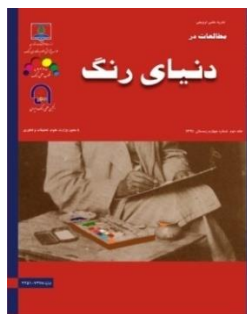


مقاله پذیرفته شده



سنتز ژئوپلیمر و کاربرد آن به عنوان فوتوکاتالیزور در حذف مواد رنگزا

فاطمه اوشنی، عطیه انصاری، مائده جافری، ریحانه کمالی زاده

مقاله مروری

JSCW-2602-1280

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۱۱-۱۷

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۵-۰۳-۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵-۰۳-۲۶

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ف. اوشنی، ع. انصاری، م. جافری، ر. کمالی زاده " سنتز ژئوپلیمر و کاربرد آن به عنوان فوتوکاتالیزور در حذف مواد رنگزا"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2602-1280 این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

سنتز ژئوپلیمر و کاربرد آن به عنوان فوتوکاتالیزور در حذف مواد رنگزا

فاطمه اوشنی^{۱*}، عطیه انصاری^۲، مائده جافری^۳، ریحانه کمالی زاده^۳

۱- دکترا، گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۲- دکترا، دانشکده ملی مهارت تهران ولی عصر (عج)، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران، کد پستی: ۱۸۵۳۶۳۹۵۱۳.

۳- کارشناسی، دانشکده ملی مهارت تهران ولی عصر (عج)، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران، کد پستی: ۱۸۵۳۶۳۹۵۱۳.

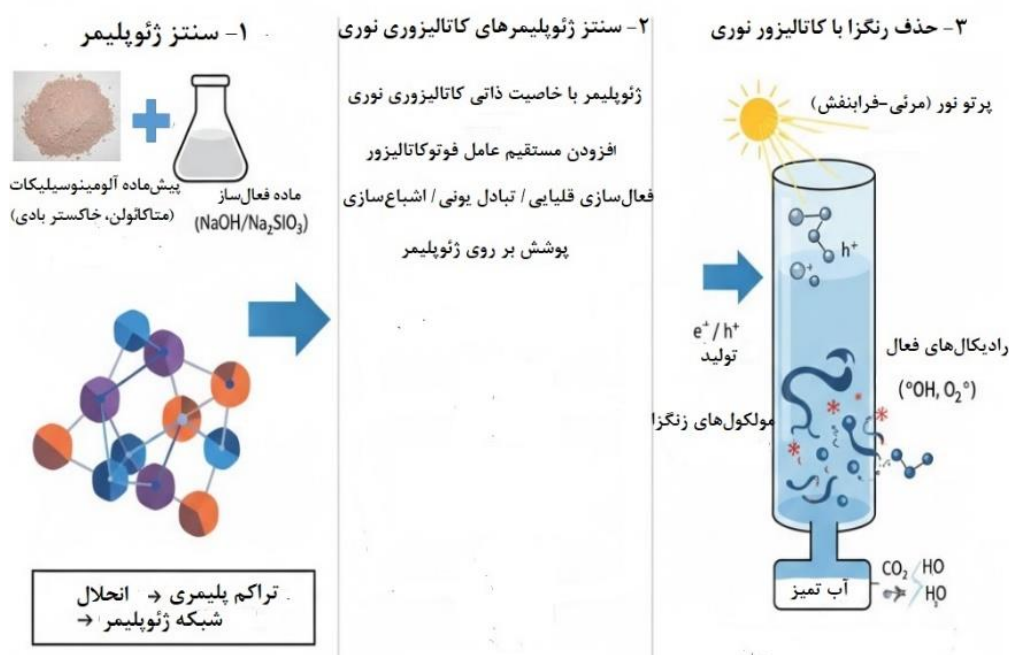
* oshani-f@icrc.ac.ir, oshani10@gmail.com

چکیده

رشد روزافزون صنایع نساجی و ورود حجم عظیمی از پساب های حاوی رنگزاهای سنتزی به محیط زیست، به دلیل سمیت بالا و تجزیه ناپذیری این آلاینده ها، به یکی از چالش های جدی در مدیریت منابع آب تبدیل شده است. این پژوهش به بررسی سنتز ژئوپلیمرها به عنوان بسترهای نوین و کم هزینه برای مواد فوتوکاتالیزوری می پردازد. ژئوپلیمرها از طریق واکنش مواد آلومینوسیلیکاتی مانند متاکائولن یا ضایعات صنعتی (خاکستر بادی و سرباره) با محلول های فعال ساز قلیایی تولید می شوند. روش های مختلف سنتز ژئوپلیمرهای فوتوکاتالیزوری شامل تهیه در راکتور دوغابی و راکتور ثابت، تولید ژئوپلیمرهای دارای خاصیت ذاتی پیش ماده اولیه، افزودن مستقیم عامل فوتوکاتالیزور و روش های فعال سازی قلیایی، تبادل یونی و اشباع سازی مرور شده است. همچنین، روش های شناسایی فوتوکاتالیزورهای ژئوپلیمری، عوامل مؤثر بر عملکرد فوتوکاتالیزوری در حذف رنگزاهای سازوکار تخریب رنگزا و مدل های سینتیکی مرتبط بررسی شده اند. در پایان، قابلیت بازآوری و پایداری فوتوکاتالیزورهای ژئوپلیمری ارزیابی شده است. نتایج این مرور نشان می دهد که ژئوپلیمرهای اصلاح شده می توانند به عنوان فوتوکاتالیزورهای کارآمد، پایدار و قابل بازیافت در تصفیه پساب های رنگی مورد استفاده قرار گیرند.

کلمات کلیدی: ژئوپلیمر، فوتوکاتالیزور، راکتور دوغابی، راکتور ثابت، حذف پساب رنگزا.

چکیده تصویری:



Geopolymer Synthesis and Its Application as Photocatalysts in the Removal of Dyes

Fatemeh Oshani^{*1,2}, Atiyeh Ansari², Maede Jaferi², Reyhane Kamalizade²

1- Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box:16765-654, Tehran, Iran.

2- Valiasr National College of Skill, National University of Skill, P. O. Code: 1853639513, Tehran, Iran.

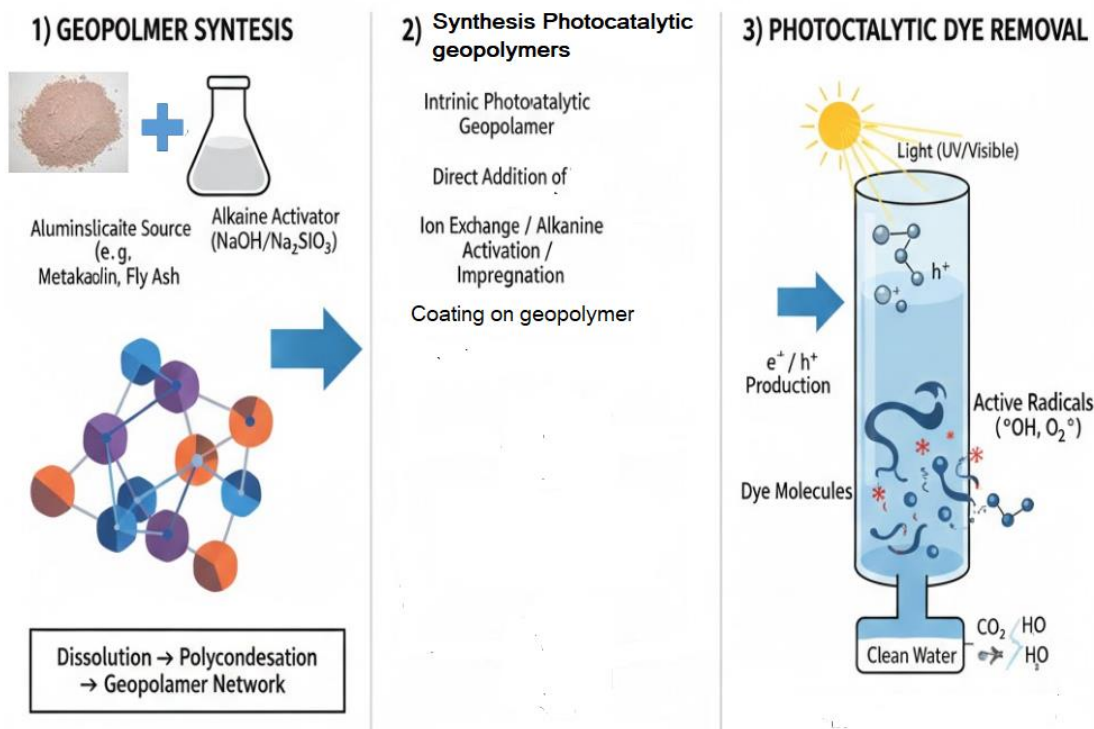
* oshani-f@icrc.ac.ir, oshani10@gmail.com

Abstract:

The rapid expansion of the textile industry and the discharge of massive volumes of synthetic dye-containing effluents have emerged as critical environmental challenges due to the high toxicity and non-biodegradability of these pollutants. This study reviews the synthesis of geopolymers as innovative and cost-effective substrates for photocatalytic materials. Geopolymers are produced through the geopolymerization of aluminosilicate precursors, such as metakaolin or industrial wastes (fly ash and slag), with alkaline activator solutions. Various synthesis strategies for photocatalytic geopolymers, including slurry and fixed-bed reactor configurations, Inherent activity of raw precursors, direct incorporation of photocatalysts, ion exchange, and impregnation methods, are discussed. Furthermore, the characterization techniques, key factors influencing photocatalytic performance in dye removal, degradation mechanisms, and relevant kinetic models are evaluated. Finally, the recyclability and stability of geopolymer-based photocatalysts are examined. This review demonstrates that modified geopolymers can serve as efficient, stable, and recyclable photocatalysts for sustainable wastewater treatment.

Keywords: Geopolymer, Photocatalyst, Slurry reactor, Fixed reactor, Dye wastewater removal

Graphical abstract:



رنگزا سنتزی آلی، در سال ۱۸۶۵ توسط مویون^۱، در مقیاس جهانی تولید شد که از آن زمان تاکنون، بیش از ۱۰/۰۰۰ نوع رنگزا سنتز شده و ظرفیت تولید سالانه جهانی بیش از ۱/۰۰۰/۰۰۰ تن می‌باشد. رنگزاهای سنتزی به طور گسترده در صنایع نساجی، لاستیک، دباغی چرم، کاغذ، غذا، داروسازی و صنایع آرایشی استفاده می‌شود. با این حال، صنعت نساجی به تنهایی ۸۰ درصد از رنگزاهای مصنوعی تولیدی را مصرف کرده و حدود ۷۰ میلیارد تن پساب حاوی رنگزا در سال تولید می‌شود (۱). به طور کلی رنگزاها بر اساس ساختار به سه گروه آنیونی، کاتیونی و غیریونی تقسیم می‌شوند. رنگزاهای آنیونی شامل رنگزاهای مستقیم، اسیدی و واکنشی^۲ و رنگزاهای کاتیونی شامل تمامی رنگزاهای بازی هستند. رنگزاهای غیریونی شامل رنگزاهای دیسپرس^۳ می‌شوند. رنگزاهای سنتزی می‌توانند به عنوان رنگزاهای آزو یا غیرآزو طبقه‌بندی شوند. رنگزاهای آزو پرکاربردترین رنگزاها در صنایع هستند. ۲۰۰۰ رنگزاهای آزو وجود دارند که با پیوند دوگانه بین نیتروژن و اتصال به گروه آروماتیک شناخته می‌شوند. این رنگزاها می‌توانند بسته به pH به صورت آنیونی، کاتیونی یا غیریونی می‌باشند (۲).

ساختار پیچیده رنگزاهای سنتزی باعث می‌شود که این رنگزاها به شدت در برابر تجزیه مقاوم باشند، که این امر مانع نفوذ نور از طریق آب می‌شود و زنجیره غذایی اکوسیستم آبی را مختل می‌کند. رنگزاهای سنتزی ترکیب شیمیایی منابع آبی را تغییر می‌دهند، تعادل اکولوژیکی را مختل می‌کنند و با تغییرات pH باعث افزایش تقاضای اکسیژن شیمیایی^۴ (COD) و تقاضای بیوشیمی اکسیژن (BOD) می‌شوند. خروج مستقیم پساب‌های حاوی مواد رنگزا تصفیه نشده، تأثیرات زیست محیطی قابل توجهی از جمله کاهش در حاصل خیزی خاک، جوانه زنی بذر، محتوای کلروفیل و محتوای پروتئین گیاهی ایجاد می‌نماید (۳).

به طور کلی برای حذف مواد رنگزا از پساب از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی استفاده می‌شود. انعقاد، جذب سطحی، صافش، فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOP) نمونه‌هایی از روش‌های حذف رنگزا می‌باشند (۴). بسیاری از محققین فرایندهای AOP نظیر ازون‌زی (۵)، استفاده از پراکسید هیدروژن (۶)، فوتوکاتالیزورها (۷) به عنوان روش مناسب برای حذف مواد رنگزا پیشنهاد کردند. اساس AOP شامل تولید رادیکال‌های OH[•] است که می‌تواند از پراکسید هیدروژن، ازون، فوتوکاتالیزور یا عوامل اکسیدکننده با پرتو فرابنفش تولید شود. سپس رادیکال هیدروکسیل تولید شده می‌تواند ترکیبات آلی را تجزیه نماید (۸). در روش‌هایی نظیر جذب سطحی و انعقاد/لخته‌سازی^۶ آلاینده ثانویه تولید می‌شود (۹) اما در فرایندهای AOP مواد رنگزا مستقیماً به مواد بی‌ضرر مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌شود و بازده حذف نسبتاً بالایی را ایجاد می‌نماید (۸). اگرچه هدف اولیه سیستم‌های فوتوکاتالیزوری حذف رنگ (رنگبری^۷) است، اما با افزایش زمان واکنش و کانی‌سازی^۸ کامل، پتانسیل کاهش بار آلی پساب و تبدیل مواد پیچیده به ترکیبات ساده‌تر نظیر آب و دی اکسید کربن نیز وجود دارد.

¹ Mauveine

² Reactive

³ Dispersed

⁴ Chemical oxygen demand

⁵ Biochemical oxygen demand

⁶ Coagulation/flocculation

⁷ Decolorization

⁸ Mineralization

یکی از عوامل بنیادی در تعیین فعالیت یک فوتوکاتالیزور، کاف نوار^۱ است. کاف نوار به اختلاف انرژی بین بالاترین تراز انرژی نوار ظرفیت^۲ و پایین ترین تراز انرژی نوار رسانش^۳ در نیمه رساناها اطلاق می شود. در این ناحیه، هیچ تراز انرژی برای الکترون ها وجود ندارد. برای شروع فرآیند فوتوکاتالیزوری، ماده باید نوری با انرژی فوتون مساوی یا بزرگتر از انرژی کاف نوار جذب کند. این جذب انرژی باعث برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش و ایجاد یک حفره مثبت در نوار ظرفیت می شود که عامل اصلی شروع واکنش های اکسایش-کاهش برای تخریب رنگزها هستند

مواد فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری^۴ حوزه تحقیقاتی امیدوارکننده ای را نشان می دهد که مزایای فناوری ژئوپلیمر را با خواص فوتوکاتالیزی ترکیب می کند. ژئوپلیمرها یک نوع مواد پلیمری معدنی هستند که از مواد طبیعی معدنی یا ضایعات صنعتی با استفاده از محلول فعال کننده قلیا سنتز می شوند. فوتوکاتالیزور از طرف دیگر مربوط به فرایندی است که مواد با پرتو نور تحریک می شوند و واکنش شیمیایی حاصل می شود. با ترکیب این دو فناوری، مواد فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری نور خورشید یا پرتوهای نورهای دیگر را به کار می برد تا واکنش های شیمیایی با کاتالیست ایجاد نماید و یک فرایند کم هزینه تصفیه برای محیط زیست را بهبود بخشد. توسعه مواد فوتوکاتالیزوری ژئوپلیمری شامل چندین مرحله کلیدی است. ابتدا باید مواد اولیه مناسب برای سنتز بستر ژئوپلیمر انتخاب شود. این مواد خام می توانند شامل متاکائولن یا ضایعات جامد آلومینوسیلیکات صنعتی مانند خاکستر بادی، سرباره یا دوده سیلیس باشند که سرشار از آلومینا و سیلیس هستند. محلول فعال کننده قلیایی مورد استفاده در سنتز بستر ژئوپلیمر معمولاً شامل هیدروکسید سدیم یا هیدروکسید پتاسیم است که با سیلیکات سدیم یا سیلیکات پتاسیم مخلوط شده است. مرحله بعد در توسعه مواد فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری، انتخاب ماده فوتوکاتالیزوری می باشد (۹).

هدف از این مقاله مروری، بررسی روش های ساخت مواد فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری می باشد. سپس روش های مختلف شناسایی این فوتوکاتالیزورها معرفی می گردد. در ادامه این مقاله مروری عوامل موثر بر بازده حذف رنگزا، سینتیک و سازوکار این فوتوکاتالیزورهای ژئوپلیمری در حذف پساب رنگزا مورد ارزیابی قرار می گیرد.

