita i ustanovili da nakon kolapsa struktura iznad 1000°C svi rekristališu u polucit. Zeolit Cs-mordenit na 1300°C rekristališe u rombičnu fazu sastava $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ dok Cs-A zeolit na 960°C rekristališe u smešu dve različite polimorfne modifikacije CsAlSiO_4 -ABW i CsAlSiO_4 -ANA. Bosch sa saradnicima [39] je ispitivao sposobnost imobilizacije Cs jona jonskom izmenom dva zeolitska tufa i upoređivao njihove termalne transformacije. Nakon termalnog tretmana na 1000°C zaključeno je da se cezijum zadržava kroz različite mehanizme: napuljski

žuti tuf (filipsit, analcim, šabazit) se transformiše u polucit, a Agua Prieta tuf (erionit, šabazit, klinoptilolit) formira amorfnu fazu. Pokazalo se da je napuljski žuti tuf mnogo efikasniji cezijum-enkapsulator ako je tretiran na 1000 °C nego Agua Prieta tuf. Cappelletti sa saradnicima [52] je 2011. godine ispitivao termalne transformacije sledećih prirodnih zeolita klinoptilolit, filipsit i šabazit. Oni su jonski izmenjene prirodne zeolite termalno tretirali i pratili fazne promene sve u cilju pronalaženja najboljih uslova za imobilizaciju Cs-jona tj. formiranje stabilnih Cs-aluminosilikatnih faza kao što je polucit. Uzorci su zagrevani u temperaturskom intervalu od 800-1100 °C. Cs-filipsit i Cs-šabazit su se fazno transformisali u polucitnu fazu na 1000 °C i 900 °C, respektivno. Brundu i Cerri [53] su ispitivali protokol da proizvedu CsAlSi₅O₁₂ fazu iz Cs izmenjenog klinoptilolita. Zaključili su da se fazna rekristalizacija Cs-klinoptilolita dešava na temperaturama iznad 1150°C i sa tim su uspešno sintetisali CAS. Daljim pregledom literature koja se odnosi na termalnu stabilnost i postojanost Cs-aluminosilikatnih faza može se zaključiti da su najstabilnije faze CsAlSi₅O₁₂ (CAS) [46, 54, 55, 56] i polucit CsAlSi₂O₆ (ANA) [20, 22, 25-27].

2.3. Fazne transformacije zeolita primenom temperature i pritiska

2.3.1. Visokotemperaturne termalno indukovane fazne transformacije zeolita

Primena visokotemperaturnih faznih transformacija mrežnih struktura, kao što su zeoliti, omogućava precizno dizajniranje nastanka novih faza na nanometarskom nivou uređenosti stehiometrije i strukture faza. Celokupni termalni tretman zeolita i zeolitskih prekursora u osnovi se može odvijati u nekoliko faza:

- A) Dehidracija zeolita i povećanje mobilnosti slobodnih vanmrežnih jona
- B) Amorfizacija uzorka
- C) Kristalizacija nove faze
- D) Fazna transformacija

2.3.2. Dehidracija zeolita i povećanje mobilnosti slobodnih vanmrežnih jona

Prilikom zagrevanja zeolita prvo dolazi do dehidracije zeolita i povećanja mobilnosti slobodnih vanmrežnih katjona. Ovaj proces ujedno predstavlja prvu fazu u termalno indukovanim faznim transformacijama. On može biti reverzibilan ako se termalni tretman prekine ili održava u konstantnom temperaturskom režimu. U ovoj fazi, ako za njom sledi dalji termalni tretman, sistem izotvorenog prelazi u sistem koji je na dalje zatvoren. Ovo je faza u termalnom tretmanu u kojoj dolazi do promene u koordinaciji vanmrežnog katjona, koga sada koordiniraju samo kiseonični joni iz mreže, a ne i kiseonični joni iz molekula vode kojajeisparila. To može da izazove i distorziju mreže [57].

Prva faza termalno indukovanih faznih transformacija traje sve do trenutka kada dolazi do razgradnje T-O veza unutar mreže i prelaska strukture u amorfno stanje. Tada počinje druga faza procesa.

Smatra se da nekoliko suštinskih hemijskih i strukturnih faktora kontroliše termalno ponašanje zeolita utičući na temperature dehidracije i delimično ili potpuno rušenje zeolitske strukture [58 - 60]:

- (1) Si/Al odnos u mreži
- (2) jonski potencijal i veličina izmenjivih katjona koji balansiraju naelektrisanje mreže
- (3) koordinacija ogoljenih katjona nakon dehidracije
- (4) topologija mreže

Već je poznata činjenica da sa porastom Si/Al odnosa u mreži raste i termalna stabilnost zbog toga što je potrebno više energije da se utroši za raskidanje Si-O veze u poređenju sa Al-O vezom, usled njihove različite dužine ($d(\text{Al-O}) = 1,75 \text{ \AA}$; $d(\text{Si-O}) = 1,62 \text{ \AA}$). Međutim, za zeolite savećim Si/Al odnosom, usled povećanja hidrofobnosti njihove površine, se očekuju niže temperatura dehidracije [61].

Priroda i broj van-mrežnih metalnih katjona (modifikatori mreže) značajno doprinose stabilnosti zeolita [62]. Najpogodniji parametar za procenu uticaja van-mrežnih katjona (katjona modifikatora) na termalnu stabilnost zeolita, jeste jonski potencijal koji je izražen odnosom naelektrisanja (Z) i radijusa (r) izmenjivih katjona tj. Z/r . Alternativno se mogu uzeti u obzir i veličine Z/r^2 i Z/r^3 [63] koje predstavljaju vrednosti gustine električnog naelektrisanja.

Vanmrežni katjoni su delimično ili potpuno koordinisani molekulima vode. Nakon gubitka vezanih molekula vode prilikom dehidratacije izazvane zagrevanjem, van-mrežni katjoni se pomeraju ka mrežnim kiseonikovim atomima u cilju formiranja novih veza. Ovaj mehanizam dovodi do lokalnog naprezanja teraedarske mreže što konačno dovodi do raskidanja veza zeolitske mreže, prvenstveno T-O-T mostova. Ogoljeni katjoni menjaju svoj položaj zbog potrebe za nižom energetskom konfiguracijom u raspoloživom prostoru [61].

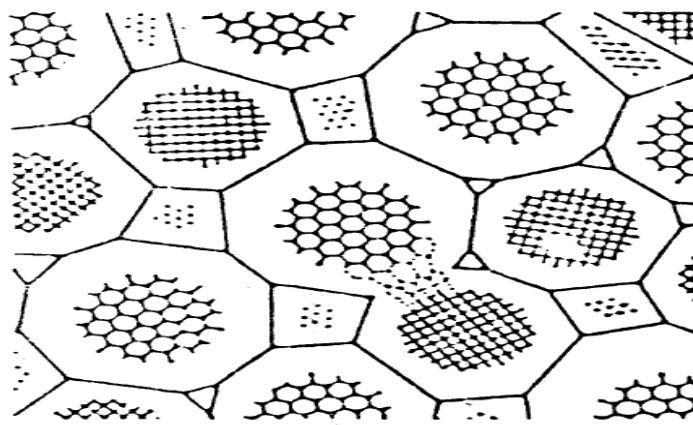
Značajan faktor u stabilnosti svake kristalne strukture predstavlja i geometrija kristalne mreže. Predloženo je nekoliko karakteristika mrežne topologije zeolita koje utiču na termalnu stabilnost [59, 64-68]: gustina i fleksibilnost mreže, T-O-T uglovi, broj tetraedara koji sačinjavaju prsten, pravilnost prstenova, prisustvo specifičnih strukturnih podjedinica.

Osim gore pomenutih faktora, na termalno ponašanje zeolita može uticati takođe i količina prisutne vode, veličina kristalnog zrna, spoljašnji uslovi što su način (kontinualno/diskontinualno) i brzina zagrevanja. Tako da, zbog uticaja svih različitih faktora koji čine simultani doprinos, nemoguće je izvesti opšta pravila za predviđanje termalne stabilnosti zeolita.

2.3.3. Amorfizacija uzorka

Amorfizacija predstavlja drugu fazu procesa termalno indukovanih faznih transformacija zeolita. Počinje sa razgradnjom T-O veza i završava se njihovim ponovnim formiranjem. Ova faza se karakteriše prisustvom amorfnog ili

nanostrukturnog materijala. Nanostrukturno stanje se može definisati postojanjem velike slobodne površine, koja je posledica postojanja veoma malih kristalita, dimenzija između 10 i 100 angstrema [69]. Ovo stanje najčešće nastaje pod uticajem a) linijskih defekata ili b) smicanjem ravni u nanočesticama. Velika slobodna površina kod nanostrukturnih stanja uslovljava značajne razlike brojnih fizičkih i hemijskih osobina u poređenju sa kristalnim, amornim i staklastim stanjima [69]. Ova činjenica se može objasniti ako se ima u vidu da su elektronske strukture u okolini pravaca ivičnih dislokacija i u oblastima smicanja drugačije nego unutar kristalne strukture [57].



Slika 17. Ivična dislokacija u teseralnoj elementarnoj ćeliji [57].

Amorfni materijali i stakla se, prilikom temperaturskog tretmana, formiraju, samo ako u ispitivanom sistemu postoje bar dve polimorfne modifikacije izgrađene od različitih sekundarnih izgrađivačkih jedinica (SBU) koje uslovljavaju postojanje napona na kontaktu dva topološki različita klastera [70]. U kontaktnom delu, čije dimenzije i stepen uređenosti zavise kako od topologije kristalnih polimorfa tako i od stepena devitrifikacije, difrakcija rendgenskih zraka je nekoherentna što ukazuje na postojanje neuređenog stanja.

Za opisivanje struktura stanja sa niskom uređenošću (npr. amorfna, staklasta nanostrukturna stanja) uobičajeno je da se koriste monomerne jedinice. U slučaju

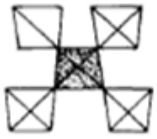




sistema koji se ispituju u ovom radu, monomerne jedinice su TO_4 tetraedri (SiO_4 i AlO_4) koji ujedno predstavljaju primarne izgrađivačke jedinice. Povezivanjem ovih tetraedara u veće grupe, stvaraju se sekundarne izgrađivačke jedinice koje se daljom polimerizacijom uklapaju u kristalne strukture [71 - 73].

2.3.4. Kristalizacija nove faze

Na osnovu važećih teorijskih proračuna proizilazi da se kristalizacija odigrava redosledom:



Ispitujući proces nukleacije u silikatima ustanovljeno je da se nukleacija odvija na taj način što se monomerne ili polimerne jedinice udružuju u klastere u obliku Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 (Slika 18.) [71, 72]. Aktivaciona energija za nukleaciju direktno je proporcionalna broju razgrađenih odnosno broju nagrađenih T-O veza u matriksu odnosno klasteru. Pošto je u tetraedarskoj koordinaciji veza Al-O slabija nego veza Si-O, veći sadržaj Al u aluminosilikatu smanjuje aktivacionu energiju za odigravanje procesa nukleacije [71]. Takođe, ugrađivanjem grupa Q jedinica u nukleuse, u vidu slojeva i lanaca, smanjuje se aktivaciona energija koju je potrebno dostići da bi započeo proces nukleacije [57].

<u>Moguća uređenja TO₄ jedinica</u>		
	Q ₄	35
	Q ₃	20
	Q ₂	10
	Q ₁	4
	Q ₀	1

Slika 18. Moguća uređenja TO₄ jedinica u nisko uređenim trodimenzionalnim mrežama [57].

U daljim istraživanjima, ne samo procesa nukleacije u SiO₂ staklu, već i u feldspatskom staklu, zaključeno je, da od organizacije primarnih izgrađivačkih jedinica zavisi proces nukleacije i rasta kristala iz amorfno stanja [73].

2.3.5. Fazna transformacija

Potpuno nova faza koja nastaje je stabilna u određenim termodinamičkim uslovima. Pri promeni tih uslova ona se transformiše u novu fazu koja je stabilna u novim uslovima. U zavisnosti od hemijskog sastava i uslova u sistemu transformacija može ići različitim putevima. Nakon kristalizacije novih faza iz zeolitskog prekursora,

daljim temperaturnim tretmanom dolazi do promene kako topologije polimorfnih modifikacija tako i veličine kristalita, broja dislokacija, mikronaprezanja kao i njihovih raspodela. Praćenje ovih vrednosti može posredno dati sliku o termalno indukovanim promenama koje se dešavaju u ispitivanim uzorcima [74].

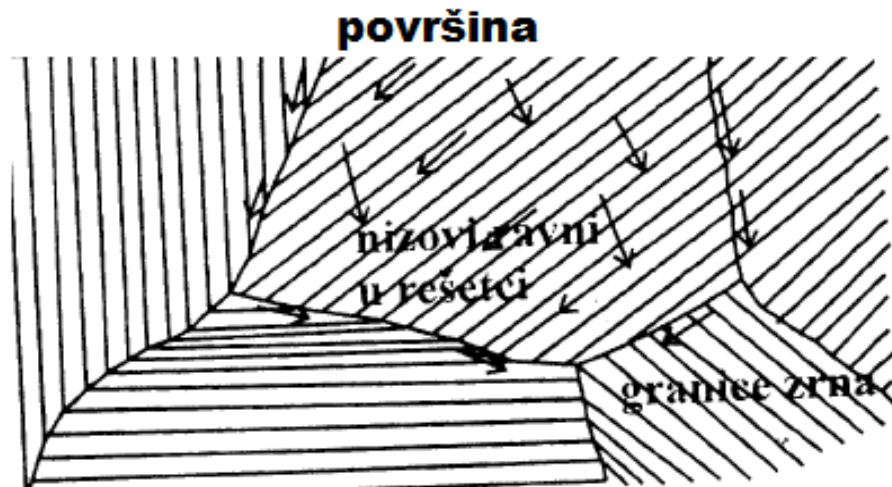
Identifikovane su tri vrste sila koje se pojavljuju u toku faznog prelaza [75, 76]. Polarizabilnost kiseonikovih jona uzrok je pojave klasičnih disperzivnih (Van der Walls) interakcija koje opadaju sa šestim stepenom rastojanja. Ove interakcije dovode sistem do njegove najveće gustine dozvoljene odbojnim interakcijama kratkog dometa. Visokotemperaturne faze su uvek u konfiguraciji minimalne gustine, tako da će fazni prelaz uvek voditi do povećanja gustine pa prema tome i smanjenju disperzione energije. Na taj način, disperziona energija uvek deluje kao sila koja fazni prelaz vodi od faze visoke simetrije u fazu niže simetrije i veće gustine [61].

Druga sila koja dovodi do faznog prelaza je unutrašnje privlačenje kratkog dometa koje katjon u šupljini ispoljava na susedne kiseonikove anjone. Ovo unutrašnje privlačenje će uvek težiti da dovede do kolapsa šupljine oko katjona i na taj način prevede strukturu u fazu niže simetrije. Treća sila je povezana sa težnjom da Si-O-Si uglovi budu u intervalu $145 - 150^\circ$ [77]. Npr. u kristobalitu, gde uglovi veza u idealnoj strukturi beta-faze iznose 180° , ova sila dovodi do prelaza u uređenu alfa-fazu sa povoljnijim Si-O-Si uglovima.

2.3.6. Difuzija

Svaka transformacija se javlja zbog težnje sistema da smanji Gibsovu slobodnu energiju. Stoga, veća vrednost površinske energije na granici koja nastaje usled veće strukturne razlike između kristalnih faza, povećava vrednost ukupne energije fazne transformacije. U mineralima i neorganskim materijalima rast faza nastalih tokom transformacije najčešće je kontrolisan difuzijom. Difuzija kroz čitavu zapreminu kristala naziva se zapreminska difuzija. Kristali su najčešće anizotropni, tj. imaju različite vrednosti fizičkih parametara u različitim pravcima, što za posledicu ima lakšu

difuziju duž nekih pravaca u kristalu. Takođe, difuzija se lakše ostvaruje na slobodnim površinama, duž pravaca pružanja defekata i na faznim granicama u kristalu (Slika 19) [74].



Slika 19. Tipovi difuzije: površinska, na granici zrna i zapreminska. Pravci migracija atoma prikazani su strelicama [74].

Postoje dva objašnjenja procesa difuzije: atomističko i fenomenološko. Atomistički pristup proučava puteve difuzije i izvodi kinetičke relacije koje opisuju difuziju na osnovu različitih modela kretanja atoma. Sa ovog stanovištavaži da, ako u toku difuzije atom migrira sa jednog na drugo mesto u strukturi, za to mora postojati termodinamički razlog. Migracijom atom snižava svoju energiju, a time i ukupnu energiju sistema. Takođe, prilikom migracije dolazi do razgradnje hemijskih veza, što zahteva energiju. Povećanjem temperature, odnosno kinetičke energije atoma, povećava se mogućnost razgradnje hemijske veze nekog atoma i njegove migracije u novi položaj, zbog čega brzina difuzije znatno zavisi od temperature. Često se eksperimentalno mogu dobiti samo usrednjene vrednosti pa se zbog toga primenjuje fenomenološki pristup u kojem se eksperimentalno izmereni parametri tj. usrednjene vrednosti povezuju sa brzinom reakcije i količinom transportovane mase u toku difuzije atoma kroz kristal [74].

2.3.7. Osnove sinterovanja u čvrstoj fazi

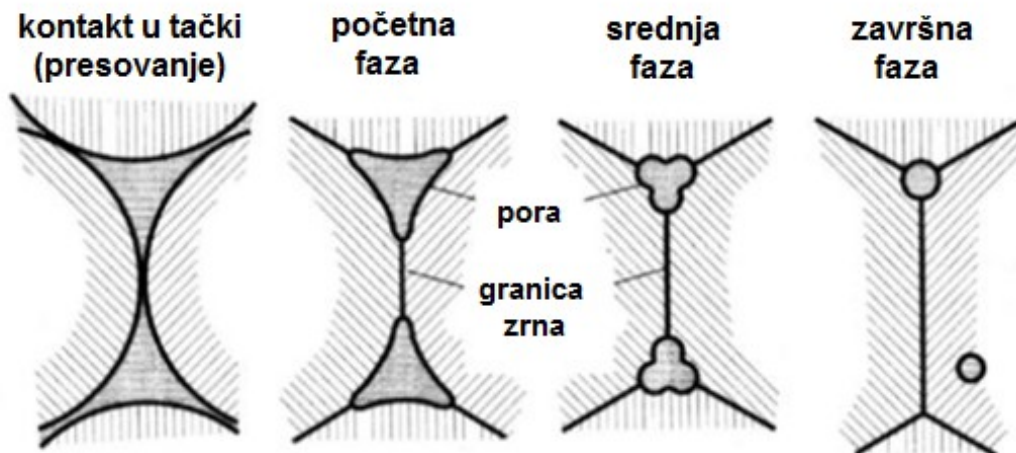
Sinterovanje predstavlja termički tretman tokom koga se čestice praha povezuju u čvrstu, koherentnu strukturu. Ovaj proces je praćen eliminacijom pora koje se nalaze između čestica materijala [78]. Sama suština procesa sinterovanja je dobiti što je moguće gušći materijal na što nižoj temperaturi. Tokom sinterovanja, stepen adhezije čestica u kontaktu raste sa vremenom, uz snižavanje površinske energije čestica praha, tako da početni slobodno nasuti prah ili mehanički presovani prah koji je zagrejan na visokoj temperaturi prelazi u čvrst uzorak visoke gustine.

Na brzinu procesa sinterovanja utiču karakteristike samog materijala i uslovi procesiranja. Karakteristike materijala koje utiču na sinterovanje su veličina i morfologija čestica, hemijski i fazni sastav, stepen aglomeracije, itd. S druge strane, uslovi procesiranja obuhvataju temperaturu sinterovanja, brzinu zagrevanja, vreme i atmosferu sinterovanja, primenu spoljašnjeg pritiska ili nekih drugih fizičkih polja [78].

Pokretačka sila zgušnjavanja pri sinterovanju je težnja sistema ka smanjenju ukupne površinske energije, koja je posledica velike specifične površine polaznog praha. Iako je pokretačka sila za sve sisteme ista, mehanizmi sinterovanja se razlikuju zavisno od prenosa mase. Mogu se podeliti na: površinsku i zapreminsku difuziju, isparavanje-kondenzaciju, na difuziju po granicama zrna, viskozni i plastični tok. Pored energija kontaktnih površina, parametri koji utiču na sinterovanje su i dijametar pora i veličina zrna [78].

2.3.7.1. Faze procesa sinterovanja

U početnoj fazi sinterovanja od kontaktnih tačaka nastaju tzv. vratovi na račun smanjenja površinske slobodne energije. U ovoj fazi gustina materijala se nemenja značajno, a takođe ne dolazi ni do rasta zrna u odnosu na početnu veličinu čestica [78]. U srednjoj fazi sinterovanja relativna gustina uzorka dostiže vrednosti između 70 i 92 % teorijske gustine.



Slika 20. Šematski prikaz mikrostrukturnih promena u toku procesa sinterovanja [78].

Karakteriše se simultanim zaobljavanjem pora, zgušnjavanjem materijala i rastom zrna. U poslednjoj, završnoj fazi sinterovanja vratovi su već narasli toliko, da se pri zgušnjavanju materiala formiraju izolovani cilindri (otvorena poroznost) koji daljim odvijanjem procesa prelaze u izolovane sfere (zatvorena poroznost) [79].

Proces sinterovanja se može pospešiti istovremenom upotrebom pritiska i visoke temperature kao što je slučaj kod toplog presovanja (hot pressing – *HP*), toplog izostatskog presovanja (hot isostatic pressing – *HIP*), sinterovanja u električnom luku (sparkplasma sintering – *SPS*). Kod ovih tehnika potencijal sinterovanja se značajno povećava putem mehanizama istezanja, smicanja i kompresije graničnih, međučestičnih i intergranularnih regiona do kojih dolazi usled primene spoljašnjeg pritiska. U slučaju *SPS* vreme sinterovanja je značajno skraćeno usled intenzivnog zagrevanja koje je omogućeno primenom električnog polja. Od ove tri tehnike može se reći da je toplo presovanje ekonomski najprihvatljivija (najisplativija) zbog toga što *HIP* i *SPS* zahtevaju sofisticiranu i skupu opremu.

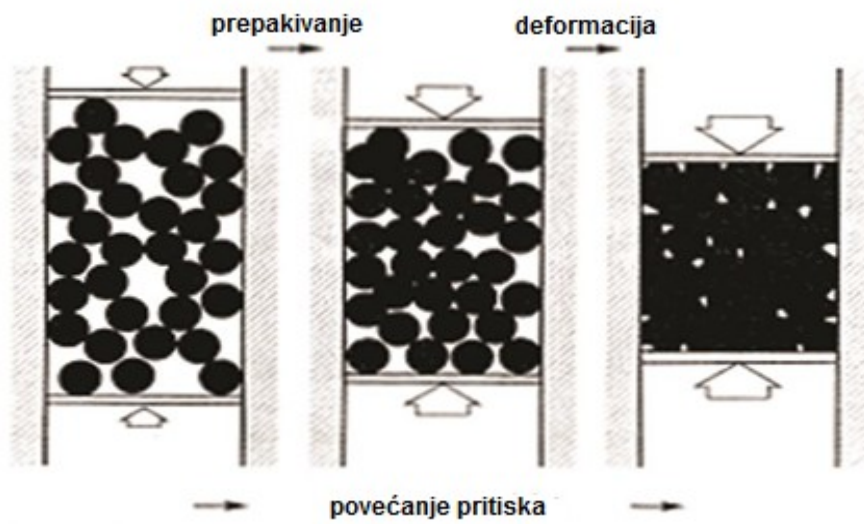
2.3.7.2. Toplo presovanje

Toplo presovanje (eng. hot pressing – skraćeno HP) je tehnika koja se koristi za postizanje visoke gustine materijala simultanom primenom mehaničkog pritiska i temperature [80].

Proces toplog presovanja se obično odvija na temperaturi u opsegu 50 do 80 % od tačke topljenja materijala uz primenu mehaničkog pritiska od oko 50 MPa [81]. Osnovni faktori koji utiču na proces toplog presovanja su: veličina čestica, temperatura, vreme, atmosfera sinterovanja i pritisak, pri čemu uvek treba imati u vidu i njihovu povezanost.

Kod tehnike toplog presovanja prah se smešta u kalup, koji je najčešće napravljen od grafita. Kalup se smešta u komoru koja se zagreva. Uz pomoć pritiskača, takođe od grafita, postižese i održava željena vrednost pritiska. Uobičajeno, u procesu toplog presovanja od samog početka se primenjuje umereni pritisak, od 10-20MPa [81]. Nakon dostizanja temperature sinterovanja pritisak postiže svoj maksimum. Primenjeni pritisak se obično zadržava i u toku perioda hlađenja.

U početnim fazama presovanja prah poseduje prividnu gustinu jer postoji veliki udeo praznog prostora između čestica. Prva faza u procesu sabijanja praha primenom mehaničkog pritiska je slaganje i razmeštanje čestica sa popunjavanjem jednog dela poroznosti. Sa daljim povećanjem pritiska omogućava se bolje pakovanje i ostvaruju se novi kontakti između čestica praha. U poslednjoj fazi povećanja pritiska dolazi do postizanja veoma visoke gustine, ali i do deformacionog ojačavanja [79].



Slika 21. Šematski prikaz kalupa i praha [79].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Priprema uzoraka

3.1.1. Dobijanje Cs-izmenjenih zeolita

Klinoptilolit (CLI) koji je korišćen u ovom radu potiče iz depozita Novaković (Prijedor, Bosna i Hercegovina). Novakovići – klinoptilolitski tuf je bele boje i sadrži 90% zeolitne faze (klinoptilolit-hejlandit) uz male količine feldspata (anortita) i vulkanskog stakla (Prilog 1). Delimično izmenjeni klinoptilolit sa cezijumovim jonom je pripremljen nakon 5 izmena: 10 g zeolita je pomešano sa 200 ml 0,25 M rastvora CsCl (Cesium Chloride p.a., VWR AnalaR NORMAPUR®, min 99.5% CsCl).

Kao početni material korišćen je Na, Ca–LTA zeolit (Si/Al = 1.00) proizveden u Union Carbide Co.. Kristali zeolita, su sfernog oblika veličine između 1,4-2,0 mm. Kuglice su smrvljene i pretvorene u prah. Delimično izmenjeni LTA zeolit sa cezijumovim jonom je pripremljen nakon 3 izmena: 10 g zeolita je pomešano sa 200 ml 0,25 M rastvora CsCl (Cesium Chloride p.a., VWR AnalaR NORMAPUR®, min 99.5% CsCl).

Hladno presovanje: Prahovi izmenjenih zeolita su presovani pod pritiskom od 60 MPa da bi se dobili kompakti sa dijametrom od ~10 mm i visinom od ~8 mm.

3.2. Termički tretmani

Sinterovanje bez primene spoljašnjeg pritiska: Dobijeni prahovi Cs-izmenjenog LTA zeolita i Cs-izmenjenog klinoptilolita su sinterovani bez primene pritiska na temperaturama od 600-1400°C, i zadržavanjem od 3 h na vazduhu, pri brzini grejanja 10 °C min⁻¹. Ovaj tip uzoraka je u nastavku teksta nosio oznaku PLS.

Toplo presovanje: Toplo presovanje praha Cs-izmenjenog LTA zeolita i Cs-izmenjenog klinoptilolita je izvedeno u ASTRO peći koristeći grafitni kalup na temperaturama od 750 – 1000 °C, pod pritiskom od 35 MPa, i zadržavanjem od 3h, u atmosferi argona, pri brzini grejanja 10 °C min⁻¹. Ovaj tip uzoraka je u nastavku teksta nosio oznaku TP.

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Rendgensko fluorescentna spektrometrija (XRF)

Da bi se odredio elementarni sastav uzoraka pre i posle jonske izmene izvršena je XRF analiza koristeći Thermo Scientific ARL Perform'X Sequential rendgensko fluorescentni spektrometar, opremljen sa Rh cevi, sedam monohromatora i sa spektrometrom disperzivnim prema talasnim dužinama. Podaci su dobijeni i obrađeni koristeći Thermo Scientific UniQuant Analysis Software program za analizu.

3.3.2. Rendgenostruktorna difrakciona analiza (XRD)

Rendgenostruktorna difrakciona analiza izvršena je pomoću difraktometra za prah marke *Ultima IV Rigaku*, korišćenjem CuK α zračenja ($\lambda = \lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), propuštenom kroz Ni-filter postavljen ispred detektora zračenja. Intenziteti difrakcionih maksimuma prikupljani su u intervalu od 4° do 80° difrakcionog ugla (2θ), sa korakom od 0,02° θ i vremenom zadržavanja od 1s po koraku za potrebe rutinske analize indentifikacije faza. Grafički prikaz difraktograma i njihova analiza (aproksimativna količina prisutnih faza) obavljani su softverom PDXL 2. Za proračun parametara ćelije korišćen je programski paket FullProf [82]. Intenziteti difrakcionih maksimuma za proračun parametara jedinične ćelije prikupljani su u intervalu od 4° do 100° difrakcionog ugla (2θ), sa korakom od 0,02° θ i vremenom zadržavanja od 1s po koraku.

Veličina kristalita i mikronaprezanje su određeni koristeći Vilijamson-Holov metod [83, 84] koji se sastoji u fitovanju istoimene jednačine. Za izračunavanje širenja linija korišćeno je 5 najintenzivnijih refleksionih pikova polucita i CAS faze.

Vilijamson-Holova jednačina je: $B \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta$

gde je : D - koherentna dužina rasejanja (veličina kristalita)

K - konstanta čija je vrednost oko 0.9

B - integralna širina difrakcione linije uzorka (u radijanima)

ε – nehomogeno mikronaprezanje

Širina svakog pika β_{exp} je merena kao integralna širina. Instrumentalno širenje, β_{inst} , je određeno iz polikristalnog silikonskog standarda. Širenje pikova zbog veličine i naprezanja je izračunato preko Gausijanove raspodele: $B^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2$.

