

بررسی اثرات نانو ذرات اکسیدروی بر مشخصات ریزساختاری مواد پایه سیمانی و عملکرد این سطوح در حذف گونه‌ای از جلبک‌ها

امیر خاقانی بروجنی

دانشجو کارشناسی ارشد، دانشکده عمران و نقشه‌برداری رشته سازه، دانشگاه تحصیلات تکمیلی و فناوری پیشرفته

سیدحسام مدنی*

استادیار، دانشکده عمران و نقشه‌برداری رشته سازه، دانشگاه تحصیلات تکمیلی و فناوری پیشرفته

حکیمه منصوری

دانشیار، دانشکده علوم، گروه زیست‌شناسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

چکیده

همگام با توسعه فناوری نانو در رشته‌های مختلف، در چندین سال اخیر محققان به بررسی خواص و کاربردهای این فناوری در تکنولوژی بتن پرداخته‌اند، چراکه همواره کنترل مواد در مقیاس نانو نویددهنده تحولات شگرفی در زمینه‌های مختلف علوم بوده که به سبب خواص ویژه ذرات در این فاز، طرفداران بسیاری در بین محققان علم مواد و تکنولوژی بتن پیدا نموده است. در این مقاله عملکرد درصدهای مختلف نانو ذرات اکسیدروی بر مشخصات مکانیکی و ریزساختاری مواد پایه سیمانی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. همچنین با توجه به گسترش آلودگی‌ها ناشی از رشد بی‌رویه جلبک‌ها اثرات این سطوح در حذف این میکروارگانیسم بررسی شد. در این مطالعه آزمایش‌های گیرش، مقاومت فشاری، هیدراسیون، واکنش با هیدروکسید کلسیم و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد نانو اکسیدروی سبب کاهش سرعت گیرش می‌گردد در نتیجه تشکیل آرام ریزساختار در این سطوح سبب بهبود مشخصات مکانیکی و دوام می‌گردد. همچنین عامل دیگری که سبب بهبود مشخصات مهندسی این سطوح می‌گردد واکنش‌پذیری مناسب این نانو ذره با هیدروکسید کلسیم در مقایسه با دوده سیلیسی و سرباره مس است. بررسی آزمایش‌های فوتوکاتالیستی نیز نشان می‌دهد سطوح حاوی این نانو ذرات قادرند به‌طور کلی مانع از رشد و نمو گونه جلبک سبز-آبی مورد بررسی در این مطالعه شوند.

واژه‌های کلیدی: نانو اکسیدروی، مواد پایه سیمانی، مشخصات مکانیکی و دوام، جلبک.

* نویسنده مسئول: h.madani@kgut.ac.ir

۱- مقدمه

داشته باشد. از طرف دیگر، همان‌طور که در قبل بیان شد، باتوجه به آن‌که عمل فتوستنتز و رشد جلبک، تنها در صورت دسترسی به نور امکان‌پذیر است، بنابراین به نظر می‌رسد باتوجه به عملکرد مواد با خاصیت فوتوکاتالیستی، استفاده از فرآیند اکسیداتیو به‌وسیله این تکنولوژی، بتواند یک روش ایده‌آل در کنترل و توقف رشد جلبک‌ها باشد [۷].

در مطالعات پیشین، اثرات نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی رشد و نمو جلبک، توسط سایر محققین مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است [۷ و ۸]. مطالعات صورت گرفته نشان می‌دهد، با توجه به آن‌که باند انرژی (گپ) نانو اکسیدروی تقریباً مشابه با نانو دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد، می‌توان انتظار داشت، ظرفیت فوتوکاتالیستی این دو نانوذره مشابه یکدیگر باشند و این در حالی است که در برخی مراجع برای اکسیدروی تحرک الکترونی بیشتری قائل شده [۹] و معتقدند که نانو ذرات روی گاهی دارای کارایی بیشتری نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشند و حتی در نور مرئی نیز قادر به انجام فعالیت فوتوکاتالیستی می‌باشند [۱۰ و ۱۱]؛ بنابراین باتوجه به وجود چنین پتانسیل بالقوه‌ای در نانو ذرات اکسیدروی، مطالعه حاضر در صدد آن برآمده تا اثرات این نانو ماده در خمیرسیمان، بر روی رشد و نمو جلبک نیز بررسی شود.

هدف از این مقاله بررسی توانایی خاصیت فوتوکاتالیستی سطوح مواد پایه سیمانی حاوی نانو ذرات اکسیدروی در مقابله با رشد و نمو رسوبات زیستی (جلبک) است؛ به طوری که اضافه کردن این نانو ذرات در ماتریس سیمان بتواند، این سطوح را به سطوحی توانمند در رویارویی با محیط‌هایی که امکان تشکیل جلبک‌ها وجود دارد تبدیل کند و به‌عنوان یک ابزار حفاظتی قدرتمند در محیط‌های مرطوب نقش آفرینی کند. همچنین به منظور شناخت عملکرد نانو ذرات اکسیدروی در فضای منفذی مواد پایه سیمانی بر روی آن آزمایش‌های گیرش، مقاومت فشاری، هیدراسیون و میزان واکنش‌پذیری آن با هیدروکسید کلسیم به روش الکتریکی بررسی شد. برای بررسی ریزساختار و تراکم محصولات هیدراسیون خمیر سیمانی حاوی نانو ذرات اکسیدروی نیز از

افزایش روزافزون استفاده از مواد پایه سیمانی سبب گردیده تا امروزه، مواد پایه سیمانی به‌عنوان پرمصرف‌ترین مصالح قرن بیست و یکم شناخته شوند و به‌منظور ارتقاء خواص آن تحقیقات بسیار زیادی از سوی محققین علم تکنولوژی مواد پایه سیمانی صورت گیرد. در همین راستا، به‌منظور دستیابی به مواد پایه سیمانی توانمند در رویارویی با شرایط خاص زیست‌محیطی (شرایط آب‌وهوای خشن، آلودگی‌های زیست‌محیطی، شیمیایی و میکروبی) محققان اقدام به بررسی اثرات نانو ذرات مختلف در محیط سیمان کرده‌اند [۱]. بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد باتوجه به آن‌که مواد در مقیاس نانو، خواص جدید و منحصر به فردی به خود می‌گیرند، می‌توان از این پتانسیل بالقوه در محیط مواد پایه سیمانی، به‌منظور دستیابی به سطوحی خودتمیزشونده بهره‌فرآوانی برد [۲].

یکی از این نانو ذرات، پودری سفیدرنگ و غیر محلول در آب [۳]، به نام نانو اکسیدروی با فرمول شیمیایی ZnO و باند انرژی ۳/۲ev است [۴]. بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد این نانوذره از فعالیت فوتوکاتالیستی برخوردار است و به‌راحتی به‌وسیله تابش نور (فرابنفش) فعال شده و قادر است طی یک سری فرآیند فوتوشیمیایی، با انجام هم‌زمان دو واکنش مناسبی اکسایش - کاهش (با تولید اکسیژن فعال و رادیکال هیدروکسیل) محدوده وسیعی از آلاینده‌های آلی، ویروس‌ها و باکتری‌ها را تخریب و تجزیه نماید [۵]. بر همین اساس تحقیقات گسترده‌ای در زمینه سم‌زدایی و تصفیه آب، فاضلاب و هوا از طریق واکنش‌های فوتوکاتالیست شیمیایی انجام شده که نشان می‌دهد این روش، روشی کارآمد، در از بین بردن باکتری‌ها و دیگر پاتوژن‌های خطرناک در محیط‌های آبی و اتمسفر است [۶].