۲- فرایند فوتوکاتالیزی و واکنش های آن

فوتوکاتالیزورهای ناهمگن واکنش هایی را برای تخریب رنگزهای آلاینده ایجاد می نماید. در سال های اخیر برای تخریب رنگزهای مضر، از نیمه رساناهای با کاف نوار پهن مانند TiO_2 ، SnO ، CeO ، ZrO_2 و ZnO استفاده شده است. کاف نوار اکسیدهای فلزی مشخصی در شکل ۱ نشان داده شده است. کاف نوار اختلاف انرژی بین لایه بالایی نوار ظرفیت (VB) به لایه پایینی نوار رسانایی (CB) است (۱۰).

¹ Band gap

² Valence Band

³ Conduction Band

⁴ Photocatalytic geopolymer materials

Metal Oxides	Band Gap E_g (eV)
ZnO	3.4
Fe ₂ O ₃	2.0
MnO ₂	1.3
WO ₃	2.7
ZrO ₂	5.0
TiO ₂	3.0
SnO ₂	3.7
CeO ₂	3.2
MnO	3.8
FeO	2.4

شکل ۱: نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی با گاف نوار (۱۰).

Figure 1: Different semiconductors with their band gap (10).

فوتوکاتالیزی یک فرایند تبدیل انرژی فوتونی به انرژی شیمیایی با کمک فوتوکاتالیزور است. خورشید، پرتو فرابنفش و نور مرئی منابع انرژی فوتونیک هستند. واکنش فوتوکاتالیزی هنگامی که یک فوتوالکترون از نوار ظرفیت پر شده فوتوکاتالیزور نیمه‌هادی به نوار رسانایی (CB) خالی در اثر تشعشع ارتقا یابد، آغاز می‌شود. فوتون جذب شده، انرژی (hv) مساوی یا بزرگتر از گاف نوار فوتوکاتالیزور نیمه‌هادی دارد. فرایند تهییج حفره در نوار ظرفیت یک حفره (h^+) برجای می‌گذارد و الکترون اضافی e^- در نوار هدایت ایجاد می‌شود. جفت‌های الکترون (e^-) و حفره (h^+) توسط واکنش ۱ انجام می‌شود (۷، ۱۱، ۱۲).



حفره تولید شده در نوار ظرفیت با آب واکنش داده تا رادیکال هیدروکسیل ($\text{OH}^\bullet$) طبق واکنش ۲ حاصل شود (۷، ۱۱، ۱۲).



رادیکال هیدروکسیل که بر روی نیمه‌هادی تابیده شده تشکیل شده است، یک عامل اکسید کننده بسیار قوی می‌باشد. رادیکال هیدروکسیل به مولکول‌های آلی جذب شده یا آنهایی که بسیار نزدیک به سطح کاتالیست به صورت غیرانتخابی حمله می‌کنند و سبب می‌شود که آنها تبدیل به مواد معدنی^۱ شوند.

هنگامی که حفره ($h^+(\text{VB})$) با آب یا OH^- واکنش می‌دهد و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند، الکترون در نوار هدایت (e^-) (CB) با اکسیژن واکنش داده و رادیکال سوپراکسید آنیونی حاصل می‌شود (واکنش ۳).

¹ Mineralize

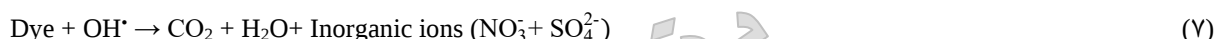


این یون سوپراکسید در مراحل بعدی فرایند اکسایش شرکت نمی کند، اما از نوترکیبی^۱ الکترون-حفره جلوگیری می کند. بنابراین خنثی بودن الکترون در مولکول TiO_2 را حفظ می نماید.

طبق واکنش ۴، سوپراکسید تولید شده پروتون دار می شود و رادیکال هیدروپروکسیل تشکیل می دهد ($HO_2^{\bullet}$) و سپس H_2O_2 به رادیکال های هیدروکسیل بسیار واکنش پذیر تفکیک می شود (واکنش ۵ و ۶).



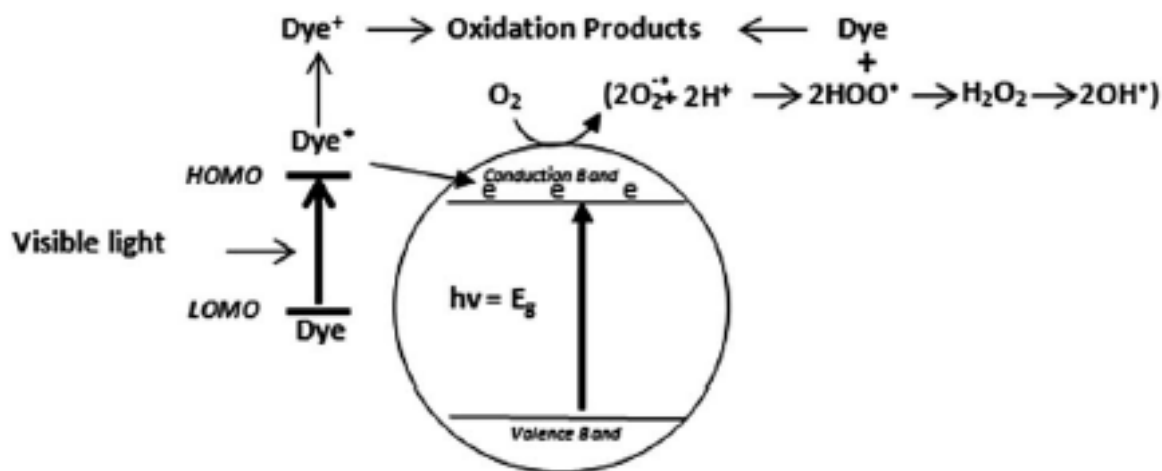
طبق واکنش ۷، رادیکال هیدروکسیل به مولکول زنگزا حمله می کند و واکنش تخریب و معدنی شدن رخ می دهد.



همان طور که در رابطه ۷ مشاهده می شود، فرآیند فوتوکاتالیزوری در نهایت منجر به کانی سازی (با افزایش زمان واکنش) رنگزا می گردد. از آنجایی که اکثر رنگزاهای سنتزی در ساختار خود دارای اتم های غیرهمگن نظیر نیتروژن، گوگرد و هالوژن ها هستند، محصولات نهایی تخریب تنها به دی اکسید کربن و آب محدود نشده و شامل یون های معدنی پایداری همچون نیترات، سولفات و یون های هالید (بسته به نوع ساختمان شیمیایی رنگزا) نیز می باشند.

هر دو فرایند اکسایش و کاهش (واکنش ۸ و ۹) بر روی سطح فوتوکاتالیزور نیمه هادی مهیج شده رخ می دهد. نمایی از فرایند فوتوکاتالیزی در شکل ۲ ارائه شده است (۷، ۱۱، ۱۲).





شکل ۲: نمایی از سازوکار تخریب زنگزا روی سطح فوتوکاتالیزور (۱۱).

Figure 2: Schematics of dye degradation on the photocatalyst surface (11).

دوپکردن یک روش بهبود عملی برای فوتوکاتالیزورها می باشد تا با نور مرئی نیز فعال شوند (۱۳). استفاده از عناصر دوپکننده^۱ به عنوان یکی از استراتژی های کلیدی برای بهبود عملکرد نوری شناخته می شود. بر اساس مطالعات صورت گرفته، وارد کردن ناخالصی های فلزی یا غیرفلزی به شبکه بلوری باعث ایجاد ترازهای انرژی میانی^۲ در ناحیه گاف نوار می شود. این پدیده منجر به جابه جایی لبه جذب به سمت طول موج های بلندتر (نور مرئی) شده و نرخ باز ترکیب جفت های الکترون-حفره را به شدت کاهش می دهد. در واقع، حضور این ذرات آلاینده، سد انرژی برانگیختگی را کوتاه کرده و فوتوکاتالیزور را برای کاربردهای محیط زیستی تحت نور خورشید توانمند می سازد (۱۴، ۱۵).

راکتورهای فوتوکاتالیزوری به صورت دوغابی و بستر ثابت می باشند. در روش دوغابی کاتالیست به صورت پودر در تماس مستقیم با پساب می باشد بنابراین مساحت سطح زیادی از کاتالیست در معرض تشعشع می باشد و بنابراین بازده حذف افزایش می یابد، اما نیاز به جداسازی کاتالیست از پساب می باشد. برای حل این مشکل از راکتورهای بستر ثابت استفاده می شود. در این راکتورها فوتوکاتالیزور بر روی پایه ثابت می شود؛ که در این روش نیاز به جداسازی کاتالیست نیست، اما توزیع نور روی بستر ثابت شده یک چالش می باشد (۱۶).

۳- ژئوپلیمرها

اصطلاح «ژئوپلیمر» به محصولات پلیمری آلومینوسیلیکات معدنی از واکنش مواد شامل آلومینوسیلیکات بی شکل و محلول فعال ساز قلیایی یا اسیدی اشاره دارد که در دهه ۱۹۷۰ توسط دیویدوویتس^۳ ابداع شد (۱۷). پیش ماده های آلومینوسیلیکاتی نظیر خاکستر بادی (یک محصول جانبی نیروگاه های حرارتی در تولید زغال سنگ است که سرشار از سیلیس و آلومینا می باشد)،

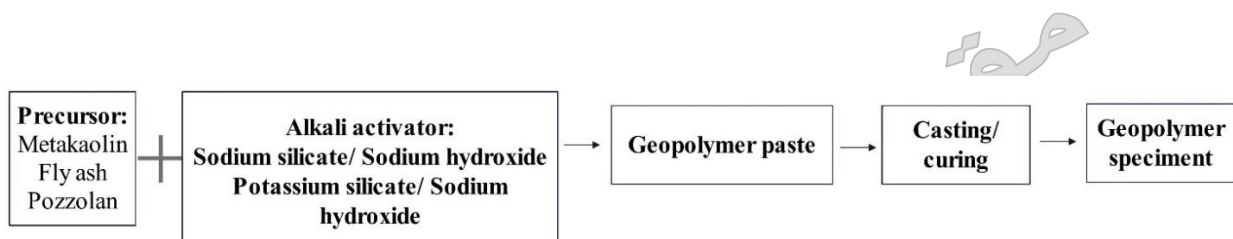
¹ Dopant

² Intra-gap states

³ Davidovits

مقاله پذیرفته شده

متاکائولن (از تکلایس کائولن در دمای °C ۸۰۰-۶۰۰ به دست می آید)، ژئولیت طبیعی یا مصنوعی، پوزولان و پسماندهای صنعتی در تولید ژئوپلیمر استفاده می شود. جزء دوم در فرایند تولید ژئوپلیمر محلول فعال ساز قلیایی است که به عنوان منبع سیلیس مورد نیاز فرایند پلیمر شدن استفاده می شود. ترکیب NaOH و سیلیکات سدیم (Na_2SiO_3) رایج ترین محلول فعال ساز قلیایی برای تولید ژئوپلیمر است. سیلیکات پتاسیم و KOH نیز به عنوان ماده فعال ساز استفاده می شود (۲۰-۱۸). مطابق شکل ۲، از ترکیب پیش ماده آلومینوسیلیکات و محلول فعال ساز قلیایی، خمیر ژئوپلیمر حاصل می شود که در قالب هایی وارد و فرایند قالب گیری انجام می شود. سپس در محیط مرطوب عمل آوری می شود و پس از سخت شدن نمونه ها، آنها را از قالب درآورده و مجدد عمل آوری می گردد تا قطعه ژئوپلیمر نهایی حاصل شود (۲۱).



شکل ۲: مراحل تهیه نمونه ژئوپلیمری.

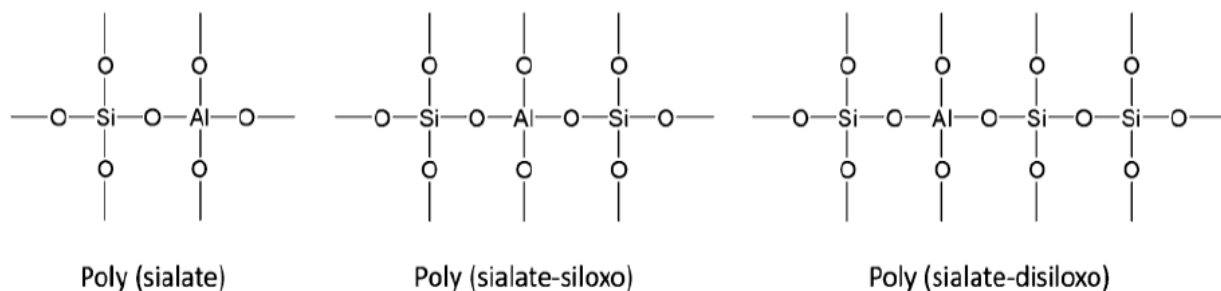
Figure 2: The steps for the preparation of a geopolymer specimen.

پیوندهای^۱ آلومینوسیلیکات یا ترکیبات پلیمری معدنی از یک واکنش پلیمری تراکمی^۲ حاصل می شوند که یک تکتو-آلومینوسیلیکات سه بعدی با عنوان پلی سیالات^۳ با فرمول تجربی $\text{Mn}(-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (که در آن M یک کاتیون K^+ ، Na^+ و Ca^{2+})، n درجه پلیمری و z برابر با ۱، ۲ و ۳ بیشتر است) می باشد. سیالات به یک واحد سازنده «سیلیکون-اکسوالومینات» اشاره دارد که شبکه آن از چهاروجهی های SiO_4 و AlO_4 تشکیل شده است که با به اشتراک گذاشتن تمام اتم های اکسیژن به هم متصل شده اند. حضور کاتیون ها، آنیون های باقی مانده در آرایش چهارگانه یون های Si^{4+} و Al^{3+} را متعادل می کند. همان طور که در شکل ۳ نشان می دهد، واحدهای تکرار شونده شیمیایی در ژئوپلیمرها نظیر سیلکسو ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$)، سیالات ($-\text{Si}-$)، $-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ ، سیالات سیلکسو و سیالات دی سیلکسو می باشند (۲۲، ۲۳).

¹ Binder

² Polycondensation

³ Polysialate

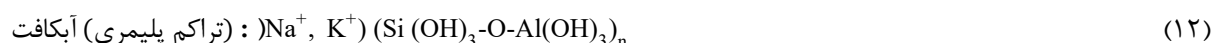
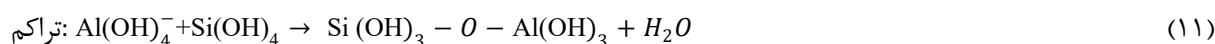
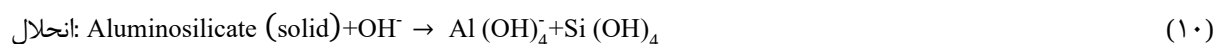


شکل ۳: واحدهای شیمیایی تکرارشونده در ژئوپلیمرها (۲۳).

Figure 3: Repeating chemical units in geopolymers (23).

۳-۱- سازوکار تولید ژئوپلیمر شدن

فرایند ژئوپلیمر شدن به طور هم زمان در سه مرحله اصلی انحلال، آبکافت و تراکم (واکنش های ۱۰، ۱۱ و ۱۲) رخ می دهد. سازوکار واکنش مربوط به فرایند حل شدن را نشان می دهند. در مرحله انحلال، یون های هیدروکسید (OH^-) موجود در محلول قلیایی ذرات بی شکل آلومینوسیلیکات را تجزیه کرده و گونه های محلول SiO_2 و Al_2O_3 را برای انجام پلیمر شدن بعدی وارد محلول می کنند. پس از آن، سیلیکا محلول $\text{Si}(\text{OH})_4$ و آلومینیم محلول $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ از طریق واکنش های تراکمی در مرحله تراکم (چندپارشی^۱) به تشکیل چندپارها^۲ می پردازند. در طول تراکم، آب آزاد می شود زیرا گونه های سیلیکا و آلومینا به صورت زنجیره ها یا شبکه های سیلیکاتی و آلومینوسیلیکاتی سازمان دهی مجدد می شوند. در مرحله سوم (آبکافت یا تراکم پلیمری)، شبکه پلیمری تشکیل شده در مرحله دوم، در معرض پلیمری شدن بیشتر قرار گرفته و یک شبکه سه بعدی آلومینوسیلیکاتی ایجاد می کند که این فرایند شامل پیوند عرضی^۳ چهار وجهی های سیلیکات (SiO_4) و آلومینات (AlO_4) از طریق پل های اکسیژن است که بستر ژئوپلیمری را شکل می دهند و این بستر با پیشرفت واکنش در طول زمان، استحکام و دوام پیدا می کند (۲۴).