β – širina difrakcione linije nastala samo usled strukturnih faktora.

3.3.3. Diferencijalna termalna i termogravimetrijska analiza (DTA/TG)

Diferencijalna termalna i termogravimetrijska analiza Cs-imenjenog LTA zeolita urađena je simultano koristeći DTA/TG instrument TA SDT Model 2090, dok je ista analiza Cs-izmenjenog klinoptilolita urađena simultano koristeći DTA/TG instrument Setsys Evolution, Setaram, Francuska. Uzorci zeolita, mase približno 10 mg su analizirani na vazduhu brzine protoka $90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Brzina grejanja je iznosila $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

3.3.4. Kompresiona čvrstoća

Ispitivanje kompresione čvrstoće sinterovanih uzoraka vršeno je pomoću uređaja Instron 1185 na sobnoj temperaturi pri brzini mosta od 2 mm/min . Kompresiona čvrstoća (σ_M), predstavlja odnos maksimalne pritisne sile (F) pri kojoj nastaje lom i prvobitne površine poprečnog preseka pastile (A) [85].

3.3.5. Gustina sinterovanih uzoraka i otvorena poroznost

Gustina sinterovanih uzoraka je merena Arhimedovom metodom koristeći vodu.

$$\text{Izraz korišćen da bi se izračunala gustina je : } \rho_{uzorka} = \frac{0.998M_s}{M_n - (M_{m+u} - M_m)}$$

M_s, M_n, M_m, M_{s+u} su mase suvog uzorka, uzorka natopljenog u vodi, zatim, masa mrežice i masa mrežice i uzorka uronjene u vodu, respektivno. Gustina dejonizovane vode je $0,998 \text{ g/cm}^3$.

Relativna gustina uzorka predstavlja odnos izmerene i njegove teorijske gustine.

$$\text{Izračunava se preko izraza: } \text{Relativna gustina (\%TD)} = \frac{\rho_{uzorka}}{TD}$$

Teorijska gustina za višefazne sisteme je izračunata preko pravila smeša.

Otvorena poroznost se definiše kao procentualni odnos zapremine svih pora koje su međusobno spojene, ili su spojenje sa spoljašnjom sredinom prema ukupnoj zapremini materijala. Ova strukturna karakteristika najčešće se određuje postupkom merenja količine apsorbovane vode. Otvorena poroznost (%) = $\frac{V_p}{V} 100\%$ V_p -zapremina svih šupljina i pora u materijalu, V -ukupna zapremina materijala.

3.3.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IC)

Infracrveni spektri (IC) uzoraka snimljeni su u središnjoj spektralnoj oblasti (Middle Infrared - MIR), u opsegu talasnih brojeva $400 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, s obzirom da je ova oblast osetljiva na topologiju mreže. IC spektri su snimljeni na spektrofotometru FTIR MIDAC 4000 (MIDAC Corporation, Irvine California, USA) i Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR, upotrebom tehnike KBr (Fisher Chemical) pastile.

3.3.7. Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfološka analiza Cs-izmenjenih prahova LTA zeolita i klinoptilolita pre i posle termalnih tretmana, kao i poliranih presovanih uzoraka i površina lomova je

izvršena korišćenjem dva skenirajuća elektronska mikroskopa: JEOL JSM-6610LV i SEM/EDS VEGA TS 5130 MM. Uzorci koji su polirani dijamantskom pastom snimani su u režimu povratno-rasutih elektrona. Tanak sloj zlata debljine od 15 nm je deponovan na uzorcima a slike koje nastaju od sekundarnih elektrona su dobijene koristeći snop elektrona jačine 0.1nA ubrzanih na 20 i 30kV.

3.3.8. Test luženja cezijuma

Test luženja je sproveden koristeći standardnu ASTM C1220-10 test metodu za statično luženje [86]. Uzorci u obliku diska sa poznatim geometrijskim površinama (S) su uronjeni u poznate zapremine (V) destilovane vode u hermetički zatvorenim teflonskim kivetama. Geometrijske površine diskova svih uzoraka su prikazane u tabeli 1.

Odnos površina uzoraka i zapremine rastvora (S/V) je 10 m^{-1} za oba uzorka. Teflonske kivete su bile smeštene u sušnici na 90°C i zadržane u periodu od 1-28 dana. Sadržaj cezijuma u tečnoj fazi bio je analiziran koristeći atomsku emisiju spektroskopiju (AES Aanalyst 700/Perkin-Elmer) kako bi se odredila količina otpuštenih jona. Vrednost pH rastvora za svaki uzorak je takođe određen.

Jednačina koja je korišćena da se izračuna normalizovani gubitak mase je:

$$NL(i) = \frac{(C_i \times V)}{(S \times f_i)} (\text{g m}^{-2})$$

$NL(i)$ – normalizovani elementarni gubitak mase

C_i – koncentracija Cs jona u tečnoj fazi (g m^{-3}), S-površina uzoraka (m^2), V-zapremina rastvora (m^3) i f_i je masena frakcija Cs u materijalu.

Tabela 1. Vrednosti geometrijskih površina, poluprečnika (R) i visine (H) uzoraka u obliku diska (PLS-polucit , TP-polucit, PLS-CAS i TP-CAS)

Uzorak	S(m²)	R(m)	H (m)
PLS-polucit	0,1033 x 10 ⁻³ m ²	4,30 10 ⁻³ m	5,5 10 ⁻³ m
TP- polucit	0,3240 x 10 ⁻³ m ²	10,28 10 ⁻³ m	4,9 10 ⁻³ m
PLS-CAS	0,1050 x 10 ⁻³ m ²	4,40 10 ⁻³ m	5,4 10 ⁻³ m
TP-CAS	0,3320 x 10 ⁻³ m ²	10,25 10 ⁻³ m	5,2 10 ⁻³ m

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Jonska izmena cezijuma u zeolitima: LTA i klinoptilolitu

Jonska izmena cezijuma u zeolitu LTA izvršena je trostruko ponovljenim postupkom izmene pri koncentraciji rastvora CsCl od 0,25M i odnosu komponenata čvrst praškast zeolit/rastvor = 1g/20ml.

Prema XRF analizi koja daje sastav površine (Tabela 2.) početni uzorak LTA zeolita je u svom sastavu imao više katjona, pri čemu je u najvećem procentu sadržavao jone natrijuma. Nakon procesa izmene značajno se promenilo maseni procenat jona Na, i K a malosadržaj jona Ca, Fe i Mg. Prema XRF analizi dobijeni Cs-LTA zeolit sadrži 24% masenih procenata cezijuma.

Bruto formula početnog uzorka izračunata na osnovu XRF analize pokazuje da on nema idealnu stehiometriju koja odgovara natrijumskoj formi LTA zeolita: NaAlSiO_4 odnosno $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$. U uzorku se pojavljuje višak silicijuma i katjona u odnosu na jon aluminijuma što je posledica prisustva drugih jona u strukturi zeolita kao i mineralnog veziva jer je korišćen granulisani uzorak.

Bruto formula cezijum izmenjenog LTA pokazuje da je jonska izmena delimična da su joni cezijuma uglavnom zamenili jone natrijuma tako da površina uzoraka nakon jonske izmene sadrži jednak broj jona natrijuma i jona cezijuma. Od ukupnog broja vanmreznih katjona joni cezijuma čine 37%.

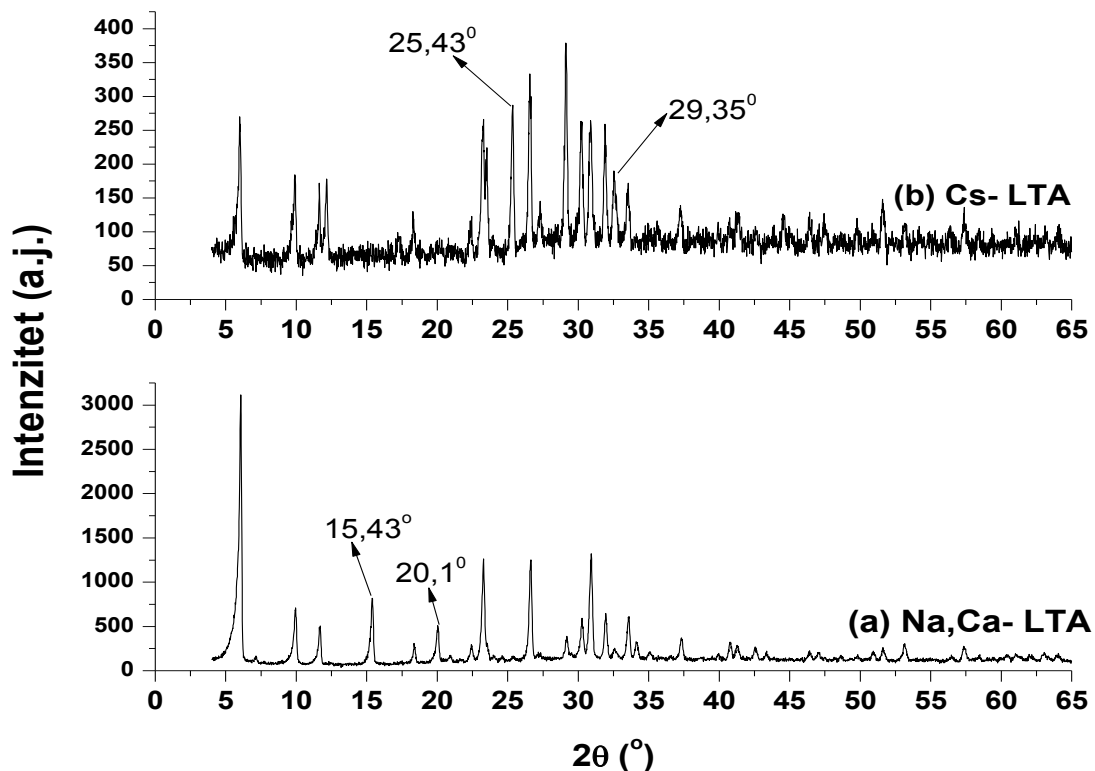
Tabela 2. XRF analiza LTA zeolita pre i posle jonske izmene

<i>Elementi</i>	Na	Mg	K	Ca	Fe	Cs	Al	Si	O
<i>Pre jonske izmene mas.%</i>	12,05	1,09	0,21	1,20	0,70	0,00	16,63	22,62	45,5
<i>Nakon jonske izmene mas.%</i>	4,23	0,95	0,05	0,93	0,46	24,10	13,88	19,39	36,01
<i>Bruto formula pre izmene</i>	Na _{0,84} M _{0,37} Al _{1,0} Si _{1,30} O _{4,6}								
<i>Bruto formula nakon izmene</i>	Na _{0,35} M _{0,24} Cs _{0,35} Al _{1,0} Si _{1,35} O _{4,1}								

Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima koje navode K. Yoshida i saradnici da jonskom izmenom sa niskom koncentracijom Cs jona u vrednosti od 7,5 mmol/L, od mogućih 12 jona u strukturi LTA zeolita jon Cs, izmenjeno 3 Na jona, pri čemu se smatra da je izmena jona bila iz pozicije S8R [89].

Da bi se izvršila provera da li jonska izmena u uslovima višestruko ponovljene procedure izmene i relativno visoke koncentracije Cs jona u rastvoru utiče na strukturu zeolita početni uzorak i uzorak izmenjenog zeolita su analizirani rendgenskom difrakcijom iz praha.

Na slici 22. su dati difraktogrami Na/Ca–LTA zeolita pre i posle jonske izmene. Sve refleksije koje se pojavljuju na difraktogramima mogu se indeksirati tako da pripadaju Na/Ca–LTA zeolitu a promena se javlja u odnosima intenziteta pojedinih refleksija sa izmenom vanmrežnog katjona.



Slika 22. Difraktogrami LTA zeolita: a) pre i b) posle jonske izmene jonima Cs.

Stepen kristaličnosti LTA zeolita nakon izmene Cs se znatno smanjio, evidentno je prisustvo amorfne faze. Intenzitet refleksija je znatno niži nego kod početnog uzorka. Ove promene intenziteta refleksija prilikom jonske izmene uočio je i B.X. Gu sa saradnicima [38] i pripisao ih je promenama rendgenskih strukturnih faktora izazvanih uvođenjem Cs u kristalnu strukturu. Takođe, iz rezultata prikazanih na slici 22. se uočava da u difraktogramu izmenjenog zeolita nedostaju dve refleksije na $2\theta = 15,43^\circ$ i $20,10^\circ$ koje pripadaju početnom zeolitu, kao i da se pojavljuju nove refleksije na $2\theta = 25,43^\circ$ and $29,35^\circ$. Pojavu novih refleksija u radu B.X. Gu-a i saradnika objašnjavaju kao stvaranje sekundarne faze koja je zapravo Cs-bogati aluminosilikat [38]. Cs kao katjon sa većim brojem elektrona od Na mnogo bolje difrakuje elektrone stoga će intenziteti refleksija povećavati sa onih ravni u kojima se nalaze Cs katjoni.

Jonska izmena cezijuma u zeolituklinoptilolitu izvršena tako što je postupak ponovljen pet puta pri čemu je koncentracija rastvora CsCl bila 0,25M i odnos komponentata čvrst praškast zeolit/rastvor = 1g/20ml.

Prema XRF analizi (Tabela 3.) početni uzorak klinoptilolita je u svom sastavu imao više katjona, pri čemu je u najvećem procentu sadržavao jone Ca i K, dok je sadržaj ostalih katjona (Na, Mg, Fe) znatno manji. Nakon procesa izmene značajno se promenilo maseni procenat jona Ca i K ali je opao i sadržaj drugih jona Na i Mg. Dobijena je cezijumska forma klinoptilolita koja sadrži više od 26 masenih procenata cezijuma.

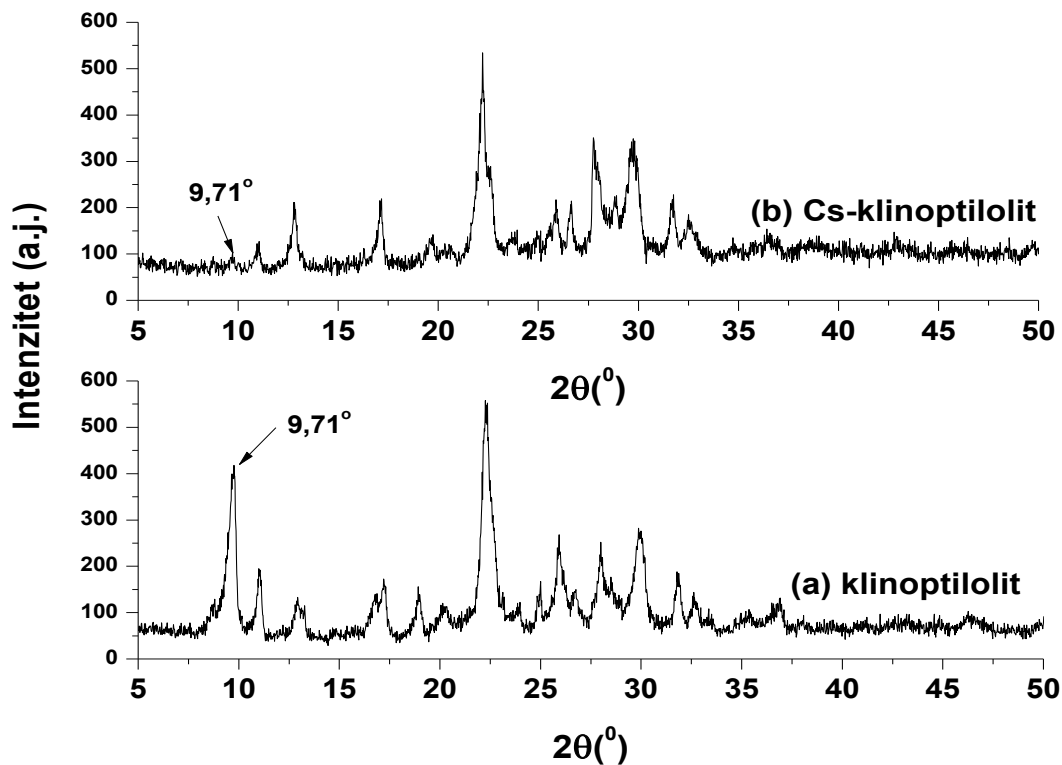
Tabela 3. XRF analiza pre klinoptilolita pre i posle jonske izmene

<i>Elementi</i>	Na	Mg	K	Ca	Fe	Cs	Al	Si	O
<i>Pre jonske izmene mas.%</i>	0,21	0,65	2,72	3,58	0,43	0,00	7,93	35,45	49,03
<i>Nakon jonske izmene mas.%</i>	0,09	0,26	0,65	0,47	0,40	26,37	5,91	27,69	38,16
<i>Bruto formula pre izmene</i>	Na _{0,03} M _{0,65} Al _{1,0} Si _{4,3} O _{10,5}								
<i>Bruto formula nakon izmene</i>	Na _{0,01} M _{0,2} Cs _{0,90} Al _{1,0} Si _{4,5} O _{10,8}								

Na osnovu izračunatih bruto formula se jasno vidi da je stepen zamene jona jonima Cs veoma visok, jer udeo jona cezijuma u uzoraku ima vrednost 0.9, dok su udeli svih drugih katjona znatno niži. Od ukupnog broja vanmrežnih katjona katjoni Cs čine 81 %.

Ovakav rezultat se mogao i očekivati imajući u vidu činjenicu da klinoptilolit poseduje strukturu koja u sebi sadrži desetočlane prstenove (S10R) sa efektivnom širinom pora

dimenzija (5,5 x 3,1) Å (Slika 7a)). Dobijeni rezultat je u skladu sa rezultatima iz literature [53].



Slika 23. Difraktogrami klinoptilolita: a) pre i b) posle jonske izmene jonima Cs izmene.

Na slici 23. su prikazani difraktogrami klinoptilolita pre i posle jonske izmene. Intenziteti refleksija početnog i izmenjenog uzorka su približno iste, kao i udeo amorfne faze. Sve refleksije koje se pojavljuju na difraktogramima mogu se indeksirati tako da pripadaju klinoptilolitu uz male količine anortita (Prilog 1) a promena se javlja u odnosima intenziteta pojedinih refleksija sa izmenom vanmrežnog katjona. Iako postoji preklapanje određenih refleksija, evidentno je da refleksija, koji se nalazi na $2\theta = 9,71^\circ$, veoma jaka u početnom klinoptilolitu dok skoro potpuno nestaje u cezijumskoj formi. Do gašenja refleksije dolazi zbog toga što se Cs jon ugrađuje u difrakcionu ravan (010) koja utiče na intenzitet ove refleksije [10]. Takođe, u Cs-klinoptilolitu rastu

intenziteti refleksije koje su karakteristični za tu fazu ($2\theta = 12,70^\circ, 26,58^\circ$ i $27,99^\circ$) što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [53].

Promena intenziteta refleksija koja nastaje nakon jonske izmene posledica je promene vrednosti strukturnog faktora za određene refleksije jer je Cs jon uveden u kristalnu strukturu [38]. Cs kao katjon sa većim brojem elektrona od Ca i K mnogo bolje difrakuje elektrone stoga će intenziteti refleksija povećavati sa onih ravni u kojima se nalaze Cs katjoni.

4.2. Fazne transformacije Cs izmenjenih zeolita

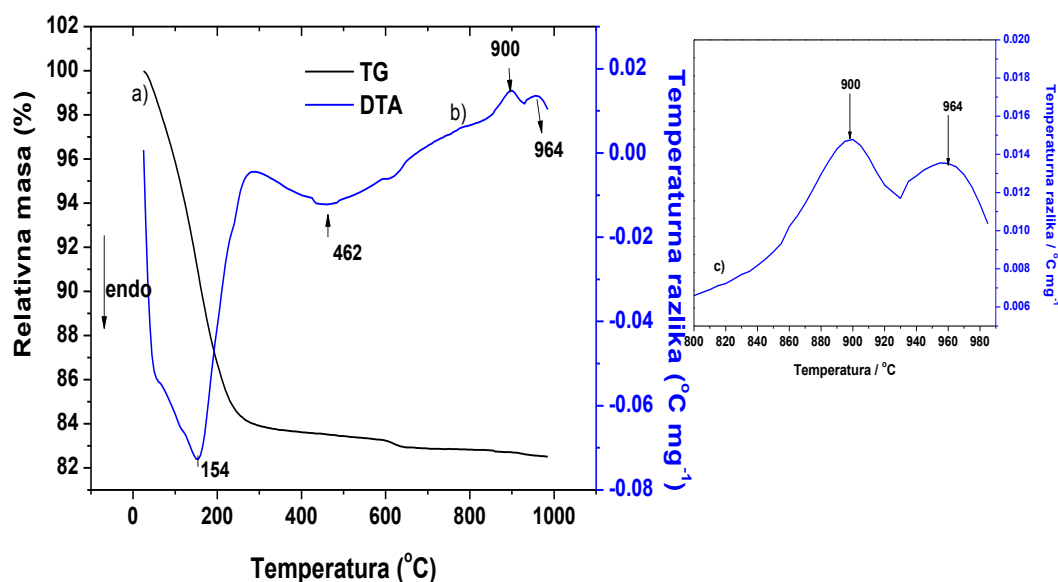
Prikazani rezultati pokazuju da je maseni procenat jona Cs u dobijenim uzorcima blizak: 24,1% za Cs-LTA i 26,37% za Cs-CLI. Međutim zbog značajnih razlika u strukturi i hemijskom sastavu uzoraka udeo jona cezijuma u odnosu na ukupan broj vanmrežnih katjona ili stepen izmene jona cezijuma iznosi: 37% u slučaju Cs-LTA i 81% u slučaju i Cs-CLI. Na osnovu postignutog stepena jonske izmene, dobijeni materijali mogu biti pogodni za vezivanje jona cezijuma iz rastvora [23, 37, 39, 90, 91].

Međutim, jonska izmena je reverzibilan proces pa je ugrađeni Cs jon pa je njegovo izluženje ugrađenog Cs jona u kontaktu sa vodom iz zeolita prilikom kontakta sa vodom očekivano [37, 38]. Jedan od načina da u dužem periodu vremena ne dođe do izluženja Cs jon je da se on inkorporira u neku stabilniju strukturu gde bi bio čvršće vezan bila bi termalna transformacija Cs-izmenjenih zeolita.

Oba uzorka imaju u svom sastavu i druge katjone, pa je od značaja ispitati na kojim temperaturama će graditi stabilnije faze celzijum alumosilikata i dali će drugi katjoni u strukturama zeolita Na/Cs-LTA i Cs-CLI uticati na fazne transformacije.

4.2.1. Fazne transformacije Na/Cs –LTA zeolita

Dobijeni uzorci Na/Cs-LTA su termalno tretirani u neizotermalnim uslovima kako bi se metodama termalne analize uočile fazne transformacije koje prate ove procese u intervalu od 25-1000 °C (Slika 24). Na, Cs-LTA zeolit u endotermalnom procesu dehidracije gubi 16 % svoje mase i ima izražen endotermalni pik na DTA krivoj na temperaturi od 154 °C.



Slika 24. Simultane a) TG i b) DTA krive Na/Cs-LTA uzorka, u atmosferi vazduha pri brzini grejanja od 10 °C min⁻¹ i c) deo DTA krive Na/Cs-LTA uzorka u intervalu od 800-1000°C.

U temperaturskom intervalu između 300 – 650 °C uočava se gubitak mase od oko 1% koji odgovara desorpciji čvrsto vezane vode za katjone i praćen je sa širokim endotermalnim pikom koji poseduje minimum na 462 °C. Blago izražen egzotermalni pikovi DTA krive na temperaturama iznad 900 °C nisu praćeni gubitkom mase, i odgovaraju faznim transformacijama u kojima se grade nove faze. Mogu se uočiti dva egzotermalna pika na 900°C i 964°C, koji potiču od strukturnih transformacija zeolita. Proučene indukovane fazne transformacije Na-LTA zeolita [92] pokazuju da u ovom

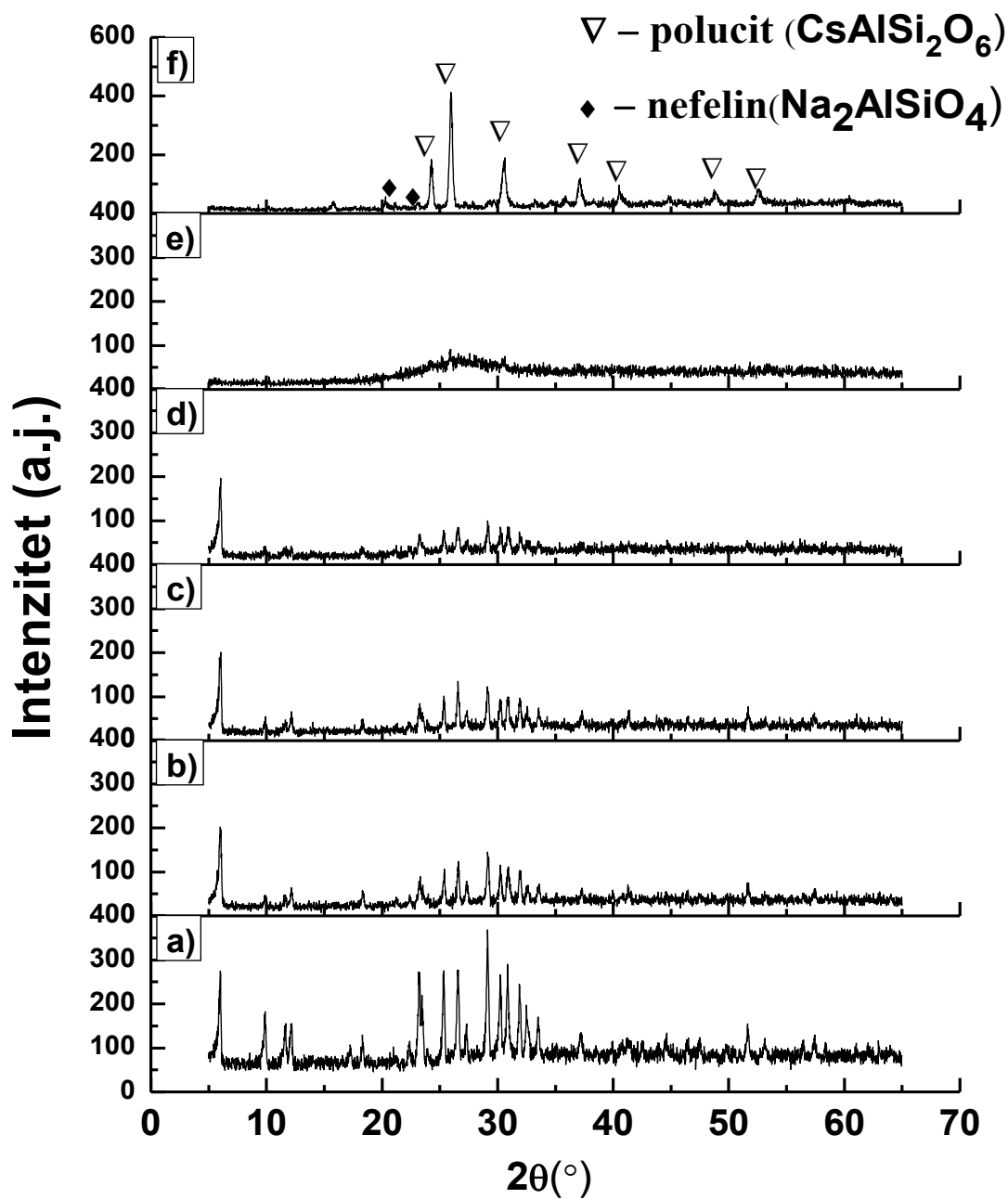
temperaturskom intervalu dolazi do stvaranja karnegita i nefelina dok Cs-LTA [23] daje polucit.

Nakon termalnog tretmana uzoraka Na/Cs-LTA u temperaturskom intervalu od 600- 800°C (tokom 3h) uzorci su analizirani XRD metodom (Slika 25.). U temperaturskom intervalu između sobne i 600 °C struktura izmenjenog Na/Cs-LTA se nije promenila, što se i očekuje jer u tom temperaturskom intervalu došlo samo do gubitka vode. U intervalu od 600-900 °C uzorak se amorfizovao. Rekrystalizacija uzorka u novu fazu se javlja u temperaturskom intervalu od 900-1000 °C. Široki pikovi koji se javljaju u intervalu od 800-1000 °C, prikazani na slici 24.c), indikacija su da je ovaj proces spor. Zbog toga su i fazne transformacije praćene dužim zagrevanjem u trajanju od 3h na različitim temperaturama u intervalu od 800-1400 °C.