رشد بیش‌ازحد جلبک از نظر بهداشت عمومی در سطوح در معرض نور، در مواردی که سبب تشکیل شبکه‌های درهم‌تنیده می‌گردد نگران‌کننده بوده، همچنین تشکیل رسوبات زیستی ناشی از رشد جلبک می‌تواند مضرات زیباشناختی و اقتصادی عدیده‌ای

^۱ هر ارگانیزی که قادر به حمله به بدن باشد و بیماری ایجاد کند و بتواند افراد طبیعی را عفونی یا مبتلا به انگل نماید، به نام بیماری‌زا (پاتوژن) خوانده می‌شود.

۲-۱-۱- آمادگی سازی نانو ذرات اکسیدروی

به منظور پراکندگی بهتر نانو ذرات در مخلوط سیمان برخی از محققین توصیه می کنند [۱۲]، ابتدا آن ها را درون آب پخش کرده، سپس به مخلوط سیمان اضافه گردد. تحقیقات صورت گرفته نشان می دهند زمانی که ذرات نانو در فاز آبی پراکنده می شوند اندازه کلوخه های آن ها به مراتب بزرگ تر از اندازه اولیه می گردد. اما لازم است از برخی روش های مکانیکی برای پخش بهتر نانو ذرات استفاده گردد. یکی از مؤثرترین این روش ها استفاده از امواج التراسونیک است [۱۳].

ایجاد امواج التراسونیک در سوسپانسیون ذرات معلق نانومتری، وسیله ای مؤثر جهت حذف کلوخه ها است. در این روش، زمانی که التراسونیک به محلول اعمال می شود، حباب هایی در مقیاس میکرو درون محلول ایجاد می شوند. در پالس های رفت و برگشتی امواج التراسونیک، این حباب ها می ترکند و این ترکیدن منجر به افزایش فشار در آن نقطه می گردد. شوک حاصل از ترکیدن موجب خرد شدن و از هم جدا شدن ذرات آگلومره شده که در نهایت باعث پخش شدن بهتر نانو ذرات می گردد [۱۳ و ۱۴].

به منظور ایجاد مخلوطی همگن و پراکندگی مناسب نانو ذرات در محیط سیمان، سوسپانسیونی حاوی غلظت های مختلف نانو ذرات اکسیدروی تهیه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه با مگنت استیر هم زده شد. سپس با استفاده از التراسونیک پراب دار مدل FAPAN 400UT با فرکانس ۱۵۰ کیلوهرتز به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج مافوق صوت قرار داده شد تا ذرات اکسیدروی، کاملاً در محیط محلول پراکنده شوند.

۲-۲- سیمان مصرفی

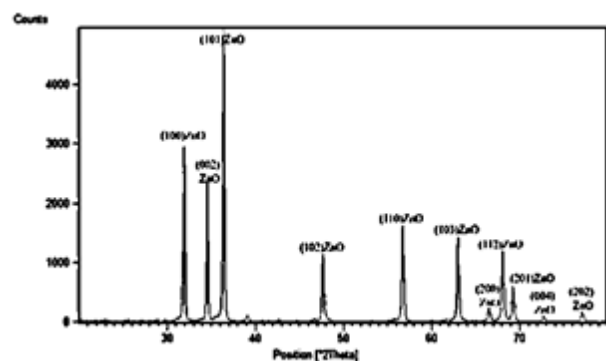
سیمان سفید با رده مقاومتی -۵۲/۵ W به عنوان سیمان مصرفی در طول تحقیق انتخاب و مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز شیمیایی و دانه بندی ذرات سیمان به ترتیب در جدول ۱ نمایش داده شده است. سایر مشخصات سیمان مصرفی نیز از انطباق مناسبی با استاندارد ملی ایران شماره ۲۹۳۱ [۱۵] برخوردار بود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در درصد های جای گزینی متفاوت مورد استفاده قرار گرفت.

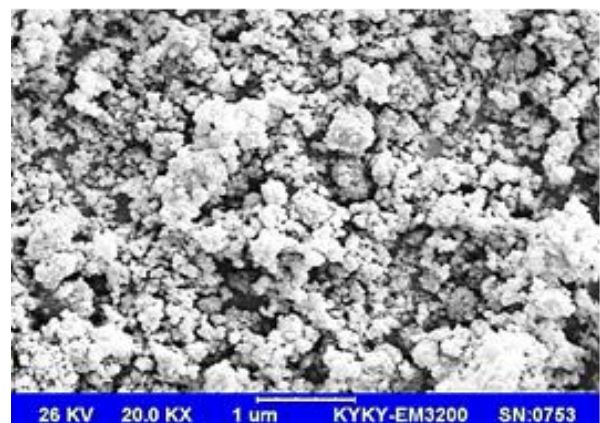
۲- مواد

۲-۱- نانو ذرات اکسید روی

به منظور بررسی مشخصات نانو ذرات اکسیدروی از دستگاه طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Philips X'Pert Pro تولید شرکت Philips با افزایش گام برابر 0.02° برای 2θ و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت KYKY، مدل EM3200 استفاده گردید. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود پیک های نانو ذرات تولید شده کاملاً شارپ بوده که نشان از کریستالیزه شدن کامل نانو ذرات اکسیدروی می باشد. همچنین از بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۲) می توان دریافت؛ که اندازه متوسط نانو ذرات در حدود ۳۰ تا ۵۰ نانومتر می باشد.



شکل ۱- نمودار XRD نانو ذرات اکسیدروی



شکل ۲- تصویر SEM نانو ذرات اکسیدروی

از جلبک‌ها هم در زیست‌گاه‌های آبی و هم خاکی یافت می‌شود و اغلب به صورت کلنی از رشته‌هاست که درون ماتریس ژلاتینی قرار گرفته‌اند [۱۹].

جدول ۳- آنالیز شیمیایی دوده سیلیسی و سرباره مس

مواد	SF	CS
SiO ₂	۹۳/۹	۲۶/۰
Al ₂ O ₃	-	۳/۳۰
Fe ₂ O ₃	۰/۵۹	۵۵/۰
MgO	۰/۲۷	۲/۷۰
CaO	۱/۸۵	۲/۰
SO ₃	-	-
Na ₂ O	۰/۱۷	۱/۱
K ₂ O	۰/۸۶	-
MnO	-	-
LOI%	۰/۳۰	-
Specific gravity (g/cm ³)	۲/۲۰	۳/۴۰

۳- روش‌ها

۱-۳- تعیین زمان گیرش سیمان

به منظور بررسی اثرات نانو ذرات اکسیدروی بر روند گیرش خمیرهای سیمان، اقدام به تعیین زمان گیرش سیمان هیدرولیکی توسط سوزن و یکات بر اساس روش آزمون استاندارد ASTM 191C-13 [۲۱] کرده که نتایج آن شامل زمان اولیه و نهایی گیرش و همچنین اختلاف بین این دو زمان می‌باشد. (لازم به ذکر است در این مطالعه مقدار نفوذ سوزن با قطر ۱ میلی‌متر، به میزان ۲۵ میلی‌متر معادل زمان گیرش اولیه و نفوذ به میزان ۱ میلی‌متر معادل گیرش نهایی فرض گردیده است. همچنین با توجه به آن که دما نیز بر زمان گیرش تأثیر قابل توجهی دارد، در تمام نمونه‌ها دما ثابت نگاه داشته شد.)

۲-۳- آزمایش مقاومت فشاری

این آزمایش بر طبق استاندارد BS1881-116 [۲۰] با استفاده از نمونه‌های مکعبی با ابعاد ۵ سانتی‌متر در سنین مختلف انجام شد.