علاوه بر این، محصولات جانبی به ویژه زمانی که پیش ماده ها یا فعال کننده های حاوی کلسیم باشد نیز می تواند رخ دهد و واکنش های اضافی را به طور هم زمان ایجاد کنند. در این حالت، کلسیم با گونه های سیلیکاتی واکنش داده و ژل کلسیم سیلیکات

¹ Oligomerization

² Oligomer

³ Cross-linking

هیدرات^۱ (C-S-H) را تشکیل می‌دهد (مطابق واکنش ۱۳) که در کنار بستر ژئوپلیمری، به افزایش استحکام کمک می‌کند. به‌طور کلی، یک فرایند ژئوپلیمر شدن را می‌توان همان‌گونه که در واکنش ۱۴ نشان داده شده است، بیان کرد (۲۴).



ماده آلومینوسیلیکاتی (جامد) + فعال‌کننده ← محصول ژئوپلیمری + محصولات جانبی (آب و گرما) (۱۴)

مواد فعال‌ساز قلیایی^۲ (AAMs) خواصی نظیر ژئوپلیمرها دارند و گاهی اوقات به اشتباه ژئوپلیمر نامیده می‌شوند. در این مواد یک فرایند شیمیایی حاصل از مواد آلومینوسیلیکاتی غنی از کلسیم با فعال‌سازهایی با قلیائیت متوسط تا زیاد در یک محیط آبی انجام می‌شود و از طریق مجموعه‌ای از واکنش‌های انحلال، ژل‌سازی و پلیمر شدن، یک ماده چسباننده سیمانی ایجاد می‌کنند. این واکنش معمولاً در دماهای محیطی یا کمی بالاتر رخ می‌دهد و ژل C-S-H را با خواص هیدرولیکی یا مشابه سیمان تولید می‌کند. در مواد ژئوپلیمری با ساختار بی‌شکل و شبکه سه‌بعدی از (Si-O-Al-O) ایجاد می‌شود، در حالی که در AAM ها معمولاً سدیم-آلومینو-سیلیکات-هیدرات (N-A-S-H) یا پتاسیم-آلومینو-سیلیکات-هیدرات (K-A-S-H) نیز احتمالاً به‌عنوان ژل‌های ثانویه در کنار C-S-H تشکیل می‌شوند (۲۴).

۳-۲- تأثیر عوامل موثر بر ژئوپلیمر شدن

فرایند ژئوپلیمر شدن یک واکنش شیمیایی استوکیومتری است که در آن پودر پیش‌ساز آلومینوسیلیکاتی در یک محیط قلیایی حل شده و شبکه پایدار سه بعدی را تشکیل می‌دهد. بر خلاف بتن‌های معمولی، محاسبات در ژئوپلیمرها بر پایه نسبت‌های مولی انجام می‌شود؛ زیرا این نسبت‌ها تعیین‌کننده چگونگی اتصال اتم‌ها در شبکه و پایداری نهایی ساختار هستند (۱۷). عواملی نظیر نسبت سیلیکا به آلومینا (Si/Al)، نسبت سدیم به آلومینا (Na/Al)، نسبت آب به جامد (W/S) و دما بر سینتیک ژئوپلیمر شدن اثر می‌گذارند. سنتز ژل ژئوپلیمر با پیوند قوی بین ذرات و مقاومت مکانیکی بالاتر نیازمند استفاده از سیلیکا است. نسبت مولی Si/Al، معماری شبکه معدنی را تعیین می‌کند. دو چهاروجهی AlO_4 نمی‌توانند مستقیماً به هم متصل شوند و حضور سیلیس برای ایجاد پیوند ضروری است. افزایش این نسبت باعث تشکیل زنجیره‌های بلندتر و مستحکم‌تر از نوع سیالات-سیلکسو^۳ (Si-O-Al-O-Si) و سیالات-دی سیلکسو^۴ می‌شود که مستقیماً بر تراکم و مقاومت مکانیکی محصول نهایی اثر می‌گذارد (۲۵). در نسبت Si/Al برابر با ۱، تراکم میان گونه‌های آلومینات و سیلیکات منجر به تشکیل ساختار پلیمری پلی‌سیالات می‌شود. در نسبت Si/Al بزرگ‌تر از ۱، گونه‌های سیلیکات حاصل از آبکافت SiO_2 با یکدیگر متراکم شده و سیلیکات‌های

¹ Calcium silicate hydrate

² Alkali-activated materials

³ Sialate-siloxo

⁴ Sialate-disiloxo

مقاله پذیرفته شده

الیگومری تولید می کنند و این سیلیکات های الیگومری با $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ متراکم می شوند و شبکه سه بعدی با ساختار پلیمری شامل پلی (سیالات- سیلکسو) و پلی (سیالات - دی سیلکسو) تولید می شود. در نسبت Si/Al حدود $1/7$ تعداد پیوندهای $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ و مقدار ژل ژئوپلیمر افزایش می یابد و نیز مقاومت فشاری افزایش خواهد یافت. اما افزایش Si/Al در بیشتر از $1/7$ اندازه حفرات را افزایش می دهد و مقاومت فشاری ژئوپلیمر کاهش می یابد (۲۶، ۲۷).

نسبت مهم دیگر در ساخت ژئوپلیمر نسبت مولی Na/Al می باشد. از آنجایی که جایگزینی Al^{+3} به جای Si^{+4} در شبکه باعث ایجاد بار منفی در چهاروجهی های آلومینا می شود، حضور کاتیون های قلیایی (مانند Na^+) برای خنثی سازی بار الکتریکی و پایداری شبکه ضروری است. نسبت مولی نزدیک به ۱، تضمین کننده تعادل بارهای الکتریکی و جلوگیری از پدیده شوره زدن^۱ در اثر حضور سدیم اضافی است (۱۷).

نسبت مول $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ و نسبت آب به جامد (W/S) غلظت محیط واکنش و میزان حلالیت گونه های سیلیس و آلومینا را کنترل می کنند. آب به عنوان واسطه واکنش عمل کرده و مقدار آن تعیین کننده تخلخل نهایی و زمان گیرش^۲ ژئوپلیمر است. تنظیم دقیق این نسبت برای دستیابی به کارایی^۳ مناسب خمیر بدون کاهش استحکام ساختاری الزامی است (۲۸). آب یک عامل مهم است که بر سرعت واکنش و مقاومت فشاری ژئوپلیمرها تأثیر می گذارد. آب در مراحل انحلال، تراکم پلیمری و سخت شدن^۴ ژئوپلیمر شدن نقش دارد. میزان آب باید به گونه ای انتخاب شود که ژئوپلیمر شدن تمام مراحل خود را کامل کند و در عین حال کارایی^۵ خمیر حفظ شود. مقدار آب مورد نیاز برای سنتز ژئوپلیمرها به نوع آلومینوسیلیکات و روش شکل دهی مورد استفاده (مانند قالب گیری، پرس یا اکستروژن) بستگی دارد. تأثیر مقدار آب بر سنتز ژئوپلیمر از طریق نسبت آب به جامد (W/S) یا نسبت جامد به مایع (S/L) تعیین می شود. افزایش نسبت W/S بر حسب جرم باعث کاهش مقاومت ژئوپلیمرها می شود (۲۶).

غلظت محلول قلیایی یک عامل بسیار مهم در ژئوپلیمر شدن است. هیدروکسید پتاسیم (KOH) مقدار بیشتری آلومینا و سیلیکا را نسبت به NaOH آزاد می کند. حلالیت مواد آلومینوسیلیکاتی با افزایش غلظت یون های هیدروکسید افزایش می یابد. نسبت بالاتر Na/Al سرعت واکنش های حل شدن و پلیمر شدن را افزایش می دهد و همچنین مقدار ژل ژئوپلیمر را بیشتر می کند، اما نسبت Na/Al برابر با $1/2$ باعث کاهش مقاومت فشاری می شود (۲۶). غلظت بیش از حد OH^- موجب کاهش مقاومت ژئوپلیمر می شود. قلیائیت بالاتر آب پوشانی باعث کاهش سرعت آب پوشانی می گردد. با افزایش غلظت فعال ساز، تأخیری در تشکیل پلیمر مشاهده و همچنین غلظت گونه های یونی نیز افزایش می یابد که این موضوع موجب کاهش تحرک یون ها و تأخیر در تشکیل ساختارهای لخته ای می شود (۲۶).

¹ Efflorescence

² Setting time

³ Workability

⁴ Hardening

⁵ workability

نسبت سیلیکات به هیدروکسید (نسبت مدول سیلیس) نقش مهمی در سرعت واکنش و توسعه مقاومت فشاری ژئوپلیمرها دارد. افزایش غلظت قلیایی یا کاهش غلظت سیلیس افزوده شده موجب افزایش مقاومت فشاری ژئوپلیمرها می شود. این امر به این دلیل است که وجود سیلیکات سدیم اضافی مانع تبخیر آب و همچنین تشکیل ساختار ژئوپلیمر می گردد (۲۶). زمان عمل آوری و دمای عمل آوری بر سینتیک ژئوپلیمرشدن و مقاومت مکانیکی ژئوپلیمرها تأثیر می گذارند. دمای واکنش و زمان عمل آوری برای تعیین ساختار محصول نهایی بسیار مهم هستند. دما در فرایند گیرش خمیر نقش دارد و واکنش ژئوپلیمرشدن را تسریع می کند (۲۶، ۲۹).

نسبت بهینه Si/Al به مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز ژئوپلیمرها بستگی دارد. نسبت Si/Al کمی بالاتر از نسبت Si/Al مواد واکنش دهنده، درجه واکنش و مقاومت فشاری ژئوپلیمرها را افزایش می دهد. نسبت Na/Al برابر با ۱ معمولاً برای سنتز ژئوپلیمرها به کار می رود. نسبت آب به جامد (W/S) در محدوده ۰/۳ تا ۰/۴۵ برای سنتز ژئوپلیمرها توصیه می شود. زمان عمل آوری ۲۴ ساعت بهترین حالت برای ژئوپلیمرهاست. محدوده معمول دما برای عمل آوری ژئوپلیمر بین ۳۰ تا ۸۵ درجه سلسیوس است. بالاتر از یک حد مشخص، افزایش دما باعث کاهش تولید ژئوپلیمر شده و بخش زیادی از مواد اولیه بدون واکنش باقی می ماند و همچنین به دلیل گیرش سریع مقاومت فشاری نیز کاهش می یابد (۲۶).

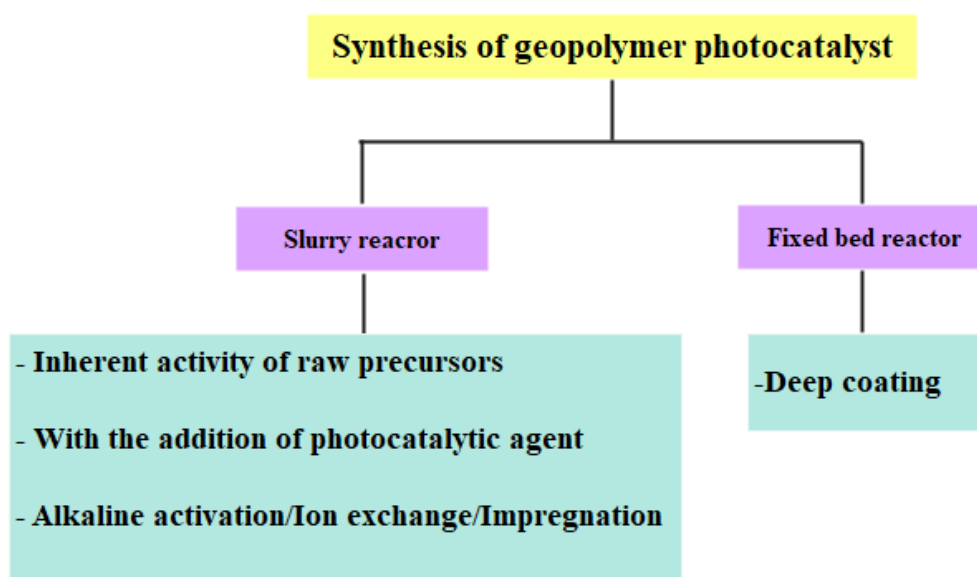
۴- روش های مختلف سنتز ژئوپلیمرها به عنوان فوتوکاتالیزور

مواد ژئوپلیمری فوتوکاتالیزوری از طریق فرایندی سنتز می شوند که شامل مخلوط کردن یک پیش ماده آلومینوسیلیکات با یک محلول قلیایی و عامل فوتوکاتالیزوری^۱ است. فرایند ژئوپلیمرشدن شامل چندین مرحله حیاتی است که به طور همزمان رخ می دهند و ممکن است با یکدیگر رقابت کنند. در مرحله اول، محلول قلیایی به ماده اولیه حمله می کند و آن را به یون های Si و Al تجزیه می کند. سپس این گونه های فعال شده تحت یک واکنش تراکم پلیمری قرار می گیرند که منجر به تشکیل یک ژل نیمه پایدار متشکل از زنجیره های آلومینا-سیلیکا می شود. در همان زمان، عامل فوتوکاتالیزوری در بستر ژئوپلیمر گنجانده می شود که شروع به اتصال عرضی با زنجیرها کرده و یک ماده ژله ای تشکیل می دهد. ژل به تدریج با گذشت زمان گیرش می یابد و منجر به تشکیل یک ماده ژئوپلیمر فوتوکاتالیزوری می شود (۹).

ارزش کلیدی مواد فوتوکاتالیزوری ژئوپلیمر به عامل فوتوکاتالیزوری بستگی دارد. نقش اصلی این واحد تجزیه ترکیبات آلی یا معدنی تحت تابش نور است. عوامل فوتوکاتالیزوری نظیر TiO_2 ، Al_2O_3 ، SiO_2 و Fe_2O_3 همراه با پیش ماده آلومینوسیلیکاتی وجود دارند. برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری چندین اکسید را در می توان در طول فرایند ساخت در بستر ژئوپلیمر گنجانده (۹).

¹ Photocatalyst agent

با توجه به مطالب ارائه شده در بخش ۲ کاتالیست را می‌توان به دو صورت مستقیم و پودر در راکتور دوغابی یا به صورت پوشش نازک در راکتور بستر ثابت استفاده نمود. طبقه‌بندی فرایند ساخت فوتوکاتالیزور ژئوپلیمر در شکل ۴ ارائه می‌گردد. با توجه به شکل ۴ در راکتور دوغابی فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری به حالت پودر درآورده شده و در چندین روش مختلف تهیه می‌شود. در روش بستر ثابت عامل فوتوکاتالیزور به صورت فیلم نازک بر روی پایه ژئوپلیمر پوشش داده می‌شود. در زیر روش‌های مختلف تهیه فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری در راکتور دوغابی و بستر ثابت معرفی می‌گردد.



شکل ۴: روش‌هایی برای سنتز مواد ژئوپلیمر فوتوکاتالیزوری.

Figure 4: Methods for the synthesis of geopolymer photocatalytic materials.

۴-۱- تهیه فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری در راکتور دوغابی

۴-۱-۱- فعالیت ذاتی پیش‌ماده‌های اولیه^۱

در بعضی تحقیقات بررسی شده است که ژئوپلیمرها خاصیت ذاتی فوتوکاتالیزی در تابش نور بدون عامل فوتوکاتالیزور دارند. در برخی تحقیقات گزارش شده است که ژئوپلیمرها حتی بدون افزودن عامل فوتوکاتالیزور خارجی، بازدهی قابل‌توجهی در حذف آلاینده‌ها تحت تابش نور از خود نشان می‌دهند. این فعالیت ذاتی^۲ ریشه در دو عامل اصلی دارد:

۱- حضور ناخالصی‌های فعال نوری در پیش‌ماده‌های صنعتی: پیش‌ماده‌هایی مانند خاکستر بادی یا سرباره به طور طبیعی حاوی مقادیر جزئی از اکسیدهای فلزی نیمه‌هادی نظیر دی‌اکسید تیتانیم و اکسید آهن هستند. این ناخالصی‌ها در حین فرآیند فعال‌سازی قلیایی در شبکه ژئوپلیمری تثبیت شده و تحت تابش پرتو (به‌ویژه UV)، با تولید جفت‌های الکترون-حفره، به عنوان مراکز فعال فوتوکاتالیزوری عمل می‌کنند (30).

¹ Inherent activity of raw precursors

² Inherent Activity

در این راستا، ژانگ^۱ و همکارانش (۳۰) از خاکستر بادی به عنوان پیش ماده آلومینوسیلیکات و محلول سیلیکات سدیم به عنوان فعال ساز استفاده نمود. ابتدا خاکستر بادی، سیلیکات سدیم و آب مخلوط شدند تا خمیر ژئوپلیمری حاصل شود. سپس قالب گیری می شود و در دمای محیط برای ۲۷ روز عمل آوری می شود. در نهایت قطعه های ژئوپلیمرهای (خارج شده از قالب) خرد شده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ °C خشک شده تا یک پودر ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی با اندازه ذرات در محدوده ۱۲۰ تا ۴۲۵ میکرومتر به دست آید. این کاتالیست ژئوپلیمری در تابش UV دارای بازده ۹۲/۷۹ درصد تخریب رنگزای متیلن بلو (MB) می باشد.