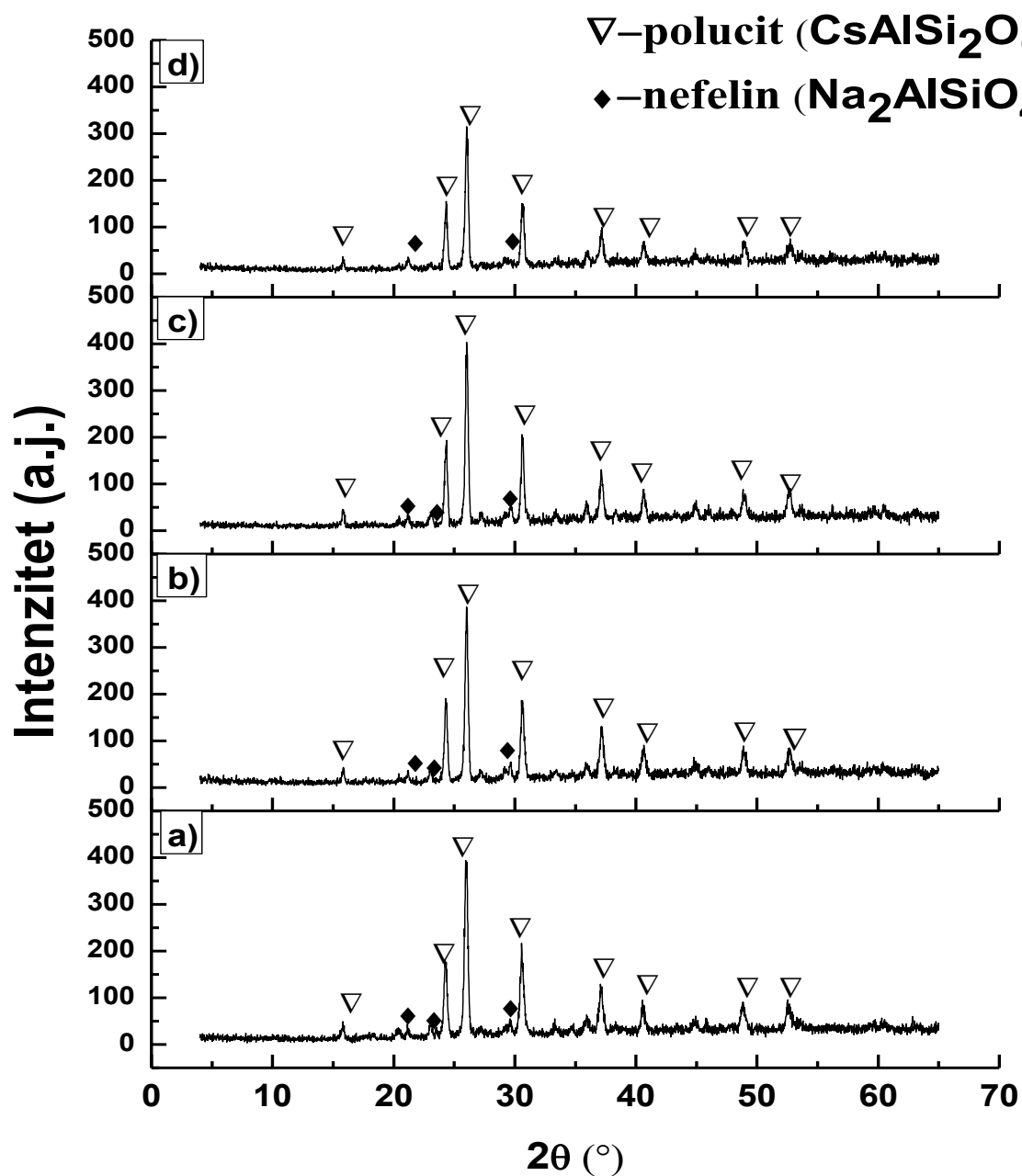
Analizom transformacionih procesa rendgenskom difrakcijom i prethodnom DTA/TG analizom (Slika 24.) utvrđeno je da strukturna konverzija Na/Cs-LTA zeolitskog prekursora počinje dehidratacijom zeolitske mreže praćene ne-topološkim promenama kristalne rešetke. Usled zagrevanja zeolita, molekuli vode se desorbuju iz strukture, a vanmrežni katjoni ostaju koordinisani samo jonima kiseonika iz mreže što uzorkuje značajnu distorziju TO_4 mreže.

Dehidratacioni proces se odigrava u temperaturskom opsegu od 600-800 °C (Slika 25 b,c,d). Kada se strukturna voda uklanja iz strukture zagrevanjem, vanmrežni katjoni se mogu kretati sa jednog mesta na drugo izazivajući preuređenje položaja Cs katjona u mreži zeolita [38]. Promena položaja van-mrežnih vrsta, posebno Cs kao dominantnih jona u strukturi, u odnosu na njihove prvobitne pozicije, usled termalne aktivacije, podstiče fazni prelaz. Ova promena je najčešće izazvana potrebom za nižom energetsom konfiguracijom u raspoloživom prostoru.

Nakon kompletne dehidratacije Na/Cs-LTA zeolita, daljim zagrevanjem na 900 °C struktura se transformiše u amorfni intermedijarni produkt (Slika 26e). Povećanje temperature dovodi do delimičnog raskidanja Si-O-Si i Si-O-Al veza i do potpunog kolapsa strukture [93]. Prilikom kolapsa strukture razgradnja T-O veza se ostvaruje prvo u D4R (dvostrukim četvoročlanim prstenovima).



Slika 25. Rendgenski difraktogrami uzoraka Na/Cs-LTA a) na sobnoj temperaturi i žarenih na temperaturama: b) 600 °C c) 700 °C d) 800 °C e) 900°C f) 1000 °C, u trajanju od 3h.



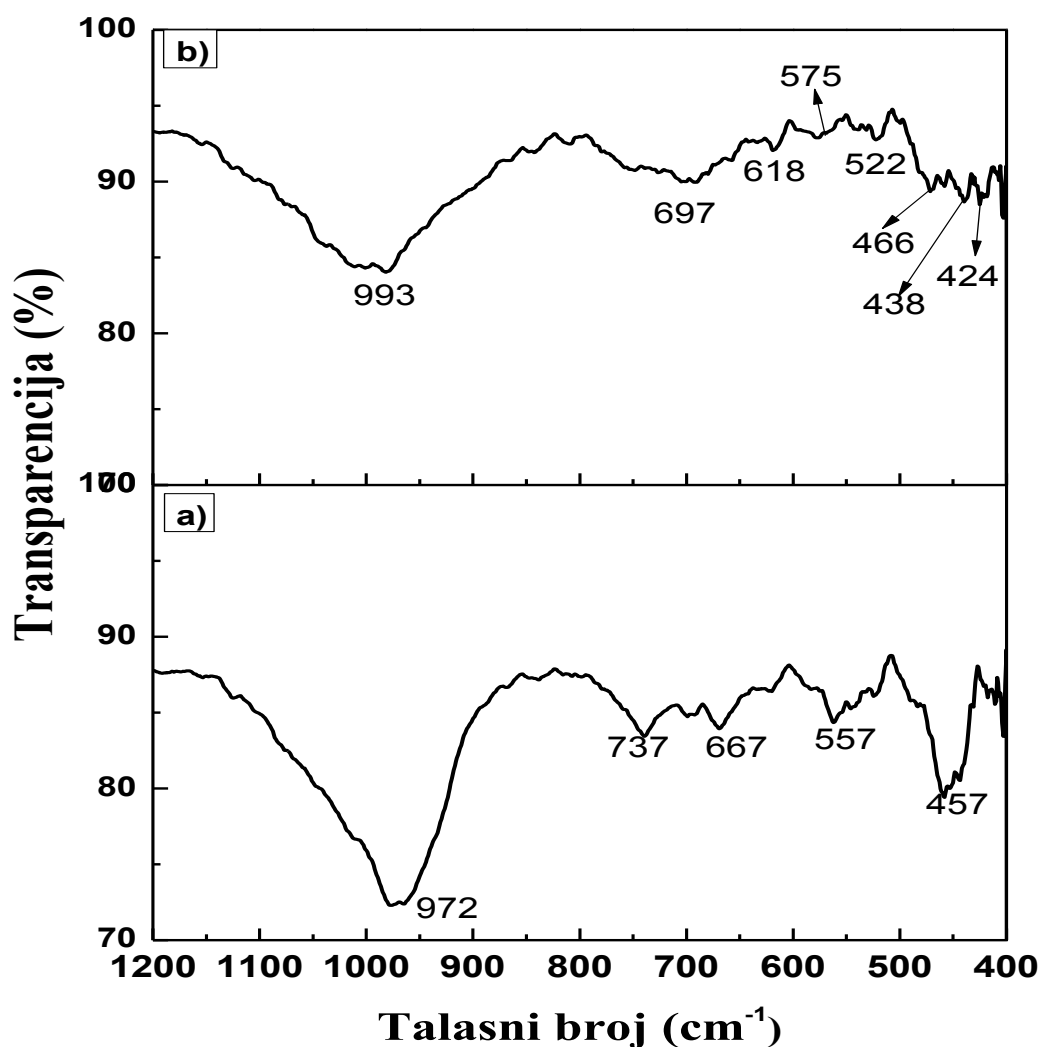
Slika 26. Rendgenski difraktogrami uzoraka Na/Cs-LTA žarenih na temperaturama: a) 1100 °C b) 1200 °C c) 1300 °C d) 1400 °C, u trajanju od 3h.

Može se pretpostaviti da ova razgradnja nastaje kao posledica povećane difuzije vanmrežnih katjona. Distorzija D4R SBU se ogleda u kompresiji duž ose 4.reda tj. duž pravca kojim on povezuje beta kaveze. Najfleksibilnija SBU u strukturi je S6R koja povezuje alfa i beta kaveze. Ta fleksibilnost značajno utiče na fizičke i hemijske osobine zeolita LTA [57]. Na/Cs-LTA polimorf gubi uređenje na dugom dometu i postaje amorfan za X-zrake i na difraktogramu se ne uočava prisustvo refleksija. Na osnovu ovih pet tačaka može se stvoriti slika o mehanizmu fazne transformacije zeolita LTA, imajući u vidu da u amorfnom stanju postoje S4R i S6R SBU [57]. Konačna faza ove termalne transformacije obuhvata polimorfne transformacije u stabilnije kristalne faze. Dalje zagrevanje, na 1000 °C (Slika 25 f), izaziva rekristalizaciju uzorka i dovodi do formiranja novih faza: dominantne polucitne faze i prateće nefelinske faze na $2\theta = 21,31^\circ$ i $23,00^\circ$ što je u saglasnosti sa podacima iz literature [23, 51]. Pojava nefelinske faze je očekivana i opravdana već spomenutom činjenicom, objašnjenom u prethodnom poglavlju, da se određena količina Na jona ne može izmeniti sa Cs jonima i da ostaje u strukturi zeolita (Tabela 2.). Takođe, iz izračunatih molskih frakcija Na/Cs-LTA zeolita može se primetiti da jona Na u strukturi ima mnogo više od količine koja je nagradila nefelin (Tabela 3). Pošto je odnos Na i Cs jona približno jednak jedinici a udeo nefelina u strukturi jako mali, može se zaključiti da se formirala Na/Cs-faza polucita. Zagrevanjem iznad 1000 °C dominantna polucitna faza ostaje stabilna sve do 1400 °C što je takođe slučaj i sa pratećom nefelinskom fazom. Iznad ove temperature uzorak počinje da se topi. Na temperaturi od 1200 °C struktura je najuređenija (Slika 26b). Na temperaturi od 1400 °C intenziteti refleksija se smanjuju. Nakon termalnih transformacija, uprkos strukturnim promenama, formirana dominantna visokotemperaturna faza pripada analcimskoj mrežnoj strukturi i ima istu kubičnu kristalnu formu kao i polazni Na/Ca-LTA zeolit. Ovo ukazuje da se procesi termalne transformacije odigravaju unutar svakog pojedinačnog kristalnog zrna, koji se može posmatrati kao zatvoreni mikroreaktor. Ipak, dobijena polucitna faza poseduje manju

zapreminu kristalne rešetke (manji parameter jedinične ćelije) i uže slobodne dijemetre kanala od početnog, LTA zeolita (Slika 15. i 16.). Ova pojava se objašnjava osnovnim pravilima statičke mehanike koja predviđaju gušće uređenje uzorka koji je prethodno dehidratiran tako što zeolitska voda, kao što je već spomenuto, napušta kristalnu strukturu ostavljajući prazan prostor u zeolitima. Dolazi do reverzibilne deformacije mrežne strukture sve sa ciljem da se smanji prazna zapremina koja je na sobnoj temperaturi ispunjena vodom. Tetraedri, koji se u prvoj aproksimaciji mogu smatrati krutim jedinicama [94-96] prilikom zagrevanja se reorjentišu u cilju da se celokupna zapremina smanji, smanjenjem veličine kaveza i kanala.

FT-IC (infracrvena spektroskopija) je metoda koja daje podatke o uređenju strukture na kratkom dometu. FT-IC spektri Cs-izmenjenog (Na/Cs-LTA) zeolita kao i termalno tretiranog Na/Cs-LTA na 1000 °C, odnosno Na/Cs-polucita, su prikazani na slici 27. Najizraženije razlike između FT-IC spektara uzoraka se javlja u regionu od 400-1070 cm^{-1} . Ovaj region pripada srednjoj infracrvenoj spektroskopskoj oblasti. Promene u intenzitetu i pozicijama traka, koje su povezane sa vibracijama unutrašnjih tetraedara i Si-O vibracijama koje se nalaze u zeolitnom lancu, su posmatrane u ovom regionu.

Karakteristične trake za Na/Cs-LTA zeolit se nalaze na sledećim talasnim brojevima: 972 cm^{-1} , 737 cm^{-1} , 667 cm^{-1} , 557 cm^{-1} i 457 cm^{-1} . Jaka traka na 972 cm^{-1} može se pripisati asimetrično istežućoj vibraciji Si(Al)-O. Trake na 737 cm^{-1} i 667 cm^{-1} odgovaraju simetrično istežućim vibracijama Si-O-Si i Si-O-Al veza, respektivno. Vibraciji dvostrukih prstenova odgovara traka koja se nalazi na 557 cm^{-1} dok se traka na oko 457 cm^{-1} može pripisati O-Si-O savijajućoj vibraciji. Tokom zagrevanja traka Na/Cs-LTA zeolita na 972 cm^{-1} (Slika 27b) slabi u intenzitetu i pomera se ka većim talasnim brojevima.



Slika 27. FT-IC spektri od a) Na/Cs –LTA b) Na/Cs-LTA žarenog na 1000 °C.

Za uzorak Na/Cs-LTA zeolita žarenog na 1000°C, ova traka se nalazi na 993 cm⁻¹. Ostale karakteristične trake se pomeraju ka manjim vrednostima talasnih brojeva (Slika 27b). Na 697 cm⁻¹ se nalazi traka koja se može pripisati simetrično-istežućoj vibraciji Si-O-Al. Vibraciji dvostrukog prstena odgovaraju tri trake slabog intenziteta: 618 cm⁻¹, 575 cm⁻¹ i 522 cm⁻¹. Veoma slabe trake koje se nalaze na sledećim talasnim brojevima: 466 cm⁻¹, 438 cm⁻¹ i 424 cm⁻¹, mogu se pripisati O-Si-O savijajućim vibracijama. FT-

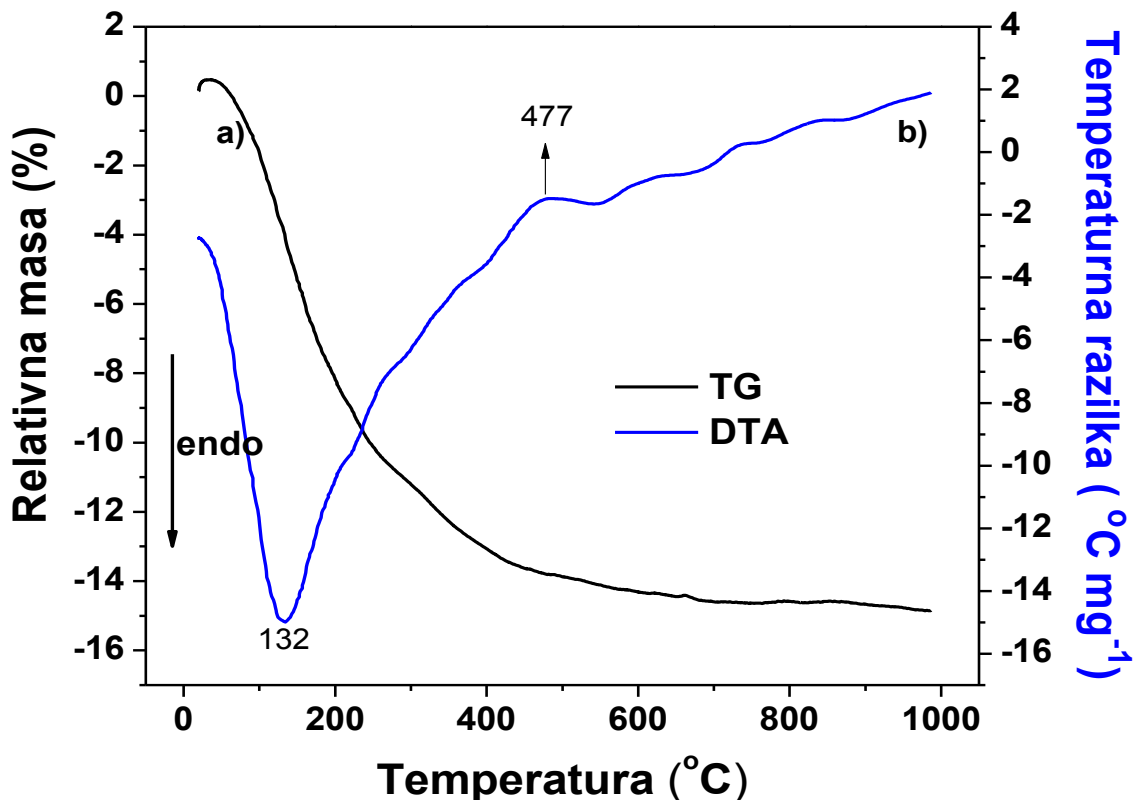
IC spektri pokazuju sličnost sa spektrima koji se javljaju u literaturi a asignacija traka je u ovom radu izvršena u skladu sa literaturom [61, 97-99].

Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da na faznu transformaciju imaju uticaj joni natrijuma i cezijuma, dok uticaj preostali joni zbog njihovog malog pojedinačnog sadržaja nije zapažen. Izloženi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima iz literature [23, 39 52].

4.2.2. Fazne transformacije Cs – klinoptilolita

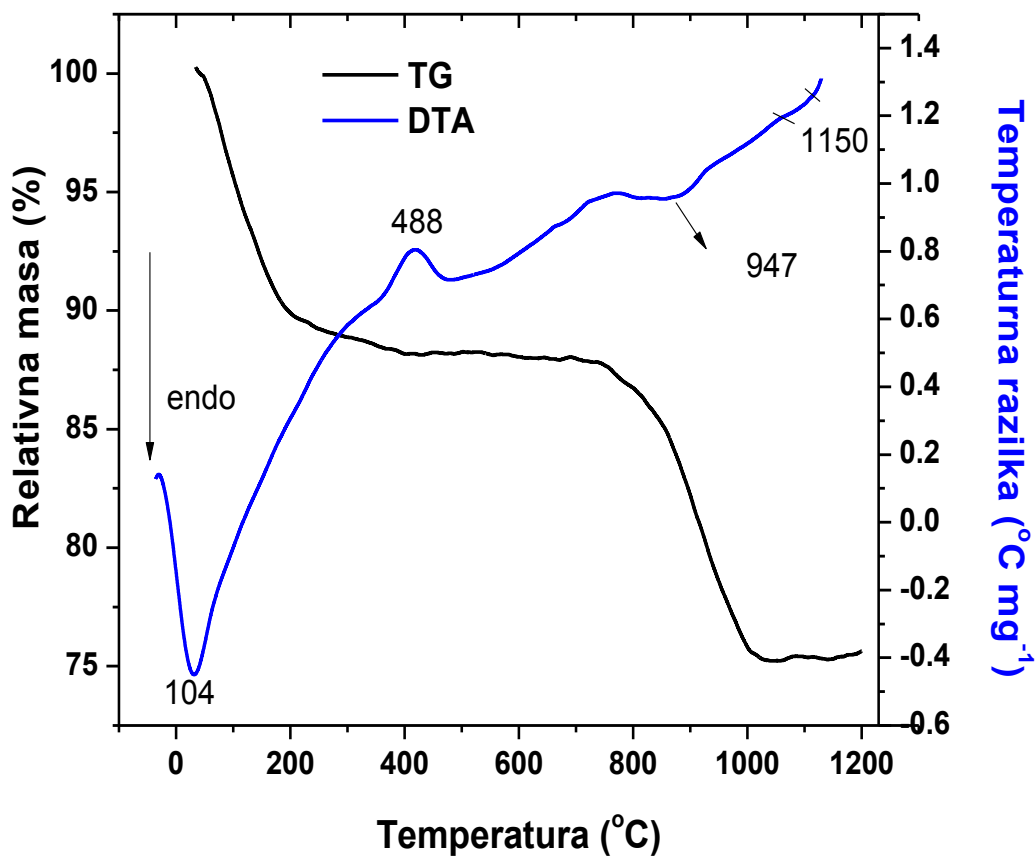
Uzorci neizmenjenog klinoptilolita (CLI) i izmenjenog sa jonima Cs (Cs-CLI), su termalno tretirani u neizotermalnim uslovima kako bi se metodama termalne analize uočile fazne transformacije koje prate ove procese u intervalu od 25-1000 °C (Slika 28.) i od 25-1200 °C (Slika 29.), respektivno. Cs-CLI u odnosu na početni klinoptilolit pokazuje znatne razlike u termalnoj analizi. Najveća razlika se može uočiti u pogledu gubitka mase što je u stvari posledica dehidracije.

Početni uzorak klinoptilolita najveći gubitak mase pokazuje u intervalu od 25-500 °C i to 14% što potiče od slabo vezane vode u zeolitskim kanalima. Pri višim temperaturama dolazi do blagog gubitka mase od 1% što se može pripisati dehidroksilaciji OH grupa iz klinoptilolitske strukture. Za razliku od početnog uzorka Cs-izmenjeni klinoptilolit (Cs-CLI) ima dve karakteristične oblasti u kojima gubi masu. Prva oblast je u intervalu od 25-500 °C po obliku vrlo slična onom koja je zapažena kod početnog klinoptilolita i druga oblast koja započinje iznad 700 °C i završava se na oko 1000 °C. U prvoj, nisko temperaturskoj oblasti gubitak mase iznosi 13% i pripisuje se dehidraciji slabo vezane vode u zeolitskim kanalima. U drugoj, visoko temperaturskoj oblasti gubitak mase iznosi 12 %. Ovako veliki gubitak mase u oštrom prelazu može poticati od strukturno vezane vode ili dehidroksilacije hidroksilnih grupa koje su nastale prilikom znatne izmene jona (K, Ca, Mg, Na) sa jonom cezijuma.



Slika 28. Simultane a) TG i b) DTA krive uzorka klinoptilolita, posmatrane u atmosferi vazduha brzini grejanja od 10 °C min⁻¹.

Čist klinoptilolit na 477 °C poseduje mali egzotermni pik dok Cs-klinoptilolit na 488 °C poseduje izraženiji egzotermni pik. Oba pika se mogu pripisati simultanim procesima i to: transformaciji klinoptilolita u izostrukturu formu hejlandita [100] koja predstavlja egzoterman proces i procesu dehidratacije koji je endoterman. Zbog toga su pikovi mali kod oba uzorka. Kod početnog uzorka u visoko temperaturskoj oblasti, u regionu između 600-900 °C, javljaju se blago naglašeni pikovi veoma slabog intenziteta. Kod Cs-izmenjenog zeolita javlja se pik na 947 °C koji je endoterman i slabog intenziteta što može biti posledica dehidroksilacije (koja je po prirodi endoterman proces) i nekih strukturnih promena (koje su po prirodi egzotermne).

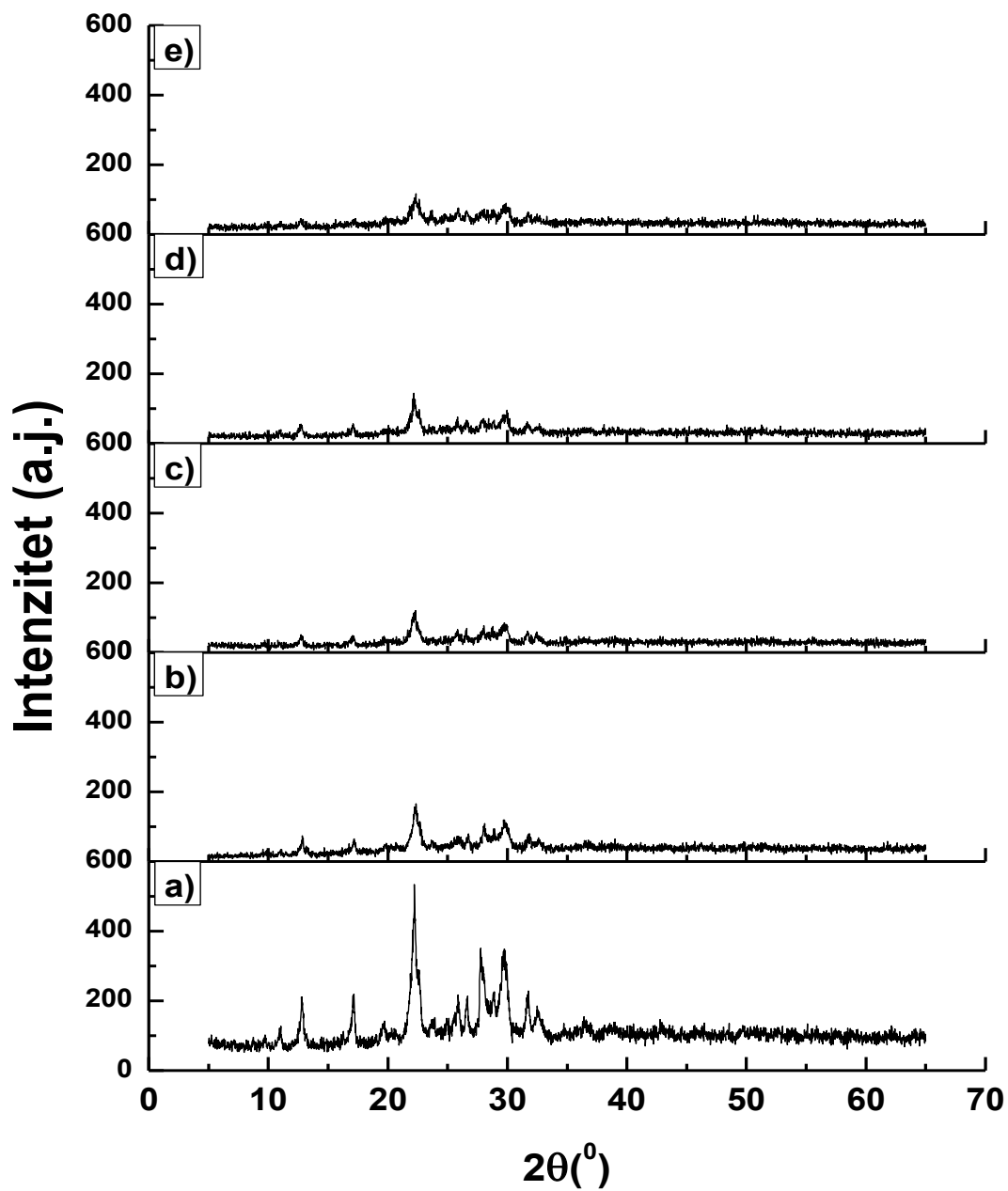


Slika 29. Simultane a) TG i b) DTA krive uzorka Cs-klinoptilolita, posmatrane u atmosferi vazduha brzini grejanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

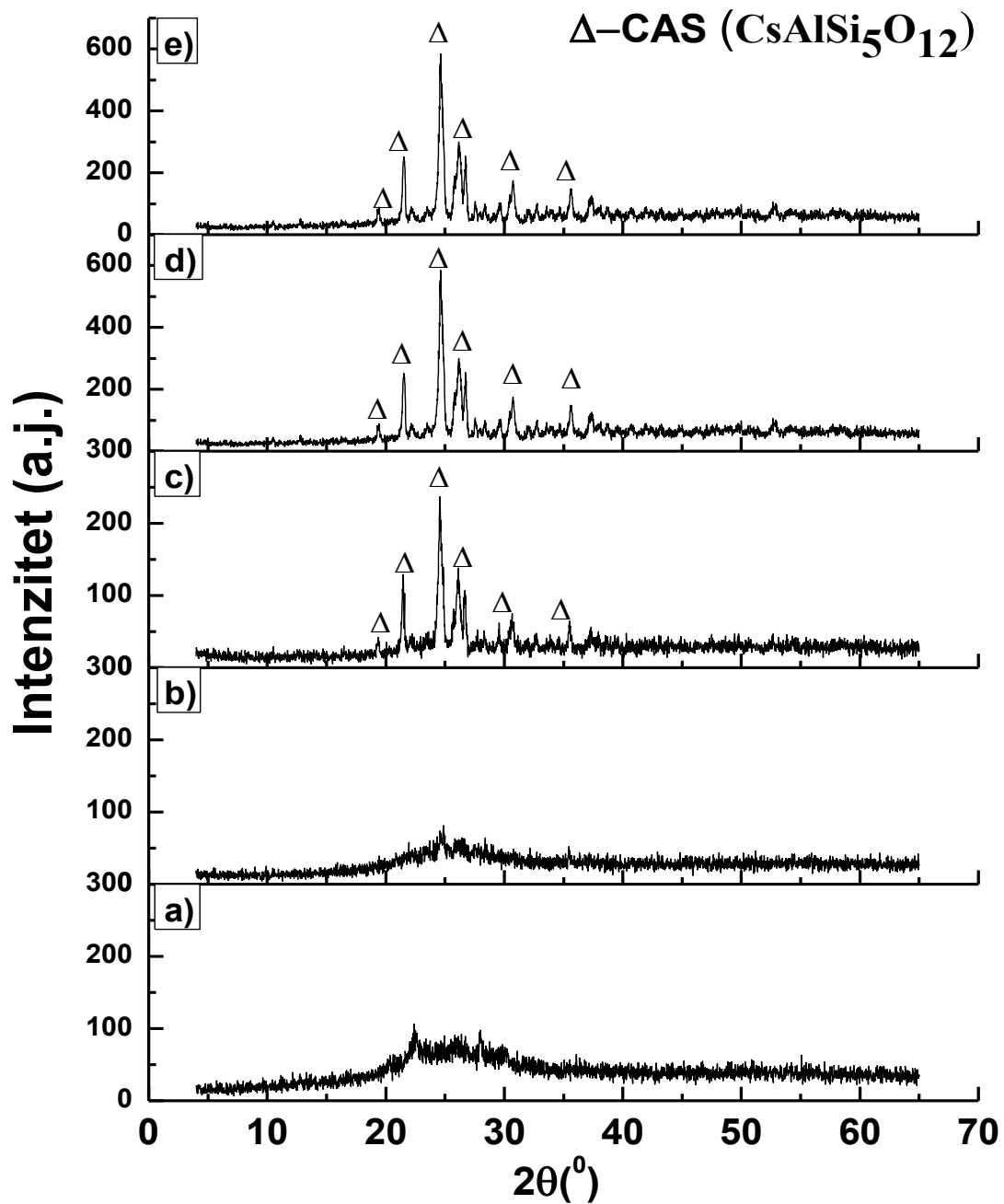
Nakon termalnog tretmana uzorka Cs-CLI u temperaturskom intervalu od 600-1300 °C (tokom 3h) uzorci su analizirani XRD metodom (Slika 30 i 31.). Posmatrajući uzorak Cs-CLI na sobnoj temperaturi i uzorak termalno tretiran na 600 °C može se primetiti da se struktura Cs-CLI nakon termalnog tretmana nije promenila, što je u saglasnosti sa DTA/TG analizom. U ovom temperaturskom intervalu, između sobne i

600 °C je došlo samo do gubitka vode iz zeolitskih kanala tj. dehidratacija i smanjenje intenziteta refleksija. Uzorak žaren na 600 °C pokazuje znatno manji intenzitet karakterističnih klinoptilolitskih refleksija što se može i očekivati jer dehidrataciju prati narušavanje strukture. Usled zagrevanja zeolita, molekuli vode se desorbuju iz strukture, a vanmrežni katjoni ostaju koordinisani samo jonima kiseonika iz mreže što uzorkuje značajnu distorziju TO_4 mreže. Kada se zeolitna voda uklanja iz strukture zagrevanjem, vanmrežni katjoni postaju pokretljivi i izazivaju preuređenje Cs katjona u mreži zeolita [38]. Promena položaja van-mrežnih vrsta posebno Cs kao dominantnih jona u strukturi, u odnosu na njihove prvobitne pozicije, usled termalne aktivacije, podstiče fazni prelaz. Ova promena je najčešće izazvana potrebom za nižom energetskom konfiguracijom u raspoloživom prostoru.