۳-۳- آب غیر قابل تبخیر و درجه هیدراسیون سیمان

آب موجود در خمیر سیمان هیدراته شده به انواع مختلفی طبقه‌بندی

جدول ۱- آنالیز شیمیایی سیمان مصرفی

درصد	ترکیب	درصد	ترکیب	درصد	ترکیب
۰/۲۵	Na ₂ O	۶۵/۲	CaO	۲۳/۱	SiO ₂
۱/۵	LOI	۲/۵	MgO	۴/۲	Al ₂ O ₃
۰/۳۵	K ₂ O	۲	SO ₃	۰/۴۲	Fe ₂ O ₃

۲-۳- سنگ دانه ریز

در این مطالعه از سنگ‌دانه طبیعی (گردگوشه) از جنس سیلیس استفاده شد. در جدول ۲ مشخصات فیزیکی سنگ‌دانه مصرفی معرفی گردیده است. همچنین بررسی‌های صورت گرفته بر روی منحنی دانه‌بندی سنگ‌دانه، نشان از انطباق مناسب آن با منحنی دانه‌بندی استاندارد ASTM C 33/C 33M [۱۶] دارد.

جدول ۲- مشخصات فیزیکی سنگ‌دانه ریز مصرفی

شناسه	وزن مخصوص در حالت (g/cm ³) SSD	جذب آب در حالت SSD (%)	عبوری از الک نمبر ۲۰۰ (%)
سنگدانه ریز	۲/۵۶	۱/۲	۱

۲-۴- دوده سیلیسی و پودر سرباره مس

به منظور درک بهتر میزان واکنش‌پذیری اکسیدروی با هیدروکسید کلسیم، قابلیت واکنش‌پذیری آن با دو نوع پوزولان، دوده سیلیسی و سرباره مس که در سال‌های اخیر مورد اقبال محققین تکنولوژی بتن بوده است مقایسه شد [۱۷ و ۱۸]. در جدول ۳ آنالیز شیمیایی دوده سیلیسی^۱ و سرباره مس^۲ مصرفی نشان داده شده است.

۲-۵- جلبک مورد استفاده

در این مطالعه از گونه جلبک سبز-آبی (Nostoc linckia) متعلق به خانواده Nostocaceae استفاده شده است. بررسی‌های صورت گرفته بر روی مورفولوژی جلبک نشان می‌دهد، جلبکی ریشه‌ای، یک ردیفی و غیر منشعب است. این گونه، به طور گسترده در مناطق مختلف کره زمین شامل آب‌های شیرین، خاک‌های مناطق گرمسیری، معتدل و قطبی پراکنده شده است و به ندرت در زیست‌گاه‌های شور یافت می‌شود. همان‌طور که گفته شد این گونه

² Cuper Slag

¹ Silica Fume

در مقایسه با سایر روش‌های مذکور، روش رسانایی الکتریکی، سریع‌ترین روش برای بررسی واکنش پوزولانی مواد می‌باشد. لوکسان برای بررسی شاخص پوزولانی مواد مختلف روشی سریع و کارآمد پیشنهاد کرد. بر اساس روش او و همکارانش، ذرات مواد پخش شده در محیط محلول که قادر به واکنش با هیدروکسید کلسیم می‌باشند همواره با کاهش رسانایی الکتریکی محلول همراه می‌باشند که به راحتی می‌توان میزان تغییرات رسانایی الکتریکی را از مقایسه رسانایی الکتریکی اولیه و نهایی محلول حاوی هیدروکسید کلسیم به دست آورد [۲۹]. در همین راستا پایا و همکارانش، روشی بر پایه رسانایی الکتریکی برای بررسی خاصیت پوزولانی خاکستر بادی پیشنهاد نمودند که اساس این روش مشابه روش قبل بود با این تفاوت که اندازه‌گیری تغییرات رسانایی الکتریکی محلول در بازه زمان‌های مختلف بررسی می‌شد [۳۰].

در این روش با توجه به آن که ناخالصی‌های موجود در پوزولان‌ها اعم از نمک‌ها^۱ پس از انحلال در محیط آب به نوبه خود سبب افزایش رسانایی محلول می‌شوند، باید این میزان افزایش رسانایی را از رسانایی به دست آمده از انحلال ماده مورد بررسی در محلول هیدروکسید کلسیم کم کرد. برای این کار ابتدا تغییرات رسانایی را در یک محلول حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۵ گرم ماده پوزولانی به مدت ۱۲۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. در این روش ۱۲۰ میلی‌گرم هیدروکسید کلسیم را در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از آن ۵ گرم ماده مورد آزمایش را به این محلول اضافه کرده و میزان تغییرات رسانایی الکتریکی تا مدت زمان ۱۲۰ دقیقه ثبت گردید.

۳-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور بررسی عملکرد نانوذرات اکسیدروی بر تشکیل ریزساختار و منافذ موجود در محیط ملات‌ها، از میکروسکوپ الکترونی استفاده شد.

۳-۶- کشت جلبک سبز - آبی

در این مطالعه به منظور تکثیر گونه جلبک سبز - آبی، ۱۰۰۰ میلی‌لیتر محیط کشت BG-11 (جدول ۴ و ۵)، تهیه و پس از آن به مدت ۲۰ دقیقه، در دمای ۱۲۰ °C و فشار ۲ اتمسفر، درون اتوکلاو قرار

می‌شود. یکی از انواع این آب‌ها شامل آب موجود در ترکیب شیمیایی است که در حقیقت درون ساختار خمیر هیدراته شده حضور دارد و تنها تحت تأثیر حرارت‌های بسیار بالا تجزیه و از ساختار خمیر خارج می‌گردد [۲۲]. بر همین اساس درجه هیدراسیون سیمان را بر اساس آب موجود در ترکیب شیمیایی تعریف می‌کنند و شامل آب غیرقابل تبخیری است که از اختلاف آب ازدست‌رفته بین بازه دمایی [۱۰۰ و ۱۰۰۰] درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید [۲۳-۲۵]. این معیار (آب غیرقابل تبخیر) معیاری مناسب برای سنجش درجه هیدراسیون ذرات سیمان محسوب گردیده [۲۶ و ۲۷] و به واسطه آن می‌توان نسبت ذرات سیمان واکنش داده را در خمیر سیمانی تعیین نمود [۲۸].

در این روش ابتدا خمیرهای سیمانی با استفاده از استون شسته شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت درون آون، در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا آب‌های فیزیکی موجود در فضای خمیر به طور کامل خشک گردد. در مرحله بعد به منظور خروج آب‌های شیمیایی موجود در خمیرهای سیمانی، نمونه‌ها تحت حرارت کوره تا دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند و در نهایت درجه هیدراسیون بر اساس فرمول ۱ به دست آمد. (در مطالعه حاضر فرض گردیده، عمل هیدراسیون خمیرهای سیمانی به طور کامل صورت گرفته و در فضای منفذی آن‌ها، برابر ۲۳ درصد وزنی سیمان، آب غیرقابل تبخیر وجود دارد.)