۲- نقش هم افزایی جذب سطحی در پیش ماده های خالص: در مقابل، پیش ماده هایی نظیر متاکائولن که از خلوص بالاتری برخوردارند، اگرچه فاقد مراکز فعال نوری هستند، اما به دلیل سطح ویژه بسیار بالا و تخلخل های میکرو-مزو، قدرت جذب سطحی فوق العاده ای دارند. این ویژگی باعث می شود مولکول های آلاینده در نزدیکی سطح تجمع یافته و با ایجاد یک گرادیان غلظتی، دسترسی مکان های فعال (در صورت وجود) به آلاینده را تسهیل کرده و نرخ نهایی تخریب نوری را بهبود بخشند (۳۱). مجدوبی^۲ و همکارانش (۳۱) ژئوپلیمری بر پایه فسفریک اسید و سرباره فسفات به عنوان فوتوکاتالیزور برای تخریب رنگزای متیلن بلو تهیه کرد. در این مقاله از متاکائولن و سرباره فسفات به عنوان پیش ماده آلومینوسیلیکات و فعال ساز اسیدی (فسفریک اسید) استفاده شد. خمیر ژئوپلیمری حاصل از پیش ماده آلومینوسیلیکات و فعال ساز در قالب های مکعبی قالب گیری شد و در دمای ۶۰ °C برای ۲۴ h عمل آوری شد. در نهایت، پودر ریزی با اندازه مشخص با استفاده از هاون تهیه شد. فوتوکاتالیزور تهیه شده از این روش در پرتو UV درصد تخریب ۹۱/۷ برای رنگزای متیلن بلو را دارد. صاوفی^۳ و همکارانش (۳۲) ژئوپلیمری با استفاده از پرلیت و یک فعال ساز قلیایی (سیلیکات سدیم و محلول NaOH) سنتز کردند، که به عنوان فوتوکاتالیزور جدیدی برای تخریب رنگزای متیلن بلو بررسی شد. خمیر حاصل از مخلوط پرلیت و محلول فعال ساز در قالب استوانه ای ریخته و در دمای ۶۰ °C به مدت ۲۴ h عمل آوری شد. ماده حاصل آسیاب و از الک عبور داده شد تا ذراتی با اندازه کمتر از ۲۰۰ میکرومتر به دست آید. نتایج نشان داد که بازده تجزیه رنگزای کاتیونی متیلن بلو توسط ژئوپلیمر بر پایه پرلیت، بدون تابش فرابنفش (UV) و با تابش فرابنفش، به ترتیب به ۸۸/۹۴ و ۹۷/۸۷ درصد در مدت ۴ h رسید. این اختلاف اندک (حدود ۹ درصد) بین حالت تاریکی و تابش UV در نتایج صاوفی، تأیید می کند که سازوکار اصلی در ژئوپلیمرهای بر پایه پرلیت، جذب سطحی است که فرآیند تخریب نوری را تکمیل می کند.

لیو و همکارانش (۳۳) ژئوپلیمر کم هزینه بر پایه اسید فسفریک را به عنوان فوتوکاتالیزور در تخریب رنگزای مستقیم آبی (DB86) بررسی کردند. تعدادی از ژئوپلیمرهای بر پایه متاکائولن با نسبت های متفاوت فسفر به آلومینیم (P/Al) تهیه شدند و عملکرد آن ها در فوتوتجزیه رنگزای مستقیم آبی ۸۶ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد فرایند ژئوپلیمر شدن فعال شده با اسید

¹ Zhang

² Majdoubi

³ Saufi

فسفریک، به ژئوپلیمرها قابلیت واکنش‌های اکسایش-کاهش^۱ از طریق حفره‌ها و الکترون‌های القاشده توسط نور را می‌بخشد که نشان‌دهنده فعالیت فوتوکاتالیزوری آن‌ها است. همچنین، با افزایش نسبت P/Al، نرخ فوتوتجزیه افزایش یافت و موجب بهبود تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل شد. بنابراین، اصلاح ساختار الکترونیکی از طریق تغییر نسبت‌های شیمیایی (مانند P/Al) می‌تواند منجر به کاهش گاف نوار و تسهیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در این سیستم‌ها شود. با این وجود، توجه به این نکته ضروری است که ژئوپلیمرهای سنتز شده با اسید فسفریک علی‌رغم کارایی بالا، از نظر پایداری شیمیایی در محیط‌های قلیایی با محدودیت مواجه هستند. پیوندهای فسفاتی (P-O-Al) در شبکه این نوع ژئوپلیمرها در pHهای بالا مستعد هیدرولیز بوده که می‌تواند منجر به فروپاشی ساختار و کاهش طول عمر فوتوکاتالیزور شود. لذا، استفاده از این سیستم‌ها در تصفیه پساب‌های صنعتی مستلزم کنترل دقیق pH محیط واکنش جهت حفظ پایداری فیزیکی و شیمیایی کاتالیزور می‌باشد (34).

۴-۱-۲- سنتز فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری با افزودن مستقیم عامل فوتوکاتالیزور

در این روش سنتز، فوتوکاتالیزور به طور مستقیم با پیش‌ماده آلومینوسیلیکات و محلول فعال‌ساز در طی فرایند مخلوط می‌شود. TiO_2 معروف‌ترین فوتوکاتالیزور است که در بیشتر مقالات ژئوپلیمری استفاده شده است. اتاهیری^۲ و همکارانش (۳۵) نیم‌رسانای TiO_2 آناتاز به‌عنوان ماده فوتوکاتالیزوری در بستر ژئوپلیمر وارد کردند و فعالیت فوتوکاتالیزوری آن را با پرتو فرابنفش UV برای حذف رنگزای رودامین B مطالعه کردند. محلول فعال‌ساز قلیایی با مخلوط کردن SiO_2 و NaOH در آب مقطر حاصل شد که با خاک رس طبیعی تکلیس شده مخلوط و خمیر ژئوپلیمری تشکیل شد. سپس مقدار مشخصی از نانوذرات TiO_2 به خمیر اضافه مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه برای همگن شدن هم زده شد. خمیر قالب‌گیری و عمل‌آوری و سپس ماده به دست آمده آسیاب شد. برای بررسی تأثیر مقدار TiO_2 بر بازده تخریب، دو نمونه GPT1 و GPT2 را که به ترتیب حاوی ۵ و ۱۵ درصد وزنی TiO_2 هستند، بررسی شد. نتایج نشان داد که وارد کردن مقدار زیاد TiO_2 سبب کاهش حفرات می‌شود که منجر به ژئوپلیمری با ساختار متراکم می‌گردد. برای GPT1، فوتوکاتالیزور متخلخلی تشکیل شده که در زمان ۹۰ min دارای بازده تخریب ۹۷ درصد با رودامین B و پرتو فرابنفش می‌باشد. اسیم^۳ و همکارانش (۳۶) فوتوکاتالیزورهای ژئوپلیمری با استفاده از پوسته برنج^۴، خاکستر پوسته برنج^۵، متاکائولن، سرباره کوره بلند^۶ (BFS)، خاکستر سوخت روغن پالم^۷ و TiO_2 تهیه کردند. این مواد جامد با هم مخلوط شده و سپس با محلول سیلیکات سدیم و سود به‌عنوان فعال‌ساز مخلوط شد. پس از قالب‌گیری خمیر و عمل‌آوری آن فوتوکاتالیزور تهیه‌شده آسیاب شد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه بازده حذف آن با رنگزای متیلن بلو ۹۵ درصد شد.

¹ Redox

² Ettahiri

³ Asim

⁴ Rice husk

⁵ Rice husk ash

⁶ Ground granulated blast furnace slag

⁷ Palm oil fuel ash

برای^۱ و همکارانش (۳۷) فوتوکاتالیزوری از سرباره کوره بلند (BFS) و ZnO تهیه کردند که قابلیت رنگبری از پساب نساجی حاوی متیلن بلو در برابر پرتو طبیعی خورشید را دارا است. با استفاده از امواج فراصوت، مقدار مشخصی از پودر ZnO در آب دیونیزه پخش شد و به مدت تقریباً ۲ ساعت فعال شد تا هرگونه کلوخه احتمالی شکسته شود. BFS به فوتوکاتالیزور ZnO فراصوت شده، اضافه شد. سپس هیدروکسید سدیم و سیلیکات سدیم، که به عنوان فعال ساز قلیایی استفاده می شدند، به مخلوط اضافه شدند. خمیر به مدت ۱۰ دقیقه به شدت هم زده شد و یک شب به حال خود رها شده تا عمل آوری شود. در نهایت، پس از خشک شدن، آنها خرد شده و به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد در خشک کن نگهداری شدند. نتایج فرایند فوتوکاتالیزوری در برابر نور مرئی نشان می دهد که بازده رنگبری با متیلن بلو در فوتوکاتالیزور تهیه شده (با چهل درصد وزنی ZnO)، دو برابر ZnO یا TiO_2 است که به طور مرسوم استفاده می شوند.

مایتی^۲ و همکارانش (۳۸) فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری با استفاده از ضایعات صنعتی خاکستر بادی (FA) و نانوذرات اکسید تیتانیوم (TiO_2) با اندازه بلوری مختلف تهیه کردند. در این مقاله، TiO_2 با استفاده از مخلوط کردن کلرید تیتانیوم ($TiCl_4$) و هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH) با آب دیونیزه سنتز شد. سپس این مخلوط در حمام آب گرم با دمای ثابت ۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. مخلوط به مدت ۳ ساعت دیگر هم زده شد. در حین حرارت دادن، ژل از تبخیر آب در بشر تشکیل می شود. ژل تشکیل شده به مدت ۴ ساعت در یک کوره در دماهای مختلف (۵۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد) حرارت داده شد. در آزمون XRD از TiO_2 آماده شده در دماهای مختلف مشاهده می شود که TiO_2 حاصل شده در این سه دما فقط دارای فاز روتایل می باشد. اندازه بلور TiO_2 سنتز شده با رابطه شرر در دمای مختلف تکلیس (۵۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد به ترتیب برابر ۳۰، ۵۰ و ۹۰ nm است که نمونه های TiO_2 سنتز شده در این دماها به ترتیب T30، T50 و T100 نامیده شد. ملات ژئوپلیمر با مخلوط کردن فعال ساز (مخلوط سیلیکات سدیم و سود)، ماسه و نانوذرات TiO_2 با اندازه های بلوری مختلف T30، T50 و T100 تهیه شد. حدود ۵ درصد نانوذرات TiO_2 (نسبت به FA) به ژئوپلیمر اضافه شد و تمام نمونه های ژئوپلیمر در دمای محیط تهیه و عمل آوری شدند و سپس آسیاب شدند و به صورت پودر از آن در فرایند فوتوکاتالیزوری استفاده شد. مطالعات تخلخل سنجی نفوذ جیوه (MIP) و^۳ میکروسکوپ نیروی اتمی^۴ (AFM) نشان می دهد که نانوذرات TiO_2 با اندازه بلوری ۳۰ نانومتر تخلخل و زبری ساختار را کاهش می دهند، بنابراین منجر به بستر متراکم و عملکرد با دوام بالا می شوند. فرایند فوتوکاتالیزوری ژئوپلیمر تهیه شده با نانوذرات T30 با تابش پرتو فرابنفش (UV) و رنگزای متیلن بررسی شد که ژئوپلیمر تهیه شده با نانوذرات T30 به دلیل مساحت سطح بالای نانوذرات TiO_2 و تولید رادیکال های آزاد، بیش از ۹۵ درصد محلول رنگزا را در مدت ۹۰ دقیقه تخریب نمود.

۴-۱-۳- سنتز فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری با فعال سازی قلیایی/تبادل یونی^۵/اشباع سازی^۶

¹ Bora

² Maiti

³ Mercury Intrusion porosimetry

⁴ Atomic force microscope

⁵ Ion exchange

⁶ Impregnation

ژانگ و همکارانش (۳۹) فرایند جدیدی را بر اساس سه مرحله گزارش کردند، که با فعال سازی قلیایی با پیش ماده آلومینوسیلیکات برای به دست آوردن ژئوپلیمر شروع می شود، سپس واکنش تبادل یونی برای جایگزینی Na^+ توسط NH_4^+ در ژئوپلیمر و به دنبال آن اشباع سازی با اکسید یا فلز انجام می شود. برای تهیه ژئوپلیمر سرباره فولاد، فعال ساز و هیدروکسید سدیم و آب به مدت ۲ دقیقه هم زده می شود و خمیر به دست آمده قالب گیری و به مدت ۱ روز در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد با رطوبت نسبی ۹۹ درصد عمل آوری شد. پس از خارج کردن از قالب، نمونه ها در دمای اتاق عمل آوری شدند. نمونه با مقاومت فشاری ۲۶ مگاپاسکال خرد شده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد تا ژئوپلیمر Na^+ با اندازه ذرات در محدوده ۱۲۰، ۴۲۵ میکرومتر به دست آید. برای انجام تبادل یونی Na^+ با NH_4^+ ، پودر ژئوپلیمر Na^+ به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق به محلول آبی استات آمونیوم NH_4AC اضافه شد. نمونه فیلتر و با آب دیونیزه شسته شد و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد. ژئوپلیمر NH_4^+ به دست آمده به محلول آبی اضافه شد تا تبادل یونی NH_4^+ با Ni^{2+} در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت انجام شود. نمونه فیلتر شده و با آب دیونیزه شسته شد و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد تا یک ماده فوتوکاتالیزوری Ni-geopolymer به دست آید.

ژانگ^۱ و همکارانش (۴۰) یک کامپوزیت ژئوپلیمری جدید ($\text{Mn}_2\text{O-CuO/GBAG}$) بر پایه خاکستر گرافن دار، دوپ شده با Mn^{2+} و بارگذاری شده با CuO از طریق یک فرایند چهار مرحله ای شامل ژئوپلیمر شدن فعال شده قلیایی، تبادل یونی، اشباع سازی و در نهایت تکلیس، سنتز کردند. فرایند ساخت کامپوزیت ژئوپلیمری بر پایه خاکستر سنگین گرافن دار، دوپ شده با Mn^{2+} و بارگذاری شده با $\text{CuO (Mn}^{2+}\text{-CuO/GBAG)}$ شامل سه مرحله زیر می شود:

- ۱- تهیه ژئوپلیمر با پیش ماده خاکستر، گرافن و فعال ساز سیلیکات سدیم و تشکیل $\text{Na}^+\text{-GBAG}$
- ۲- انجام واکنش تبادل یونی برای جایگزینی یون های Na^+ NH_4^+ با استفاده از استات آمونیوم و تشکیل $\text{NH}_4^+\text{-GBAG}$
- ۳- اشباع سازی $\text{NH}_4^+\text{-GBAG}$ در محلول تیترات مس و نیترات منگنز

۴- تکلیس در 400°C برای ۴ h در اتمسفر نیتروژن و تشکیل کامپوزیت $\text{Mn}^{2+}\text{-CuO/GBAG}$

نتایج حاصل از XPS، XRD و ایزوترم های تعادلی جذب-وا جذب N_2 نشان داد که یون های Mn^{2+} در شبکه بلوری CuO نفوذ کرده و CuO به صورت فاز تنوریت^۲، با اندازه متوسط ذرات حدود ۲۰ نانومتر، بر سطح پراکنده شده یا درون کانال های میکرو و مزوحفره ای قرار گرفته است. کامپوزیت $\text{Mn}^{2+}\text{-15CuO/GBAG}$ بالاترین فعالیت فوتوکاتالیزوری را در تخریب رنگزای مستقیم بلو 5B با بازدهی ۱۰۰ درصد نشان داد و واکنش تخریب با سینتیک مرتبه اول تطابق داشت (۴۰).

ژانگ و همکارانش (۴۱) از سرباره کوره بلند (BFS) یک نانوکامپوزیت ژئوپلیمری مبتنی بر سرباره فعال شده قلیایی تقویت شده با گرافن و بارگذاری شده با ZnO (ZnO/GASG) سنتز کردند. عملکرد فوتوکاتالیزوری ZnO/GASG با تصفیه پساب آلاینده های رنگزا مورد ارزیابی قرار گرفت. در مرحله نخست، گرافن به کمک امواج فراصوت به طور یکنواخت در آب پراکنده شد. سپس

سرباره، گرافن، NaOH و آب به مدت چند دقیقه مخلوط شدند و دوغاب حاصل داخل قالب ریخته شده و پس از عمل آوری در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۹۰ درصد به مدت یک روز از قالب خارج شد. نمونه Na⁺-GASG به صورت پودر با توزیع اندازه ذرات در محدوده ۲۶۵ تا ۳۱۵ میکرومتر حاصل شد و سپس در محلول NH₄NO₃ قرار گرفت تا تبادل یونی Na⁺ با NH₄⁺ انجام شده و نمونه NH₄⁺-GASG به دست آید. در مرحله بعد، نمونه NH₄⁺-GASG در محلول Zn(CH₃COO)₂·2H₂O به مدت یک شب غوطه ور شد. سپس نمونه در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت خشک و در پی آن در اتمسفر نیتروژن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت تکلیس گردید تا نانوکامپوزیت ژئوپلیمری تقویت شده با گرافن و بارگذاری شده با درصد وزنی های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ از ZnO حاصل شود. نتایج حاصل از XRD، FESEM و XPS نشان داد که ZnO در حالت بی شکل در سطح GASG هنگامی که میزان بارگذاری به ۲ درصد وزنی نزدیک می شود، به صورت یکنواخت پراکنده است. در حالی که در بارگذاری های بالاتر از ۱۰ درصد وزنی، ZnO به شکل فاز زینکیت حضور دارد. بالاترین فعالیت فوتوکاتالیزوری در تخریب آلاینده های پساب با زنگزای ویولت 5BN در ترکیب ZnO/GASG (۱۵ درصد ZnO) در نور خورشید ۹۵/۷ مشاهده شد که این امر به جداسازی مؤثر جفت های الکترون-حفره القا شده توسط نور نسبت داده شد (۴۱).