U temperaturskom intervalu između 600 i 900 °C se odvija spori proces rušenja klinoptilolitske strukture koja se još može indicirati na 900 °C, ali je njena uređenost mala, zato je intenzitet karakterističnih refleksija vrlo nizak. Nakon zagrevanja uzorka na 1000 °C dolazi do potpune dehidroksilacije i uzorak se transformiše u amorfni intermedijerni produkt (slika 31a)). Cs-CLI gubi uređenje na dugom dometu i postaje amorfan za X-zrake i gube se refleksije na difraktogramu. Amorfnu strukturu zadržava i na 1100 °C (Slika 32b)). U temperaturskom intervalu od 1000-1100 °C se odvijaju strukturne promene, odnosno, dolazi do reorganizacije sekundarnih izgrađivačkih jedinica u prekursorskoj fazi. Daljim zagrevanjem, na 1150°C, uzorak rekristališe i formira potpuno novu kristalnu fazu što je u saglasnosti i sa rezultatima do kojih su došli i A Brundu i G. Cerri [53]. Struktura ortorombične kristalne faze $CsAlSi_5O_{12}$ (cezijum dodekaokso alumino pentasilikat) koji poseduje CAS mrežnu strukturu je prepoznatljiva na rendgenskim difraktogramima i odgovara svim refleksijama, kao što se može videti na slici 31c), d), e). Zagrevanjem iznad 1200 °C dominantna CAS faza ostaje stabilna sve do 1300 °C. Iznad ove temperature počinje da se topi.



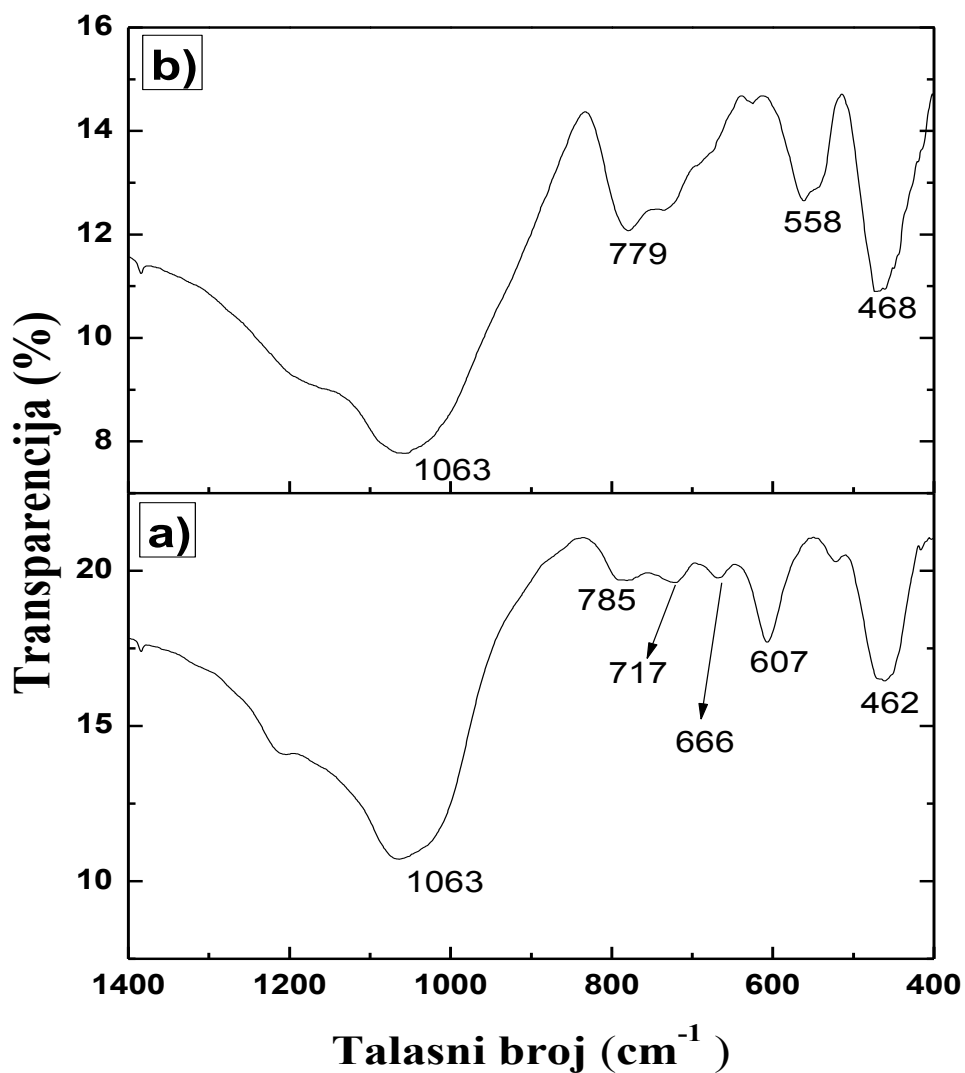
Slika 30. Rendgenski difraktogrami Cs-CLI a) na sobnoj temperaturi i žarenih na temperaturama: a) 25 °C, b) 600 °C, c) 700 °C, d) 800 °C i e) 900 °C, u trajanju od 3h.



Slika 31. Rendgenski difraktogrami uzoraka Cs-CLI žarenih na temperaturama: a) 1000 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C, d) 1200 °C i e) 1300 °C, u trajanju od 3h.

Nakon termalnih transformacija, formirana visokotemperaturna faza ne zadržava istu kristalnu formu kao Cs-CLI. Cs-CLI je monokliničan dok je CAS faza ortorombična. Novonastala CAS faza poseduje manju zapreminu kristalne rešetke i uže slobodne dijemetre kanala od početnog zeolita (Slika 10. i 11.). Ova pojava se objašnjava osnovnim pravilima statičke mehanike koja predviđaju gušće uređenje uzorka koji je prethodno dehidratiran tako što zeolitska voda, kao što je već spomenuto, napušta kristalnu strukturu ostavljajući prazan prostor u zeolitima. Dolazi do reverzibilne deformacije mrežne strukture sve sa ciljem da se smanji prazna zapremina koja je na sobnoj temperaturi ispunjena vodom. Tetraedri, koji se u prvoj aproksimaciji mogu smatrati krutim jedinicama [94-96] prilikom zagrevanja se reorjentišu u cilju da se celokupna zapremina smanji, smanjenjem veličine kaveza i kanala. Klinoptilolit poseduje odnos Si/Al \sim 5 stoga, sadrži višak silicijuma, pa se umesto polucita gradi $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ faza što je i u saglasnosti sa podacima iz literature [44].

FT-IC spektri Cs-izmenjenog klinoptilolita kao i Cs-izmenjenog klinoptilolita žaren na 1150°C su prikazani na slici 32. Najizraženije razlike između FT-IC spektara uzoraka se javlja u regionu od $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Karakteristične trake za Cs-CLI se nalaze na sledećim talasnim brojevima: 1063 cm^{-1} , 785 cm^{-1} , 717 cm^{-1} , 666 cm^{-1} , 607 cm^{-1} i 462 cm^{-1} . Jaka traka na 1063 cm^{-1} se može pripisati asimetrično istežućoj vibraciji Si(Al)-O. Slaba traka na 785 cm^{-1} odgovara simetrično istežućoj vibraciji Si-O-Si dok ostale dve slabe trake na 717 cm^{-1} i 666 cm^{-1} odgovaraju simetrično istežućoj Si-O-Al vibraciji. Na talasnom broju od 462 cm^{-1} nalazi se traka koja se može pripisati O-Si-O savijajućoj vibraciji. Vibraciji petočlanog prstena se može pripisati traka koja se nalazi na 607 cm^{-1} talasnom broju.



Slika 32. FT-IC spektri a) Cs –CLI b) Cs-CLI žarenog na 1150 °C

Iz priloženih FT-IC spektara se može zaključiti da je traka, koja se nalazi na 1063 cm⁻¹ talasnom broju, karakteristična kako za jonski izmenjen Cs-CLI tako i za termalno tretiran Cs-CLI na 1150 °C. Takođe, prilikom zagrevanja uzorka dolazi do promena u spektru u opsegu od 800-500 cm⁻¹ odnosno do formiranja dve trake na 779cm⁻¹ i 558 cm⁻¹ koje odgovaraju simetrično istežućoj Si-O-Si vibraciji i vibraciji

petočlanog prstena, respektivno. FT-IC spektri pokazuju sličnost sa spektrima koji se javljaju u literaturi a asignacija traka je u ovom radu izvršena u skladu sa literaturom [97-99, 101, 102].

Iz izloženih rezultata se vidi da je čak i u slučajevima kada se koriste zeoliti koji se sastoje iz više katjona (katjonske mešavine) visokotemperaturnim faznim transformacijama se dobijaju znatno stabilnije faze. Moguće je dobijanje strukture polucita iz Na/Ca-LTA zeolita i CAS faze polazeći od prirodnog klinoptilolita. Ove strukture su, sa stanovišta imobilizacije Cs jona, stabilnije od polaznih. Svi prethodno dobijeni rezultati nam ukazuju da prirodni zeoliti kao i sintetički koji su komercijalno lako dostupni predstavljaju vrlo jeftine sirovine i kao takvi mogu biti od velikog interesa za potencijalnu primenu imobilizacije radioaktivnih izotopa Cs.

4.2.3. Molarne zapremine sintetizovanih faza polucita i CAS faze

Da bi se potvrdila činjenica da novonastale faze, koje se dobijaju prilikom termalno indukovanih faznih transformacija, poseduju manju zapreminu kristalne rešetke od početnih uzoraka zeolita izračunate su vrednosti parametara jedinične ćelije (Tabela 6.) Dobijeni podaci su u saglasnosti sa vrednostima iz literature (Tabela 7.). Za proračun parametara jedinične ćelije korišćen je programski paket FullProf. Jedinična ćelija za uzorak CAS faze računata je u prostornoj grupi $Bm2$, za uzorak Cs-CLI je računata u prostornoj grupi $C2/m$ a za uzorak Na/Cs-polucita je računata u prostornoj grupi $Ia-3d$. Parametri jedinične ćelije Na/Cs-LTA zeolita zbog prisustva veziva nisu mogli precizno da se izračunaju, pa će se za dalje potrebe ovog rada koristiti podaci iz literature. Iz priloženih tabela 6. i 7. možemo videti da su se zapremine jedinične ćelije smanjile prilikom faznih transformacija: Cs/Na-LTA \rightarrow Na/Cs-polucit i Cs-CLI \rightarrow CAS. Sa termodinamičkog aspekta, zbog ove karakteristike moglo bi se očekivati, kada bi se primenio i spoljašnji pritisak tokom termalnog tretmana, da se značajno smanji temperatura pri kojoj dolazi do fazne transformacije za oba sistema. Ova pojava

se može objasniti Klauzijus-Klapejronovom jednačinom ako se pretpostavi da su sistemi u ravnoteži.

Klauzijus-Klapejronova jednačina za dve faze (α i β) koje se nalaze u ravnoteži glasi:

$$\left(\frac{dP}{dT_{eq}}\right) = \frac{\Delta H}{T_{eq}\Delta V} \quad (4.1.)$$

gde je T_{eq} - ravnotežna temperatura, P -pritisak, ΔV -razlika molarnih zapremina i ΔH -razlika entalpija α i β faze, respektivno. Ova jednačina sledi iz termodinamičkog razmatranja koje sledi u daljem tekstu.

Za sistem se kaže da je u ravnoteži kada je se nalazi u najstabilnijem stanju tj. ne pokazuje želju da se menja ad infinitum. ($dG = 0$ sistem je u ravnoteži; G je Gibsova slobodna energija). Ako dve faze u ravnoteži ($G^\beta = G^\alpha$): α – početna i β – krajnja faza, imaju različite molarne zapremine ($V_m = N_A V_{cell}/Z$)* njihove slobodne energije neće porasti za isti iznos na datoj temperaturi i ravnoteža će, dakle, biti narušena promenama pritiska. Jedini način da se održi ravnoteža na različitim pritiscima je da se menja temperatura.

Primena jednačine $dG = -SdT + VdP$ za 1 mol dve faze u ravnoteži daje:

$$dG^\alpha = V_m^\alpha dP - S^\alpha dT \text{ i } dG^\beta = V_m^\beta dP - S^\beta dT$$

Ako su α i β faze u ravnoteži tj. važi $G^\alpha = G^\beta$ odnosno $dG^\alpha = dG^\beta$ dobija se sledeća jednačina:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (4.2.)$$

Ova jednačina daje promenu u temperaturi dT potrebnu da bi se održavala ravnoteža između α i β faze ako je pritisak povećan za dP . Jednačina 4.2. može biti pojednostavljena na sledeći način: $G^\alpha = H^\alpha - TS^\alpha$ i $G^\beta = H^\beta - TS^\beta$

Stoga, stavljajući $\Delta G = G^\beta - G^\alpha$, odnosno $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a pošto u stanju ravnoteže važi: ($G^\beta = G^\alpha$), $\Delta G = 0$ pa je $\Delta H - T\Delta S = 0$ odnosno $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$.

Sledi da jednačina 4.2. postaje

$$\left(\frac{dP}{dT_{eq}}\right) = \frac{\Delta H}{T_{eq}\Delta V} \quad (4.3)$$

Kod sistema gde konačna β faza ima manju molarnu zapreminu i višu entalpiju od početne α faze odnosno važi sledeće: $\Delta V = V_m^\beta - V_m^\alpha < 0$ (V_m^β, V_m^α – molarne zapremine alfa i beta faze, respektivno) i $\Delta H = H^\beta - H^\alpha > 0$ (H^α, H^β – entalpije alfa i beta faze, respektivno) odnos (dP/dT) je negativan, tj. porast pritiska snižava ravnotežnu temperaturu prelaza iz jedne faze u drugu [103].

U slučaju konkretna dva sistema Cs/Na-LTA \rightarrow Na/Cs-polucit i Cs-CLI \rightarrow CAS, α fazu ili početnu fazu predstavljaju Cs/Na-LTA i Cs-CLI, a β fazu ili krajnju fazu predstavljaju Na/Cs-polucit i CAS. Vrednosti entalpija stvaranja i molarne zapremine za alfa i beta faze se nalaze u tabeli 7. za oba sistema koja se proučavaju. Kada za oba sistema upotrebimo ove vrednosti dobijamo da je u oba sistema odnos (dP/dT) negativan, pošto su molarne zapremine početnih faza oba sistema veće a entalpije stvaranja manje u odnosu na krajnje faze.

Tabela 6. Izračunate vrednosti parametara jedinične ćelije

Uzorak	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
CAS	13,813(2)	16,757(2)	5,0438(4)	1167,5(2)
Cs-CLI	17,606(7)	17,962(7)	7,420(4)	2102(2)
Na/Cs-Polucit	13,6880(8)			2564,6(3)

Tabela 7. Karakteristike Na/Cs-polucita [104], Na/Cs-LTA [105], CAS faze [13] i Cs-CLI [54]

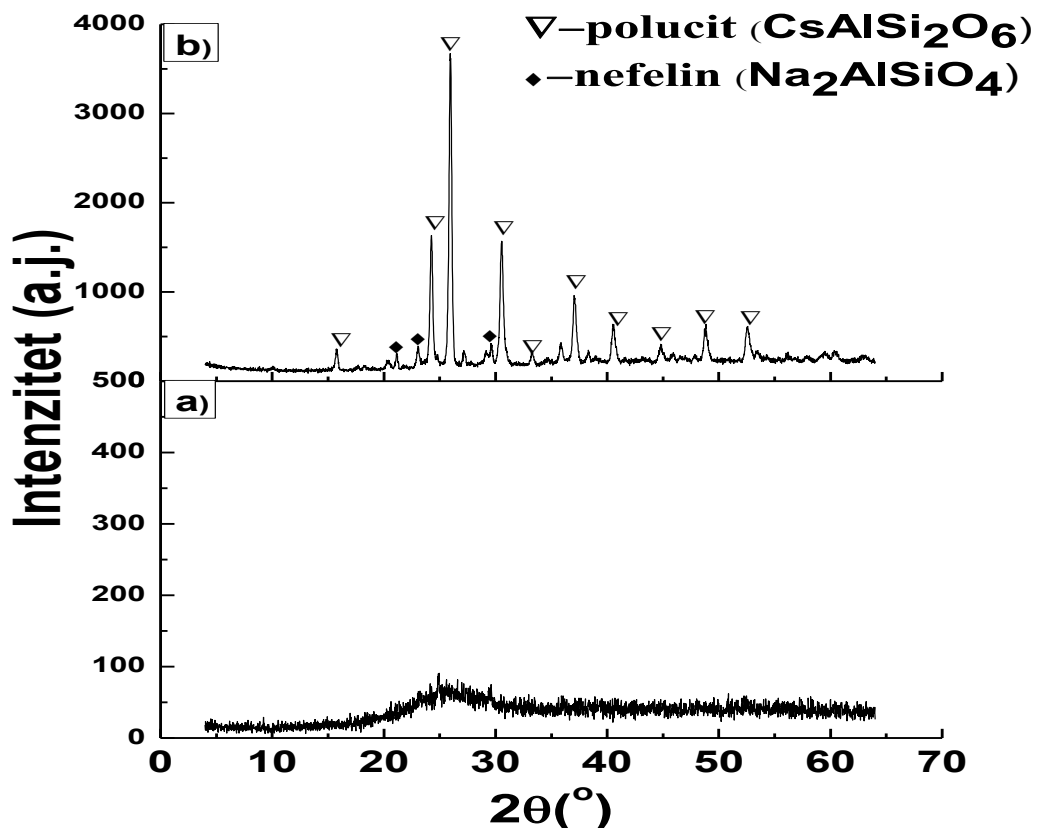
Uzorak	Kristalni sistem	Prostorna grupa	$V_{\text{cell}} (\text{\AA}^3)$	Z	H (entalpija) $-(\text{kJ mol}^{-1})$	V_{m} - molarna zapremina= $N_{\text{A}} V_{\text{cell}}/Z$ cm^3/mol
Na/Cs-Polucit	Kubičan	Ia3d	2565,00	1	4321,11[106]	1545,43
Na/Cs-LTA	kubičan	Fm-3c	14886,00	1	3104[107]	8965,80
CAS	Ortorombičan	Ama2	1155,90	2	5805[108]	348,099
Cs-CLI	Monokliničan	C2/m	2097,06	1	19933,78[109]	1263,05

* N_{A} -Avogadrova konstanta, V_{cell} – zapremina jedinične ćelije, Z- Broj jediničnih formula u jediničnoj ćeliji.

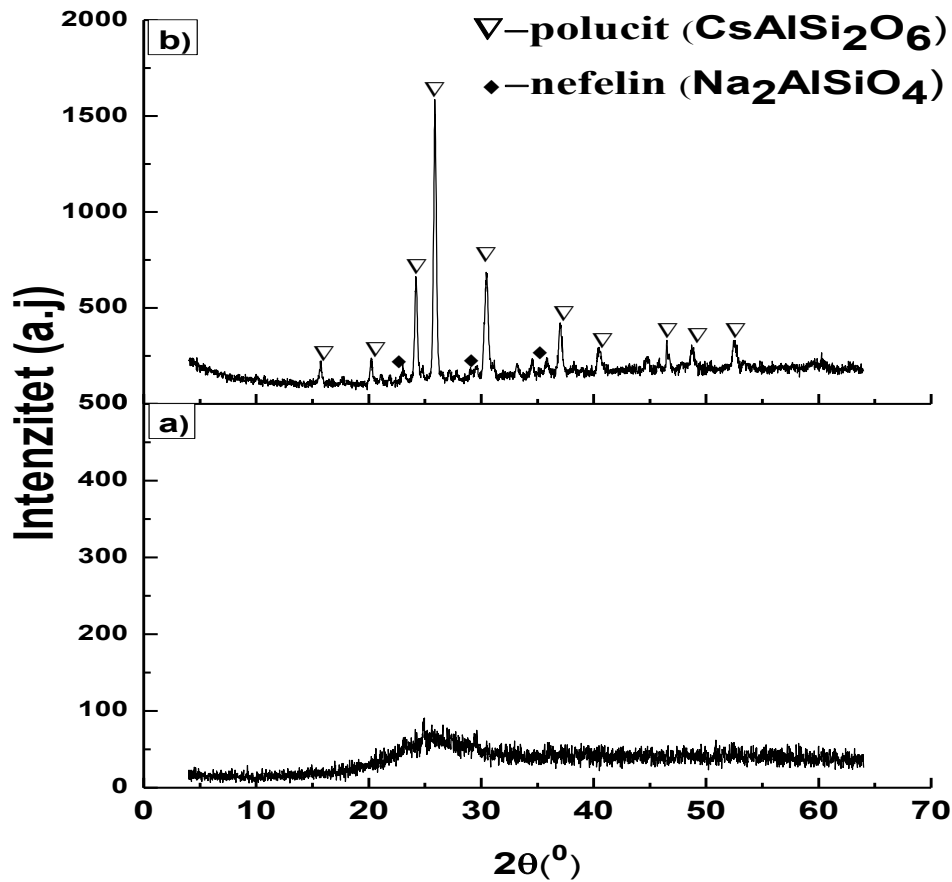
Imajući u vidu da su zeoliti mikrokristalni prahovi, za eventualnu primenu ovih materijala a naročito njihovih visoko temperaturnih faza za koje su te temperature stabilne, od interesa je i ispitati osobine ovih sistema u uslovima toplog presovanja, odnosno simultane primene visokih temperatura i mehaničkog pritiska. Osim što će se dobiti kompaktne forme, toplim presovanjem se može očekivati da će temperatura i pritisak značajnije uticati na snižavanje temperature rekristalizacije kao što je to teorijski i dokazano [103]. Ova metoda će se u ovoj disertaciji uvesti kao nova metoda za sintezu stabilnih cezijum-aluminosilikata: polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) i CAS faze ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) na nižim temperaturama od do sada poznatih u literaturi i objašnjenih u prethodnom poglavlju.

4.3. Uticaj uslova sinterovanja na temperaturu formiranja polucita

Korišćenjem tople prese temperatura potrebna za formiranje polucita je snižena, kao što se može videti sa difraktograma Na/Cs-LTA zeolita sinterovanog sa i bez primene spoljašnjeg pritiska na temperaturama od 750°C do 1000 °C, slike 33 i 34.



Slika 33. Rendgenski difraktogrami Na/Cs-LTA sinterovani bez primene pritiska na a) 900°C i b) 1000°C u trajanju od 3h.



Slika 34. Rendgenski difraktogrami Na/Cs-LTA toplo presovan na a) 600 °C i b) 750°C u trajanju od 3h.

Sa difraktogama predstavljenih na slici 34. može se videti da se struktura Na/Cs-LTA transformisala u amorfni intermedijarni produkt na 600°C. Toplim presovanjem Na/Cs-LTA zeolitni prekursor na temepraturi od 750°C rekristališe u polucit za razliku od uzorka sinterovanog bez primene pritiska koji ima amorfnu strukturu na 900°C (Slika 33.). Kao što je poznato, toplo presovanje je sumultana primena povišene temperature i pritiska. Pritisak povećava difuziju, što rezultuje smanjenjem temperature potrebne za proces sinterovanja. U ovom slučaju, temperatura za dobijanje polucitne faze je spuštена za 250 stepeni.

Jedinična ćelija za uzorke polucita računata je u prostornoj grupi I a -3 d. Vrednosti su sumirane u tabeli 8. Može se zaključiti da su vrednosti iste u okviru tri standardne devijacije.

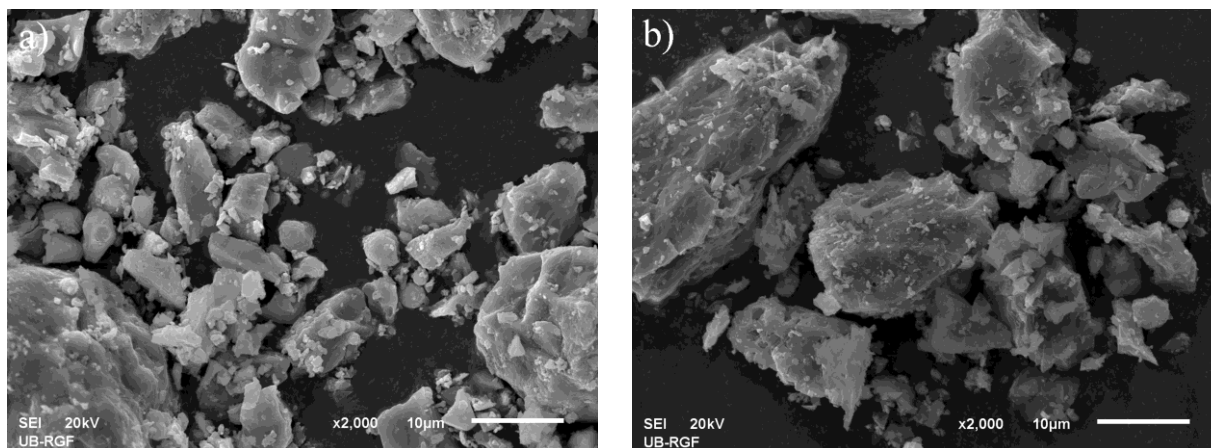
Tabela 8. Parametri jedinične ćelije TP-polucita i PLS-polucita

Uzorak	a / Å	V / Å ³
PLS-polucit	13,6860(6)	2563,5(2)
TP-polucit	13,6880(8)	2564,6(3)

Veličina kristalita i mikronaprezanje uzoraka PLS-polucita i TP-polucita (sinterovanih na 1000°C bez primene pritiska i toplo presovanih na 750°C) su određeni Vilijams Holovom metodom na osnovu širina na poluvisini maksimuma sledećih refleksija: (211), (321), (611), (631), (721) i predstavljeni su u tabeli 9. Može se primetiti da uzorak TP-polucita poseduje manju vrednost veličine kristalita i niže mikronaprezanje. Niža vrednost mikronaprezanja TP-polucita ukazuje na manji broj defekata u ovoj strukturi, dajući nagoveštaj njegovoj većoj stabilnosti. Treba naglasiti da je ovo samo gruba procena veličine kristalita, jer da su kristaliti zaista ovako malih dimenzija imali bismo dosta šire refleksije na difraktogramima.

Tabela 9. Vrednosti veličine kristalita i mikronaprezanja TP-polucita i PLS-polucita (dobijenih uzoraka polucita sa toplom presom na 750 °C i sinterovanjem bez primene pritiska)

Uzorak	Veličina kristalita D(nm)	Mikronaprezanje (inhomogeno) ϵ (%)
TP-polucit	37,2	0,254
PLS-polucit	44,9	0,405



Slika 35. Morfologija čestica a) PLS-polucita i b) TP-polucita.

Na slici 35. prikazane su SEM mikrografije čestica prašenih uzoraka PLS-polucita i TP-polucita pri uvećanju od 2000 puta. Čestice, koje su pretrpele proces sinterovanja, su uglavnom aglomerati različitih oblika. Veličine takođe variraju i kreću se od par mikrona do 30 mikrona. Može se pretpostaviti da su čestice od par mikrona zapravo zrna. Čestice prašenog TP-polucita su više aglomerisane od čestica PLS-polucita. Ovi rezultati nam ukazuju da se uzorak TP-polucita bolje sinterovao od uzorka PLS-polucita.