α : معرف درجه هیدراسیون سیمان

$$(1) \quad \alpha = \frac{W_n(t)}{W_n(\infty)}$$

$W_n(t)$: مقدار آب غیرقابل تبخیر در زمان مورد نظر

$W_n(\infty)$: میزان آب غیرقابل تبخیر برای هیدراسیون کامل سیمان (حدود ۲۳/۰)

۳-۴- تعیین میزان واکنش پذیری با هیدروکسید کلسیم (خاصیت پوزولانی)

به طور کلی چندین روش برای بررسی و شناسایی خاصیت پوزولانی مواد استفاده می‌شود که می‌توان آن‌ها را در چهار گروه اصلی طبقه‌بندی کرد: ۱- رسانایی الکتریکی، ۲- آنالیز پراش اشعه X، ۳- ترموگراویمتری و ۴- تجزیه شیمیایی

^۱ شامل نمک سدیم، پتاسیم و سایر ترکیبات مشابه

گرفت و در نهایت برای نگهداری درون یخچال در دمای 4°C نگاهداری شد [۳۱]. همچنین لازم به ذکر است کشت در ظروفی با حجم ۲۵۰ میلی لیتر و حاوی ۱۵۰ میلی متر محیط کشت به مدت ۱۴ روز صورت گرفت و سعی گردید در طول انجام آزمایش دمای محیط کشت ثابت و در حدود $24 \pm 2^{\circ}\text{C}$ نگاه داشته شود.

جدول ۴- مقادیر موردنیاز از عناصر پرمصرف برای تهیه یک لیتر محیط کشت

ردیف	طول موج (nm)	شدت
۱	نور مرئی (۴۰۰-۷۰۰)	۳/۵ Klx
۲	UVA (۳۶۰-۴۰۰)	۰/۱ W/m^2

جدول ۵- مقادیر موردنیاز از عناصر کم مصرف برای تهیه یک لیتر محیط کشت

۳-۶-۱- نحوه اندازه گیری وزن تر و سنجش میزان کلروفیل a

ابتدا محیط کشت جلبک به مدت ۱۵ دقیقه، تحت سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه مورد سانتریفیوژ (ساخت شرکت سیگما) شد. سپس محیط کشت سانتریفیوژ شده تخلیه و آب اطراف جلبک‌ها، به آهستگی توسط کاغذ صافی خشک گردید و در نهایت وزن تر نمونه‌ها مشخص شد.

ردیف	نام عناصر پرمصرف	مقدار ماده ۱۰۰۰ cc استوک
۱	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	۷۵gr
۲	Na_2CO_3	۲۰gr
۳	K_2HPO_4	۴۰gr
۴	$\text{Na}_2\text{-EDTA}$	۱gr
۵	CaCl_2	۳۶gr
۶	Ferric Ammonium Citrate	۶gr
۷	Citric acid	۶gr

برای سنجش میزان کلروفیل a، ۵ میلی لیتر از محیط کشت، به مدت ۱۰ دقیقه و تحت سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ شد. سپس محلول رویی دور ریخته شد و به رسوب جلبکی باقی مانده ۵ میلی لیتر متانول اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴ درجه سانتی گراد در تاریکی نگاه داشته شد. پس از این مرحله دوباره نمونه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و جذب محلول رویی آن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Varia, Cary 50 ساخت کشور ایتالیا در طول موج ۶۶۵ نانومتر اندازه گیری شد. در نهایت غلظت رنگیزه‌ها با استفاده از رابطه ۲ بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر محاسبه و ارائه گردید [۳۲].

جدول ۶- مقادیر موردنیاز از عناصر کم مصرف برای تهیه یک لیتر محیط کشت

$$\text{Chl a } (\mu\text{g/ml}) = 13.9 \times A_{665} \times v \text{ methanol} / v \text{ sample}$$

ردیف	نام عناصر کم مصرف	مقدار ماده ۱۰۰۰ cc استوک
۱	H_3BO_3	۲ / ۸۶gr
۲	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۱ / ۸۱gr
۳	ZnSO_4	۰ / ۲۲۲gr
۴	$\text{Na}_2\text{MO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۰ / ۳۹gr
۵	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	۰ / ۰۷۹gr
۶	$\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۰ / ۰۴۹gr

۴- طرح اختلاط

در این آزمایش‌ها برای ساخت نمونه جهت آزمایش مقاومت فشاری ملات، هیدراسیون و حذف جلبک به ترتیب از ۹ و ۷ طرح اختلاط با جایگزینی درصد‌های مختلف نانو ذرات اکسیدروی نسبت به سیمان استفاده شد (جدول ۷ و ۸). نمونه‌های سیمانی مورد استفاده در آزمون بررسی حذف جلبک به گونه‌ای قالب گیری شد که سطح مقطع آن در تماس با محیط اطراف حدوداً برابر 92 cm^2 باشد.

باتوجه به آنچه پیش تر نیز بیان شد، جلبک برای رشد و نمو (فتوسنتز) و نانو ذرات اکسید روی به منظور فعال سازی خاصیت فوتوکاتالیستی نیاز به تابش فوتون‌های نورانی دارند. در نتیجه کل سیستم شامل نمونه سیمانی و جلبک‌ها تحت تابش نور مهتابی یکسان که نور فرابنفش ناچیزی داشت با مشخصات مندرج در جدول ۶ قرار گرفت. (نور فرابنفش می تواند عاملی در جهت کاهش رشد و مرگ جلبک‌ها باشد، در نتیجه می تواند سبب ایجاد خطا در طول انجام فرایند آزمایش‌ها گردد.)

جدول ۷- نسبت‌های طرح اختلاط خمیرهای سیمانی، جهت آزمایش هیدراسیون و حذف جلبک

ردیف	طرح	سیمان	نسبت نانو اکسیدروی جایگزین سیمان	نسبت آب به موادسیمانی
۱	Control	۱	۰	۰/۳
۲	Z-0.1	۱	۰/۰۰۱	۰/۳
۳	Z-0.25	۱	۰/۰۰۲۵	۰/۳
۴	Z-0.5	۱	۰/۰۰۵	۰/۳
۵	Z-0.75	۱	۰/۰۰۷۵	۰/۳
۶	Z-1	۱	۰/۰۱	۰/۳
۷	Z-3	۱	۰/۰۳	۰/۳
۸	Z-5	۱	۰/۰۵	۰/۳
۹	Z-7	۱	۰/۰۷	۰/۳

جدول ۸- نسبت‌های طرح اختلاط مخلوط‌های ملات در یک مترمکعب

ردیف	طرح	سیمان (kg/m ³)	نانو اکسیدروی (kg/m ³)	ماسه (kg/m ³)	آب (kg/m ³)
۱	Control	۶۰۰	۰	۱۳۵۰/۱	۲۸۸
۲	Z-0.1	۵۹۹/۴	۰/۶	۱۳۵۰/۳	۲۸۸
۳	Z-0.25	۵۹۸/۵	۱/۵	۱۳۵۰/۶	۲۸۸
۴	Z-0.5	۵۹۷	۳	۱۳۵۱/۱	۲۸۸
۵	Z-0.75	۵۹۵/۵	۴/۵	۱۳۵۱/۶	۲۸۸
۶	Z-1	۵۹۴	۶	۱۳۵۲/۱	۲۸۸
۷	Z-2	۵۸۸	۱۲	۱۳۵۴/۱	۲۸۸

جدول ۹- نحوه اختلاط ملات و خمیر سیمانی

ردیف	نحوه اختلاط	خمیر	ملات
۱	تهیه سوسپانسیون نانو ذرات	*	*
۲	اختلاط خشک کلیه مصالح (۲ دقیقه)		*
۳	افزودن آب و نانو ذرات سوسپانسیون شده در طی یک دقیقه	*	*
۴	هم زدن دستی (۱ دقیقه)	*	*
۵	دو دقیقه هم زدن توسط مخلوط‌کن	*	*
۶	توقف هم زدن به مدت ۳۰ ثانیه و جمع‌آوری ملات و خمیر از دور ظرف	*	*
۷	سه دقیقه هم زدن مجدد، توسط مخلوط‌کن	*	*
۸	توقف هم زدن به مدت ۳۰ ثانیه و جمع‌آوری ملات و خمیر از دور ظرف	*	*
۹	دو دقیقه هم زدن توسط مخلوط‌کن	*	*

۴-۱- نحوه اختلاط ملات و خمیرهای سیمانی

اختلاط مکانیکی مواد پایه سیمانی بر اساس روش استاندارد ASTM C35-82 صورت گرفت. همچنین جهت اطمینان از اختلاط مناسب و پخش شدن نانو ذرات سوسپانسیون شده، زمان اختلاط خمیر و ملات به ترتیب ۱۰ دقیقه لحاظ گردید. مراحل اختلاط ملات و خمیر در جدول ۹ تشریح شده است.