۴-۲- تهیه فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری در راکتور ثابت

در راکتور فوتوکاتالیزوری بستر ثابت می توان از ژئوپلیمر به صورت پایه و کاتالیست به صورت پوشش بر روی پایه استفاده نمود. چن^۱ و همکارانش (۴۲) فیلم های TiO₂ بر روی بسترهای ژئوپلیمری از طریق فرایند پوشش دهی غوطه وری سل-ژل تهیه کردند. خمیرهای ژئوپلیمر با مخلوط کردن ترکیب خاکستر بادی و متاکائولن به مدت ۲ دقیقه آماده شدند، سپس محلول فعال کننده قلیایی سیلیکات پتاسیم اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه دیگر مخلوط شدند. خمیر ژئوپلیمر در قالب های به ابعاد ۵۰ میلی متر × ۵ میلی متر ریخته گری شد که روی یک صفحه شیشه ای صاف قرار داشتند تا بسترهای ورقه ای حاصل شوند. نمونه ها در یک محفظه با رطوبت نسبی ۹۰ درصد و دمای ۲۰ درجه سانتی گراد عمل آوری شدند. تمام نمونه ها پس از ۱۴ روز عمل آوری از قالب خارج شدند، سپس به طور فراصوتی با آب و استن تمیز شدند و در نهایت به مدت ۷ روز تحت خشک کردن خلأ قرار گرفتند. تمامی ورقه ها پس از آن در دسیکاتور تا زمان پوشش دهی فیلم نگهداری شدند. ذکر این نکته ضروری است که هدف از خشک کردن خلأ و نگهداری در دسیکاتور، به حداقل رساندن آسیب های ناشی از حذف آب آزاد در طی عمل آوری است. برای آماده سازی محلول سل از کاتالیست، از بوتیل تیتانات، دی اتانل آمین و اتیل الکل استفاده شد و مخلوط به مدت ۱ ساعت با هم زن مغناطیسی مخلوط شد تا سل تشکیل شود. پلی وینیل پیرولیدون (PVP) نیز به منظور اصلاح سل، همراه با دی اتانل آمین اضافه و حل شد. تمامی سل های به دست آمده قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت پیر شدند تا تعادل بین واکنش آبکافت و نراکم پلیمری تیتانات برقرار شود. با این حال، زمان پیر شدن طولانی ممکن است منجر به تبخیر بیش از حد الکل و ژل شدن شود.

به روش غوطه‌وری سل آماده‌شده تیتانیم روی ورقه‌های ژئوپلیمر پوشش داده شد. نمونه‌های پوشش داده‌شده در یک خشک‌کن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند. ورقه‌های پوشش داده‌شده به ترتیب در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تکلیس شدند. فیلم TiO_2 تکلیس شده در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد عمدتاً از فاز آناناز تشکیل شده و با ارزیابی از طریق تخریب متیلن بلو، بالاترین فعالیت فوتوکاتالیزوری را نشان می‌دهد. پوشش‌دهی غوطه‌وری چندلایه تا حدی فعالیت فوتوکاتالیزوری فیلم TiO_2 به دست آمده را افزایش می‌دهد، اما وقتی تعداد لایه‌های پوشش بیش از ۳ شود، کاهش در بازده فوتوکاتالیزوری و یکنواختی مشاهده می‌شود. بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بر روی ریخت سطح نشان می‌دهد که فیلم‌های دی اکسید تیتانیم سنتز شده به روش سل-ژل، مستعد ترک خوردگی‌های شدید هستند. این ترک‌ها عمدتاً ناشی از تنش‌های کششی در مرحله تکلیس و عدم انطباق حرارتی بین لایه تیتانیم و بستر ژئوپلیمری است. تصاویر SEM نشان داد که با استفاده از اصلاح‌کننده (PVP)، تداوم پوشش بهبود یافته و عرض ترک‌ها به شدت کاهش می‌یابد. علاوه بر این، نفوذ محلول "سل" به داخل تخلخل‌های باز زیرپایه باعث ایجاد پیوندهای مکانیکی قوی‌تری می‌شود. با این حال، تفاوت در رفتار حرارتی (ضریب انبساط حرارتی^۱ (CTE)) دی اکسید تیتانیم و ژئوپلیمر همچنان به عنوان یک عامل مستعدکننده برای سست شدن پوشش در چرخه‌های متوالی عملیاتی باقی می‌ماند که در تحلیل SEM نمونه‌های تحت تنش حرارتی باید مورد توجه قرار گیرد. یکی از چالش‌های اساسی در تثبیت فیلم‌های دی اکسید تیتانیم بر روی بستر ژئوپلیمر، پایداری مکانیکی پوشش در برابر چرخه‌های حرارتی است. طبق مطالعات چن و همکارانش، CTE ژئوپلیمرهای حاوی خاکستر بادی مقادیر منفی (انقباضی) را نشان می‌دهد، در حالی که پوشش دی اکسید تیتانیم دارای ضریب انبساط مثبت است. این تضاد رفتاری منجر به بروز تنش‌های حرارتی در فصل مشترک پوشش و زیرپایه می‌گردد که می‌تواند محرک تشکیل ترک‌های ریز و در نهایت سست شدن پیوند مکانیکی پوشش در طولانی‌مدت شود. اگرچه استفاده از اصلاح‌کننده‌هایی مانند PVP و اشباع در خلأ توانسته است تراکم ترک‌ها را کاهش داده و چسبندگی اولیه مناسبی ایجاد کند، اما بررسی دوام این چسبندگی در برابر تنش‌های خستگی ناشی از نوسانات دمایی محیطی، پارامتری است که باید در کاربردهای صنعتی مورد توجه قرار گیرد (42).

۵- شناسایی فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری

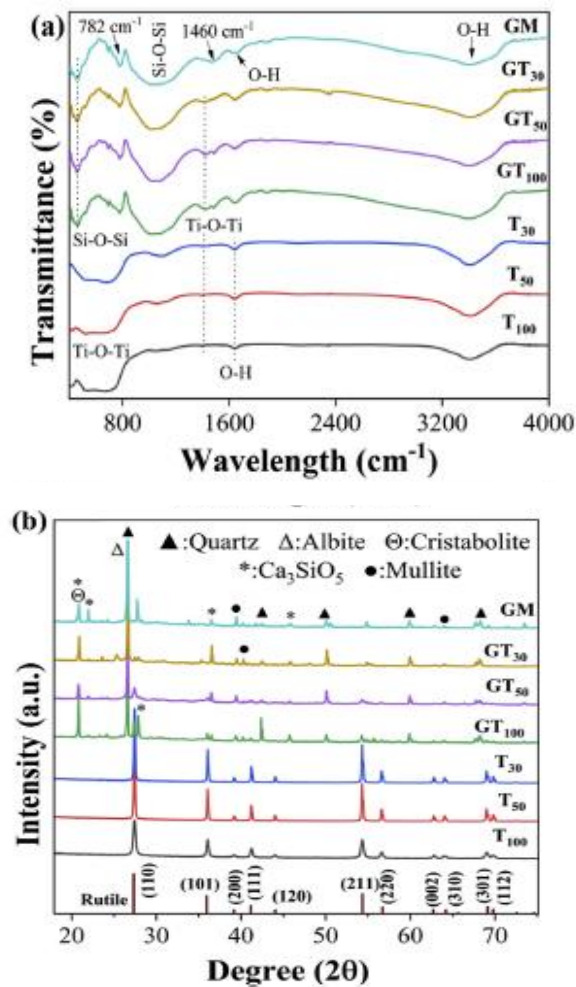
شناسایی مواد فوتوکاتالیزوری ژئوپلیمری شامل تجزیه و تحلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ماده دارای خواص فوتوکاتالیزوری است. مواد فوتوکاتالیزوری ژئوپلیمری معمولاً از خاکستر بادی، سرباره یا سایر محصولات جانبی صنعتی ساخته می‌شوند که با یک ماده فوتوکاتالیزوری مخلوط شده‌اند تا بستر ژئوپلیمری تشکیل دهند. طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ^۲ (FTIR) برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار ژئوپلیمر و ماده فوتوکاتالیزوری استفاده می‌شود. این روش

^۱ Coefficients of thermal expansion

^۲ Fourier-transform infrared spectroscopy

تغییرات ساختاری و تشکیل پیوندهای جدید را طی فرایند ژئوپلیمرشدن نشان می‌دهد. پراش اشعه ایکس^۱ (XRD) برای تعیین فازهای بلوری و ساختار بلوری مواد موجود در ژئوپلیمر فوتوکاتالیزوری به کار می‌رود. با این روش می‌توان حضور و میزان فازهای فعال فوتوکاتالیزوری مثل TiO_2 و همچنین فازهای تشکیل‌دهنده بستر ژئوپلیمری را شناسایی کرد. مایتنی و همکارانش فوتوکاتالیست ژئوپلیمری با استفاده از پیش‌ماده خاکستر بادی و فوتوکاتالیزور TiO_2 تهیه کردند. TiO_2 سنتز شده و سپس در سه دمای مختلف ۵۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تکلیس شد و فقط دارای فاز روتایل می‌باشد و نمونه‌های TiO_2 سنتز شده در این دماها به ترتیب T30، T50 و T100 نامیده شد (در بخش ۴-۱-۲ روش تهیه کامل توضیح داده شده است). طیف‌های FTIR (شکل (a) ۵)، پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی متناظر با قله‌های بارز در 3410 ، 1630 ، 1403 و 1079 cm^{-1} در نانوذرات TiO_2 سنتز شده (T30، T50، T100) را شناسایی می‌کنند. قله ظاهر شده در 3410 cm^{-1} مربوط به کششی هیدروکسیل (O-H) است که نشان‌دهنده محتوای آب به صورت رطوبت می‌باشد. قله در 1630 cm^{-1} به ارتعاشی خمشی پیوند O-H آب جذب شده شیمیایی نسبت داده می‌شود، در حالی که قله در 1403 cm^{-1} به ارتعاش Ti-O-Ti نسبت داده شده است. یک قله پهن دیگر در محدوده $500-800$ cm^{-1} ظاهر شده است که مربوط به ارتعاش پیوندهای Ti-O-Ti در شبکه TiO_2 می‌باشد که موفقیت آمیز بودن تهیه نانوذرات TiO_2 را تأیید می‌کند (۳۸).

طیف‌های XRD از نمونه‌های TiO_2 تأثیر دمای تکلیس بر رشد اندازه ذرات نشان می‌دهند (شکل (b) ۵). تمامی قله‌های موجود در نمودار XRD هم‌خوانی خوبی با فاز روتایل TiO_2 نشان می‌دهند. عدم وجود هر قله دیگری احتمال تشکیل فاز ناخالصی ثانویه را رد کرده و نشان‌دهنده کیفیت بالای محصول است. با استفاده از فرمول شرر، اندازه متوسط ذرات برای نمونه‌های تکلیس شده در دمای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب حدود ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ نانومتر محاسبه شد. علاوه بر این، درصد محتوای فاز روتایل نیز در هر نمونه تقریباً ۱۰۰ درصد به دست آمد (۳۸).



شکل ۵: طیف‌های (a) FTIR و (b) XRD از TiO_2 و ژئوپلیمر (۳۸).

Figure 5: (a) FTIR, and (b) XRD spectra of TiO_2 and geopolymers (38).

طیف سنجی بازتابی نفوذی^۱ (DRS) روشی است که برای تحلیل خواص نوری یک ماده استفاده می‌شود. این روش می‌تواند اطلاعاتی درباره انرژی کاف نوار^۲ یک ماده فوتوکاتالیزوری ارائه دهد که برای تعیین فعالیت فوتوکاتالیزوری آن مهم است. شکل (a) ۶ طیف جذب UV-Vis از TiO_2 ، ADS-800 (خاک رس کلسینه شده به عنوان پیش ماده آلومینوسیلیکات)، GPT1 (ژئوپلیمر تهیه شده با ۵ درصد TiO_2) و GPT2 (ژئوپلیمر تهیه شده با ۱۵ درصد TiO_2) را نشان می‌دهد. نمونه‌های TiO_2 ، GPT1 و GPT2 جذب بسیار خوبی در بازه UV و جذب باریکی در بازه مرئی نشان می‌دهند. برای ADS-800، جذب در بازه UV-Vis بسیار کم است که عدم وجود هرگونه نیم‌رسانا در این نمونه اولیه را توجیه می‌کند. کاف نوار (E_g) نمونه‌ها با استفاده از نمودار Tauc و با استفاده از رابطه ۱۵ محاسبه شده است (۳۵).

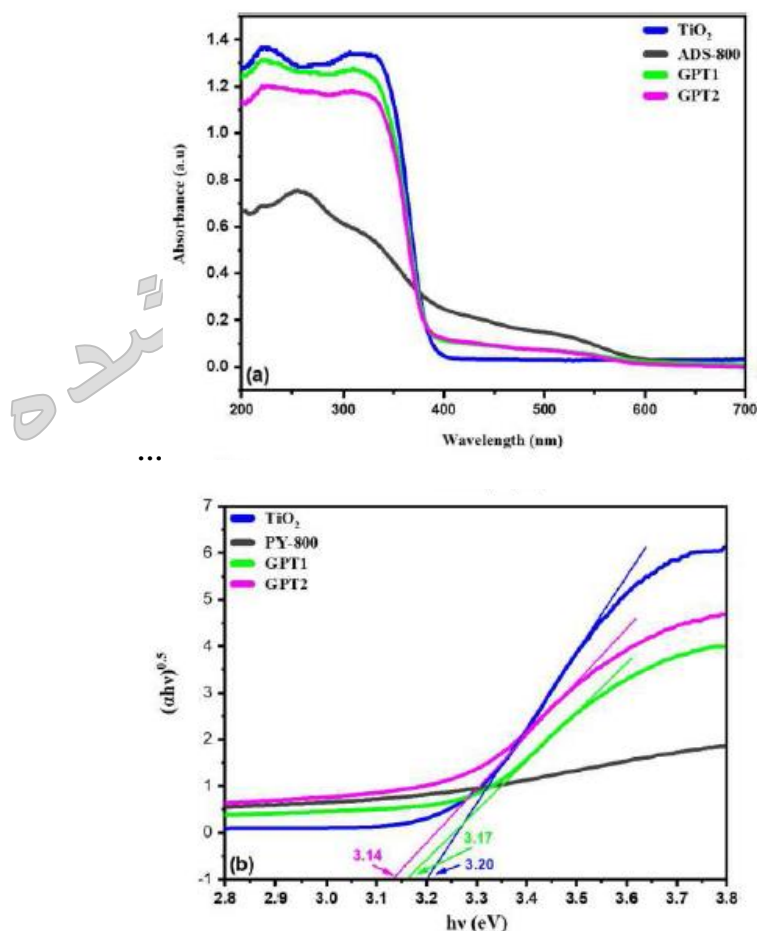
¹ Diffuse reflectance spectroscopy

² Band gap

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (15)$$

در رابطه ۱۵، α ضریب جذب، h ثابت پلانک (6.626×10^{-34} J s)، ν فرکانس محاسبه شده با رابطه $\nu = c/\lambda$ است که در آن c سرعت نور (3×10^8 m/s) و λ طول موج به دست آمده از طیف‌ها است، n برای نیم‌رسانا غیرمستقیم برابر ۲ و برای نیم‌رسانا مستقیم برابر ۱/۲ است، و A ثابت تناسب است (۳۵).

شکل (b) ۶ منحنی‌های به دست آمده از برون‌یابی $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ را نشان می‌دهد. مقدار کاف نوار E_g با برون‌یابی خط مماس بر $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ محاسبه شد. کاف نواری محاسبه شده برای TiO_2 برابر $3/2$ الکترون‌ولت است و کاف‌های نواری تعیین شده برای GPT1 و GPT2 به ترتیب $3/17$ و $3/14$ الکترون‌ولت هستند. نانوذرات TiO_2 باردار در ژئوپلیمر نقش جمع‌آوری‌کننده^۱ نور را ایفا کرده و منجر به کاهش کاف نواری می‌شوند. از سوی دیگر، بستر ژئوپلیمر به عنوان حامل برای TiO_2 عمل می‌کند، بدون آن که فعالیت فوتوکاتالیزوری خود را نشان دهد. در نتیجه، شکاف نواری در مقایسه با فوتوکاتالیزور معمولی بزرگ‌تر است، اما فعالیت فوتوکاتالیزوری ژئوپلیمر بارگذاری شده عمدتاً به حضور نانوذرات TiO_2 نسبت داده می‌شود (۳۵).



