پژوهش و فناوری محیط زیست،۱۴۰۰ ۶(۱۰)، ۷۳-۸۴

پژوهش و فناوری محیط زیست

وبگاه نشریه: www.journal.eri.acecr.ir

پژوهشکده محیط زیست

شاپا الکترونیکی: ۲۶۷۶-۳۰۶۰

# امکان‌سنجی نیترات‌زدایی از آب آشامیدنی با استفاده از بستر فتوکاتالیستی بتن فراتوانمند

**سما تجسسی*[۱]، جلیل باران دوست[۲]، رمضان واقعی[۱]، فریبا استوار[۳]، سعید پورکریم[۴]**

*۱- گروه مهندسی عمران،دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شاهرود، سمنان، ایران*

*۲- گروه مهندسی عمران،دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران*

*۳- گروه مهندسی عمران،دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران*

*۴- دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران*

## چکیده

حذف نیترات از آب آشامیدنی سابقه تحقیقاتی بیش از سه دهه از مطالعات محققین حوزه تصفیه آب را به خود اختصاص داده است و همچنان زمینه فعالیت بسیاری از موضوعات تحقیقاتی است. هدف اصلی از مطالعه در این حوزه، ارائه راهکارهای موثر و ارتقا یافته با اصلاح روش‌های حذف نیترات از آب آشامیدنی با حداقل هزینه و حداقل اثر سوء بر محیط‌زیست است. استفاده از فرایند فتوکاتالیستی برای نیترات‌زدایی موضوع جدیدی نیست، اما هنوز ابهامات زیادی درباره این موضوع مطرح است. در این مطالعه، امکان‌سنجی کاربرد دو فتوکاتالیست مختلف بر روی بستر بتن فراتوانمند (UHPC) مورد بحث واقع شده است. این بستر جدید به‌وسیله ادغام شدن فتوکاتالیست در ماتریسی سیمانی که به صورت یک لایه فعال بر سطح این بتن عمل می‌کند، ساخته می‌شود. بهره‌وری و کارایی بلند مدت این سطح فعال بدون افت قابل توجه فتوکاتالیست واقع شده بر روی سطح، قابل دستیابی است. در این تحقیق امکان استفاده از لایه‌های فتوکاتالیستی بر روی عناصر ساخته شده از بتن فراتوانمند همچون کانال‌های آبرسانی مورد ارزیابی قرار گرفت و چالش‌های استفاده از چنین لایه‌هایی بر سطوح UHPC تشریح شد. با توجه به تحقیقات صورت گرفته، مشخص شد که استفاده از ۱ تا ۱۰٪ فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید می‌تواند تا ۲۰٪ بهره‌وری در کاهش اکسیدهای نیتروژن را به همراه داشته باشد که معیار مناسبی جهت سنجش میزان کاهش نیترات در آبهای آلوده است و بستر ثابت کامپوزیت سیمانی به‌عنوان ماتریس سازگار و تثبیت کننده این فتوکاتالیست، پتانسیل خوبی جهت کاربردهای تصفیه فتوکاتالیستی دارد.

**کلید واژه‌ها:** اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه فتوکاتالیستی، تیتانیوم دی اکسید، کامپوزیت سیمانی

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول: sama.tajasosi@yahoo.com

Journal of Environmental Research and Technology, 6(10)2021. 73-84

Journal of Environmental Research and Technology

journal homepage: www.journal.eri.acecr.ir

Environmental Research institute

Online ISSN: 3060-2676

# Feasibility study of denitrification from drinking water using photocatalytic substrate of ultra-high performance concrete

**Sama Tajasosi[*1], Jalil Barandoost[2], Ramezan Vagheie[1], Fariba Ostovar[3], Saeed Pourkarim[4]**

1- Department of Civil Engineering, Shahroud University of Technology, Semnan, Iran
2- Department of Civil Engineering, University of Guilan, Guilan, Iran
3- Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Urmia University, Urmia, Azerbaijan, Iran
4-Faculty of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