۵- نتایج

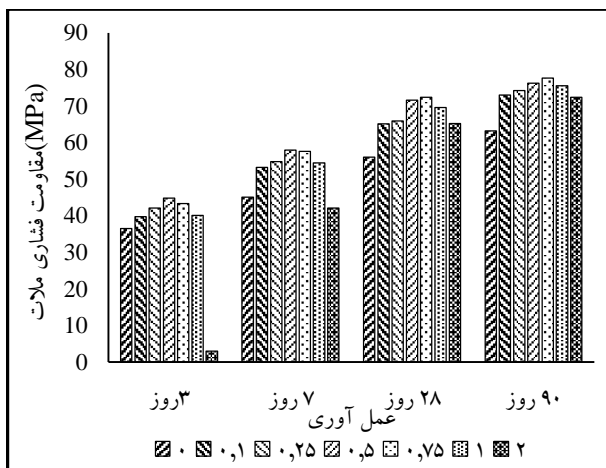
۵-۱- تعیین زمان گیرش سیمان

بررسی نتایج به‌دست آمده از آزمایش ویکات نشان می‌دهد، اضافه کردن نانو ذرات اکسیدروی حتی در درصدهای بسیار پایین (یک‌دهم تا هفتادوپنج صدم درصد) نیز تأثیر بسیار زیادی بر روند کاهش سرعت گیرش در خمیر سیمانی دارد. همچنین بررسی‌های بیشتر بر روی نتایج به‌دست آمده از شکل ۳ نشان می‌دهد؛ تفاضل گیرش نهایی و اولیه (مدت‌زمان گیرش نهایی) در مقایسه با گیرش اولیه مقدار بسیار کمتری است. در نتیجه می‌توان بیشترین عملکرد این نانوذره را بر روی روند گیرش اولیه دانست به‌طوری‌که اضافه کردن این ماده سبب دیرگیر شدن خمیرسیمان به‌ویژه در زمان گیرش اولیه می‌گردد.

درصدهای مختلف نانو ذرات اکسیدروی در خمیرسیمان بر نسبت مدت زمان گیرش اولیه به مدت زمان تفاضل گیرش اولیه و نهایی تأثیر چندان و قابل ملاحظه‌ای ندارد و احتمالاً این روند می‌تواند به نوعی ثابت باشد.

۵-۲- مقاومت فشاری

شکل ۵ نتایج مقاومت فشاری ملات با درصدهای مختلف نانو اکسیدروی نشان می‌دهد.

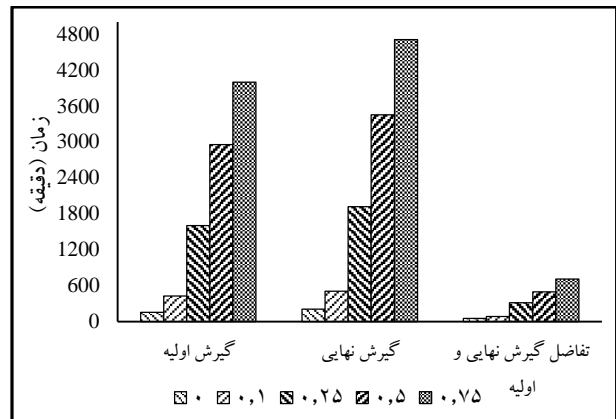


شکل ۵- نتایج مقاومت فشاری درصدهای مختلف ملات با ZnO

همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود استفاده از نانو ذرات اکسیدروی به‌طور کلی سبب افزایش مقاومت ملات‌ها گردیده است. به طوری که با افزایش نسبت نانو ذرات مصرفی در ملات، روند افزایش مقاومت در سنین اولیه کندتر گردیده و این میزان با افزایش سن (دوره عمل‌آوری) رشد پیدا می‌کند. تنها در نمونه حاوی ۲ درصد در سن ۳ و ۷ روز با کاهش مقاومت نسبت به مخلوط کنترل روبه‌رو هستیم که البته این افت مقاومت نیز در سن ۲۸ روز جبران شده و افزایش مقاومت مشاهده می‌گردد. بیشترین مقاومت فشاری کسب‌شده نیز مربوط به طرح اختلاط حاوی ۰٫۷۵ درصد نانو اکسیدروی در سن ۹۰ روز است. این در حالی است که این مخلوط در سنین ۳ و ۷ روز، دارای مقاومت فشاری کمتری نسبت به نمونه حاوی ۰٫۵ درصد نانو اکسیدروی است و با افزایش دوره عمل‌آوری تا سن ۹۰ روز، نسبتاً مقاومت فشاری آن افزایش می‌یابد.

شاید بتوان علت بهبود مقاومت را اثر کندکنندگی شدید نانو ذرات دانست. به طوری که کاهش سرعت گیرش در خمیرهای سیمانی،

بر همین اساس به‌منظور بهتر مشخص شدن این موضوع، اقدام به نسبت‌گیری از مدت زمان گیرش نهایی (تفاضل گیرش نهایی و اولیه) به مدت زمان گیرش اولیه در نمونه‌های حاوی نانو ذره اکسیدروی و نمونه مرجع (بدون نانو اکسیدروی) کرده که در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳- مقایسه بین روند گیرش اولیه، نهایی و تفاضل بین آن‌ها



شکل ۴- نسبت مدت زمان تفاضل گیرش اولیه و نهایی به زمان گیرش اولیه

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد، نسبت مدت زمان تفاضل گیرش اولیه و نهایی به مدت زمان گیرش اولیه در کلیه نمونه‌های حاوی نانو اکسیدروی نسبت به خمیر کنترل تقریباً نصف می‌باشد. نکته دیگری که وجود دارد؛ در نمونه‌های حاوی نانو اکسیدروی نسبت تفاضل مدت زمان گیرش اولیه و نهایی به مدت زمان گیرش اولیه تقریباً با یکدیگر برابرند (حدود ۰٫۱۷ تا ۰٫۱۹)؛ که این مقایسه تصدیق‌کننده این مهم می‌باشد که نانو ذرات اکسیدروی بیشترین تأثیر را بر روی زمان گیرش اولیه دارند و اضافه کردن درصدهای مختلف از این نانو ذره در کل باعث دیرگیر کردن سیمان می‌گردد. همچنین می‌توان دریافت، وجود

۵-۴- واکنش با هیدروکسید کلسیم

انحلال آهک (CaOH) در آب سبب آزادسازی مقادیر بسیار زیادی از یون‌های Ca^{2+} و OH^- در محیط محلول می‌گردد، در نتیجه رسانایی محلول در طول فرایند انحلال کامل هیدروکسید کلسیم افزایش می‌یابد. همان‌طور که در قبل نیز بیان شد پس از گذشت ۱۰ دقیقه از آغاز انحلال هیدروکسید کلسیم، مواد مورد آزمایش (نانو اکسیدروی، دوده سیلیسی و سرباره مس) به محلول اشباع هیدروکسید کلسیم افزوده گردیده و میزان تغییرات رسانایی الکتریکی محلول در پارامتر A ثبت گردید؛ که در پی آن با تثبیت یون‌های آزاد در محلول، رسانایی الکتریکی کاهش یافت. البته قبل از این مرحله تغییرات رسانایی مواد مورد بررسی در آب مقطر که ناشی از وجود ناخالصی‌هایی همچون نمک‌ها بود در پارامتر B لحاظ گردید. در نهایت مقادیر رسانایی ناشی از ناخالصی‌ها (B) را از مقادیر رسانایی که ناشی از انحلال مواد مورد آزمون در آب مقطر در هر بازه زمانی بود (A) کم کرده تا مقدار رسانایی اصلاح شده $(Ca)_t$ به دست آید (رابطه ۳).

$$(Ca) = A - B \quad (3)$$

در پایان برای بررسی میزان واکنش‌پذیری مواد مختلف با هیدروکسید کلسیم از پارامتر درصد کاهش رسانایی LC^1 استفاده شد؛ که هرچه عدد پارامتر LC (رابطه ۴) بیشتر باشد نشان از واکنش‌پذیری بیشتر ماده مورد بررسی با هیدروکسید کلسیم است.