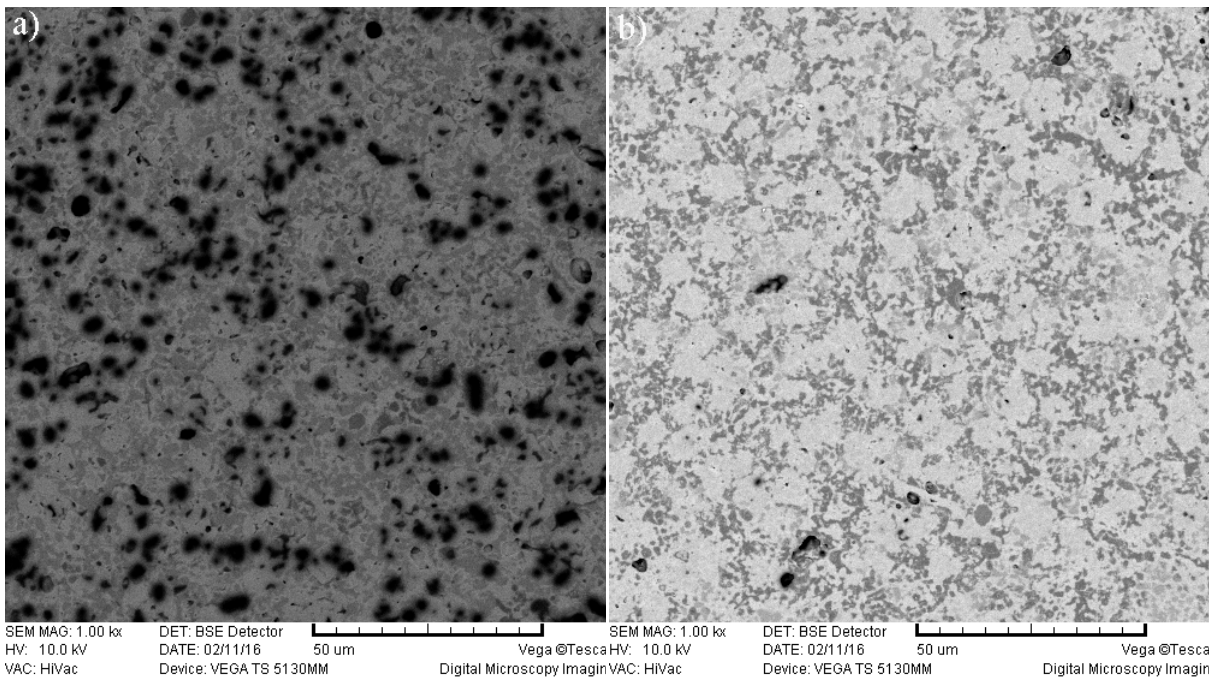
Tabela 10. Kompresiona čvrstoća, gustina i otvorena poroznost uzoraka: PLS-polucit i TP-polucit

Uzorak	Kompresiona čvrstoća (MPa)	Gustina (g/cm ³)	Relativna gustina(%)	Otvorena poroznost (%)
PLS-polucit	18,00	1,931	65,91	7,619
TP-polucit	50,21	2,780	94,88	2,230

Kompresiona čvrstoća je mera mehaničke otpornosti materijala. Prosečna vrednost kompresione čvrstoće je predstavljena u tabeli 10. Može se videti da čvrstoća od uzorka TP-polucita je znatno veća nego od PLS-polucita. Primena spoljašnjeg pritiska ubrzava proces sinterovanja i time poboljšava gustinu. Imajući u vidu da teorijska gustina uzoraka (TP-polucit i PLS-polucit), koji sadrže 92% polucitne i 8 % nefelinske faze, iznosi 2,93 (g cm⁻³) može se izračunati da relativna gustina od TP-polucit-a iznosi 94,88% od teorijske dok gustina od PLS-polucit-a je samo 65,91% od teorijske.

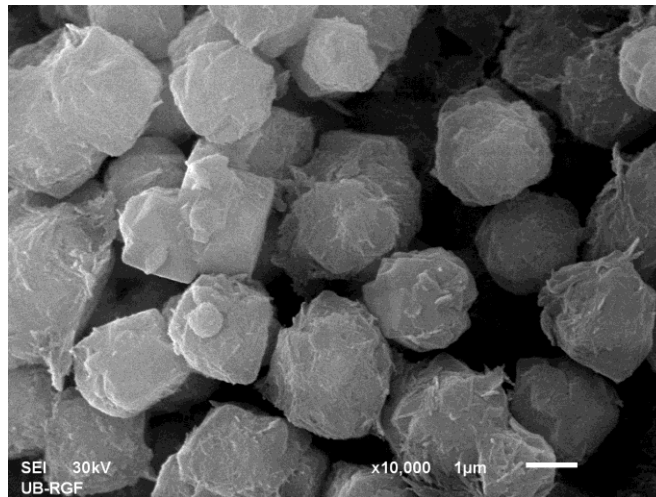
Takođe je važno istaći razliku između veličine i oblika pora. Na slici 36.su prikazane pore u uzorku TP-polucit koje su uglavnom izolovane sa prečnikom blizu 5 mikrona. Sa druge strane, manje pore u uzorku PLS-polucit se najčešće povezuju stvarajući velike, izdužene pore koje se sastoje od nekoliko dominantnih sfernih pora. Može se pretpostaviti da su ove izdužene pore, koje mogu biti preko 10 mikrona u dužini, odgovorne za slabu kompresionu čvrstoću sinterovanih uzoraka bez primene pritiska.

Na osnovu prethodno prikazanog, može se zaključiti, da na osnovu mehaničkih karakteristika, polucit dobijen toplim presovanjem (TP-polucit) može biti razmotren kao potencijalni materijal za odlaganje otpada koji sadrži radioaktivni cezijum.



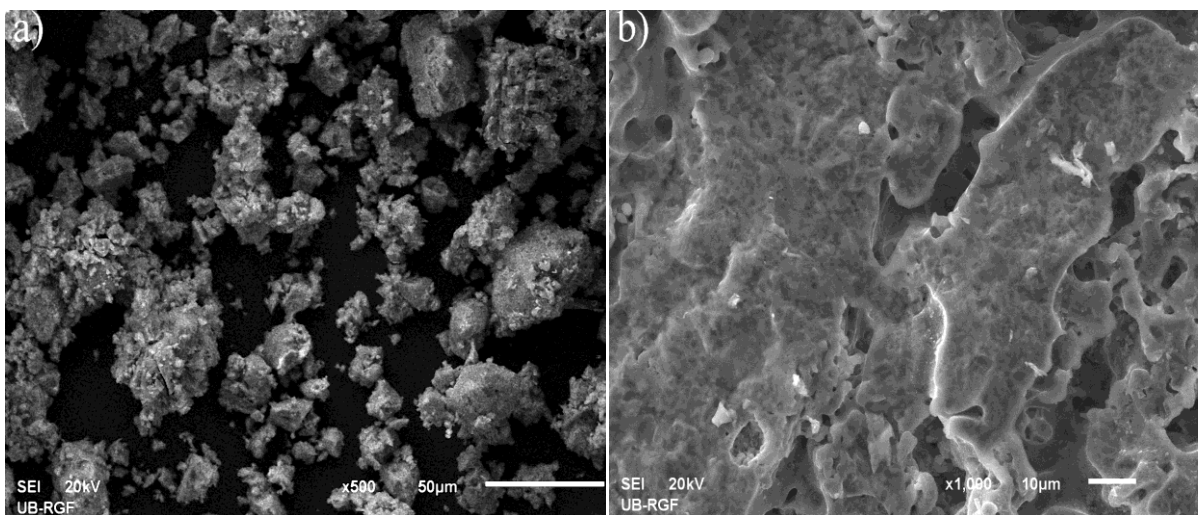
Slika 36. Posmatranje pora uzorka: a) PLS-polucit b) TP-polucit

Skansirajuća elektronska mikrofografija Na/Cs-LTA uzorka (Slika 37.) pokazuje uniformnu čestičnu morfologiju. Sve čestice Na/Cs-LTA zeolita imaju kubičan oblik veličine nekoliko mikrona.



Slika 37. SEM mikrofografCs-LTA zeolita

Mikrografi površine preloma peleta sinterovanih uzoraka PLS-polucit i TP-polucit su predstavljeni na slici 38. Površine preloma su tipične za krte materijale jer su primećeni i intergranularni i transgranularni prelomi. Aglomerati česticase mogu videti u oba uzorka. Sa mikrografa PLS-polucit uzorka se može primetiti da se uzorak PLS-polucita sastoji od delimično sjedinjenih aglomerata nepravilnog oblika koji su veličine od nekoliko mikrona, kao i velikih blokova, što znači da sinterovanje bez primene pritiska nije dovelo do stvaranja čvrstih aglomerata. Ovo je očekivano imajući u vidu krhkost uzorka sinterovanog na 1000 °C tj. razlici u čvrstoći i gustini oba uzorka. Sa mikrografa izlomljenog uzorka TP-polucita može se videti da su se aglomerati sjedinili i spojili, što ukazuje na dovoljno sinterovanje zeolitnih čestica. Kompakcija praha korišćenjem tople prese obezbeđuje bolji kontakt između čestica i samim tim ubrzava transport mase tokom žarenja.

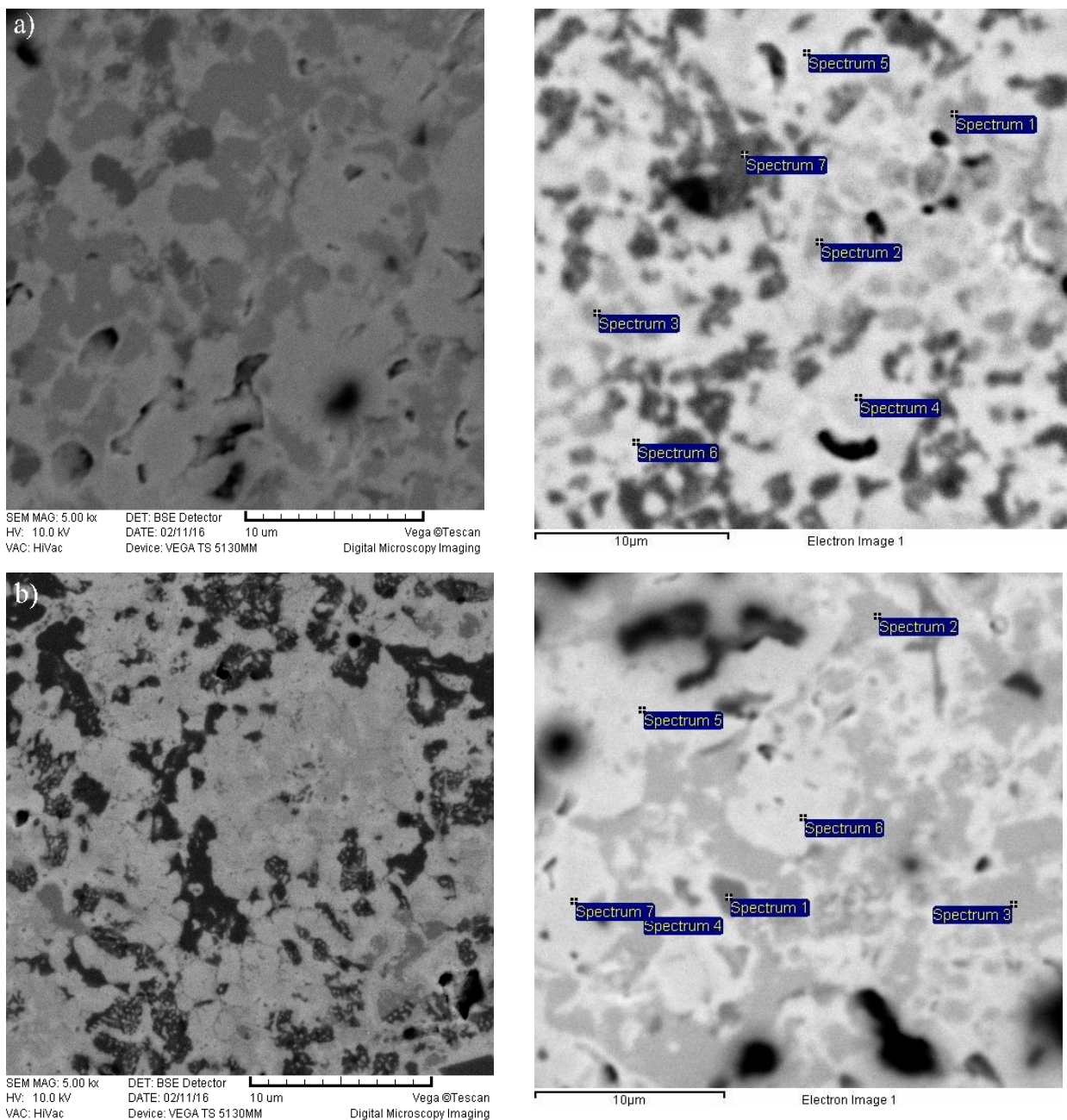


Slika 38. Površina preloma uzorka dobijenog: a) PLS-polucit i b) TP-polucit.

Heterogenost uzoraka

Mikrografije oba uzorka, PLS-polucit i TP-polucit, snimljene povratno rasutim elektronima (SEM-BSE), su predstavljene na slici 39. koja jasno pokazuje heterogenost u sastavu. Heterogenost koja se uočava na mikrografijama se može pripisati prisustvu Na-obogaćenim i Cs-obogaćenim domenima polucita kao što je prethodno ustanovljeno

od strane Teerestre i saradnika [110]. Značajna razlika u gustini elektrona između Na i Cs dominira, rezultujući drugačijim mikrografijama dobijenim povratno rasutim elektronima i baca senku na slabi uticaj promena koju vrše atomi Si i Al.



Slika 39. SEM-BSE slike poliranih površina a) PLS-polucita i b) TP-polucita

Kao rezultat, mikrografije (SEM-BSE) uzoraka direktno reflektuju varijacije u koncentraciji Cs u posmatranom regionu. Najsvetlija faza je polucit koji se sastoji od velike količine Cs tzv. Cs-obogaćeni. Nešto tamnija faza je polucit sa nešto nižom koncentracijom Cs jona i to je tzv. Na-obogaćeni polucit. Konačno, najtamnija faza je nefelin koja u svojoj strukturi ne sadrži Cs. Amorfna faza nije pronađena što je u saglasnosti sa rezultatima rendgenostrukturne analize.

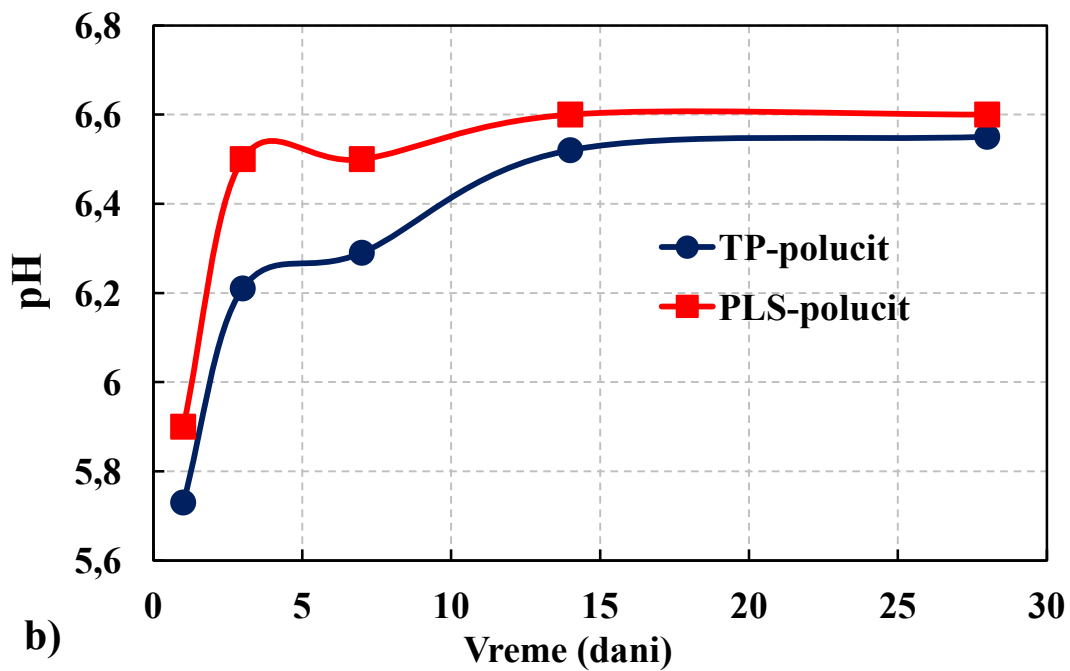
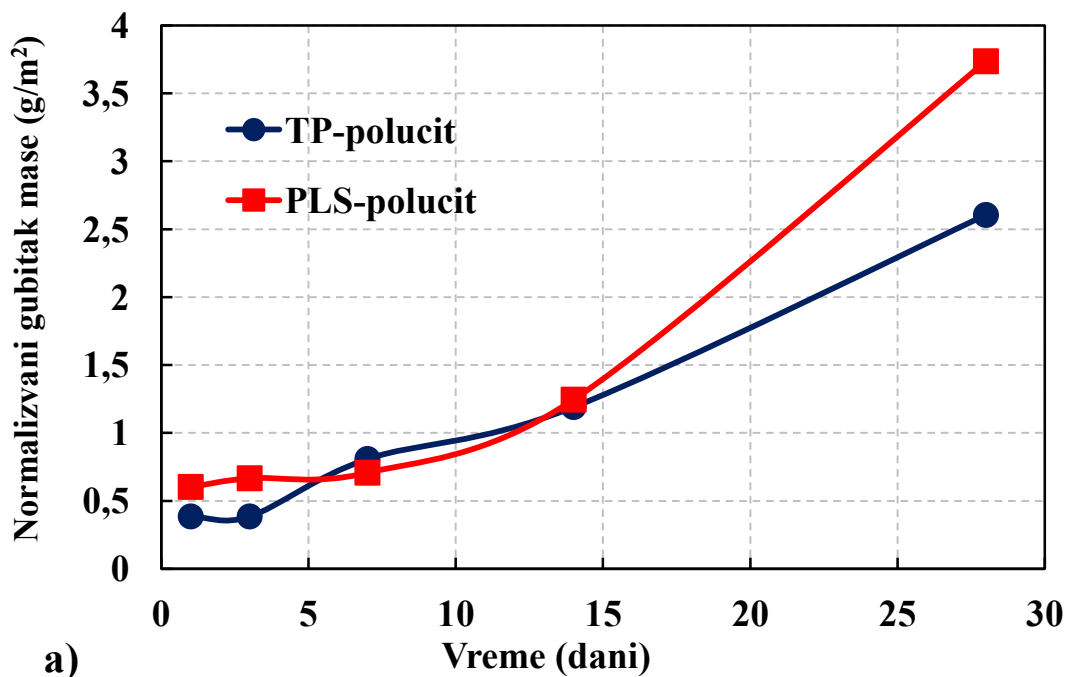
Tabela 11. EDS analiza elemenata u uzorcima: a) PLS-polucita i b) TP-polucita

<i>Spektri/ Elementi /mas.%</i>	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Cs
a)							
1	47,83	5,13		7,33	8,48		4,04
2	47,96	5,55		7,49	8,33		4,68
3	45,98	4,02	0,18	6,61	7,70		4,76
4	47,69	1,95	0,55	6,61	8,94		7,37
5	46,52	1,55	0,69	6,36	8,06		6,77
6	42,52	1,08	1,73	4,66	7,01		4,88
7	49,56	6,33		7,98	9,23	0,46	1,91
b)							
1	40,80			0,13	8,36		
2	36,73	3,01		3,54	3,88		1,62
3	35,39	2,83		3,34	3,66		1,53
4	35,77	2,91		3,32	3,87		1,60
5	34,24	0,75	0,25	3,07	3,69		2,68
6	35,56	0,63	0,31	3,36	3,82		3,02
7	34,14	0,69	0,27	3,06	3,64		2,56

4.3.1. Test luženja PLS-polucita i TP-polucita

Luženje Cs iz PLS-polucita i TP-polucita u dejonizovanoj vodi na 90 °C je predstavljeno na slici 40. Oba uzorka pokazuju varijacije normalizovanih brzina otpuštanja i pH vrednosti tečne faze u kojoj je otpušten cezijum (ličat) sa vremenom luženja. Normalizovani gubici mase Cs, za PLS-polucit i TP-polucit, prate sličan trend sa vremenom: nakon 1 dana luženja Cs, vrednosti normalizovanog gubitka mase PLS-polucita, na 90 °C, ($0,602 \text{ g/m}^2$) je nešto veća od vrednosti normalizovanog gubitka mase TP-polucita ($0,385 \text{ g/m}^2$). Nakon 28 dana vrednosti dostižu do $2,602 \text{ g/m}^2$ i $3,7352 \text{ g/m}^2$, respektivno. Konstanta brzine luženja Cs za TP-polucit iznosi $0,0835 \text{ (g/m}^2\text{)/dan}$ dok ista za PLS-polucit iznosi $0,117 \text{ (g/m}^2\text{)/dan}$. pH vrednosti postepeno rastu sa vremenom luženja i dosežu vrednost od 6,6 nakon 28 dana luženja. Ovo se može pripisati reakciji jonske izmene između cezijuma u oba čvrsta uzorka i vodonikovog jona u rastvoru. Stoga, termalni tretman Na/Cs-LTA zeolita povećava njegov kapacitet zadržavanja tako što zadržava ove jone unutar rezultujuće (konačne) kristalne strukture.

Na osnovu ovih rezultata može se pretpostaviti da otpušteni Cs joni mogu originalno da potiču od istih koji se nalaze na površinskim slojevima kristalne strukture polucita. Tako da, niža vrednost brzine luženja Cs iz TP-polucita je posledica njegove veće gustine i niže otvorene poroznosti u poređenju sa PLS-polucitom. Na ovaj način, difuzija Cs jona je u velikoj meri sprečena.

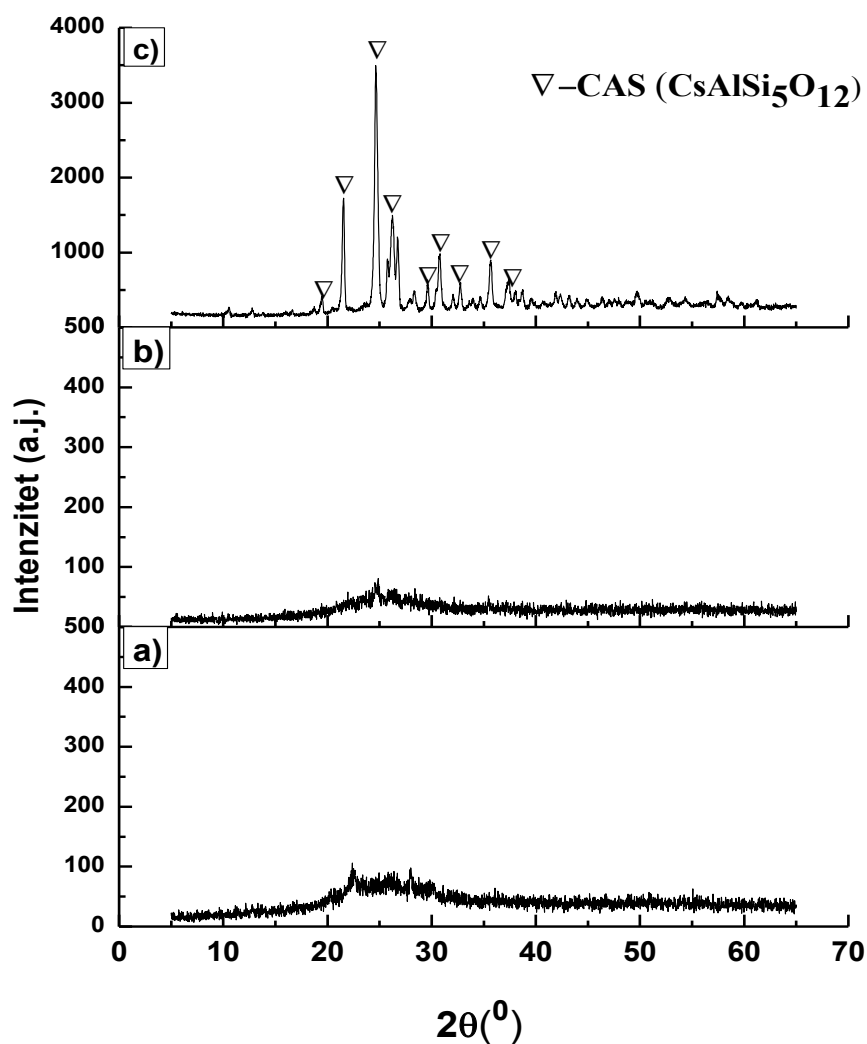


Slika 40. Statičko jonsko luženje u dejonizovanoj vodi na 90 °C od TP-polucita i PLS-polucita a) promena normalizovanog gubitka maseCs u odnosu na vreme luženja, b) promena pH vrednosti ličata u odnosu na vreme luženja

Teško je precizno uporediti analize luženja sličnog materijala različitih istraživačkih grupa. Razlog leži u činjenici da različite grupe određuju luženje pod različitim uslovima kao što su: temperatura, vreme, odnos površine uzorka i zapremine rastvora. U nekim slučajevima drugačija je i aparatura. Rezultati analiza su uglavnom dati kao gubitak mase po površini uzorka, što omogućava približno poređenje rezultata luženja materijala koji su dobijeni merenjem pri sličnim uslovima. Na primer, u radu Yanagisawe i saradnika [26] je pronađeno da nakon luženja od sedam dana vrednost brzine luženja iznosi $3,15 \text{ (g/m}^2\text{)}/\text{dan}$ što je znatno viša od onoga što je dobijeno u ovoj studiji gde nakon 7 dana brzina luženja je iznosila 0,1 i 0,11 $\text{(g/m}^2\text{)}/\text{dan}$ za TP-polucit i PLS polucit, respektivno. Razlog tome je verovatno velika poroznost uzorka.

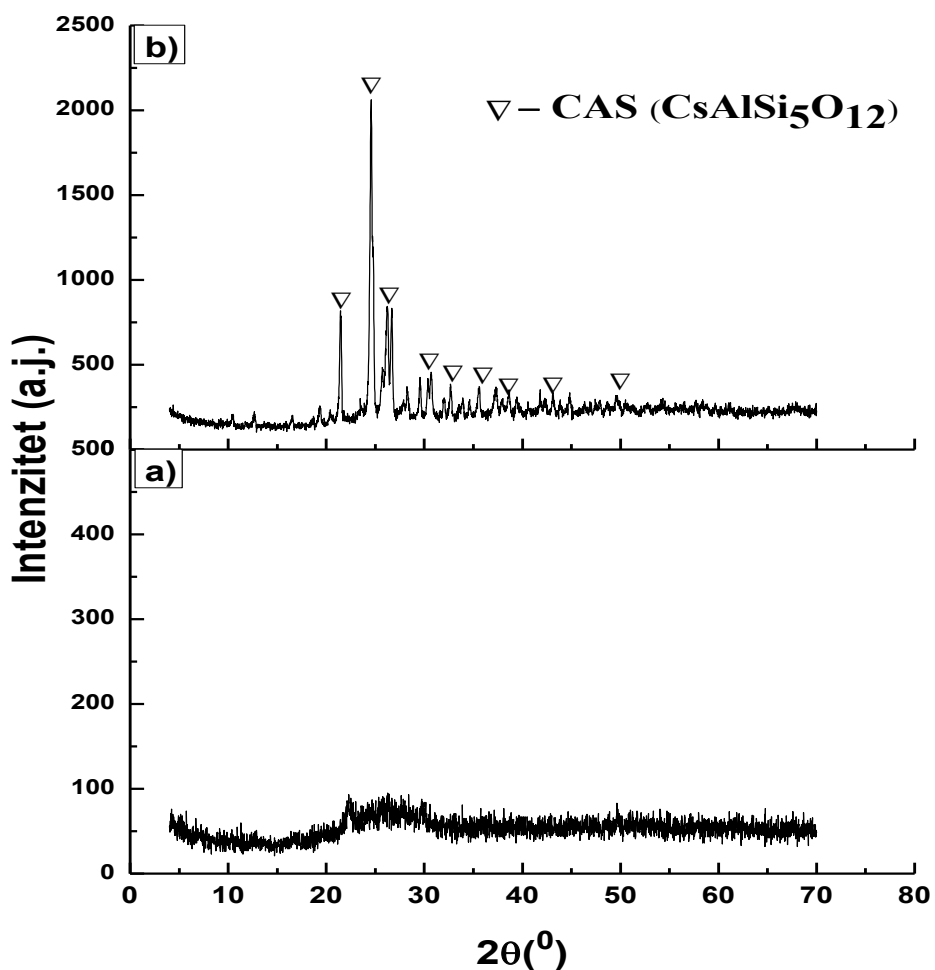
4.4. Uticaj uslova sinterovanja na temperaturu formiranja CAS faze

Sa difraktogramima predstavljenih na slikama 41. i 42. možemo videti razlike u temperaturi pri kojimase dešava fazna transformacija.



Slika 41. Rendgenski difraktogrami Cs-CLI sinterovani bez primene pritiska na 1000°C, b) 1100 °C i c) 1150 °C , u trajanju od 3h.

Uočava se da je na 800°C primenom toplog presovanja postignuta amorfizacija Cs-CLI. Na difraktogramu toplo presovanog uzorka Cs-CLI na 900°C se uočava kristalna CAS faza za razliku od uzorka sinterovanog bez primene pritiska kod koga na istoj temperaturi još nije došlo do amorfizacije uzorka. Do amorfizacije uzorka dolazi tek na 1000°C (Slika 41).