**Abstract**

Nitrate removal from drinking water has a research history of more than three decades in the field of water treatment studies and is still the subject of many research topics. The main purpose of this study is to provide effective and improved solutions by modifying the methods of nitrate removal from drinking water with minimal cost and minimal adverse effects on the environment. The use of photocatalytic process for denitrification is not new, but there are still many ambiguities about this issue. In this study, the feasibility of using two different photocatalysts on an ultra-high performance concrete substrate (UHPC) is discussed. This new substrate can be achieved by merging the photocatalyst into a cement matrix that acts as an active layer on the concrete surface. Long-term productivity and efficiency of this active surface without significant drop of the photocatalyst efficiency is achievable. In this study, the possibility of using photocatalytic layers on elements made of UHPC such as water supply channels was evaluated and the challenges of using such layers on UHPC surfaces were described. According to the researches, it was found that the use of 1 to 10% titanium dioxide photocatalyst can reach up to 20% efficiency in reducing nitrogen oxides, which is a good measure of nitrate reduction in polluted water and cement composite fixed bed as a compatible and stabilizing matrix of this photocatalyst has good potential for photocatalytic treatment applications.

**Keywords**: Advanced oxidation, Cement composite, Photocatalytic treatment, Titanium dioxide

* Corresponding author E-mail address: sama.tajasosi@yahoo.com

**مقدمه**

صنعت آب یکی از صنایع قدیمی با سابقه‌ای طولانی در تحقیقات است. اما حرکت به سمت روش‌های اقتصادی نوین و پاک همواره در اولویت محققان این حوزه بوده است. استفاده از پرتوی فرابنفش UV[1] خورشید برای تصفیه آب، موضوع جدیدی نیست اما استفاده از فتوکاتالیست به‌عنوان یک تصفیه کننده موثر، همچنان در مسیر تحقیق و توسعه است (زوشکه[2] و همکاران، ۲۰۱۴؛ لیا[3] و همکاران، ۲۰۱۹؛ شاه[4] و همکاران، ۲۰۲۱).

نیترات ($NO_3$) یک یون پایدار و کامل محلول در آب است که پتانسیل پایینی در ته‌نشینی و جذب دارد. ویژگی‌های شیمیایی ترکیبات نیترات باعث می‌شود تا حذف از محلول‌های آبی با استفاده از فن‌آوری‌های تصفیه رایج بسیار دشوار شود (نوغلو[5] و همکاران، ۲۰۰۲) نیترات‌ها ترکیباتی بالقوه مضر برای سلامت انسان هستند زیرا می‌توانند به نیتریت در بدن انسان تبدیل شده و موجب بیماری‌های مختلفی از جمله: سندرم بچه آبی، سرطان یا فشار خون شوند (وارد[6] و همکاران، ۲۰۱۸). افزایش تعداد مواد شیمیایی خطرناک در منابع اولیه آب آشامیدنی، نیاز به توسعه فن‌آوری‌های پایش و اصلاح آب را افزایش می‌دهد. این آلاینده‌ها را می‌توان با استفاده از روش‌های شیمیایی، بیولوژیکی یا کاتالیستی از آب حذف یا خنثی نمود (سینسرو[7]، ۲۰۰۲؛ گریدی[8] و همکاران، ۲۰۱۱؛ پیچت[9]، ۲۰۱۳).

کاهش کاتالیستی با استفاده از کاتالیست‌های دوپ[10] شده با فلز، به‌عنوان یک تکنولوژی امیدوارکننده با مزیت اجتناب از تشکیل پسماندهای جامد یا مایع حاصل از تصفیه، پیشنهاد شده است. اشکال اصلی فرآیند نیترات‌زدایی فتوکاتالیستی، تشکیل آمونیاک به‌عنوان محصول جانبی است، که در آب آشامیدنی نامطلوب می‌باشد (کاپور و ویراراقوان[11]، ۱۹۹۷؛ سوارس[12] و همکاران، ۲۰۰۹). از سوی دیگر، نشان داده شده است که فرآیندهای فتوکاتالیستی برای کنترل و کاهش طیف وسیعی از آلاینده‌های آب مناسب هستند.