شکل ۶: (a) طیف جذب UV-Vis و (b) نمودار Tauc از TiO_2 ، ADS-800، نمونه‌های GPT1 و GPT2 (۳۵).

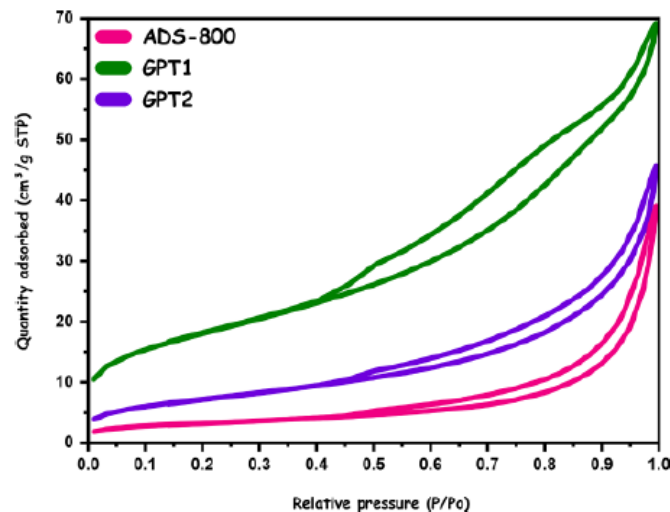
Figure 6: (a) UV-Vis absorbance spectra, and (b) Tauc's plot of TiO_2 , ADS-800, GPT1 and GPT2 samples (35).

آزمون برونر-امت-تِلر^۱ (BET) و برت-جوینر-هالندا^۲ (BJH) برای تعیین سطح ویژه و ساختار تخلخل یک ماده استفاده می‌شوند. تحلیل BET اطلاعاتی درباره سطح ویژه ماده ارائه می‌دهد، در حالی که تحلیل BJH اطلاعاتی درباره توزیع اندازه منافذ مزو ارائه می‌کند. شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن و توزیع اندازه منافذ مزو که از روش BJH به دست آمده‌اند (را برای خاک رس کلسینه شده ADS-800 و GPT1 (ژئوپلیمر تهیه شده با ۵ درصد TiO_2) و GPT2 (ژئوپلیمر تهیه شده با ۱۵ درصد TiO_2) را نشان می‌دهند. تمامی نمونه‌ها بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، حلقه‌های هیستریزس نوع IV را نمایش می‌دهند (شکل ۷) که مشخصه مواد مزومتخلخل است. سطح ویژه (S_{BET}) برای GPT1 و GPT2 برابر ۶۵ و $26/3 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. این روند نزولی در سطح ویژه را می‌توان به پدیده انسداد حفرات^۳ نسبت داد. در حالی که انتظار می‌رود نانوذرات به دلیل ابعاد کوچک خود سطح ویژه را ارتقا دهند، اما بارگذاری TiO_2 به مقدار ۱۵ درصد منجر به تجمع نانوذرات و تشکیل کلوخه‌های بزرگتر می‌گردد. این کلوخه‌ها دهانه حفره‌های ریز و مزو بستر ژئوپلیمری را مسدود کرده و از نفوذ گاز نیتروژن به فضاهای داخلی بستر جلوگیری می‌کنند. در نتیجه، سطح ویژه قابل اندازه‌گیری کاهش می‌یابد. این مشاهده با نتایج فوتوکاتالیزوری نیز همخوانی دارد؛ زیرا که انسداد حفرات باعث کاهش مکان‌های فعال در دسترس و در نتیجه افت بازدهی در درصدهای بالای کاتالیزور می‌شود. ویژگی مزومتخلخل برای همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود و همچنین توسط منحنی‌های BJH به دست آمده در شکل ۸ تأیید می‌گردد که عمدتاً از مزوحفره و بخش جزئی میکروحفره تشکیل شده‌اند. منحنی توزیع اندازه منافذ که با استفاده از مدل BJH استخراج شد، نشان‌دهنده یک توزیع در محدوده مزو با میانگین قطر منافذ $15/4$ نانومتر است. این تخلخل ناشی از فضای خالی بین ذرات تشکیل‌دهنده ژل آلومینوسیلیکاتی است. میانگین قطر منافذ به دست آمده بسیار بزرگتر از ابعاد مولکولی متیلن بلو (حدود $1/4$ نانومتر) است، که این امر نفوذ آسان آلاینده به داخل ساختار و دسترسی به نانوذرات دی اکسید تیتانیم تثبیت شده در حفرات را تضمین کرده و از اشباع سریع مکان‌های سطحی جلوگیری می‌کند. برای ژئوپلیمر تهیه شده GPT1 با ۵ درصد وزنی دی اکسید تیتانیم مساحت سطح مخصوص $65 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفرات $0/1126 \text{ cm}^3/\text{g}$ افزایش می‌یابد.

¹ Brunauer-Emmett-Teller

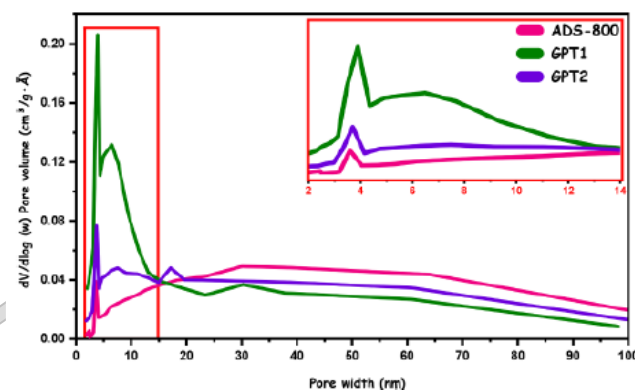
² Barrett-Joyner-Halenda

³ Pore Blocking



شکل ۷: ایزوترم‌های جذب-دفع نیتروژن ADS-800، نمونه‌های GPT1 و GPT2 (۳۵).

(35). **Figure 7:** Nitrogen adsorption-desorption isotherms of ADS-800, and GPT1 and GPT2

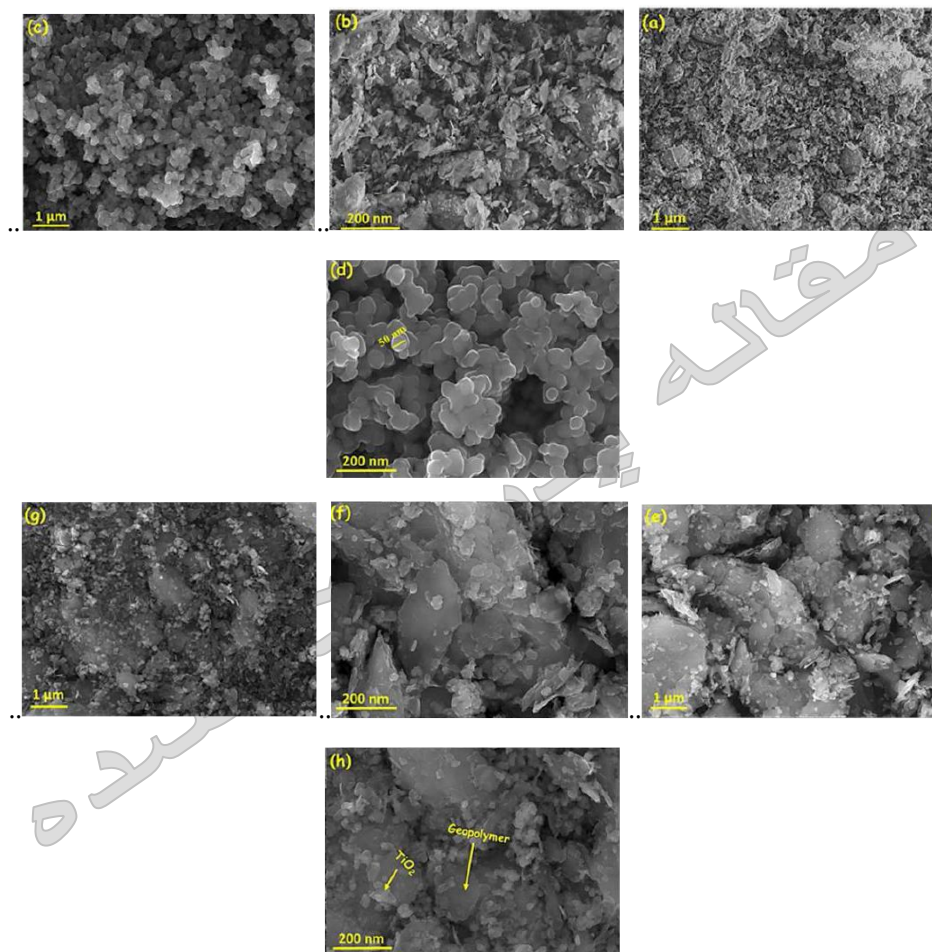


شکل ۸: منحنی توزیع اندازه مزو حفرات با آزمون BJH برای ADS-800، نمونه‌های ژئوپلیمر (GPT1 و GPT2) (۳۵).

Figure 8: Mesopore size distribution curves obtained by BJH analysis for ADS-800 and geopolymers (GPT1, (35). GPT2)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) روشی برای مشاهده ریخت‌شناسی سطح یک ماده است. این روش می‌تواند اطلاعاتی درباره اندازه، شکل و توزیع ذرات در ماده ارائه دهد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) روشی برای مشاهده ریزساختار ماده در مقیاس نانو است. این روش می‌تواند اطلاعاتی درباره اندازه، شکل و توزیع نانوذرات در ماده ارائه دهد. شکل‌های (a-h) ۹ به ترتیب تصاویر SEM به ADS-800، TiO_2 ، GPT1 و GPT2 را نمایش می‌دهند. شکل (a، b) ۹ ریخت‌شناسی پیش‌ماده ترکیب رس تکلیس‌شده ADS-800 را نشان می‌دهد. در تصاویر (c، d) ۹ جزئیات ریخت‌شناسی ذرات TiO_2 نشان می‌دهد که این ذرات تمایل به تجمع داشته و ذرات کروی بزرگ‌تر و همگن با شکل منظم و قطر ۴۰-۶۰ nm تشکیل می‌دهند. این تجمع، فعالیت فوتوکاتالیزوری کاتالیست را مختل می‌کند. پس از وارد کردن TiO_2 با درصدهای مختلف در ژئوپلیمر، ریخت‌شناسی سطحی

کاتالیزورهای ژئوپلیمری نسبتاً بدون تغییر باقی ماند. در تصاویر SEM (e-h) ۹ نشان می‌دهند که ذرات TiO_2 تثبیت شده بر سطح ژئوپلیمر در مقایسه با ذرات آزاد و تثبیت نشده TiO_2 اندازه کوچک‌تری (۱۰-۲۰ nm) دارند. در مقایسه ADS-800 و GPT2 کاتالیزور ژئوپلیمری تهیه شده (GPT1) تخلخل بیشتر و سطحی به وضوح ناهمگن را نشان می‌دهد. کاتالیزور تهیه شده GPT2 در مقایسه با نمونه GPT1، ذرات TiO_2 آزادتری را نشان می‌دهد که به نمونه ژئوپلیمر متصل نشده‌اند (۳۵).



شکل ۹: تصاویر SEM از (a, b) ADS-800، (c, d) TiO_2 ، (e, f) نمونه‌های GPT1 و (g, h) GPT2 (۳۵).

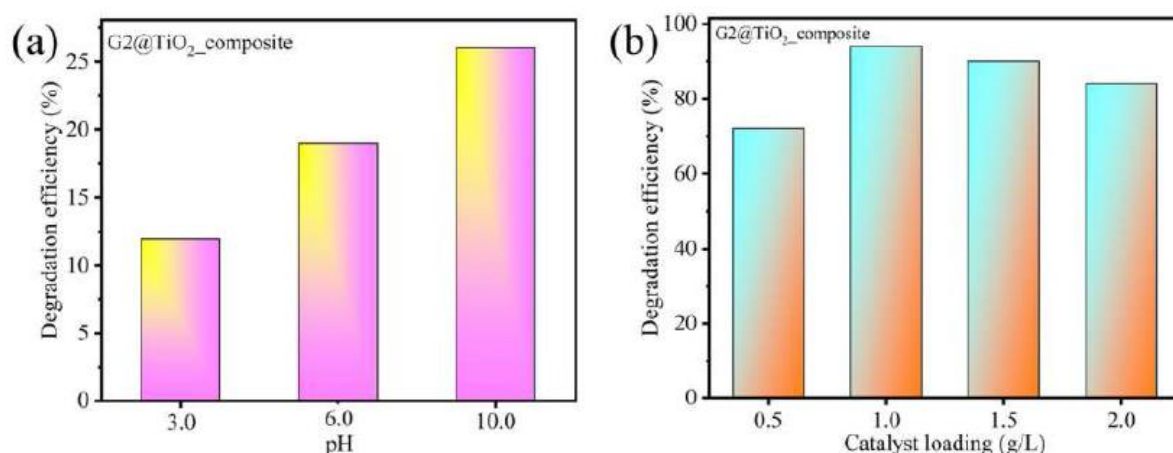
Figure 9: SEM images of (a, b) ADS-800, (c, d) TiO_2 , (e, f) GPT1, and (g, h) GPT2 samples (35).

۶- عوامل موثر بر فرایند فوتوکاتالیزوری ژئوپلیمری برای حذف رنگزها

عملکرد فوتوکاتالیزورهای مبتنی بر ژئوپلیمر در سیستم‌های حذف رنگزا، تحت تأثیر فعل و انفعالات پیچیده‌ای از ترکیب مواد، خواص ساختاری و شرایط عملیاتی قرار دارد. درک و بهینه‌سازی این عوامل برای بهبود بازده فوتوکاتالیزوری، ظرفیت جذب و پتانسیل عملی در تصفیه پساب بسیار مهم است. نوع و نسبت پیش‌ماده‌های آلومینوسیلیکات (مانند متاکائولن، خاکستر بادی، سرباره، بنتونیت) به طور قابل توجهی بر شبکه ساختاری، شیمی سطح و بازده حذف حاصل از فوتوکاتالیزورهای ژئوپلیمری تأثیر می‌گذارد. (۴۳).

در زمینه تخریب فوتوکاتالیزوری، pH محلول به عنوان یک عامل مهم عمل می‌کند و تأثیر قابل توجهی بر اثربخشی فرایند دارد. تعدیل pH نقش محوری در افزایش جذب مولکول‌های رنگزا بر روی مکان‌های فعال TiO_2 دارد، که برای تسهیل سازوکار تخریب فوتوکاتالیزوری مهم است. همان‌طور که در شکل (a) نشان داده شده است، هنگامی که pH محلول به زیر ۶ کاهش یابد، ماهیت بار مثبت سطح TiO_2 بر روی پایه ژئوپلیمر مانعی برای جذب سطحی مولکول‌های رودامین B با بار مثبت ایجاد می‌کند که به نیروهای دافعه الکترواستاتیکی نسبت داده می‌شود. برعکس، در شرایط قلیایی، سطح دارای بار منفی ژئوپلیمر نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی را تقویت می‌کند و جذب مولکول‌های رودامین B را آسان می‌سازد. علاوه بر این، در سطوح pH بالا، مولکول‌های RhB شکل زوئتریونی^۱ به خود می‌گیرند و بخشی از این مولکول‌های رنگزا به سمت سطح فوتوکاتالیزور کشیده می‌شوند و در نتیجه باعث افزایش سرعت تخریب فوتوکاتالیزوری می‌شوند (۴۴).

گنجاندن فوتوکاتالیزورهای نیمه‌هادی در بسترهای ژئوپلیمر بر بازده حذف رنگزا اثر می‌گذارد. مقدار فوتوکاتالیزور نقش به‌سزایی در مقدار بازده حذف رنگزا دارد زیرا افزایش بارگذاری میزان بازده تخریب را با فراهم کردن مکان‌های سطح فعال برای جذب سطحی و جذب نور را فراهم می‌کند و مقدار گونه اکسیژن فعال^۲ (ROS) شامل هیدروکسیل و یون‌های سوپراکسید افزایش می‌دهد. تأثیر بارگذاری فوتوکاتالیزور فیلم TiO_2 بر پایه ژئوپلیمر بر تخریب رودامین B با تغییر مقدار TiO_2 در محدوده ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم بر لیتر بررسی شد. همان‌طور که در شکل (b) نشان داده شده است، سرعت تخریب با افزایش مقدار کاتالیزور از ۰/۵ به ۱ گرم بر لیتر افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش در دسترس بودن مکان‌های فعال است که جذب آلاینده را تسهیل می‌کند. با این حال، با افزایش بیشتر بارگذاری کاتالیزور، تجمع کاتالیزور رخ داد که مانع نفوذ فوتون و در نتیجه کاهش فعالیت فوتوکاتالیزوری می‌شود (۴۴).