Slika 42. Rendgenski difraktogrami Cs-CLI toplo presovan na a) 800 °C i b) 900 °C, u trajanju od 3h.

Kao što je poznato, toplo presovanje je simultana primena povišene temperature i mehaničkog pritiska. Pritisak povećava difuziju, što rezultuje smanjenje temperature potrebne za proces sinterovanja. I u ovom slučaju, temperatura za dobijanje CAS faze je spuštana za 250 stepeni.

Jedinična ćelija za uzorke CAS faze računata je u prostornoj grupi B b m 2. Vrednosti su sumirane u tabeli 12. Može se zaključiti da se razlika veća od tri standardne devijacije javlja kako kod parametara ćelije (c) tako i kod ukupne zapremine ćelije.

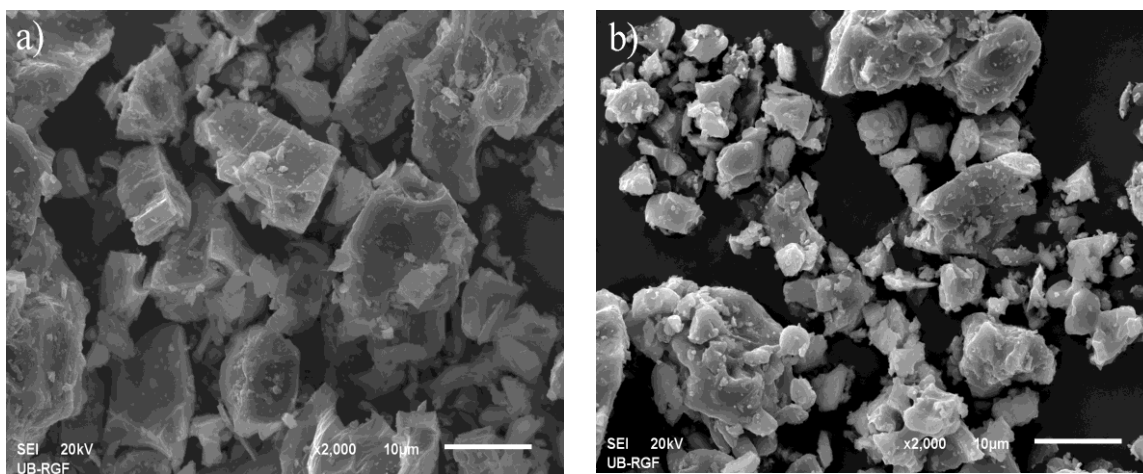
Tabela 12. Parametri jedinične ćelije TP-polucita i PLS-polucita

Uzorak	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
PLS-CAS	13,813(2)	16,757(2)	5,0438(4)	1167,5(2)
TP-CAS	13,823(2)	16,757(2)	5,0467(4)	1168,9(2)

Veličina kristalita i mikronaprezanje uzoraka PLS-CAS i TP-CAS (sinterovanih na 1150°C bez primene pritiska i toplo presovani na 900°C) su određeni Vilijams Holovom metodom na osnovu širina a poluvisini maksimuma sledećih refleksija: (040), (520), (620), (340), (402) koji su predstavljeni u tabeli 13. Može se primetiti da uzorak PLS-CAS poseduje duplo manju vrednost veličine kristalita u odnosu na uzorak TP-CAS. Uzorak PLS-CAS poseduje zanemarljivo višu vrednost mikronaprezanja. Mikronaprezanje koje se javlja u uzorcima, a manifestuje se širenjem određenih refleksija, posledica je prisustva vakancija i defekata u strukturama istih.

Tabela 13. Vrednosti veličine kristalita i mikronaprezanja TP-CAS i PLS-CAS

Uzorak	Veličina kristalita D(nm)	Mikronaprezanje (inhomogeno) ϵ (%)
TP-CAS	137,28	0,054
PLS-CAS	78,34	0,090



Slika 43. Morfologija čestica a) PLS-CAS-a i b) TP-CAS-a.

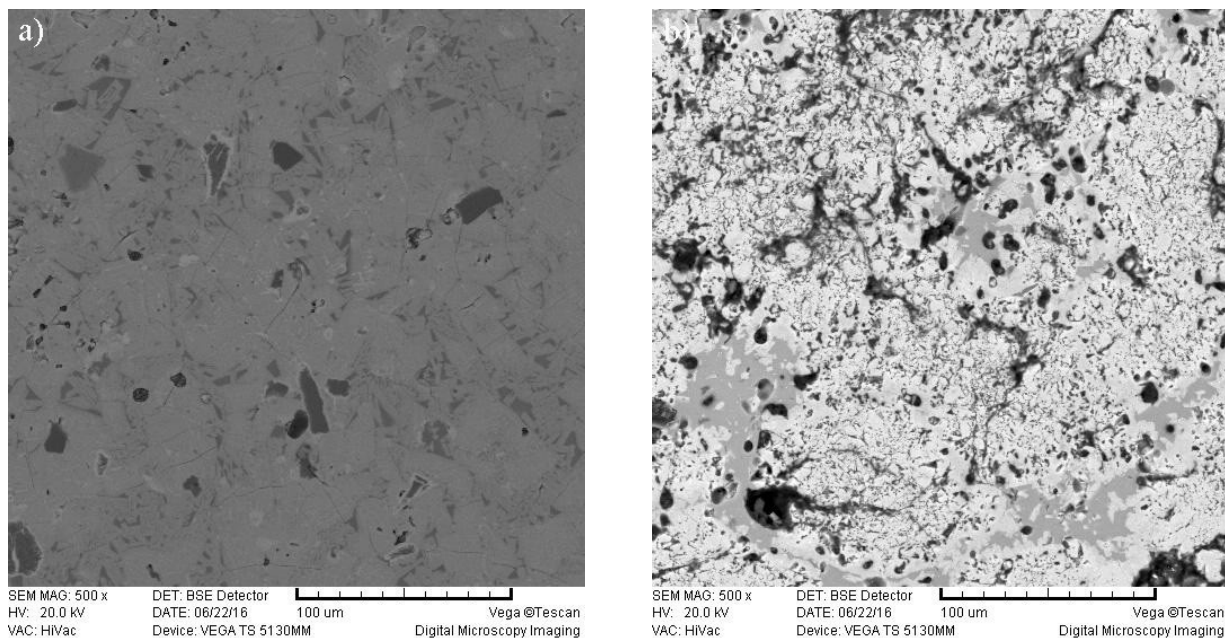
Na slici 43. prikazane su SEM mikrografije čestica sprasjenih uzoraka PLS-CAS i TP-CAS pri uvećanju 2000 puta. Čestice, koje su pretrpele proces sinterovanja, su uglavnom aglomerati različitih oblika. Čestice sprasjenog PLS-CASa su više aglomerisane od čestica TP-CASa. Aglomerati PLS-CAS poseduju oštre ivice, i veličine od par mikrona do 20 mikrona. Čestice TP-CASa su manje od čestica PLS-CASa sa zaobljenim ivicama i veličinama zrna od par mikrona. Takođe, poseduju i manji broj većih čestica od desetak mikrona. Ovi rezultati nam ukazuju da se uzorak PLS-CAS bolje sinterovao od uzorka TP-CAS-a.

Tabela 14. Kompresiona čvrstoća, gustina i otvorena poroznost uzoraka PLS-CAS i TP-CAS

Uzorak	Kompresiona čvrstoća (MPa)	Gustina (g/cm ³)	Relativna gustina(%)	Otvorena poroznost (%)
PLS-CAS	190	2,47	87,31	5,37
TP-CAS	16	1,95	68,93	11,43

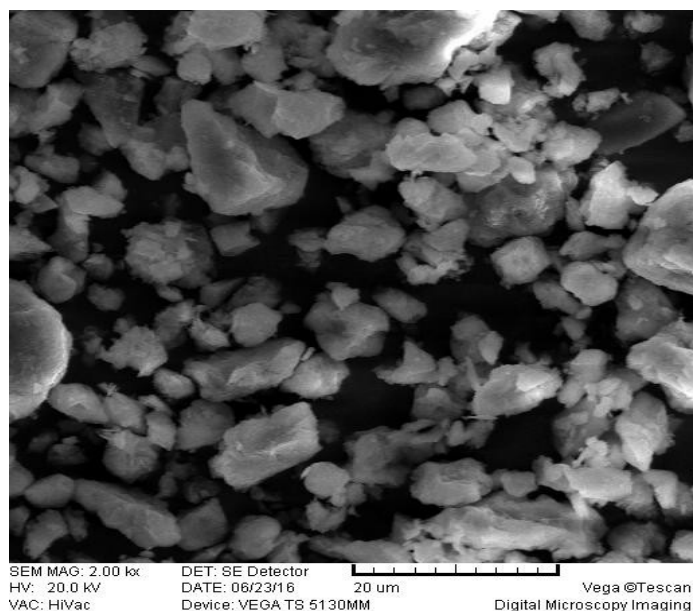
Da bi se odredio mehanički integritet uzorka, u kojima se dobija CsAlSi₅O₁₂, merena je kompresiona čvrstoća. Prosečna vrednost kompresione čvrstoće je predstavljena u tabeli 14. Može se videti da je čvrstoća uzorka PLS-CAS za oko deset puta veća nego od uzorka TP-CAS. Na osnovu ovog rezultata može se zaključiti da kod Cs-klinoptilolita spoljašnji pritisak ubrzava samo faznu transformaciju u drugu stabilnu kristalnu CAS fazu ali ne utiče na sinterovanje uzorka odnosno ne poboljšava gustinu. Imajući u vidu da teorijska gustina CsAlSi₅O₁₂ jedinjenja iznosi 2,829 (g cm⁻³) [11], može se izračunati da relativna gustina od PLS-CAS iznosi 87,3% od teorijske dok gustina TP-CAS je samo 68,9% od teorijske.

Takođe je važno istaći razliku između veličine i oblika pora. Na slici 44. se mogu videti pore u uzorcima PLS-CAS i TP-CAS. Kod uzorka PLS-CAS pore su uglavnom izolovane jedne od drugih sa prečnikom oko 5 mikrona. Sa druge strane, TP-CAS uzorak je veoma porozan. Pore su male i veoma često povezane stvarajući izdužene pore koje mogu biti duge i do 20 mikrona. Može se pretpostaviti da su ove izdužene pore odgovorne za slabu kompresionu čvrstoću uzoraka Cs-klinoptilolita sinterovanih u toploj presi.



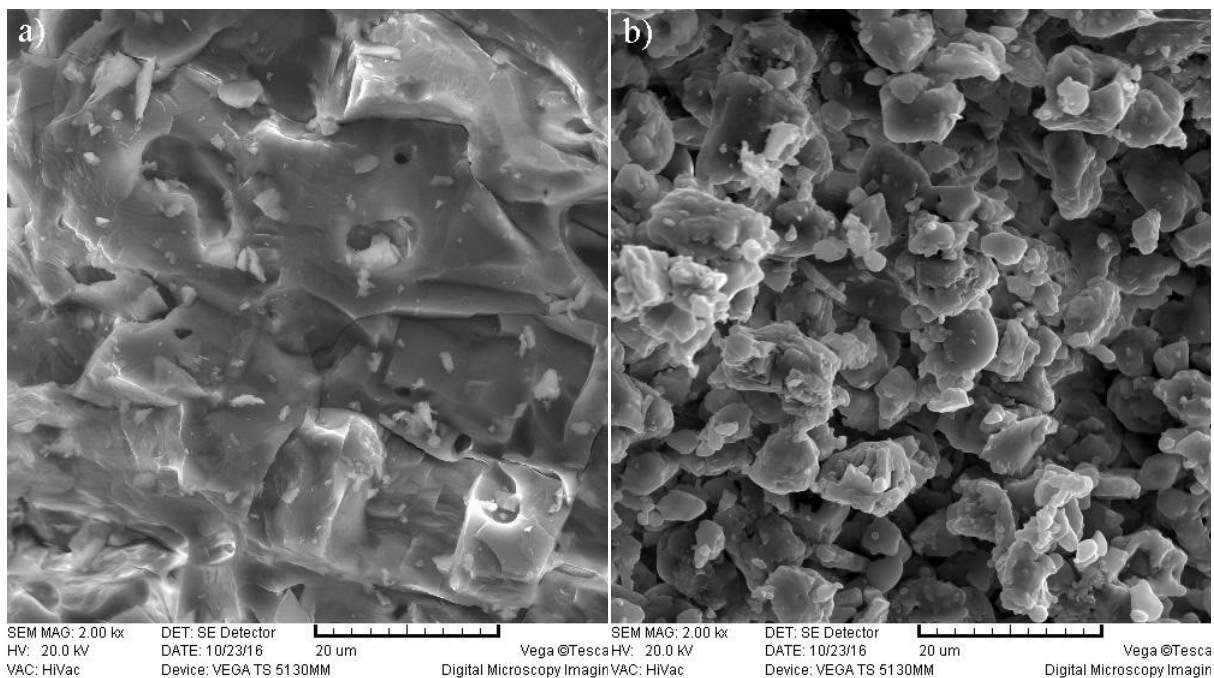
Slika 44. Posmatranje pora uzorka: a) PLS-CAS b) TP-CAS.

Na skanirajućoj elektronskoj mikrografiji Cs-CLI (Slika 45.) se ne uočava uniformna čestična morfologija. Kao što se može videti, Cs-CLI se sastoji od aglomerata koji mogu biti i veći od 20 μm u prečniku. Ovi aglomerati su sastavljeni od čestica dijametra manjih od 2 μm .



Slika 45. SEM mikrograf Cs-CLI

Mikrografije površine preloma peleta sinterovanih uzoraka PLS-CAS i TP-CAS su predstavljene na slici 46. Površine preloma su tipične za krte materijale. Primećena su oba načina preloma i transgranularni i intergranularni. U oba slučaja kompakcija praha dovodi do zbližnjavanja čestica i ubrzavanja procesa sinterovanja. Aglomerati čestica se mogu videti u oba uzorka.



Slika 46. Površina preloma uzorka dobijenog: a) sinterovanjem bez primene pritiska (PLS-CAS) i b) toplim presovanjem (TP-CAS).

Sa mikrografa TP-CAS uzorka se može primetiti da se isti sastoji od delimično sjedinjenih aglomerata nepravilnog oblika koji su veličine od nekoliko mikrona, kao i velikih blokova, što znači da u ovom slučaju sinterovanje sa primenom pritiska nije dovelo do stvaranja čvrstih aglomerata. Ovo je očekivano imajući u vidu krhkost uzorka toplo presovanog na 900°C tj. razlici u čvrstoći i gustini oba uzorka, ali različito od prethodnog slučaja.

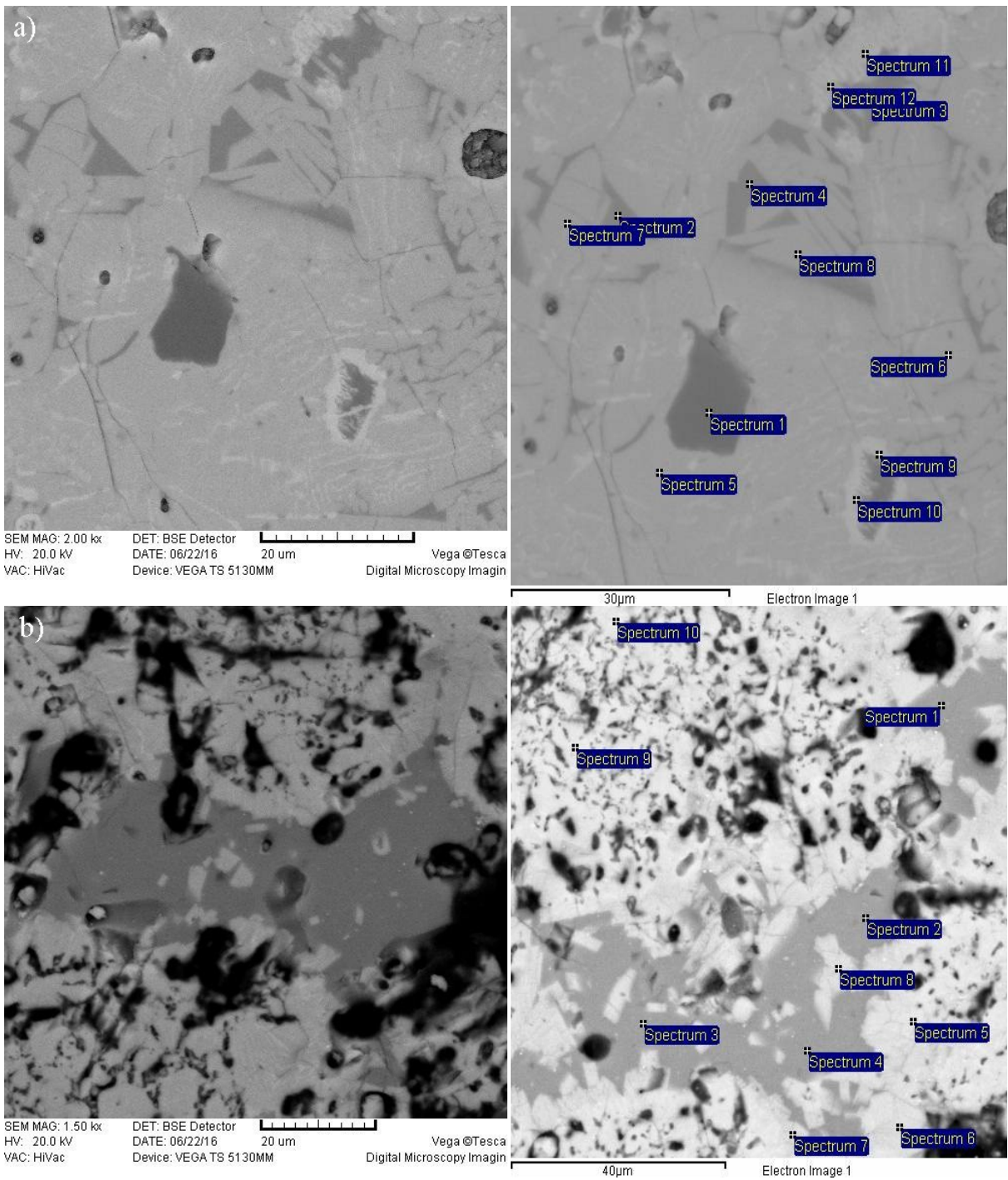
Sa mikrografa izlomljenog PLS-CAS uzorka može se videti da su se aglomerati sjedinili i spojili, što ukazuje na dovoljno sinterovanje zeolitnih čestica. Površina

preloma se odlikuje veoma oštrim ivicama. Može se videti da kompakcija praha, u ovom slučaju, tokom termičke obrade na 1150 °C, obezbeđuje bolji kontakt između čestica pri čemu se odvija sinterovanje koje rezultuje u formiranju veoma čvrstih aglomerata. Kod toplog presovanja uzorka Cs-CLI ne dolazi do stvaranja čvrstih aglomerata stoga možemo zaključiti da pritisak u ovom slučaju ne utiče pozitivno na proces sinterovanja odnosno ne obezbeđuje brži transport mase tokom žarenja. Ova pojava se može objasniti činjenicom da je Cs-CLI veoma hidratisan zeolit i da 25% njegove mase čini adsorbovana voda (Slika TG). Tokom zagrevanja, uz simultanu primenu pritiska voda brže izlazi iz sistema, razbija kontaktne površine što dovodi do razbijanja zrna.

Heterogenost uzoraka

Na mikrografijama uzoraka PLS-CAS i TP-CAS, snimljenih povratno rasutim elektronima, jasno se uočava heterogenost u sastavu. (Slika 47.) Heterogenost uzoraka se može pripisati Cs-obogaćenim i K, Ca-obogaćenim domenima CAS faze.

Značajna razlika u gustini elektrona između K, Ca i Cs rezultuje uočljivim razlikama na mikrografijama nastalim od signala povratno rasutih elektrona uzoraka, direktno ukazujući na varijacije u koncentraciji Cs u posmatranom regionu. Najsvetlija faza predstavlja potpuno čistu CAS fazu ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) koji od katjona sadrži samo Cs. Nešto tamnija faza je CAS faza sa nešto nižom koncentracijom Cs jona i sa prisustvom drugih katjona Ca, K. Konačno, najtamnija faza je u ovom slučaju isto CAS faza ali sa znatno nižom koncentracijom Cs, odnosno, može se nazvati Ca, K – obogaćena CAS faza. Amorfna faza nije uočena što je potvrđeno i na difraktogramu praha.



Slika 47. SEM-BSE slike poliranih površina a) PLS-CAS i b) TP-CAS

Tabela 15. EDS analiza elemenata u uzorcima: a) PLS-CAS i b) TP-CAS

<i>Spektri/ Elementi /mas.%</i>	O	Al	Si	K	Ca	Cs
a)						
1	47,69	0,32	35,85			1,03
2	38,69	4,96	19,95	0,46	0,64	11,22
3	40,32	6,10	19,40	0,63	1,23	6,86
4	38,69	5,25	19,56	0,43	0,71	10,36
5	37,10	3,65	19,66	0,28		16,51
6	37,22	3,47	19,91	0,34		16,56
7	36,95	3,51	20,39	0,30		16,84
8	37,57	3,76	20,53	0,29		16,03
9	36,11	6,93	17,08	0,84	1,69	15,74
10	35,53	6,02	18,25	0,84	0,56	21,68
11	33,77	5,03	16,96	0,96		21,09
12	35,16	5,27	17,96	0,86	1,47	21,70
b)						
1	44,32	5,31	26,77	0,94	0,77	9,41
2	43,45	5,25	26,50	1,14	0,55	10,03
3	44,35	5,38	26,81	1,00	0,63	9,96
4	43,74	5,22	26,15	1,11	0,61	9,99
5	39,73	4,59	23,11	0,47		
6	40,20	3,50	16,67	0,28		13,27
7	42,49	5,30	25,97	0,93	0,48	12,82
8	41,34	4,95	24,51	0,56	0,34	
9	37,70	4,28	22,47	0,35	1,54	20,03
10	31,43	3,84	19,85	0,39	1,25	19,69

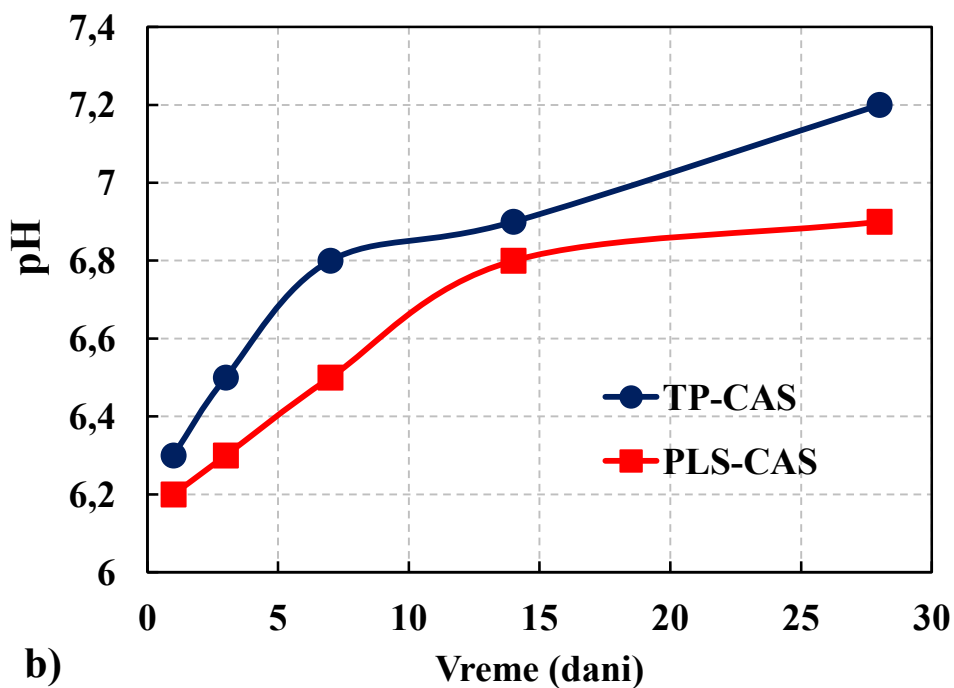
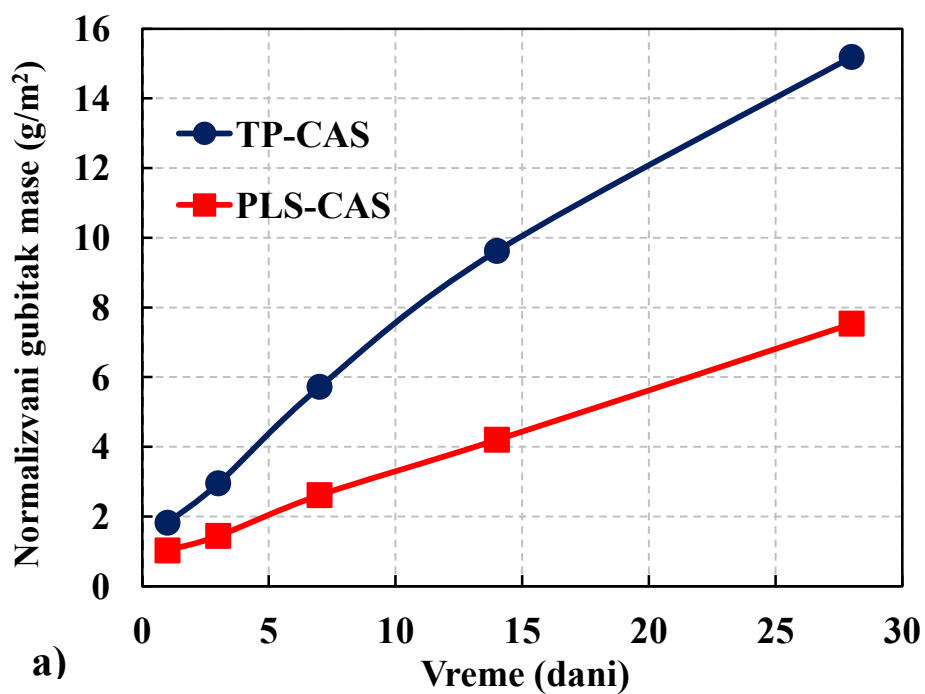
4.4.1. Test luženja PLS-CAS-a i TP-CAS-a

Luženje Cs iz PLS-CAS i TP-CAS uzoraka u dejonizovanoj vodi na 90 °C je predstavljeno na slici 48. Oba uzorka pokazuju varijacije normalizovanih brzina otpuštanja i pH vrednosti tečne faze u kojoj je otpušten cezijum (ličat-lužina) sa vremenom luženja. Normalizovani gubici mase Cs, za PLS-CAS i TP-CAS, prate sličan trend sa vremenom: nakon 1 dana luženja Cs, vrednost normalizovanog gubitka mase kod TP-CAS uzorka, na 90 °C, (1,818 g/m²) je znatno veća od vrednosti normalizovane

brzine otpuštanja PLS-CAS ($1,022 \text{ g/m}^2$). Nakon 28 dana vrednosti dostižu do $15,1872 \text{ g/m}^2$ i $7,532 \text{ g/m}^2$, respektivno. Konstanta brzine luženja Cs za TP-CAS iznosi $0,49561 \text{ (g/m}^2\text{)/dan}$ dok ista za PLS-CAS iznosi $0,2414 \text{ (g/m}^2\text{)/dan}$. pH vrednosti postepeno rastu sa vremenom luženja i dosežu vrednost od 6.9 za PLS-CAS a 7,2 za TP-CAS nakon 28 dana luženja. Ovo se može pripisati reakciji jonske izmene između cezijuma u oba čvrsta uzorka i vodonikovog jona u rastvoru. Stoga, termalni tretman Cs-CLI povećava njegov kapacitet zadržavanja tako što vezuje ove jone unutar rezultujuće kristalne strukture.

Na osnovu ovih rezultata može se pretpostaviti da otpušteni Cs joni mogu originalno da potiču od istih koji se nalaze u površinskim slojevima kristalne strukture CAS faze. Tako da niža vrednost brzine luženja Cs iz PLS-CAS je posledica njene veće gustine i niže otvorene poroznosti u poređenju sa TP-CAS. Na ovaj način, difuzija Cs jona je u velikoj meri sprečena.

Slično kao i kod polucita, veoma je teško precizno uporediti analize luženja CAS materijala dobijenih na različite načine. Osim toga, literaturnih podataka za luženje cezijuma iz CAS faze ima jako malo. Uslovi luženja se u mnogome razlikuju kao i osobine samog materijala. Ono što se za sigurnošću može zaključiti je da su rezultati za polucit, dobijeni u ovoj studiji, znatno bolji od rezultata dobijenih za CAS fazu.



Slika 48. Statičko jonsko luženje u dejonizovanoj vodi na 90 °C od TP-CAS i PLS-CAS a) promena normalizovanog gubitka mase Cs u odnosu na vreme luženja, b) promena pH vrednosti ličata u odnosu na vreme luženja

5. ZAKLJUČAK

Termalno indukovanim faznim transformacijama Cs izmenjenih zeolita tipa LTA i klinoptilolita (CLI) dobijaju se kristalne aluminosilikatne strukture polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) i faze CAS ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$), visoke termalne stabilnosti i otpornosti na izluženje jona cezijuma, čime je pokazano da sintetisani i ispitani materijali mogu biti matrice za imobilizaciju jona cezijuma.