مواد مبتنی بر تیتانیوم دی اکسید ( $TiO_2$ ) به دلیل پایداری بالای آن‌ها، سمیت پایین و خواص الکتریکی مناسب به طور گسترده به کار گرفته می‌شوند (پلاز[13] و همکاران، ۲۰۱۲؛ شاند و اندرسون[14]، ۲۰۱۳). مطالعات متعددی در رابطه با پتانسیل نیترات‌زدایی در محلول‌های آلوده با بهره گیری از این فتوکاتالیست، گزارش شده‌است (اندرسون[15]، ۲۰۱۱؛ کمینامی[16] و همکاران، ۲۰۰۵؛ هیرایاما[17] و همکاران، ۲۰۱۴). با وجود پتانسیل این دسته از مواد، مطالعات محدودی تجزیه نیترات و تبدیل به گاز نیتروژن را گزارش کرده‌اند (کیم[18] و همکاران، ۲۰۰۷؛ ویلاس[19] و همکاران، ۲۰۰۷؛ اولم[20] و همکاران، ۲۰۰۷).

کاربرد فتوکاتالیست‌ها در بتن در سال‌های اخیر افزایش یافته است و بتن‌های خود-تمیزکننده که متولد دنیای فن‌آوری امروز هستند به سرعت راه صنعتی شدن را پیموده اند (کوچک[21] و همکاران، ۲۰۱۲).

توسعه پایدار، به ویژه پایداری زیست‌محیطی، به‌عنوان یک مساله کلیدی همواره مطرح بوده است و نگرانی ویژه ای را در میان دولت‌ها، سیاستگذاران، پژوهشگران، صنایع و عموم برانگیخته است.

---

[1] Ultra-Violet
[2] Zoschke
[3] Lia
[4] Shah
[5] Nuhoglua
[6] Ward
[7] Sincero
[8] Grady
[9] Pichat
[10] Dope
[11] Kapoor & Virarghavan
[12] Soares
[13] Pelaez
[14] Shand & Anderson
[15] Anderson
[16] Kominami
[17] Hirayama
[18] Kim
[19] Vilas
[20] Ulm
[21] Cucek

در توسعه پایدار، پیاده‌سازی سیستم‌های مدیریت محیطی مبتنی بر استانداردهای بین‌المللی و مقررات محیط زیستی می‌باشد (چیارینی[۱]، (چیارینی[۱]، ۲۰۱۲ و ۲۰۱۳) بتن یکی از مولفه‌های اصلی شهرهای مدرن امروزی است و اساسی بر زیرساخت‌های عمرانی آن می‌باشد. این این مصالح یکی از مهم‌ترین عناصر محیط شهری است و پتانسیل بالایی برای بهره‌مند شدن از مولفه پایدارسازی محیط‌زیست دارد. اگر سطح بتن با لایه ای از $TiO_2$ پوشانده شود، با تابش UV خورشید، ذرات آلی و آلاینده‌های هوا را به تدریج تجزیه و خنثی می‌سازد (لی[۲] و و همکاران، ۲۰۱۰؛ یو[۳] و همکاران، ۲۰۱۴). از این نوع بتن در برخی از ساختمان‌ها و پیاده‌روها استفاده شده است(انجمن سیمان پرتلند[۴]،۲۰۱۴؛ آزبورن[۵] و همکاران، ۲۰۱۲). چِن و چو (۲۰۱۱) در تحقیق خود از اکسیداسیون فتوکاتالیستی ناهمگن بر روی یک جاده بتنی برای تصفیه هوای شهری از طریق کاهش اکسیدهای نیتروژن استفاده نمودند (چن و چو[۶]، ۲۰۱۱). همچنین لینگ و پون[۷](۲۰۱۴) یک کامپوزیت سیمانی را با مخلوط خشک حاوی شیشه پسماند و $TiO_2$ به‌عنوان کاتالیزور توسعه دادند. یوسفی[۸] (۲۰۱۳) تاثیر پودر نانو $TiO_2$ را بر روی مشخصات مکانیکی و روانی مخلوط سیمانی مطالعه کرد. در تحقیق دیگری، اثرات مثبت کاربرد فتوکاتالیست $TiO_2$ بر مشخصات مکانیکی و کاهش اکسیدهای نیتروژن صورت گرفت و مشخص شد که با افزودن این فتوکاتالیست تا ۷.۷ برابر قابلیت تجزیه اکسیدهای نیتروژن افزایش یافت (چوی و همکاران[۹]، ۲۰۲۱).