شکل ۱۰: اثر (a) pH محلول و (b) مقدار کاتالیست TiO_2 در بستر ژئوپلیمر (۴۴).

Figure 10: Effect of solution (a) pH, and (b) catalyst dosage of TiO_2 on geopolymer matrix (44).

¹ Zwitterionic

² Reactive oxygen species

طول موج و شدت نور، عوامل اساسی هستند که تولید الکترون-حفره را در فوتوکاتالیزورها کنترل می کنند. فوتوکاتالیزورهای جاسازی شده در ژئوپلیمرها معمولاً برای فعال کردن TiO_2 یا فازهای نیم رسانا مشابه، به تابش پرتو UV نیاز دارند (۴۵). اخیراً ساخت فوتوکاتالیزورهای ژئوپلیمری پیشرفت نموده و می تواند از پرتو مرئی برای فعالیت فوتوکاتالیزوری آن استفاده کرد (۴۶).

۷- سازوکار فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری در حذف رنگزا

سازوکار فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری در دو حالت بررسی می شود.

الف) زمانی که ژئوپلیمر خود دارای خاصیت ژئوپلیمری است و در سنتز از ذرات TiO_2 ، ZnO و غیره استفاده نشده است. ابتدا، مولکول های رنگزای متیلن بلو در محلول آبی می توانند به صورت یون های کاتیون درآمده و این کاتیون ها سپس بر روی چهاروجهی با بار منفی $(\text{AlO}_4)^{-}$ واقع در چارچوب ژئوپلیمر بر پایه خاکستر بادی جذب می شوند. هنگامی که ذرات نیم رسانا اکسید فلزی Fe_2O_3 (۴/۷۸ درصد وزنی) و TiO_2 (۰/۹۴ درصد وزنی) موجود در ژئوپلیمر بر پایه خاکستر بادی در تابش فرابنفش قرار می گیرند، جفت الکترون برانگیخته (e^-) و حفره (h^+) تولید می شوند. در ادامه، یون های فلزات واسطه Fe^{3+} در ژئوپلیمر بر پایه خاکستر بادی، الکترون (e^-) را به دام می اندازند و حفره (h^+) با مولکول H_2O ترکیب شده و رادیکال هیدروکسیل تولید می کند. در نهایت، کاتیون های رنگزای متیلن بلو جذب شده بر روی چارچوب ژئوپلیمر بر پایه خاکستر بادی، توسط رادیکال های هیدروکسیل اکسید شده و محصولات تجزیه را تشکیل می دهند. در این مقاله در آزمایش های فوتوکاتالیزوری، مقدار pH محلول پس از ۲۴۰ دقیقه تابش فرابنفش، به تدریج از ۱۱/۱ به ۱۰/۳ کاهش می یابد که نشان دهنده تجزیه متیلن بلو به NO_3^- ، SO_4^{2-} ، CO_2 و H_2O می شود که منجر به کاهش pH می گردد (۳۰).

ب) زمانی که ذرات فوتوکاتالیزور به طور مستقیم در خمیر ژئوپلیمر استفاده می شود. در این حالت تابش پرتو فرابنفش بر کاتالیزور، جفت های الکترون-حفره (e^-/h^+) در سطح ژئوپلیمر فوتوکاتالیزوری تولید می شوند. سپس الکترون های تولید شده توسط نور (e^-) با O_2 واکنش داده و رادیکال سوپر اکسید $\text{O}_2^{\bullet-}$ را تشکیل می دهند و حفره های تولید شده با نور (h^+) با H_2O یا OH^- واکنش داده و رادیکال $\text{OH}^\bullet$ را تشکیل می دهند. همچنین، واکنش های پی در پی ممکن است گونه های پراکسید متنوعی مانند H_2O_2 و $\text{OOH}^\bullet$ را تشکیل دهند. سپس، رادیکال های عامل تشکیل شده و پراکسید اکسیژن با مولکول های رنگزای رودامین B واکنش داده و آن را به محصولات جانبی یا به گونه هایی مانند O_2 ، CO_2 و H_2O تبدیل نماید. در نهایت، آنتاز TiO_2 بارگذاری شده بر روی ژئوپلیمر تهیه شده، باز ترکیب جفت های الکترون-حفره را به تأخیر انداخته و طول عمر بارها را افزایش می دهد که منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیزی می شود (۳۵).

۸- بررسی سینتیک در فرایند فوتوکاتالیزوری با ژئوپلیمرها

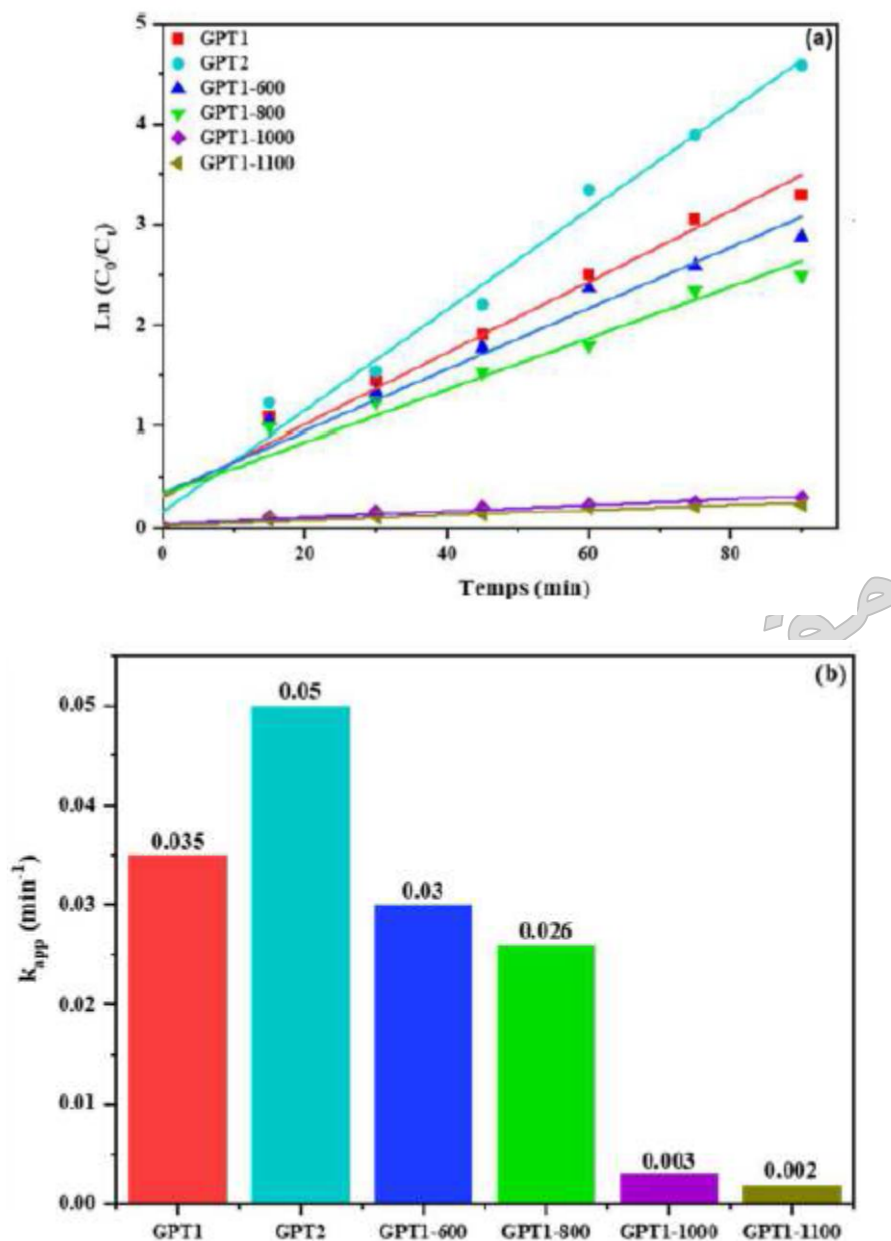
به توجه به مقاله آتاهیری و همکارانش در بخش (۴-۱-۲)(۳۵)، سینتیک تخریب فوتوکاتالیزوری با رنگزای رودامین B با ژئوپلیمر GPT1 و GPT2 بررسی شد. با توجه به شکل ۱۱ از رابطه مرتبه اول لانگمویر-هینشلوود^۱ (رابطه ۱۶) پیروی می‌کند.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = K_{app} t \quad (16)$$

در رابطه ۱۶، C_0 ، C_t ، K_{app} و t به ترتیب غلظت اولیه رنگزای رودامین B، غلظت نهایی رنگزای رودامین B، ثابت سرعت تخریب ظاهری و زمان تشعشع می‌باشد. زمان نیمه‌عمر ($t_{1/2}$) از رابطه ۱۷ محاسبه می‌گردد (۳۵).

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K_{app}} \quad (17)$$

خطی‌سازی $\ln (C_t/C_0)$ به عنوان تابعی از زمان تابش برای هر فوتوکاتالیزور در شکل (a) ۱۱ نشان داده شده است، در حالی که شکل (b) ۱۱ مقادیر K_{app} مربوط به آنها را نشان می‌دهد. مقادیر K_{app} محاسبه شده برای GPT1 و GPT2 به ترتیب 0.35 min^{-1} و 0.05 min^{-1} است، در حالی که مقادیر $t_{1/2}$ به دست آمده به ترتیب ۲۰ و ۱۴ برای GPT1 و GPT2 است. این نتایج نشان می‌دهد که فوتوکاتالیزور GPT2 بالاترین سرعت را نشان می‌دهد. اگرچه مقدار TiO_2 در نمونه GPT2 نسبت به GPT1 سه برابر بیشتر است (۱۵ درصد در مقابل ۵ درصد وزنی)، ثابت سرعت ظاهری تخریب تنها از 0.35 min^{-1} به 0.05 min^{-1} افزایش یافته است که معادل حدود ۴۳ درصد بهبود است. این افزایش محدود نشان می‌دهد که فعالیت فوتوکاتالیزوری در این سامانه صرفاً تابع مقدار TiO_2 نیست. در واقع، پس از رسیدن به مقدار مشخصی از فوتوکاتالیزور، سایر عوامل از جمله ظرفیت جذب سطحی ژئوپلیمر، انتقال جرم مولکول‌های رنگزا به سطح فعال، نفوذ درون حفره‌ای و توزیع نور به عوامل کنترل کننده سرعت تبدیل می‌شوند. در بارگذاری‌های بالاتر، بخشی از نانوذرات TiO_2 ممکن است در اثر تجمع ذرات یا قرارگیری در منافذ غیرقابل دسترس، در معرض مستقیم تابش یا تماس مؤثر با آلاینده قرار نگیرند. همچنین افزایش غلظت TiO_2 می‌تواند باعث پراکندگی بیشتر نور و کاهش عمق نفوذ فوتون‌ها شود. بنابراین، افزایش مقدار TiO_2 لزوماً به افزایش متناسب در تعداد مراکز فعال مؤثر منجر نمی‌شود. این رفتار بیانگر آن است که در فوتوکاتالیزورهای ژئوپلیمری، عملکرد نهایی حاصل جذب سطحی و واکنش‌های فوتوشیمیایی است و بهینه‌سازی ساختار متخلخل و انتقال جرم به اندازه مقدار فاز فعال اهمیت دارد. متعاقباً، کاهش قابل توجهی در K_{app} برای ژئوپلیمرهای تکلیس شده در دمای 1000°C و ۱۱۰۰ مشاهده می‌شود که مقادیر آن به ترتیب در 0.03 min^{-1} و 0.02 min^{-1} به دست آمده است. این کاهش را می‌توان به اثر تخریب ساختار ژئوپلیمر و تشکیل فاز روتایل نسبت داد (۳۵).



شکل ۱۱: (a) سینتیک شبه مرتبه اول و (b) مقدار ثابت سرعت ظاهری K_{app} برای تخریب رنگرای رودامین B بعد از ۹۰ min با پرتو UV (۳۵).

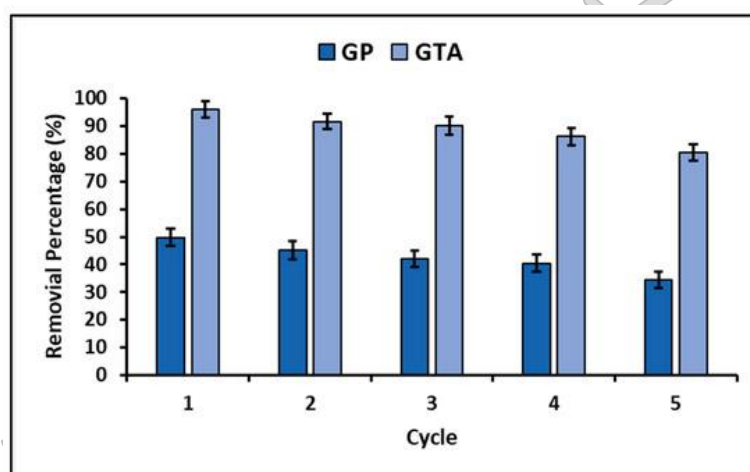
Figure 11: (a) Pseudo-first-order kinetics, and (b) apparent rate constant K_{app} for the degradation of Rhodamine B dye after 90 min with UV irradiation(35).

۷- بازآوری فوتوکاتالیزور

یکی از مهم‌ترین عوامل در فرایند فوتوکاتالیزوری بررسی پایداری و استفاده مجدد از فوتوکاتالیزور می‌باشد. جارامیلو-فیرو و همکارانش از فوتوکاتالیزور ژئوپلیمری و کامپوزیت (ژئوپلیمر/ $ZnTiO_3/TiO_2$) برای حذف ماده رنگزا استفاده کرد. شکل ۱۲ قابلیت بازآوری ژئوپلیمر (GP) و کامپوزیت ژئوپلیمر (GTA) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۲، GP و GTA قابلیت بازایی

در ۵ بار متوالی را دارد. نتایج شکل ۱۲ نشان می‌دهد که بازده حذف رنگزا در هر دو نمونه GP و GTA با افزایش تعداد چرخه‌های استفاده مجدد کاهش می‌یابد. بازده نمونه GP از حدود ۸۵ درصد در چرخه اول به حدود ۵۰ درصد پس از سه چرخه و بازده نمونه GTA از حدود ۹۵ درصد به حدود ۶۰ درصد کاهش یافته است. این افت معادل کاهش تقریبی ۳۵ تا ۴۰ درصدی در فعالیت فوتوکاتالیزوری است که نشان می‌دهد پایداری این سامانه‌ها در شرایط فعلی محدود است (۴۷).

با وجود این کاهش، حفظ بیش از ۵۰ درصد از فعالیت اولیه پس از سه چرخه نشان می‌دهد که ساختار ژئوپلیمری توانایی نگهداری بخشی از فاز فعال و امکان استفاده مجدد را دارد. کاهش عملکرد را می‌توان به عواملی نظیر جذب برگشت‌ناپذیر محصولات واسطه بر سطح، انسداد منافذ، شستشوی تدریجی گونه‌های فعال و یا تجمع ذرات فوتوکاتالیزوری نسبت داد. از این رو، توصیف دقیق‌تر این نتایج قابلیت استفاده مجدد متوسط همراه با افت محسوس در کارایی است. این موضوع نشان می‌دهد که برای کاربرد صنعتی، بهبود روش‌های تثبیت فوتوکاتالیزور و بازسازی سطح پس از هر چرخه ضروری است (۴۷).



شکل ۱۲: بررسی بازآوری فوتوکاتالیزورهای ژئوپلیمر (GP) و کامپوزیت ژئوپلیمر (GTA) (۴۷).

Figure 12: Regeneration investigation of the of geopolymer (GP) and geopolymer composite (GTA) photocatalysts (47).