Pokazano je da jonska izmena u zeolitima tipa LTA i klinoptilolita koji sadrže mešoviti sastav katjona efikasna, Cs je zamenio 37% jona u zeolitu tipa LTA i 81 % jona u klinoptilolitu. Stepem kristaliničnosti LTA zeolita se znatno smanjuje nakon jonske izmene, dok u slučaju klinoptilolita nije došlo do većih strukturnih promena, što je pripisano razlici u broju izmenjivih katjona u njihovim strukturama i velikom jonskom radijusu cezijumovog jona.

Utvrđeno je da se mehanizam termalnih transformacija Na/Cs-LTA i Cs-CLI odvija kroz tri procesa: dehidrataciju, amorfizaciju i rekristalizaciju u kojoj se formiraju stabilnije kristalne faze. Proces dehidratacije Cs-CLI je dvostepen niskotemperaturni (25 - 500 °C) u kome je gubitak vode 13% i visokotemperaturni (700-1000 °C) koji je praćen značajnim gubitkom vode od 13%, što do sada nije zabeleženo u literaturi.

Zeolit Na/Cs-LTA na 1000 °C rekristalitališe i nastaje mešavina dve faze: polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) i sekundarne faze nefelina koja je Na-aluminosilikat ($\text{Na}_2\text{AlSiO}_4$). Utvrđeno je da je ova strukturna mešavina stabilna do 1400 °C, što nije ranije bilo poznato, a od značaja je za potencijalnu primenu ovih materijala. U slučaju Cs-CLI, do rekristalizacije i stvaranja Cs-aluminosilikatne faze-CAS ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) dolazi na 1150 °C, pri čemu je ova faza stabilna do 1300 °C, a na 1400 °C se topi.

Po prvi put je u ispitivanju termalno indukovanih transformacija zeolita primenjen postupak toplog presovanja. Utvrđeno je da se temperature formiranja cezijumskih aluminosilikata snižavaju za 250 °C. Polucit ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) se formira na 750

°C a faza CAS ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) na 950 °C. Dobijeni rezultati su interpretirani primenom Klauzijus-Klapejronove jednačine.

Ispitivanja osobina uzoraka dobijenih toplim presovanjem su takođe po prvi put pokazala da TP-polucit ima dobre mehaničke osobine: kompresionu čvrstoću od 50MPa visoku relativnu gustinu 94,9% i izolovane pore prosečanog prečnika od oko 5 mikrona, što je od značaja za potencijalnu primenu. Uzorak TP-CAS ima nisku kompresionu čvrstoću, relativnu gustinu 68,9% i visoku poroznost, što je posledica sprečene visoko temperaturske dehidracije (700-1000 °C) praćene značajnim gubitkom vode (12%). Da gubitak vode u visokotemperaturskoj dehidraciji ima presudan uticaj potvrđuju bolje mehaničke osobine i niža poroznost CAS faze dobijene sinterovanjem bez primene pritiska.

Ispitani proces luženja iz kompaktnih formi pokazuje da su brzine izluženja jona cezijuma, tokom 28 dana, iz polucita ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$): TP-polucit ($2,602 \text{ g/m}^2$) i PLS-polucit ($3,735 \text{ g/m}^2$) znatno niže od brzina kojom Cs jon napušta CAS - ($\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$) fazu: TP-CAS ($15,1872 \text{ g/m}^2$) i PLS-CAS ($7,532 \text{ g/m}^2$).

Poznato je da se nakon stabilizacije/solidifikacije, radiaktivni otpad uobičajeno smešta (odlaže) u dubokim geološkim formacijama (granitne stene, napušteni rudnici) da bi se permanento izolovali iz biosfere. Tako da solidifikovani blokovi moraju da poseduju minimum čvrstoće potrebne za lako rukovanje. Osim toga, potrebno je i da isti poseduju i nizak stepen luženja cezijuma u spoljašnju sredinu. Rezultati ispitivanja prikazanih u ovom radu pokazuju da je polucitna matrica ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) dobijena toplom presom, sa stanovišta odlaganja Cs materijala ima osobine koje materijali za ovu namenu moraju imati: visoku termalnu stabilnost, dobru mehaničku čvrstoću, nisku poroznost i malu brzinu izlučivanja jona cezijuma.

6. LITERATURA

- [1] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 6th revised edition, Elsevier, Amsterdam, (2007).
- [2] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, (2009).
- [3] W. Lonwenstein, Am. Miner.39 (1954) 92-96.
- [4] R. D. Shannon, A32 (1976) 751-767.
- [5] S.M. Dal Bosco, R.S. Jimenez, W.A. Carvalho , J. Colloid Interf. Sci., 281, (2005) 424-431.
- [6] <http://www.iza-structure.org>.
- [7] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, Nature431, (2004) 287-290.
- [8] C.D. Chudasama, J. Sebastian, R.V. Jasra, Ind. Eng. Chem. Res.44, (2005) 1780-1786.
- [9] E. Garcia-Perez, D. Dubbeldam, T. L. M. Maesen, S. Calero, J. Phys. Chem. B 110, 2006, 23968-23976.
- [10] T. Armbruster, Stud. Surf. Sci. Catal.135 (2001) 13-27.
- [11] M. Sprynskyy, R. Golembiewski, G. Trykowski, B. Buszewski, J. Phys. Chem.Solids 71, (2010) 1269- 1277.
- [12] G. Gottardi, E. Galli, Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin, (1985).
- [13] J. Ito, Am. Mineral. 61 (1976) 170–171.
- [14] T. Araki, Z. Krist. 152 (1980) 207–213.
- [15] Ch. Bearlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, (2001) 88–89.
- [16] Beger, R.M., Zeitschrift für Kristallographie,129 (1969) 280–302.
- [17] G. H. Beall, H. L. Ritter, Adv. Ceram. Nucleation Cryst. Glasses, 4 (1982) 301–312.
- [18] D. W. Richerson, F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972) 269–273.
- [19] G.D. Gatta, F. Nestola, T. B. Ballaran, American Mineralogist, 91 (2006a) 568–578.

- [20] G. D. Gatta, N. Rotiroti, T. B. Ballaran, C. Sanchez-Valle, A. Pavese, *American Mineralogist*, 94 (2009) 1137–1143.
- [21] G. Diego Gatta, R. Rinaldi, G.J. McIntyre, G. Nenert, F. Bellatreccia, A. Guastoni, G. Della Ventura, *American Mineralogist*, 94 (2009) 1560–1568.
- [22] M. Omerašević, Lj. Matović, J. Ružić, Z. Golubović, U. Jovanović, S. Mentus, V. Dondur, *J. Nucl. Mater* 474 (2016) 35-44.
- [23] H. Mimura T. Kanno, *Sci. Rept. Res. Inst.* 29 (1980) 102-111.
- [24] H. Mimura, M. Shibata, K. Akiba, *J. Nucl. Sci. Tech.* 27(2) (1990) 167.
- [25] S. A. Gallagher, G. J. McCarthy, *J. inorg. nucl. Chem.* 43 (1981) 1773-1777.
- [26] K. Yanagisawa, M. Nishioka, N. Yamasaki, *J. Nucl. Sci. Tech.* 24 (1) (1987) 51-60.
- [27] K. Yanagisawa, N. Yamasaki, N. Kozai, S. Muraoka, *J. Nucl. Sci. Tech.* 27 (11) (1990) 1072-1074.
- [28] S. Milonjic, I. Bispo, M. Fedoroff, C. Loos-Neskovic, C. Vidal-Madjarc, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252 (2002) 497-501.
- [29] N.M. Hassan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 266 (2005) 57-59.
- [30] R.O. Abdel Rahman, D.H.A. Zin El Abidin, H. Abou-Shady, *Chem. Eng. J.* 245 (2014) 276-287.
- [31] F.P. Glasser, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 713 (2002) 1-12.
- [32] U.N. Yepimakhov, M.S. Oleinik, *Ecol. Chem.* 9 (2000) 116-120.
- [33] I. Plecas, S. Dimovic, *Ann. Nucl. Energy* 32 (2005) 1509-1515.
- [34] G. Qian, D.D. Sun, J.H. Tay, *J. Nucl. Mater* 299 (2001) 199-204.
- [35] I. Plecas, A. Peric, A. Kostadinovic, J. Drljaca, S. Glodic, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 937-940.
- [36] A. Dyer, D. Keir, *Zeolites* 4 (1984) 215-217.
- [37] A. Abusafa, H. Yücel, *Sep. Purifi. Technol.* 28 (2002) 103-116.
- [38] B.X. Gu, L.M. Wang, R.C. Ewing, *J. Nucl. Mater* 278 (2000) 64-72.
- [39] P. Bosch, D. Caputo, B. Liguori, C. Colella, *J. Nucl. Mater* 324 (2004) 183-188.
- [40] M. Luo, M. Wen, J. Wang, J. Zhu, *Energy Procedia* 39 (2013) 434-442.
- [41] A. Dyer, K.Y. Mikhail, *Mineral. Mag.* 49 (1985) 203-210.

- [42] A. Radulovic, V. Dondur, R. Dimitrijevic, D. Arandjelovic, *Thermochim. Acta* 511 (2010) 37-42.
- [43] R. Dimitrijevic, V. Dondur, A. Kremenovic, *Zeolites* 16 (1996) 294-300.
- [44] R.W. Hughes, M.T. Weller, *Microporous Mesoporous Mater* 51 (2002) 189-196.
- [45] R.E. Newnham, *Am. Mineral.* 52 (1967) 1515–1518.
- [46] M. Kato, T. Ikeda, K. Tsutsumi, *Micropor Mesopor Mater* 117 (2009) 551-560.
- [47] G.D. Gatta, N. Rotiroti, P.F. Zanazzi, M. Rieder, M. Drabek, Z. Weiss, R. Klaska, *Am. Mineral.* 93 (2008) 988-995.
- [48] G.D. Gatta, M. Merlini, P. Lotti, A. Lausi, M. Rieder, *Microporous Mesoporous Mater.* 163 (2012) 147-152.
- [49] R. Dimitrijević, A. Kremenović, V. Dondur, M. Tomašević–Čanović, M. Mitrović, *J. Phys. Chem. B.*, 101 (1997) 3931–3936.
- [50] B. Nedić, A. Kremenović, V. Dondur, R. Dimitrijević, *Cryst.Res.Technol.* 43 (3) (2008) 266-272.
- [51] R. Dimitrijevic, V. Dondur, N. Petranovic, *J. Solid State Chem.* 95 (1991) 335-345.
- [52] P. Cappelletti, G. Rapisardo, B. de Gennaro, A. Colella, A. Langella, S. Fabio Graziano, D. Lee Bish, M. de Gennaro, *J. Nucl. Mater* 414 (2011) 451-457.
- [53] A. Brundu, G. Cerri, *Micropor Mesopor Mat* 208 (2015) 44-49.
- [54] M. Fisch, T. Armbruster, B. Kolesov, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 423–431.
- [55] T. Kanno, *Nendo Kagaku* 25 (1) (1985) 1-10.
- [56] M. Omerašević, J. Ružić, N. Vuković, U. Jovanović, M. Mirković, V. Maksimović, V. Dondur, *Sci Sinter* 48 (2016) 101-107.
- [57] A. Kremenović, *Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, RGF, Beograd* (2000).
- [58] D.L. Bish, J. W. Carey, in: D.L. Bish, D.W. Ming (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, MSA, 45, (2001) 403–452.
- [59] J.V. Smith, in: J.A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, vol. 171, ACS Monograph, (1976) 1–79.

- [60] G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili, G.N. Kirov, L.D. Filizova, *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Limited, (1992) 1–79.
- [61] A. Radulović, *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, FFH, Beograd (2013).
- [62] C.V. McDaniel, P.K. Maher, in: J.A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, vol. 171, ACS Monograph, Washington DC, (1976) 1–79.
- [63] A. Langella, M. Pansini, G. Cerri, P. Cappelletti, M. de’Gennaro, *Clay. Clay Miner.*, 51 (6) (2003) 625–633.
- [64] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*; Wiley: New York, (1974).
- [65] W.H. Baur, *J. Solid State Chem.*, 97 (1992) 243–247.
- [66] W.J. Mortier, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Positions, Mater. Res. Bull.*, 12 (1977) 241–249.
- [67] F. Cora, M. Alfredsson, C.M. Barker, R.G. Bell, M. D. Foster, I. Saadoune, A. Simperler, C.R.A. Catlow, *J. Solid State Chem.*, 176 (2003) 496–529.
- [68] G. Cruciani, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (9-10) (2006) 1973–1994.
- [69] H. Gleiter, *J. Appl. Cryst.*, 24, (1991) 79-90.
- [70] C. Goodman, *Glass Technology*, 28, (1986) 19.
- [71] R. Kirkpatrick, *Am. Min.* 68, (1983) 66 –77.
- [72] L. Kuo., R. Kirkpatrick, *J. Am. Min.*, 67, (1982) 676– 685.
- [73] Taylor, M. Brown, G.E., Jr., *Geochem. Cosmochim. Acta*, 43, (1979) 617–5.
- [74] A. Kremenović, *Fazne transformacije u kristalima*, Beograd, (2007).
- [75] M.T. Dove, *Mineral. Mag.*, 59 (1995) 629–639.
- [76] K.D. Hammonds, V. Heine, M.T. Dove, *J. Phys. Chem. B* 102 (10) (1998) 1759-1767.
- [77] A.C. Lasaga and G.V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.*, 16 (1) (1988) 29-41.
- [78] German, R. M. ,*Sintering Theory and Practice*, Wiley, (1996).
- [79] J. Ružić, *Doktorska Distertacija*, Univerzitet u Beogradu, TMF, Beograd (2014).
- [80] M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, *Metalurgija praha*, BMG: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva: INN “Vinča”, Beograd (1998).

- [81] L. C. De Jonghe, M.N.Rahaman,(chapter 4) Handbook of Advanced Ceramics, Elsevier (2003).
- [82] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B. 192, (1993) 55-69.
- [83] O. M. Lemine, Superlattices Microstruct. 45 (2009) 576-582.
- [84] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography, Introduction, Examples and Solved Problems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011) 125-127.
- [85] P. Terzić, Ispitivanje metala, Tehnološko-metalurški fakultet, Zavod za grafičku tehniku, Beograd (1986)
- [86] Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste”, ASTM C1220-10.
- [87] N. H. Heo, K. Seff, J. Am. Chem. Soc. 109, (1987) 7986–7992.
- [88] N. H. Heo, K. Seff, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987 (1987) 1225–1226.
- [89] K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y. H. Ikuhara, Y. Sasaki, Scientific reports, Nature (2013) 1-5.
- [90] J.R.Smyth, A.T.Spaid, Am. Mineral. 75 (1990) 522-528.
- [91] M. Omerašević, J. Ružić, B. Nedić Vasiljević, Z. Baščarević, D. Bučevac, J. Orlić, Lj. Matović, Ceram Int, (u štampi) doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.055 (2017).
- [92] A.Radulović, R.Dimitrijević, P.Vulić, V. Dondur, Hem. Ind. 61 (3) 117-122 (2007).
- [93] C. Kosanovic, B. Subotic, I. Smit, Thermochimica Acta 317 (1998) 25-37.
- [94] M.T. Dove, Mineral. Mag., 59 (1995) 629-639.
- [95] K.D. Hammonds, V. Heine, M.T. Dove, J. Phys. Chem. B 102 (10) (1998) 1759-1767.
- [96] K.D. Hammonds, H. Deng, V. Heine, M.T. Dove, Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 3701-3704.
- [97] W. Mozgawa, M. Król, T. Bajda, Journal of Molecular Structure 993 (2011) 109–114.
- [98] W. Mozgava, M. Krol, K. Barczyk, Chemik, 65 (7) (2011) 667-674.
- [99] P. Roy, P. Pal, S. Sensharma, N. Das, A. Bandyopadhyay, Int J Appl Ceram Technol (2017) 1–13.
- [100] Sh. Ogihara, Journal of the Clay Science Society of Japan 36, (1996) 73-85.

- [101] F. Pechar, D. Rykl, Infrared spectra of natural zeolites, Rozpr. Ceskosl. Akad. Ved, Praha, 1985.
- [102] O. Caglar Duvarcı, Y. Akdeniz, F. Ozmihcı, S. Ulku, D. Balkose, M. Ciftcioglu, Thermal behaviour of a zeolitic tuff, *Ceram. Int.* 33 (2007) 795–801.
- [103] D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Sherif, Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition (Revised Reprint), Taylor & Francis group (2009) 8-9.
- [104] http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?POLLUCITE+3733.
- [105] http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/pow_pat.php?STC=LTA&ID=LTA._
- [106] L.P. Ogorodova, I.A. Kiseleva, L.V. Melchackova, I.A., *Electronic Scientific Information Journal “Herald of the Department of Earth Sciences RAS”* 1 (2003) 21.
- [107] J. Shi, G. Lu, G. Cao, *J. Porous Mater* 15 (2008) 513–517.
- [108] P. Taylor, S.D. De Vaal, S.G. Owen, *Can. J. Chem.* 67, (1989) 76.
- [109] J. Shi, G. Lu, G. Cao, *J. Porous Mater* 15 (2008) 513–517.
- [110] D. K. Teertstra, P. Černý, R. Chapman, *Canadian Mineralogist* 30 (1992) 687–697.

7. PRILOZI

Qualitative Analysis Results

General information

Analysis date 2017/06/29 11:39:34

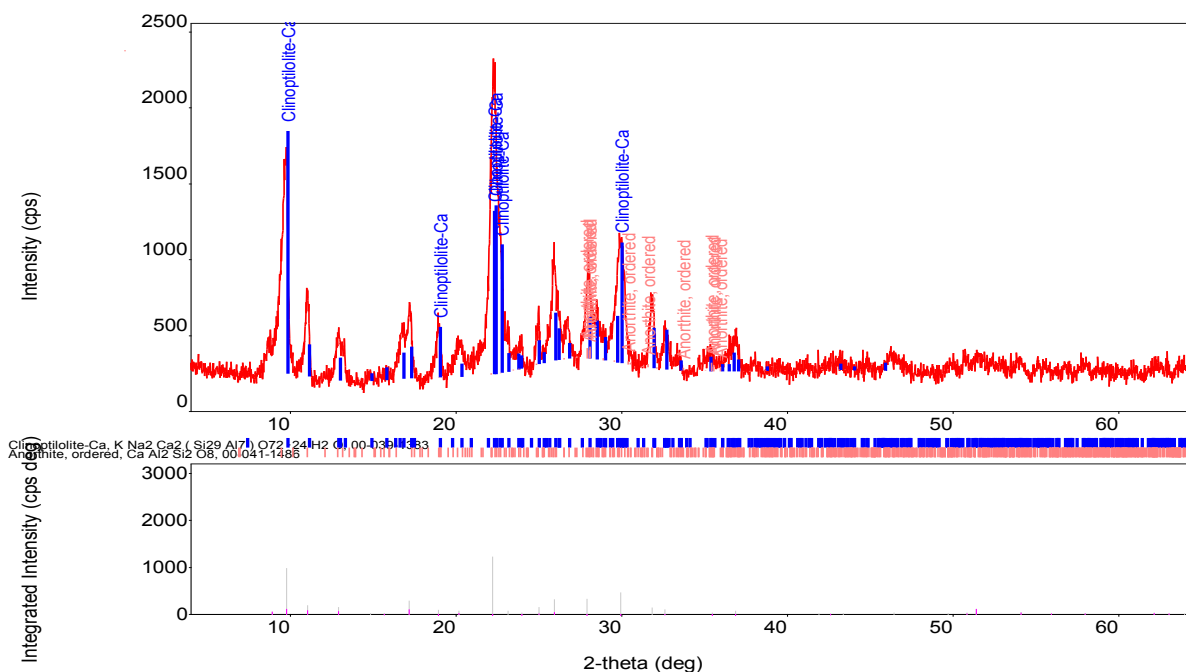
Sample name MM Measurement date 2014/04/02 10:30:49

File name Novakovic.raw Operator Administrator

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Clinoptilolite-Ca	K Na2 Ca2 (Si29	0.591	ICDD (PDF-	00-039-1383
Anorthite, ordered	Ca Al2 Si2 O8	0.683	ICDD (PDF-	00-041-1486

Phase data pattern



No.	2-theta	d	Height	FWHM	Int. I	Int. W	Asym. factor	Decay rate factor		Phase name
	(deg)	(ang.)	(cps)	(deg)	(cps deg)	(deg)		eta L/mL	eta H/mH	
1	8.91318	9.91305	107.78	0.49529	38.0231	0.35278	1.25355	0.000976	0.000100	Unknown
2	9.768(13)	9.047(12)	1002(65)	0.426(1)	661(11)	0.66(5)	3.3(7)	1.00(7)	0.87(17)	Clinoptilolite-Ca(0,2,0)
3	11.040(15)	8.008(11)	369(39)	0.272(1)	132(5)	0.36(5)	1.5(4)	0.88(18)	0.0(2)	Clinoptilolite-Ca(2,0,0)
4	12.92(3)	6.848(17)	189(28)	0.50(3)	103(7)	0.54(12)	0.66(18)	0.2(4)	0.0(3)	Clinoptilolite-Ca(2,0,-1)
5	14.8473	5.96171	52.5531	0.49529	18.5895	0.35372	1.25355	0.000976	0.000100	Clinoptilolite-Ca(2,2,0),Anorthite, ordered(0,2,-1)
6	15.6768	5.64808	47.8131	0.49529	16.921	0.35389	1.25355	0.000976	0.000100	Clinoptilolite-Ca(1,3,0)
7	17.16(4)	5.162(11)	241(32)	0.76(3)	197(11)	0.82(15)	2.8(6)	0.0(2)	0.0(3)	Clinoptilolite-Ca(3,1,-1)
8	18.95(4)	4.680(9)	189(28)	0.31(3)	62(8)	0.33(9)	1.5(7)	0.0(5)	0.0(7)	Clinoptilolite-Ca(1,3,-1),Anorthite, ordered(0,2,-2)
9	20.16(7)	4.400(15)	101(20)	0.46(6)	50(9)	0.49(19)	0.9(5)	0.0(9)	0.0(9)	Clinoptilolite-Ca(4,0,-1)
10	22.206(18)	4.000(3)	1178(70)	0.594(1)	822(18)	0.70(6)	0.43(7)	0.80(14)	0.00(9)	Clinoptilolite-Ca(1,3,1),Anorthite, ordered(2,0,-2)
11	23.1423	3.84019	145.331	0.49529	51.7207	0.35588	1.25355	0.000976	0.000100	Clinoptilolite-Ca(2,2,1)
12	23.9718	3.70915	72.512	0.49529	25.8254	0.35615	1.25355	0.000976	0.000100	Clinoptilolite-Ca(2,4,-1),Anorthite, ordered(1,-3,0)
13	24.9927	3.5599	288.812	0.49529	102.962	0.35650	1.25355	0.000976	0.000100	Clinoptilolite-Ca(3,1,-2),Anorthite, ordered(1,3,0)
14	25.93(5)	3.433(7)	365(39)	0.42(6)	217(18)	0.59(11)	1.1(6)	0.0(5)	1.2(4)	Clinoptilolite-Ca(2,2,-2),Anorthite, ordered(1,1,-4)
15	27.91(5)	3.194(5)	239(32)	0.88(5)	224(14)	0.94(18)	0.26(8)	0.0(3)	0.00(17)	Clinoptilolite-Ca(4,2,-2),Anorthite, ordered(2,-2,0)
16	29.95(3)	2.981(3)	498(46)	0.59(2)	315(10)	0.63(8)	1.4(2)	0.0(3)	0.00(17)	Clinoptilolite-Ca(3,5,-1),Anorthite, ordered(2,1,1)
17	31.82(5)	2.810(4)	271(34)	0.29(5)	99(11)	0.36(8)	1.3(10)	0.0(6)	0.9(7)	Clinoptilolite-Ca(5,3,0),Anorthite, ordered(2,-2,-4)
18	32.5858	2.74563	207.799	0.49529	74.7256	0.35960	1.25355	0.000976	0.000100	Clinoptilolite-Ca(2,6,-1)
19	35.4571	2.52959	64.1652	0.49529	23.1655	0.36102	1.25355	0.000976	0.000100	Clinoptilolite-Ca(6,2,0),Anorthite, ordered(2,-2,2)
20	36.8609	2.43642	144.474	0.49529	52.2676	0.36177	1.25355	0.000976	0.000100	Clinoptilolite-Ca(2,6,1),Anorthite, ordered(2,4,-3)
21	39.4132	2.28432	24.8653	0.49529	9.03179	0.36322	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(1,-1,-6)
22	41.0084	2.19907	19.5361	0.49529	7.11504	0.36419	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(1,4,-5)
23	41.9017	2.15423	43.2857	0.49529	15.789	0.36476	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(3,-3,0)
24	42.6036	2.12035	33.4376	0.49529	12.212	0.36521	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(2,4,-5)
25	43.3692	2.08467	48.1137	0.49529	17.5964	0.36572	1.25355	0.000934	0.000100	Clinoptilolite-Ca(3,7,-2),Anorthite, ordered(1,5,2)
26	46.432	1.95404	64.3042	0.49529	23.6559	0.36787	1.25355	0.000934	0.000100	Unknown
27	49.6862	1.83341	55.2874	0.49529	20.4772	0.37037	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(4,0,-6)
28	50.2605	1.8138	24.6705	0.49529	9.14891	0.37084	1.25355	0.000934	0.000100	Unknown
29	50.8347	1.79465	64.7744	0.49529	24.0519	0.37131	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(1,1,6)
30	51.4(4)	1.776(11)	36(12)	2.0(3)	76(17)	2.1(12)	0.8(6)	0.0(11)	0.0(10)	Anorthite, ordered(2,-4,4)
31	51.409	1.77595	55.5915	0.49529	20.6688	0.37179	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(2,0,-8)
32	54.0889	1.69411	80.8968	0.49529	30.2673	0.37414	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(4,4,-2)
33	55.3013	1.65981	13.4737	0.49529	5.05623	0.37526	1.25355	0.000934	0.000100	Unknown
34	55.9393	1.64238	31.6518	0.49529	11.897	0.37587	1.25355	0.000934	0.000100	Unknown
35	57.9812	1.5893	53.9462	0.49529	20.385	0.37787	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(5,1,-5)
36	62.1287	1.49279	70.4033	0.49529	26.9145	0.38229	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(1,2,-9)
37	63.022	1.47377	38.012	0.49529	14.5702	0.38330	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(5,3,-6)
38	63.9791	1.45401	31.4136	0.49529	12.0759	0.38441	1.25355	0.000934	0.000100	Anorthite, ordered(1,8,2)

General information

Analysis date 2017/04/25 12:51:18

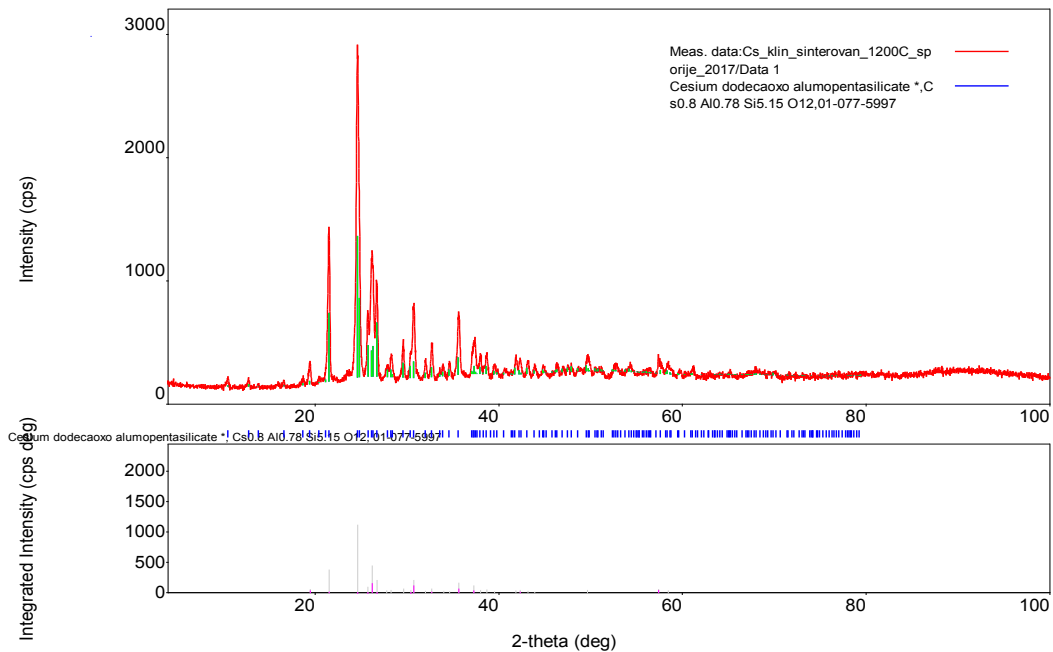
Sample name mp Measurement date 2017/02/06 12:38:54

File name Cs_klin_sinterovan_1150C Operator Administrator
_sporije_2017.raw

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Cesium dodecaoxo	Cs _{0.8} Al _{0.78} Si _{5.15}	0.504	ICDD (PDF-	01-077-5997