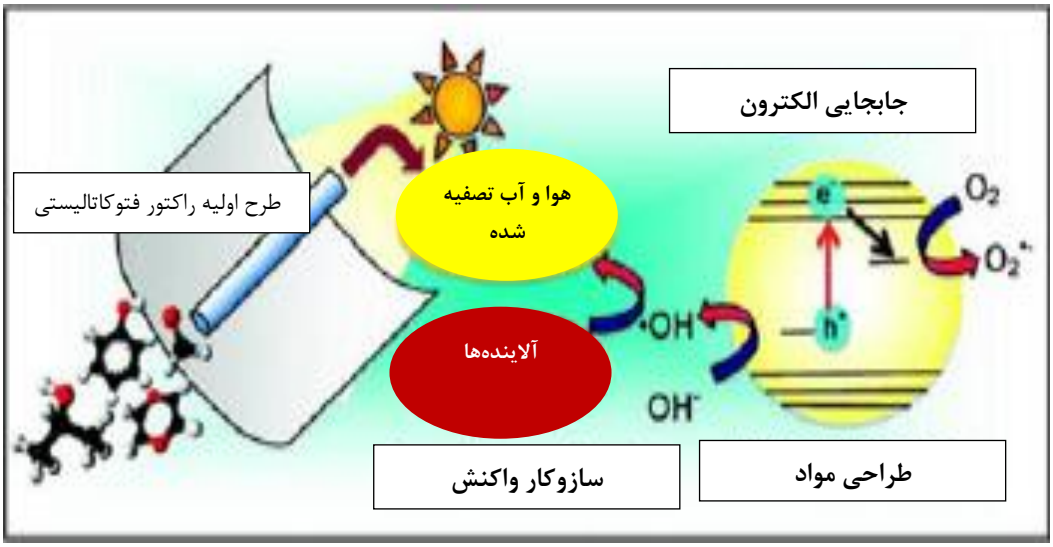
با این حال، با توجه به سطح خشن بتن، هیچ بتنی واقعاً خود-تمیز کننده نیست، زیرا باقی‌مانده آلاینده‌ها سطح بتن را لکه دار نموده و عملکرد فتوکاتالیستی سطح آن را کاهش می‌دهند، اما این آلاینده‌ها روی سطوح صاف تر و با استحکام بالاتر به راحتی شسته شده و جدا می‌شوند. اگر سطح مورد نظر به اندازه کافی صاف باشد، باقیمانده آلودگی‌ها توسط باران شسته خواهد شد. سیلیکات کلسیم هیدراته (C.S.H.) ، محصول اصلی هیدراتاسیون سیمان پرتلند، که حدود ۶۰٪ ~ ۷۵٪ از خمیر سیمان سخت شده را تشکیل می‌دهد (اندرو[۱۰] و همکاران، ۲۰۰۷) و به طور کلی به نام ژل (جنینگز[۱۱]، ۲۰۰۸) و یا رسوب (شرر[۱۲]، ۱۹۹۹) C.S.H. شناخته می‌شود، به صورت گسترده‌ای ساختار آمورف یا غیرکریستالی دارد (تیلور[۱۳]، ۱۹۹۳). نانوذرات گرانولی غیرکریستالی (کنستانتینیدس و اولم[۱۴]، ۲۰۰۷) از C.S.H. برای تهیه بتن‌هایی با سطح فوق العاده صاف استفاده می‌شوند که روش مورد نظر ثبت اختراعی به نام سطوح خاص دارد (شن[۱۵] و همکاران، ۲۰۱۱).

- **سازوکار تصفیه آب**

روش تصفیه فتوکاتالیستی آب آلوده از سال ۱۹۷۶ توسط جامعه علمی مورد مطالعه قرار گرفته است (کری[۱۶] و همکاران، ۱۹۷۶؛ لی[۱۷] و پارک، ۲۰۱۳). در طول سالهای گذشته، بخشی از کاربردهای مهم در مورد تجزیه سموم طبیعی در آب، پالایش هوا و فعالیت فتوکاتالیستی موثر در تجزیه باکتری‌ها جهت تولید مصالح ساختمانی "خود-تمیزکننده" مورد مطالعه قرار گرفته‌است (چن و پون[۱۸]، ۲۰۰۹). اکسیداسیون فتوکاتالیستی در برابر پرتو فرابنفش (UV) اتفاق می‌افتد. یک فوتون نوری توسط $TiO_2$ جذب می‌شود که واکنش ترکیبی لازم را با ایجاد یک الکترون و یک جفت حفره مثبت آغاز می‌کند. سپس حفره مثبت می‌تواند رادیکال‌های هیدروکسیل را از طریق واکنش با آب تولید کند که در شکل ۱ نشان داده شده است (چن و پون، ۲۰۰۹).