$(Ca)_0$: رسانایی اصلاح شده در زمان صفر دقیقه

$$LC = \frac{(Ca)_0 - (Ca)_t}{(Ca)_0} \times 100 \quad (4)$$

$(Ca)_t$: رسانایی اصلاح شده در زمان دلخواه (در طول ۱۲۰ دقیقه)

LC: درصد کاهش رسانایی الکتریکی

نتایج به دست آمده در شکل ۷ نشان می‌دهد که نانو ذرات اکسیدروی از واکنش‌پذیری مناسبی با هیدروکسید کلسیم برخوردار می‌باشند. به طوری که در طول مدت انجام فرایند آزمایش (۱۲۰ دقیقه) درصد کاهش رسانایی الکتریکی (LC) برای نانو اکسیدروی برابر ۲۱/۸ درصد و برای دوده سیلیسی و پودر سرباره مس به ترتیب برابر ۳۲/۴ و ۱۵ درصد ثبت گردیده است. در نتیجه می‌توان دریافت که نانو ذرات اکسیدروی

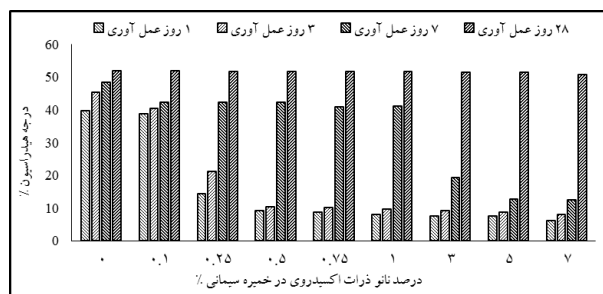
سبب شکل‌گیری آرام ریزساختار در این مخلوط‌ها گردیده، در نتیجه باعث ایجاد ساختار متراکم‌تر و مناسب‌تری در سنین بالا در مقایسه با سنین اولیه گردیده است. همچنین خود نانو ذرات نیز می‌توانند به طور مجزا سبب کاهش تخلخل در محیط مواد پایه سیمانی نیز گردد.

۵-۳- هیدراسیون سیمان

در این مطالعه به منظور بررسی اثرات نانو ذرات اکسیدروی بر فرایند هیدراسیون خمیرهای سیمانی، تأثیر درصدهای مختلف این نانو ذره در سنین مختلف مورد بحث و ارزیابی قرار گرفت. در شکل ۶ درجه هیدراسیون سیمان در خمیرهای سیمانی حاوی نانو اکسیدروی و خمیر کنترل نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد خمیر سیمانی کنترل (بدون نانو اکسیدروی) بخش قابل توجهی از مراحل هیدراسیون خود را در طول ۱ روز اول انجام داده و با افزایش سن، درجه هیدراسیون آن به میزان اندکی افزایش می‌یابد. این در حالی است که در خمیرهای حاوی نانو اکسیدروی با توجه به اثرات آن بر کندگیرکنندگی خمیر سیمانی این روند متفاوت می‌باشد.

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش گیرش و خاصیت دیرگیرکنندگی نانو ذرات اکسیدروی، با افزایش درصد این نانو ذرات در خمیر سیمانی درجه هیدراسیون نیز کاهش می‌یابد؛ که علت آن می‌تواند ناشی از کند کردن و یا ممانعت از هیدراته شدن ذرات سیمان باشد، سپس با توجه به درصد حضور نانو ذرات در خمیر سیمانی، پس از گذشت چند ساعت و یا چند روز، مجدداً فرایند هیدراته شدن ذرات سیمان تسریع می‌شود و درجه هیدراسیون بالا می‌رود.

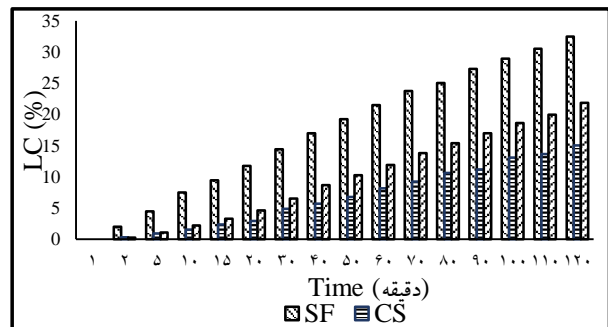


شکل ۶- درجه هیدراسیون در خمیر سیمانی

¹ Loss in conductivity

هیدراسیون در ساختار ملات‌ها استفاده شد. در این آزمون به منظور بررسی اثرات نانو ذرات اکسیدروی بر ریزساختار ملات، درصد‌های جایگزینی ۲، ۵/۰ و صفر در سنین ۷ و ۲۸ روز مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در اشکال ۸ مشاهده می‌گردد افزایش درصد جایگزینی نانو ذرات اکسیدروی در ملات‌ها به طرز قابل توجهی سبب بهبود ریزساختار و در پی آن باعث کاهش تخلخل و تشکیل ساختاری متراکم‌تر در محیط ملات‌ها گردیده است. همچنین مطابق آنچه انتظار می‌رود این پدیده با افزایش سن دوران عمل‌آوری ملات‌ها کامل‌تر شده و ساختار آن‌ها منسجم‌تر می‌شود. در بیان علت این پدیده، همان‌طور که پیش‌تر نیز در بند ۵-۱ بیان گردید افزایش درصد جایگزینی نانو ذرات اکسیدروی در خمیر سیمان، به طرز قابل توجهی سبب افزایش زمان گیرش می‌گردد؛ در نتیجه تشکیل آرام ریزساختار، سبب متراکم‌تر و منسجم‌تر شدن ساختار ملات‌ها می‌شود که در اشکال ۸ نیز اثرات این پدیده مشاهده می‌گردد. از طرف دیگر واکنش نانو ذرات اکسیدروی با هیدروکسید کلسیم که در بند ۵-۴ بررسی شد، می‌تواند عاملی در جهت بهبود ریزساختار و مشخصات دوام در ملات‌های حاوی این نانو ذرات باشد.