Phase data pattern



Peak list
 Diffraction list
 Show peaks displayed in the Profile view

No.	2-theta	d	Height	FWHM	Int. I	Int. W	Asym. factor	Decay rate factor		Phase name
	(deg)	(ang.)	(cps)	(deg)	(cps deg)	(deg)		eta L/mL	eta H/mH	
<input type="checkbox"/> 1	19.48(2)	4.553(6)	119(10)	0.24(3)	38(3)	0.32(5)	2.0(10)	0.9(3)	0.0(6)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(1,1,1)
<input type="checkbox"/> 2	21.536(5)	4.1228(9)	871(27)	0.237(4)	256(3)	0.294(13)	1.65(14)	0.53(5)	0.29(7)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(2,1,1)
<input type="checkbox"/> 3	24.629(4)	3.6116(6)	1758(38)	0.357(4)	748(6)	0.425(13)	0.77(4)	0.53(4)	0.16(3)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(3,1,1)
<input type="checkbox"/> 4	25.758(12)	3.4559(15)	314(16)	0.193(1)	65(4)	0.21(2)	1.4(4)	0.03(6)	0.00(7)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,4,0)
<input type="checkbox"/> 5	26.236(11)	3.3940(14)	670(24)	0.415(1)	297(6)	0.44(2)	1.39(18)	0.03(6)	0.00(7)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,3,1)
<input type="checkbox"/> 6	26.736(8)	3.3317(10)	533(21)	0.241(1)	137(5)	0.258(19)	1.3(2)	0.03(6)	0.00(7)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(1,3,1)
<input type="checkbox"/> 7	27.83(5)	3.203(6)	58(7)	0.38(9)	23(4)	0.41(12)	0.4(3)	0.0(7)	0.0(2)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(2,4,0)
<input type="checkbox"/> 8	28.30(2)	3.151(2)	120(10)	0.24(2)	30(5)	0.25(6)	0.6(3)	0.0(7)	0.0(2)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(2,3,1)
<input type="checkbox"/> 9	29.630(16)	3.0124(16)	191(13)	0.221(1)	45(2)	0.24(3)	1.9(6)	0.0(2)	0.0(4)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(5,2,0)
<input type="checkbox"/> 10	30.443(16)	2.9339(15)	132(10)	0.193(1)	28(3)	0.22(4)	3.0(16)	0.01(12)	0.48(11)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(3,4,0)
<input type="checkbox"/> 11	30.756(10)	2.9047(9)	425(19)	0.285(1)	139(5)	0.33(3)	1.3(2)	0.01(12)	0.48(11)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(3,3,1)
<input type="checkbox"/> 12	32.04(2)	2.791(2)	97(9)	0.209(1)	21.7(14)	0.22(3)	1.1(5)	0.0(3)	0.0(3)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(6,0,0)
<input type="checkbox"/> 13	32.721(16)	2.7346(13)	193(13)	0.222(1)	46(2)	0.24(3)	1.1(3)	0.0(3)	0.0(3)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(5,1,1)
<input type="checkbox"/> 14	34.010(16)	2.6338(12)	44(6)	0.37(5)	17(3)	0.40(12)	5(6)	0.0(6)	0.0(14)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(4,3,1)
<input type="checkbox"/> 15	34.64(4)	2.588(3)	79(8)	0.16(3)	13(2)	0.17(5)	0.9(9)	0.0(9)	0.0(9)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(6,2,0)
<input type="checkbox"/> 16	35.666(11)	2.5152(8)	335(17)	0.304(8)	108(3)	0.32(3)	1.6(2)	0.00(12)	0.00(17)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,0,2)
<input type="checkbox"/> 17	37.29(2)	2.4094(13)	177(12)	0.431(1)	81(3)	0.46(5)	0.83(15)	0.0(2)	0.0(3)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,5,1)
<input type="checkbox"/> 18	38.01(3)	2.3654(18)	102(9)	0.26(2)	28.0(18)	0.27(4)	1.2(6)	0.0(2)	0.0(3)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,2,2)
<input type="checkbox"/> 19	38.714(8)	2.3239(4)	107(9)	0.29(2)	33(2)	0.31(5)	2.5(11)	0.0(2)	0.0(3)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(2,5,1)
<input type="checkbox"/> 20	39.54(7)	2.277(4)	55(7)	0.21(5)	13(3)	0.23(8)	0.9(12)	0.0(13)	0.1(12)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(2,2,2)
<input type="checkbox"/> 21	41.89(3)	2.1549(16)	95(9)	0.19(4)	23(3)	0.24(5)	1.2(8)	0.8(4)	0.0(5)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(4,0,2)
<input type="checkbox"/> 22	42.35(4)	2.1325(19)	85(8)	0.28(4)	30(4)	0.36(8)	1.5(9)	0.8(4)	0.0(5)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(7,1,1)
<input type="checkbox"/> 23	43.16(4)	2.0944(16)	88(9)	0.19(3)	18(2)	0.21(5)	1.0(7)	0.0(7)	0.0(7)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(4,5,1)
<input type="checkbox"/> 24	43.90(9)	2.061(4)	48(6)	0.19(8)	10(3)	0.20(10)	0.8(14)	0(2)	0.0(17)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(4,2,2)
<input type="checkbox"/> 25	49.68(6)	1.8336(19)	92(9)	0.32(4)	32(4)	0.35(8)	0.8(6)	0.2(7)	0.0(6)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,7,1)
<input type="checkbox"/> 26	57.399(15)	1.6040(4)	128(10)	0.19(3)	42(3)	0.33(5)	0.6(2)	0.0(5)	1.5(2)	Unknown
<input type="checkbox"/> 27	58.47(3)	1.5771(8)	61(7)	0.30(4)	26(3)	0.42(10)	2.0(9)	0.0(5)	1.5(2)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(10,1,1)

General information

Analysis date 2017/04/25 12:49:21

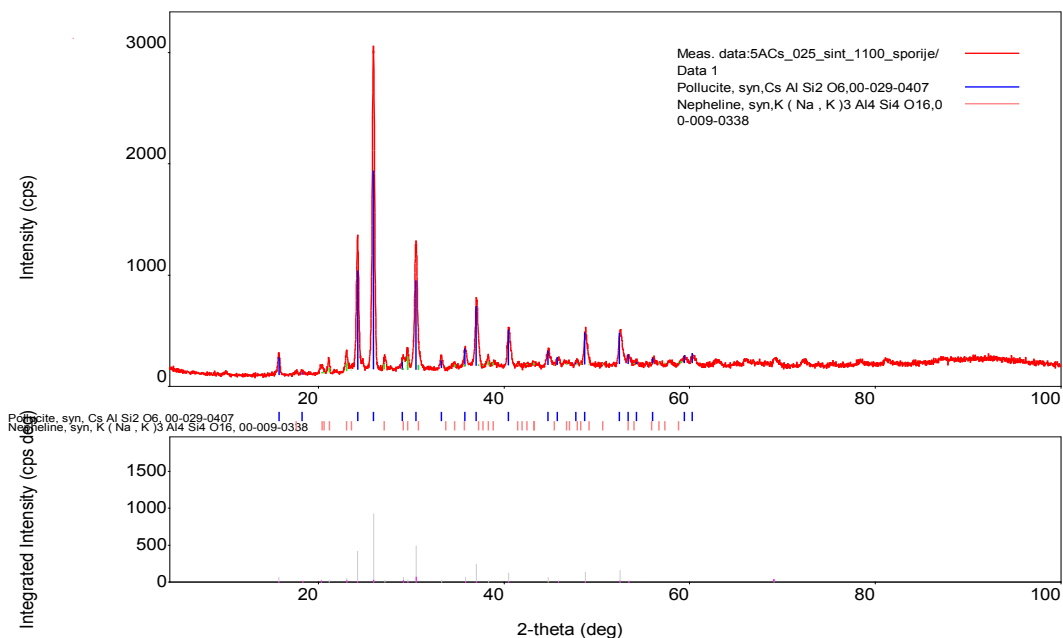
Sample name ns Measurement date 2017/02/07 12:29:19

File name 5ACs_025_sint_1000_spori Operator Administrator
je.raw

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Pollucite, syn	Cs Al Si ₂ O ₆	0.466	ICDD (PDF-	00-029-0407
Nepheline, syn	K (Na , K) ₃ Al ₄	1.165	ICDD (PDF-	00-009-0338

Phase data pattern



Peak list
 Diffraction list
 Show peaks displayed in the Profile view

No.	2-theta	d	Height	FWHM	Int. I	Int. W	Asym. factor	Decay rate factor		Phase name
	(deg)	(ang.)	(cps)	(deg)	(cps deg)	(deg)		eta L/mL	eta H/mH	
<input type="checkbox"/> 1	15.768(13)	5.616(4)	131(10)	0.258(1)	43.5(15)	0.33(4)	1.2(2)	0.73(16)	0.28(19)	Pollucite, syn(2,1,1)
<input type="checkbox"/> 2	18.30(7)	4.844(19)	14(3)	0.94(14)	17(3)	1.2(5)	5(2)	0.0(7)	1.5(9)	Pollucite, syn(2,2,0),Nepheline, syn(1,1,0)
<input type="checkbox"/> 3	20.33(3)	4.366(7)	46(6)	0.42(4)	20.4(15)	0.45(9)	0.7(2)	0.0(4)	0.0(3)	Nepheline, syn(2,0,0)
<input type="checkbox"/> 4	21.148(18)	4.198(3)	86(8)	0.209(1)	19.2(14)	0.22(4)	1.3(4)	0.0(4)	0.0(3)	Nepheline, syn(0,0,2)
<input type="checkbox"/> 5	23.066(13)	3.853(2)	121(10)	0.238(1)	37(2)	0.31(4)	1.5(3)	0.0(3)	1.1(4)	Nepheline, syn(2,0,1)
<input type="checkbox"/> 6	24.247(6)	3.6677(9)	820(26)	0.268(5)	279(3)	0.340(15)	1.24(11)	0.40(5)	0.61(7)	Pollucite, syn(3,2,1)
<input type="checkbox"/> 7	25.940(3)	3.4320(4)	1911(40)	0.289(3)	622(5)	0.325(9)	1.07(4)	0.22(3)	0.12(3)	Pollucite, syn(4,0,0)
<input type="checkbox"/> 8	27.15(3)	3.281(3)	75(8)	0.25(2)	20(2)	0.27(6)	0.7(3)	0.0(6)	0.1(4)	Nepheline, syn(2,1,0)
<input type="checkbox"/> 9	29.15(3)	3.061(3)	66(7)	0.49(10)	42(2)	0.65(11)	0.8(2)	0.42(6)	0.72(6)	Pollucite, syn(4,2,0),Nepheline, syn(2,1,1)
<input type="checkbox"/> 10	29.649(18)	3.0106(17)	107(9)	0.18(2)	25(2)	0.23(4)	2.3(11)	0.42(6)	0.72(6)	Nepheline, syn(2,0,2)
<input type="checkbox"/> 11	30.531(7)	2.9256(6)	795(26)	0.318(5)	330(4)	0.415(18)	1.09(9)	0.42(6)	0.72(6)	Pollucite, syn(3,3,2),Nepheline, syn(3,0,0)
<input type="checkbox"/> 12	33.28(3)	2.690(3)	68(8)	0.25(2)	18(2)	0.27(6)	1.3(6)	0.0(5)	0.0(6)	Pollucite, syn(4,3,1)
<input type="checkbox"/> 13	35.84(3)	2.5037(19)	117(10)	0.29(2)	42(3)	0.36(5)	1.0(4)	0.3(3)	0.6(3)	Pollucite, syn(5,2,1),Nepheline, syn(2,2,0)
<input type="checkbox"/> 14	37.008(10)	2.4271(6)	415(19)	0.339(8)	166(3)	0.40(3)	0.55(7)	0.68(12)	0.05(8)	Pollucite, syn(4,4,0),Nepheline, syn(3,1,0)
<input type="checkbox"/> 15	38.32(5)	2.347(3)	57(7)	0.22(5)	15(2)	0.27(8)	2(3)	0.0(8)	0.8(12)	Nepheline, syn(2,0,3)
<input type="checkbox"/> 16	40.499(14)	2.2256(8)	219(14)	0.363(1)	85(3)	0.39(4)	0.67(11)	0.00(19)	0.00(15)	Pollucite, syn(6,1,1)
<input type="checkbox"/> 17	44.76(4)	2.0231(18)	87(9)	0.39(4)	42(3)	0.48(8)	0.8(4)	0.0(4)	0.7(4)	Pollucite, syn(6,3,1)
<input type="checkbox"/> 18	45.86(6)	1.977(3)	40(6)	0.31(6)	15(2)	0.38(11)	1.3(9)	0.0(4)	0.7(4)	Pollucite, syn(4,4,4)
<input type="checkbox"/> 19	48.776(5)	1.86546(19)	207(13)	0.372(1)	92(3)	0.45(4)	0.9(2)	0.45(14)	0.25(15)	Pollucite, syn(7,2,1)
<input type="checkbox"/> 20	52.50(2)	1.7416(6)	213(13)	0.412(1)	110(4)	0.52(5)	0.66(14)	0.00(18)	0.7(2)	Pollucite, syn(7,3,2)
<input type="checkbox"/> 21	53.44(5)	1.7130(15)	47(6)	0.27(6)	15(3)	0.32(10)	1.4(10)	0.00(18)	0.7(2)	Pollucite, syn(8,0,0),Nepheline, syn(4,0,3)
<input checked="" type="checkbox"/> 22	69.08(3)	1.3586(5)	43(6)	0.46(8)	23(4)	0.52(16)	0.3(4)	0.9(8)	0.0(7)	Unknown

General information

Analysis date 2017/04/25 12:37:04

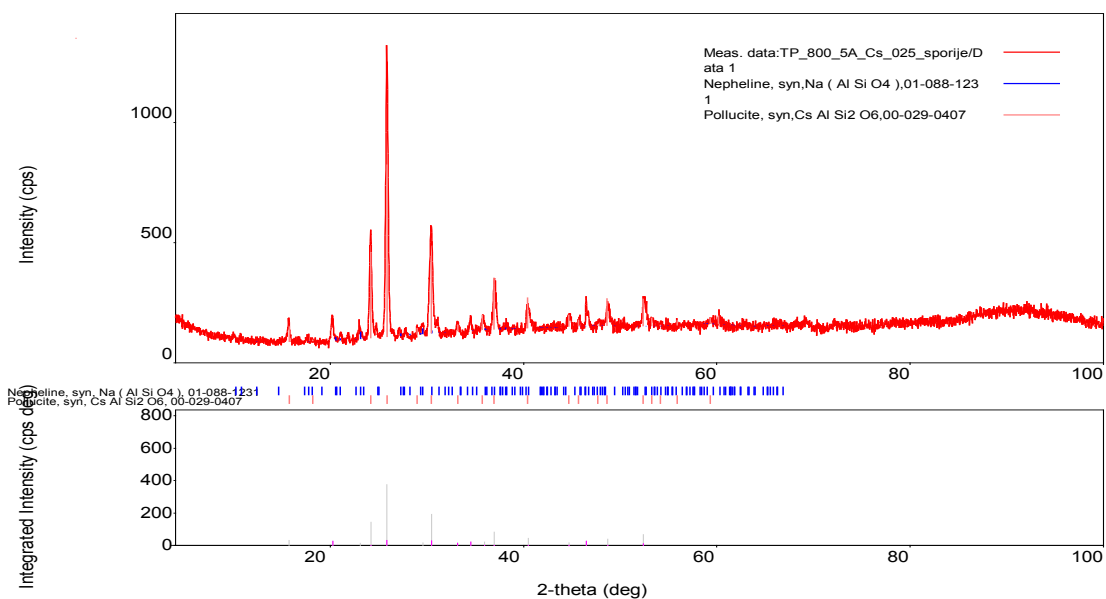
Sample name ns Measurement date 2017/02/13 12:45:09

File name TP_750_5A_Cs_025_sp Operator Administrator
orije.raw

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Nepheline, syn	Na (Al Si O4)	1.374	ICDD (PDF-	01-088-1231
Pollucite, syn	Cs Al Si2 O6	0.579	ICDD (PDF-	00-029-0407

Phase data pattern



Peak list
 Diffraction list
 Show peaks displayed in the Profile view

No.	2-theta	d	Height	FWHM	Int. I	Int. W	Asym. factor	Decay rate factor		Phase name
	(deg)	(ang.)	(cps)	(deg)	(cps deg)	(deg)		eta L/mL	eta H/mH	
<input type="checkbox"/> 1	15.743(14)	5.624(5)	65(7)	0.21(3)	22.5(12)	0.34(6)	1.9(6)	1.1(3)	1.2(6)	Pollucite, syn(2,1,1)
<input type="checkbox"/> 2	20.25(3)	4.382(7)	65(7)	0.22(3)	18.1(16)	0.28(6)	1.9(15)	0.0(4)	1.1(7)	Nepheline, syn(2,0,0)
<input type="checkbox"/> 3	23.12(3)	3.843(5)	32(5)	0.26(5)	11(2)	0.34(12)	3.5(19)	0.0(8)	1.5(12)	Nepheline, syn(1,1,4)
<input type="checkbox"/> 4	24.201(10)	3.6745(15)	304(16)	0.254(9)	97(2)	0.32(2)	1.3(2)	0.07(10)	0.88(14)	Pollucite, syn(3,2,1),Nepheline, syn(1,0,6)
<input type="checkbox"/> 5	25.869(5)	3.4413(7)	788(26)	0.274(4)	252(3)	0.320(14)	0.98(7)	0.21(5)	0.33(5)	Pollucite, syn(4,0,0)
<input type="checkbox"/> 6	30.465(14)	2.9317(13)	300(16)	0.356(1)	129(3)	0.43(3)	1.4(2)	0.00(14)	0.77(14)	Pollucite, syn(3,3,2),Nepheline, syn(2,0,6)
<input type="checkbox"/> 7	36.99(3)	2.4284(18)	150(11)	0.31(2)	56(3)	0.38(5)	0.7(3)	0.6(3)	0.3(3)	Pollucite, syn(4,4,0),Nepheline, syn(3,1,0)
<input type="checkbox"/> 8	40.51(4)	2.225(2)	69(8)	0.33(5)	30(2)	0.43(8)	1.5(11)	0.0(4)	1.1(6)	Pollucite, syn(6,1,1),Nepheline, syn(2,1,8)
<input type="checkbox"/> 9	44.73(7)	2.024(3)	34(5)	0.34(5)	13(2)	0.37(13)	1.0(8)	0.0(9)	0.0(9)	Pollucite, syn(6,3,1),Nepheline, syn(1,1,11)
<input type="checkbox"/> 10	46.500(13)	1.9514(5)	98(9)	0.133(1)	19.3(17)	0.20(4)	0.8(3)	0.3(6)	1.2(5)	Nepheline, syn(2,1,10)
<input type="checkbox"/> 11	48.70(7)	1.868(2)	56(7)	0.38(5)	27(3)	0.48(11)	0.68(14)	0.9(4)	0.0(5)	Pollucite, syn(7,2,1),Nepheline, syn(1,1,12)
<input type="checkbox"/> 12	52.42(3)	1.7440(10)	91(9)	0.32(4)	45(2)	0.50(7)	0.4(2)	1.0(5)	0.9(2)	Pollucite, syn(7,3,2),Nepheline, syn(3,0,11)

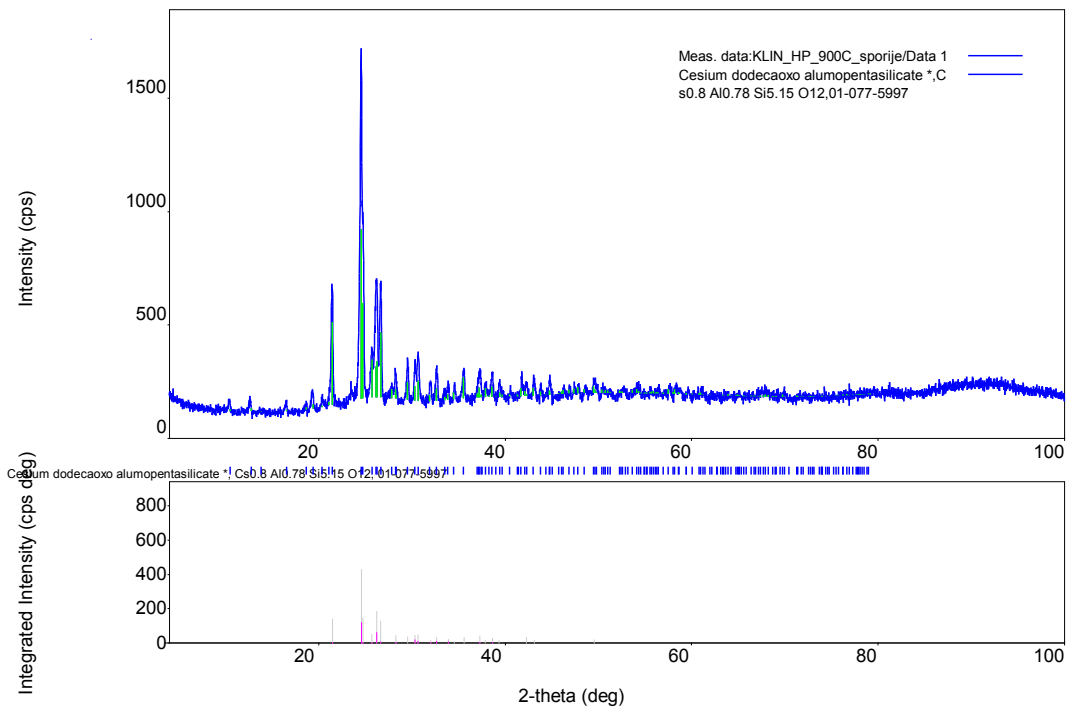
General information

Analysis date 2017/04/25 12:40:50
Sample name ns Measurement date 2017/02/13 12:45:09
File name KLIN HP 900C Operator Administrator
sporije.raw

Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg. detail	DB card number
Cesium	Cs _{0.8} Al _{0.78}	3.171	ICDD (PDF-	01-077-5997

Phase data pattern



Peak list
 Diffraction list
 Show peaks displayed in the Profile view

No.	2-theta	d	Height	FWHM	Int. I	Int. W	Asym. factor	Decay rate factor		Phase name
	(deg)	(ang.)	(cps)	(deg)	(cps deg)	(deg)		eta L/mL	eta H/mH	
<input type="checkbox"/> 17	21.461(9)	4.1371(17)	380(18)	0.198(7)	94(2)	0.247(18)	1.5(3)	0.62(12)	0.13(16)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(2,1,1)
<input type="checkbox"/> 18	24.592(7)	3.6170(10)	1036(29)	0.237(1)	287(14)	0.28(2)	2.9(8)	0.31(4)	0.18(9)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(3,1,1)
<input type="checkbox"/> 19	24.743(9)	3.5952(13)	574(22)	0.148(1)	98(13)	0.17(3)	0.5(2)	0.31(4)	0.18(9)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(4,2,0)
<input type="checkbox"/> 20	25.706(18)	3.463(2)	129(10)	0.251(1)	34(2)	0.27(4)	1.9(6)	0.00(11)	0.00(12)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,4,0)
<input type="checkbox"/> 21	26.244(10)	3.3929(13)	352(17)	0.335(1)	125(3)	0.36(3)	2.6(4)	0.00(11)	0.00(12)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,3,1)
<input type="checkbox"/> 22	26.663(9)	3.3405(12)	339(17)	0.236(9)	85(3)	0.25(2)	1.6(3)	0.00(11)	0.00(12)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(1,3,1)
<input type="checkbox"/> 23	28.258(14)	3.1555(15)	70(8)	0.26(4)	31(3)	0.44(8)	1.3(8)	1.55(19)	0.0(6)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(2,3,1)
<input type="checkbox"/> 24	29.55(2)	3.021(2)	115(10)	0.200(1)	24.6(19)	0.21(3)	1.3(5)	0.0(3)	0.0(4)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(5,2,0)
<input type="checkbox"/> 25	30.346(15)	2.9430(14)	109(10)	0.26(3)	30(2)	0.28(5)	0.8(2)	0.0(3)	0.01(15)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(3,4,0)
<input type="checkbox"/> 26	30.644(11)	2.9151(10)	138(11)	0.223(1)	33(2)	0.24(4)	0.47(12)	0.0(3)	0.01(15)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(3,3,1)
<input type="checkbox"/> 27	32.01(3)	2.794(3)	63(7)	0.18(3)	12.4(17)	0.20(5)	1.7(14)	0.0(6)	0.0(9)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(6,0,0)
<input type="checkbox"/> 28	32.65(2)	2.740(2)	100(9)	0.213(1)	22.9(16)	0.23(4)	1.1(5)	0.0(3)	0.0(5)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(5,1,1)
<input type="checkbox"/> 29	33.922(14)	2.6404(11)	39(6)	0.38(4)	16.0(18)	0.41(11)	5(4)	0.0(3)	0.0(5)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(4,3,1)
<input type="checkbox"/> 30	34.56(3)	2.593(2)	54(7)	0.13(3)	7.6(13)	0.14(4)	0.8(6)	0.0(10)	0.0(8)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(6,2,0)
<input type="checkbox"/> 31	35.58(3)	2.5212(18)	88(9)	0.25(2)	23(2)	0.26(5)	2.3(11)	0.0(3)	0.0(6)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,0,2)
<input type="checkbox"/> 32	37.27(3)	2.4103(19)	73(8)	0.36(2)	28(2)	0.39(7)	1.5(5)	0.0(3)	0.0(5)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,5,1)
<input type="checkbox"/> 33	37.87(5)	2.374(3)	39(6)	0.26(4)	10.8(11)	0.28(7)	0.6(4)	0.0(3)	0.0(5)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,2,2)
<input type="checkbox"/> 34	38.648(8)	2.3278(5)	71(8)	0.25(2)	18.8(16)	0.26(5)	3.0(16)	0.0(3)	0.0(5)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(2,5,1)
<input type="checkbox"/> 35	39.36(5)	2.287(3)	42(6)	0.24(5)	11(2)	0.26(9)	0.4(5)	0.0(14)	0.0(8)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(2,2,2)
<input type="checkbox"/> 36	42.29(2)	2.1354(12)	31(5)	0.70(8)	23(4)	0.7(2)	5(5)	0.0(5)	0.0(12)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(4,0,2)
<input type="checkbox"/> 37	43.10(4)	2.097(2)	62(7)	0.18(4)	12(2)	0.19(6)	1.4(13)	0.0(9)	0.0(11)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(4,5,1)
<input type="checkbox"/> 38	49.526(18)	1.8390(6)	44(6)	0.28(5)	14(2)	0.31(10)	0.4(4)	0.4(10)	0.0(7)	Cesium dodecaoxo alumopentasilicate *(0,7,1)

BIOGRAFIJA

Mia Omerašević je rođena 10.10.1983. godine u Zadru. Osnovnu školu, kao i IX beogradsku gimnaziju „Mihailo Petrović Alas“ završila je u Beogradu.

Diplomirala je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 2009.godine, a naslov diplomskog rada je bio: „Pilarene gline kao novi MRI kontrastni agensi gastrointerstinalnog trakta“ Poslediplomske studije na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu upisala je 2009.godine i završila 2010. godine, odbranivši master rad pod naslovom „Filosilikati modifikovani polihidroksi katjonima aluminijuma i gvožđa kao potencijalni MRI kontrastni agensi gastrointerstinalnog trakta“.

U februaru 2011.godine upisuje doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Iste godine se zapošljava u Institutu za nuklearne nauke-Vinča, u Laboratoriji za materijale, gde je angažovana na projektu broj III45012 pod nazivom „Sinteza, procesiranje i karakterizacija nanostrukturnih materijala za primenu u energetici i zaštiti životne sredine, inženjerstvu i biomedicini“ finansiranog sredstvima Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije. Takođe, u periodu od 2015-2016. godine angažovana je na bilateralnom projektu između Srbije i Slovačke („Modifikacija, karakterizacija i osobine prirodnih adsorbenasa”).

Od 2011. godine aktivno učestvuje u popularizaciji nauke i obrazovanju mladih kao koordinator i mentor učenicima srednjih škola, o čemu svedoče angažovanja na projektima „Vinčaonica“, ko-finansiranog od strane Centra za promociju i popularizaciju nauke (CPN), „Vinčine Naučionice“, ko-finansiranog sredstvima grada Beograda, Sekretarijata za sport i omladinu, kao i saradnja sa Regionalnim centrom za talente u beogradu.

Autor je i koautor više radova i saopštenja objavljenih u međunarodnim i domaćim časopisima i naučnim skupovima.

BIBLIOGRAFIJA

Objavljeni naučni radovi iz doktorske disertacije

Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a):

1. **Mia Omerašević**, Ljiljana Matović, Jovana Ružić, Željko Golubović, Uroš Jovanović, Slavko Mentus, Vera Dondur, Safe trapping of cesium into pollucite structure by hot-pressing method, J. Nucl. Mater 474 (2016) 35-44., doi:10.1016/j.jnucmat.2016.03.006.
2. **Mia Omerašević**, Jovana Ružić, Bojana Nedić Vasiljević, Zvezdana Baščarević, Dušan Bučevac, Jovana Orlić, Ljiljana Matović, Transformation of Cs-exchanged clinoptilolite to CsAlSi₅O₁₂ by hot- pressing, Ceram Int (u štampi), doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.055.

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22):

1. **Mia Omerašević**, Jovana Ružić, Nikola Vuković, Uroš Jovanović, Miljana Mirković, Vesna Maksimović, Vera Dondur, Removal of Cs Ions from Aqueous Solutions by Using Matrices of Natural Clinoptilolite and its Safe Disposal, Sci Sinter, 48(2016) 101-107., doi: 10.2298/SOS1601101O.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Миа Омерашевић _____

Број индекса

316/10

Студијски програм докторске студије физичке хемије (академске)

Наслов рада Примена фазних трансформација цезијум-измењених
зеолита за добијање стабилних цезијум-алуминосиликатних
кристалних структура, CsAlSi₅O₁₂ и CsAlSi₂O₆-потенцијалних матрица
за имобилизацију јона цезијума

Ментор др Вера Дондур

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____



Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Миа
Омерашевић

Број индекса 316/10

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Примена фазних трансформација цезијум-измењених зеолита за добијање стабилних цезијум-алуминосиликатних кристалних структура, $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ и $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ -потенцијалних матрица за имобилизацију јона цезијума

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Примена фазних трансформација цезијум-измењених зеолита за добијање стабилних цезијум-алуминосиликатних кристалних структура, $CsAlSi_5O_{12}$ и $CsAlSi_2O_6$ -потенцијалних матрица за имобилизацију јона цезијума

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.