۹- مقایسه نتایج پژوهش‌های اخیر و پیشنهادات برای کارهای آتی

در جدول ۱، مجموعه‌ای از پژوهش‌های اخیر در زمینه سنتز و به‌کارگیری ژئوپلیمرهای فوتوکاتالیزوری را مقایسه می‌کند و نشان می‌دهد که نوع پیش‌ماده ژئوپلیمری، روش سنتز، نوع فوتوکاتالیزور و شرایط عملیاتی تأثیر قابل توجهی بر بازده حذف رنگزاها دارند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استفاده از نانوذراتی مانند TiO_2 ، ZnO ، CuO ، Co_3O_4 ، CdS و همچنین ترکیبات نوینی مانند اکسید گرافن موجب افزایش چشمگیر فعالیت فوتوکاتالیزوری شده است. این نتایج نشان می‌دهد که ژئوپلیمرها به‌عنوان بستری پایدار و قابل اصلاح، قابلیت بالایی برای تشکیل کامپوزیت‌های فوتوکاتالیزوری دارند و می‌توانند عملکردی مشابه از فوتوکاتالیزورهای مرسوم ارائه دهند. لازم به ذکر است که در ردیف اول جدول ۱، بازده حذف ۱۰/۳ درصد برای فوتوکاتالیزور مبتنی بر ZnO گزارش شده است که نشان‌دهنده فعالیت فوتوکاتالیزوری بسیار محدود این سامانه در شرایط آزمایش مورد

مقاله پذیرفته شده

استفاده در مطالعه مرجع است. این نتیجه بیانگر آن است که حضور یک نیمه‌رسانا به‌تنهایی تضمین‌کننده عملکرد بالا نیست و عواملی نظیر میزان بارگذاری فوتوکاتالیزور، توزیع ذرات در بستر ژئوپلیمری، نرخ بازترکیب الکترون-حفره، ساختار متخلخل و شدت تابش نقش تعیین‌کننده‌ای در بازده نهایی دارند. از این رو، این داده به‌عنوان نمونه‌ای از عملکرد ضعیف برخی سامانه‌ها در کنار مطالعات موفق‌تر آورده شده است تا دامنه واقعی عملکرد فوتوکاتالیزورهای ژئوپلیمری در منابع مختلف نشان داده شود. در راکتور بستر ثابت، فوتوکاتالیزور به‌صورت تثبیت‌شده قرار می‌گیرد و بنابراین نیازی به جداسازی و فیلتراسیون کاتالیست پس از فرایند وجود ندارد، در حالی‌که در راکتور دوغابی جداسازی ذرات معلق یکی از چالش‌های اصلی است. اخیراً طراحی فوتوکاتالیزورهای در راکتورهای بستر ثابت مورد توجه قرار گرفته است. بدین منظور برای کارهای آتی ژئوپلیمری پیشنهاد می‌ود تا بستری از ژئوپلیمر ساخته شود و فوتوکاتالیزور بر روی آن پوشش داده شود.

جدول ۱: بررسی تحقیقات اخیر در فوتوکاتالیزورهای بر پایه ژئوپلیمری.

Table 1: Review of recent research on geopolymer-based photocatalysts.

No.	Precursor for the geopolymer preparation	Photocatalyst	Pollutant	Efficiency (decolorization) %	Loading of photocatalyst (wt.% of total solids)	Reaction time (min)	Kinetic model	Ref.
1	class F fly ash (FA)	zinc oxide (ZnO)	methylene blue	10.3%	40	180	-	(48)
2	Fly ash	Co ₃ O ₄	direct acid-resistant bordeaux (DFB) dye	90.18	5	90	pseudo second order	(49)
3	coal gasification slag	TiO ₂ As a coating	Rhodamine B	94% after a 2 h duration under UV-visible light	5	90	pseudo-first-order	(44)
4	Metakaolin Zeolite	TiO ₂	methylene blue	99.1%	15	120	-	(50)
5	slag, metakaolin, and zeolite	Nano CuO	methyl violet	71.1	15	120	-	(45)
6	granulated blast furnace slag	CdS	methylene blue	>99%	5	120	pseudo-first-order	(51)
7	Metakaolin <u>graphene oxide</u>	-	methylene blue	80%	5	240	-	(52)

۱۰- نتیجه گیری

بررسی های انجام شده در این مقاله نشان می دهد که ژئوپلیمرها به دلیل ساختار متخلخل، پایداری شیمیایی و قابلیت اصلاح پذیری بالا، بستر مناسبی برای توسعه فوتوکاتالیزورهای کارآمد محسوب می شوند. مرور روش های مختلف سنتز نشان داد که افزودن مستقیم نانوذرات فعال، فعال سازی قلیایی، تبادل یونی و اشباع سازی از مؤثرترین راهکارها برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیزوری ژئوپلیمرها هستند. تحلیل عوامل مؤثر بر فرایند فوتوکاتالیزوری نیز بیانگر آن است که متغیرهایی مانند pH، شدت نور، غلظت رنگزا، میزان بارگذاری فوتوکاتالیزور و ویژگی های ساختاری ژئوپلیمر نقش تعیین کننده ای در بازده حذف دارند. بررسی سازوکار واکنش ها و مدل های سینتیکی نشان می دهد که ژئوپلیمرهای اصلاح شده قادرند رنگزاهای آلی را با کارایی بالا و در زمان مناسب تجزیه کنند. علاوه بر این، قابلیت بازآوری و پایداری مناسب این مواد، آن ها را به گزینه ای پایدار و اقتصادی برای تصفیه پساب های صنعتی تبدیل می کند. در مجموع، ژئوپلیمرهای فوتوکاتالیزوری چشم انداز امیدوارکننده ای برای توسعه فناوری های نوین تصفیه پساب ارائه می دهند.

تشکر و قدردانی

از پشتیبانی و حمایت پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه تشکر و قدردانی می گردد.

تعارض منافع

نویسندگان اعلام می دارند که در این مقاله هیچ گونه تعارض منافی وجود ندارد.

۱۱- مراجع

1. Lin J, Ye W, Xie M, Seo DH, Luo J, Wan Y, et al. Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nat Rev Earth Environ* 2023;4:785–803. <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00489-8>.
2. Singh P. Dye Pollution from Textile Industry. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd.; 2024.
3. Kusumlata, Ambade B, Kumar A, Gautam S. Sustainable Solutions: Reviewing the Future of Textile Dye Contaminant Removal with Emerging Biological Treatments. *Limnol Rev* 2024;24:126–49. <https://doi.org/10.3390/limnolrev24020007>.
4. Zayed AM, Metwally BS, Masoud MA, Mubarak MF, Shendy H, Abdelsatar MM, et al. Efficient dye removal from industrial wastewater using sustainable activated carbon and its polyamide nanocomposite derived from agricultural and industrial wastes in column systems. *RSC Adv* 2023;13:24887–98. <https://doi.org/10.1039/d3ra03105e>.
5. Shahamat YD, Masihpour M, Borghei P, Rahmati SH. Removal of azo red-60 dye by advanced oxidation process O3/UV from textile wastewaters using Box-Behnken design. *Inorg Chem Commun* 2020;143:109785. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109785>.
6. Sugha A, Bhatti MS. Degradation of methylene blue dye by UV/H2O2 advanced oxidation process: reaction kinetics, residual H2O2 and specific energy consumption evaluation. *Desalin Water Treat* 2022;274:297–307. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28943>.
7. Khan S, Noor T, Iqbal N, Yaqoob L. Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. *ACS Omega* 2024;9:21751–67. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00887>.
8. Mokif LA. Removal Methods of Synthetic Dyes from Industrial Wastewater: A review. *Mesopo Environ J* 2019;5:23–40.
9. Ettahiri Y, Akhsassi B, El Fazdoun M, Bouddouch A, Bouna L, Benlhachemi A, et al. From synthesis to applications: A comprehensive review of geopolymer materials for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Sep Purif Technol* 2024;330:125396. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125396>.

10. Parmar H, Sonia · Kumari ·, Ranga S· R, Chahal S, Devi · Seema, Rajesh SS·, et al. A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water Air Soil Pollut* 2023;234–349:348–9. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9> A.
11. Ajmal A, Majeed I, Malik RN, Idriss H, Nadeem MA. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview. *RSC Adv* 2014;4:37003–26. <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h>.
12. Chakravorty A, Roy S. A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials. *Sustain Chem Environ* 2024;8. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100155>.
13. Mohtar SS, Aziz F, Ismail AF, Sambudi NS, Abdullah H, Rosli AN, et al. Impact of doping and additive applications on photocatalyst textural properties in removing organic pollutants: A review. *Catalysts* 2021;11:1160. <https://doi.org/10.3390/catal11101160>.
14. Yaacob NA, Abdullah MMAB, Ming LY, Ishak S, Vizureanu P, Tanyildizi H, et al. Recent advances on photocatalytic geopolymer on the degradation of organic pollutants: A review. *J Hazard Mater Adv* 2026;21:100946 Contents. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100946>.
15. Shah MH, Sadiq S, Ullah I, Chishti AN, Iqbal Z, Sadiq M. Effect of Metal Doping on the Band Gap Energy of Zirconia: Photocatalytic Degradation of Acid Red 4. *ChemistrySelect* 2025;10:e01653. <https://doi.org/10.1002/slct.202501653>.
16. Molinari R, Severino A, Lavorato C, Argurio P. Which Configuration of Photocatalytic Membrane Reactors Has a Major Potential to Be Used at an Industrial Level in Tertiary Sewage Wastewater Treatment? *Catalysts* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/catal13081204>.
17. Davidovits Joseph. Geopolymer Chemistry and Applications. 5-th edition. vol. 5. 2020.
18. Khan R, Iqbal S, Soliyevac M, Alid A, Elboughdiri N. Advanced clay-based geopolymer: influence of structural and material parameters on its performance and applications. *RSC Adv* 2025;15:12443–71. <https://doi.org/10.1039/D4RA07601J>.
19. Olawale M. Syntheses, Characterization and Binding Strength of Geopolymers: A Review. *Int J Mater Sci Appl* 2013;2:185–93. <https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20130206.14>.
20. T S, Kannan Rajkumar P, Sivasakthi M, Sujitha A, Jeyalakshmi R. A state-of-the-art on development of geopolymer concrete and its field applications. *Case Stud Constr Mater* 2022;16:e00812. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00812>.
21. Timur Mukhametkaliyev, Ali H, Kutugin V, Savinova O, Vereschagin A. Influence of Mixing Order on the Synthesis of Geopolymer Concrete. *Polymers (Basel)* 2022;14:4777. <https://doi.org/10.3390/polym14214777>.
22. Sanjaya Dahal. Synthesis of Alkali Activated Geopolymer Cement from Clay. *J Civ Environ Eng* 2022;12:455. <https://doi.org/10.37421/2165-784X.22.12.455>.
23. Matsimbe J, Dinka M, Olukanni D, Musonda I. Geopolymer: A Systematic Review of Methodologies. *Materials (Basel)* 2022;15:6852. <https://doi.org/10.3390/ma15196852>.
24. Kolade AS, Ikotun · Bolanle Deborah, Oyejobi · Damilola Oyewumi. A Review of the Chemistry, Waste Utilization, Mix Design and Performance Evaluation of Geopolymer Concrete. *Iran J Sci Technol Trans Civ Eng* 2025. <https://doi.org/10.1007/s40996-025-01801-w>.
25. Duxson P, Provis J, Lukey GC, Deventer JSJ Van. The Role of Inorganic Polymer Technology in the Development of ‘Green Concrete.’ *Cem Concr Res* 2007;37:1590–7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>.
26. Siyal AA, Mohamed RMSR, Shamsuddin R, Ridzuan MB. A comprehensive review of synthesis kinetics and formation mechanism of geopolymers. *RSC Adv* 2024;14:446–462. <https://doi.org/10.1039/d3ra06205h>.
27. Wang H, Wu H, Xing Z, Wang R, Dai S, 1. The Effect of Various Si/Al, Na/Al Molar Ratios and Free Water on Micromorphology and Macro-Strength of Metakaolin-Based Geopolymer. *Materials (Basel)* 2021;14:3845. <https://doi.org/10.3390/ma14143845>.
28. Provis JL, Deventer JSJ van. *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering; 2009.
29. Yu Y, Xu F, Wang S, Fan L, Zhang J, Li P, et al. Influence mechanism of curing temperature on geopolymerization reaction: A comprehensive review. *J Build Eng* 2025;103:112195 Contents. <https://doi.org/10.1016/j.jobte.2025.112195>.
30. Zhang Y, Liu L. Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater. *Particuology* 2013;11:353–8. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.10.007>.
31. Majdoubi H, Chraibi Y, Haddaji Y, Nadi M, Billah REK, S. Sbi, et al. Phosphoric Acid Based Geopolymer as a Novel Photocatalyst for Methylene Blue Dye Degradation in Wastewater. *Nano World J* 2023;9:206–13. <https://doi.org/10.17756/nwj.2023-s2-036>.
32. Saufi H, Alouani M El, Alehyen S, Achouri M El, Aride J, M’hamed Taibi. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue from Aqueous Medium onto Perlite-Based Geopolymer. *Int J Chem Eng* 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/9498349> Research.
33. (Liu LC, Zhang YJ, Chen H, He PY, Hu ZS. Potential of Cost-Effective Phosphoric Acid-Based Geopolymer as Photocatalyst for Dye Wastewater Degradation. *Integr Ferroelectr An* 2021;218:208–214. <https://doi.org/10.1080/10584587.2021.1911341> Potential.
34. Tochetto G, Oliveira KG, D’Agostini M, Franchin G, Elsayed H, C DH, et al. A comprehensive review of phosphate-based acid geopolymers: production, properties, and applications. *J Phys Chem Solids* 2026;211.

- <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2025.113489>.
35. Ettahiri Y, Bouna L, Brahim A, Benlhachemi A, Bakiz B, S´anchez-SotoPedro PJ, et al. Synthesis and characterization of porous and photocatalytic geopolymers based on natural clay: Enhanced properties and efficient Rhodamine B decomposition. *Appl Mater Today J* 2024;36:102048. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.102048>.
 36. Asim N, Badiel M, Shakeri M, Emdadi Z, Samsudin NA, Soltani S, et al. Development of green photocatalytic geopolymers for dye removal. *Mater Chem Phys* 2022;283:126020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126020>.
 37. Bora L V., Rathod M, Kapadia K, Thakkar S, Reddy RN, Chougule SS, et al. Trash GGBFS-based geopolymer as a novel sunlight-responsive photocatalyst for dye discolouration. *J Indian Chem Soc* 2022;99:100560. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100560>.
 38. Maiti M, Sarkar M, Maiti S, Malik MA, Xu S. Modification of geopolymer with size controlled TiO₂ nanoparticle for enhanced durability and catalytic dye degradation under UV light. *J Clean Prod J* 2020;255:120183. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120183>.
 39. Zhang YJ, Liu LC, Xu Y, Wang YC, Xu DL. A new alkali-activated steel slag-based cementitious material for photocatalytic degradation of organic pollutant from waste water. *J Hazard Mater J* 2012;209–210:146–50.
 40. Zhang YJ, He PY, Yang MY, College LK. A new graphene bottom ash geopolymeric composite for photocatalytic H₂ production and degradation of dyeing wastewater Yao. *Int J Hydrogen Energy* 2017;1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.156>.
 41. Zhang YJ, He PY, Yanga MY, Chena H, Liu LC. Renewable conversion of slag to graphene geopolymer for H₂ production and wastewater treatment. *Catal Today* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.003>.
 42. Chen L, Zheng K, Liu Y. Geopolymer-supported photocatalytic TiO₂ film: Preparation and characterization. *Constr Build Mater* 2017;51:63–70. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.097> 0950-0618/Ó.
 43. Ebrahim A allah M, El-Asasery MA. Effective Removal of Reactive Violet2 Dye by Using Different Geopolymers Containing Bentonite Aya. *Egypt J Chem* 2024;67:467–74. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2023.237663.8645>.
 44. Changshuai Chen, Shenoy S, Chuaicham C, Trakulmututa J, Tian Q, Zhang H, et al. Enhancing photocatalytic TiO₂ efficiency: Geopolymer-supported TiO₂ composites for sustainable organic pollutant degradation. *Opt Mater (Amst)* 2024;150:115165. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115165>.
 45. Bai C, Cui J, Wang L, Zheng T, Wang X, Zhang L, et al. In situ growth of CuO on porous zeolite–geopolymer composite spheres for enhanced photocatalytic degradation of dyes. *J Am Ceram Soc* 2025;109:e70384. <https://doi.org/10.1111/jace.70384>.
 46. Sarkar C, Basu JK, Samanta AN. Synthesis of novel ZnO/Geopolymer nanocomposite photocatalyst for degradation of congo red dye under visible light. *Environ Nanotechnology, Monit Manag* 2021;16:100521. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100521>.
 47. Jaramillo-Fierro X, Gaona S, Ramón J, Valarezo E. Porous Geopolymer/ZnTiO₃/TiO₂ Composite for Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye. *Polymers (Basel)* 2023;15:2697. <https://doi.org/10.3390/polym15122697>.
 48. Zailan SN, Bouaissi A, Mahmed N, Abdullah MMAB. Influence of ZnO Nanoparticles on Mechanical Properties and Photocatalytic Activity of Self-cleaning ZnO-Based Geopolymer Paste. *J Inorg Organomet Polym Mater* 2019;30. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01399-3>.
 49. Su HX, Li CJ, Zhang YJ. Facile synthesis of geopolymer-based hierarchical porous materials for efficient adsorption-photocatalysis of dye wastewater. *J Environ Chem Eng* 2024;12:114809. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114809>.
 50. Pimraksa K, Setthaya N, Thala M, Chindaprasart P, Murayama M. Geopolymer/Zeolite composite materials with adsorptive and photocatalytic properties for dye removal. *PLoS One* 2020;15:e0241603. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0241603>.
 51. Ji Z, Zhang Y, Qi X, Wang Y, Xia X, Pei Y. Low-cost and facile fabrication of recyclable and reusable waste-based geopolymer for visible-light photocatalysis degradation. *J Clean Prod* 2021;310:127434. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127434>.
 52. Lertcumfu N, Jaita P, Thammarong S, Lamkhao S, Tandorn S, Rujijanagul CRTTG. Influence of graphene oxide additive on physical, microstructure, adsorption, and photocatalytic properties of calcined kaolinite-based geopolymer ceramic composites. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2020;602:125080. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125080>.