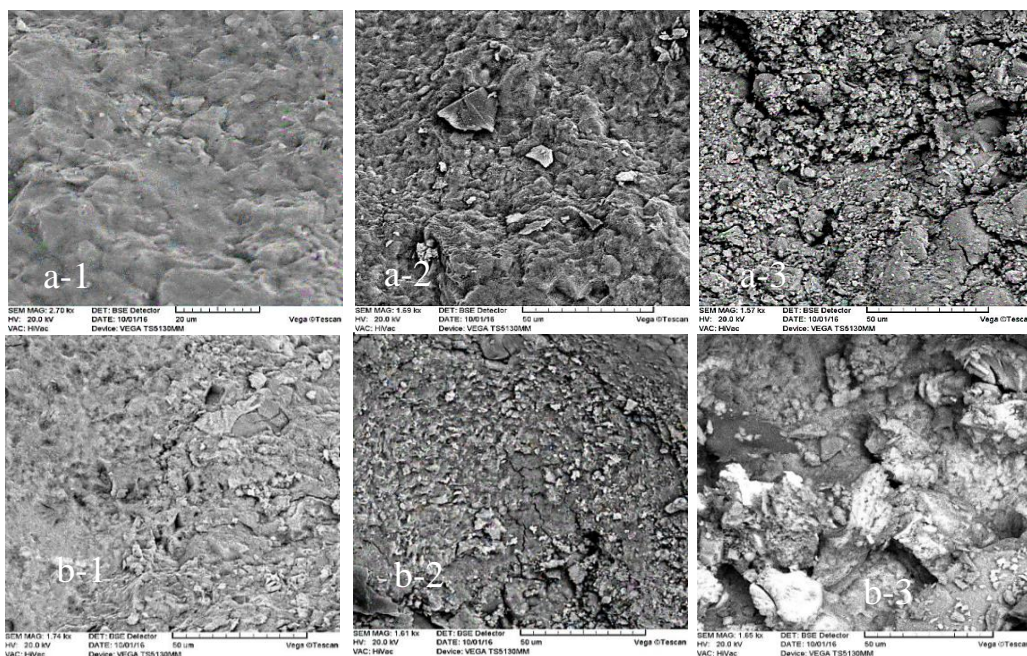
در مقایسه با دوده سیلیسی که جزو معروف‌ترین و پرمصرف‌ترین مواد پوزولانی است در حدود ۳۲ درصد دارای قدرت واکنش زایی کمتری با هیدروکسید کلسیم است و از طرف دیگر قدرت واکنش زایی آن نسبت به سرباره مس حدود ۳۱ درصد بیشتر می‌باشد. پس با توجه به آن که این نانو ذره در یک حد متوسطی بین این دو ماده پوزولانی قرار می‌گیرد می‌توان از آن قابلیت واکنش زایی مطلوبی با هیدروکسید کلسیم را انتظار داشت و در پی آن شاهد بهبود مشخصات مکانیکی و دوام بود.



شکل ۷- درصد کاهش رسانایی الکتریکی (LC)

۵-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

از تصویربرداری الکترونی به منظور بررسی بصری اثرات نانو ذرات اکسیدروی بر بهبود ریزساختار، وضعیت تراکم و محصولات



شکل ۸- تصاویر SEM مربوط به ملات‌های: a-1 ۲ درصد ZnO، ۲۸ روز عمل‌آوری، a-2 ۲ درصد ZnO، ۷ روز عمل‌آوری، b-1 ۰/۵ درصد ZnO، ۲۸ روز عمل‌آوری، b-2 ۰/۵ درصد ZnO، ۷ روز عمل‌آوری، c-1 بدون ZnO، ۲۸ روز عمل‌آوری، c-2 بدون ZnO، ۷ روز عمل‌آوری

۶-۵- حذف جلبک



شکل ۱۲- مقایسه (a) نمونه شاهد، (b) نمونه سیمانی بدون ZnO، (c) نمونه سیمانی حاوی ۰/۱ درصد Zn

۶- نتیجه گیری

بر اساس آزمایش‌ها و بحث‌های پیرامونی نتایج زیر حاصل شد:
 ۱- نتایج به دست آمده از آزمایش گیرش نشان می‌دهد نانو اکسیدروی از خاصیت دیرگیرکنندگی بالایی در محیط مواد پایه سیمانی برخوردار است. به طوری که در درصد‌های بسیار پایین نیز تأثیر قابل توجهی بر روند کاهش سرعت گیرش در خمیر سیمانی دارد.

۲- به طور کلی استفاده از نانو ذرات اکسید روی سبب افزایش مقاومت مواد پایه سیمانی می‌گردد. همچنین بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد بهترین عملکرد آن در ۰/۷۵ درصد جای-گزینی نانو اکسیدروی و در سن ۹۰ روز می‌باشد.

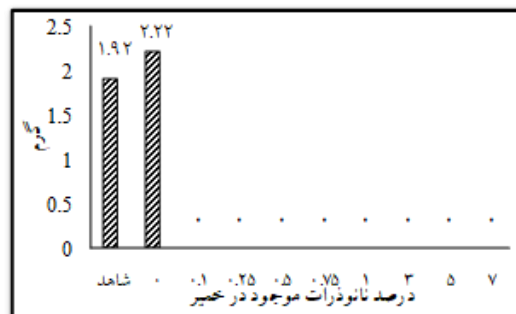
۳- با توجه به کندگیرکنندگی خمیر سیمانی توسط نانو ذرات اکسیدروی درجه هیدراسیون با افزایش جایگزینی این نانو ذره کاهش می‌یابد. درحالی که با افزایش زمان عمل‌آوری درجه هیدراسیون آن افزایش می‌یابد.

۴- نانو ذرات اکسیدروی از واکنش‌پذیری مناسبی با هیدروکسید کلسیم برخوردار است که می‌تواند سبب بهبود مشخصات مکانیکی و دوام مواد پایه سیمانی گردد.

۵- بر اساس نتایج میکروسکوپ الکترونی نانو ذرات اکسیدروی عملکرد قابل توجهی در بهبود ریزساختار و تشکیل ساختاری منسجم‌تر دارند.

۶- سطوح مواد پایه سیمانی حاوی نانو اکسیدروی، حتی در درصد‌های بسیار پایین (۰/۱ درصد) نیز از خاصیت فوتوکاتالیستی بسیار بالایی برخوردار می‌باشند و قادرند مانع از رشد و نمو گونه‌های جلبک سبز-آبی گردد. به طوری که می‌تواند این میکروارگانیسم را به کلی از محیط در تماس با این سطوح حذف نماید.

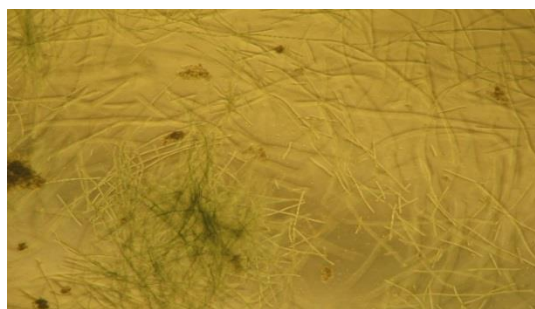
اثر خمیرهای سیمانی حاوی نانو ذرات اکسیدروی در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد غلظت‌های مختلف استفاده شده از نانو ذرات، باعث بازدارندگی شدید رشد جلبک شده؛ به طوری که بعد از گذشت ۱۴ روز، هیچ گونه رشد جلبکی در مراحل آزمون مشاهده نشد. تنها محیط کشت شاهد (که بدون خمیر سیمانی و نانوذره بود) و همچنین محیط کشت حاوی خمیر سیمانی بدون نانوذره، رشد جلبک در آن نمایان شد. همچنین به دلیل بازدارندگی شدید و عدم رشد جلبک میزان کلروفیل در کشت‌های دارای نانوذره اکسیدروی صفر بود (شکل ۱۰). (نمونه شاهد آزمایش، بدون حضور هر گونه آزمون سیمانی است). لازم به ذکر است به منظور کسب اطمینان بیشتر، این آزمایش تا ۱۲۰ روز ادامه یافت و هیچ گونه اثری از رشد جلبک مشاهده نشد.



شکل ۹- وزن تر جلبک



شکل ۱۰- میزان کلروفیل جلبک



شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپی جلبک

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از زحمات و همکاری صمیمانه سرکار خانم زارع منصوری کمال تقدیر و تشکر را نمایند.

۷- منابع

- [1]. مدنی، سیدحسام و امیرخاقانی بروجنی، ۱۳۹۴، بررسی نقش نانودی اکسید تیتانیوم در کاهش آلودگی های زیست محیطی و افزایش خواص فوتوکاتالیستی و مکانیکی ملات سیمان، نخستین سمینار ملی کاربرد فناوری نانو در صنعت بتن (افق ها و چالش ها)، گرمسار.
- [2]. مدنی، سیدحسام؛ امیر خاقانی بروجنی و محمد کوشافر، ۱۳۹۵، بررسی عملکرد پوشش های سیمانی حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در محیط داخلی و خارجی ساختمان ها، سمینار ملی بتن های سازگار با محیط زیست، موسسه آموزش عالی علاءالدوله سمنانی.
- [3]. S. COLIPA, "OPINION ON Zinc oxide (nano form)," 2012.
- [4]. W. Wu, C. Jiang, and V. A. L. Roy, "Recent progress in magnetic iron oxide-semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts," *Nanoscale*, vol. 7, no. 1, pp. 38–58, 2015.
- [5]. Q. Li, S. Mahendra, D. Y. Lyon, L. Brunet, M. V Liga, D. Li, and P. J. J. Alvarez, "Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications," *Water Res.*, vol. 42, no. 18, pp. 4591–4602, 2008.
- [6]. L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, N. Daskalakis, L. Jeuken, M. Povey, A. J. O'Neill, and D. W. York, "Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against E. coli," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, no. 5, pp. 1625–1636, 2010.
- [7]. C. A. Linkous, G. J. Carter, D. B. Locuson, A. J. Ouellette, D. K. Slattery, and L. A. Smitha, "Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO₂, WO₃, and cocatalyst modifications," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 22, pp. 4754–4758, 2000.
- [8]. T. Martinez, A. Bertron, G. Escadeillas, and E. Ringot, "Algal growth inhibition on cement mortar: Efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 89, pp. 115–125, 2014.
- [9]. B. Li, T. Liu, Y. Wang, and Z. Wang, "ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 377, no. 1, pp. 114–121, 2012.
- [10]. A. A. Khodja, T. Sehili, J.-F. Pilichowski, and P. Boule, "Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 141, no. 2, pp. 231–239, 2001.
- [11]. C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, and H. D. Mansilla, "Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions," *Catal. Today*, vol. 76, no. 2, pp. 235–246, 2002.
- [12]. G. Hüsken, M. Hunger, and H. J. H. Brouwers, "Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification," *Build. Environ.*, vol. 44, no. 12, pp. 2463–2474, 2009.
- [13]. A. Bagheri, T. Parhizkar, H. Madani, and A. M. Raisghasemi, "The influence of different preparation methods on the aggregation status of pyrogenic nanosilicas used in concrete," *Mater. Struct.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 135–143, 2013.
- [14]. C. Sauter, M. A. Emin, H. P. Schuchmann, and S. Tavman, "Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and de-agglomeration of nanoparticles," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 4, pp. 517–523, 2008.
- [15]. INSO 2931, 1st.revision 2014. White Cement - Specifications and Conformity Criteria.
- [16]. ASTM C 33/C 33M: 2013, Standard Specification for Concrete Aggregates.
- [17]. W. A. Moura, J. P. Gonçalves, and M. B. L. Lima, "Copper slag waste as a supplementary cementing material to concrete," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 7, pp. 2226–2230, 2007.
- [18]. H. Vikan and H. Justnes, "Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 11, pp. 1512–1517, 2007.
- [19]. B. Nowruzi, R.-A. Khavari-Nejad, K. Sivonen, B. Kazemi, F. Najafi, and T. Nejadstari, "Identification and toxigenic potential of a Nostoc sp.," *Algae*, vol. 27, no. 4, pp. 303–313, 2012.
- [20]. BS 1881 Part 116, Method for determination of compressive strength of concrete, British Standard, 1983.
- [21] ASTM C191-08: Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle.
- [22]. P. K. Mehta, "Concrete. Structure, properties and materials," 1986.
- [23]. H. F. W. Taylor, "Cement chemistry," 1997.

- [24]. N. Neithalath, J. Persun, and A. Hossain, "Hydration in high-performance cementitious systems containing vitreous calcium aluminosilicate or silica fume," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 6, pp. 473–481, 2009.
- [25]. T. Saeki and P. J. M. Monteiro, "A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixtures," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 1914–1921, 2005.
- [26]. V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin, and A. H. Delgado, *Handbook of thermal analysis of construction materials*. William Andrew, 2002.
- [27]. P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, and V. Baroghel-Bouny, "Predicting Ca (OH) 2 content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 2, pp. 255–265, 2004.
- [28]. P. C. Hewlett, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 1998," Arnold, London, pp. 83–85.
- [29]. M. P. de Luxán, F. Madruga, and J. Saavedra, "Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 63–68, 1989.
- [30]. J. Paya, M. V Borrachero, J. Monzo, E. Peris-Mora, and F. Amahjour, "Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 1, pp. 41–49, 2001.
- [31] Stanier RY, Kunisawa R, Mandel M & Cohen-Bazire G (1971) Purification and properties of unicellular blue-green algae (Order Chroococcales). *Bacteriol. Rev. media recipes* 35: 171-205.
- [32] Y. J. Dai, S. M. Wei, Y. P. Xiao, S. R. Jia, and N. Tan, "Effect of light with different wavelengths on *Nostoc flagelliforme* cells in liquid culture," *J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 23, no. 4, pp. 534–538, 2011.

The Influence of Zinc Oxide nanoparticles on the microstructural properties of cement mortars and the performance on the removal of a type of algae

Amir Khaghani boroujeni

M.Sc. Civil engineering faculty, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran M. Rakhshani

Hesam Madani *

Assistant Professor, Civil engineering faculty, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

Hakimeh Mansoori

Assistant Professor, Biology faculty, Shahid Bahonar University of Kerman

Abstract

In recent years, several researches have been carried out to investigate the applications of nano science in the concrete technology. It appears that by combination of nano science and concrete technology, new scientific horizons could be opened and high quality construction and building materials may be produced. . As a matter of fact, some types of nano materials have photocatalytic characteristics and could disintegrate the pollutants and various types of organic substances. Hence, utilizing nano technology, multi-purpose materials with enhanced characteristics and new applications such as self- cleaning surfaces could be produced. Several types of nano materials have photocatalytic characteristics, which among them nano ZnO and TiO₂ have found higher attention. The influence of TiO₂ on the cement based materials has been the subject of several researches. However, nano ZnO was not considered appreciably. Thus, in the present study, the performance of different percentages of Nano ZnO on the mechanical and microstructural properties of concrete has been investigated. The studied properties were setting times, compressive strength, hydration degree, reaction with calcium hydroxide and microstructural analysis by scanning electron microscopy images (SEM). Moreover, with regards to the photocatalytic properties of this material, the influence of nano ZnO on the removal of a type of algae was scrutinized. The results indicate that nano-ZnO could significantly increase the initial and final setting times, leading to the slow formation of microstructure at very early ages. Furthermore, the photocatalytic investigation showed that the mortar surfaces containing these nanoparticles could prevent the growth of the blue-green algae.

Keywords: nano zinc oxide, cement based materials, durability and mechanical properties, algae.

* Corresponding Author: h.madani@kgut.ac.ir