---

[1] Chiarini
[2] Li
[3] Yu
[4] Portland Cement Association
[5] Osborn
[6] Chen& Chu
[7] Ling & Poon
[8] Yousefi
[9] Choi
[10] Andrew
[11] Jennings
[12] Scherer
[13] Taylor
[14] Constantinides & Ulm
[15] Shen
[16] Carey
[17] Lee
[18] Chen & Poon




**شکل ۱: طرح کلی اثر متقابل رفتار فتوکاتالیستی، رآکتور و مکانیزم واکنش فتوکاتالیستی (چن و پون، ۲۰۰۹)**

دو نوع واکنش به‌عنوان بخشی از این پدیده اتفاق می‌افتد؛ یکی از مراحل این است که فرآیند تحریک - احیا برای تجزیه مواد آغاز می‌شود و دیگری عکس فرآیند تحریک نوری به واسطه آبدوستی است. انرژی نور تابیده باعث می‌شود که واکنش اکسیداسیون - احیا، مواد آلاینده را تجزیه کند که به واسطه آبدوستی شدید، مواد بر روی سطح فتوکاتالیستی تجزیه می‌شوند. در پژوهش حاضر تلاش گردیده است تا با تحلیل انواع رواش‌های تصفیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های آب و همچنین بیان پتانسیل‌های بسترهای ثابت با دوام بالا همچون بتن فراتوانمند[1] ، رهیافتی جدید در حوزه تصفیه آب ارائه شده و چگونگی مستندسازی و صنعتی‌سازی فناوری اشاره شده به صورت مستدل و علمی مورد بحث واقع شده است.

## مواد، روش ساخت و آزمون‌ها

سنتز فتوکاتالیست‌های بر پایه $AgNO_3$ یکی از موضوعاتی است که توسط محققین دنبال می‌شود (لی[2] و همکاران، ۲۰۱۶). در یکی از پژوهش‌ها، ترکیباتی همچون $Cu(NO)_2$، $FeCl_2$ و NaOH KBr (Aldrich) و همچنین و $TiO_2$ صنعتی از نوع P25 با سطح ویژه ۱۰۰ تا ۲۵۰ مترمربع بر گرم نیز مورد استفاده قرار گرفته اند. خوشه‌های پشتیبانی شده در پژوهش مذکور از طریق فرآیند بسترنشانی نوری کنترل‌شده با استفاده از حلال‌های پایه ترکیبات فلزی و همچنین با روش اشباع استاندارد سنتز شده‌اند. فرآیند اول روشی عالی برای دستیابی به نانوذرات اصلاح شده با توزیع اندازه ذره محدود است. همه مواد شیمیایی مصرف شده با آنالیزهای شیمیایی صنعتی و مستقیماً بدون خالص‌سازی استفاده شدند. در این مطالعه از آب دوبار تقطیر شده و فوق خالص استفاده شد. پیش سازهای ZnO و Cu نیز جهت افزایش بهره‌وری مورد استفاده قرار گرفتند. $ZnCl_2$ و $Cu(NO)_2$ و همچنین سدیم هیدروکسید، برای توزیع ZnO در محلول آبی استفاده شدند. روش تشریح شده جهت تولید نانوذرات اکسید روی بدین‌صورت می‌باشد: ۵ گرم محلول $ZnCl_2$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد حل شده و در عین حال، ۲۰ گرم سدیم هیدروکسید در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در یک ظرف جداگانه حل شد. سپس، ۱۶ میلی‌لیتر از محلول هیدروکسید سدیم آماده شده به محلول $ZnCl_2$ اضافه شد. محلول آبی حاصل بدون هیچ گونه عملیاتی به سوسپانسیون سفید شیری رنگ تبدیل شد. واکنش طی مدت ۲ ساعت تکمیل گردید. مخلوط حاصل با پنج بار شستشوی با آب مقطر و تبلورسازی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد قبل از اینکه در نهایت محصول متبلور به شکل پودر تبدیل شود، ZnO: xCu با استفاده از روش اشباع مرطوب تهیه گردید. برای تهیه نمونه‌هایی با دوپ‌های مختلف مس، پودر اولیه ZnO با محلول نیترات مس با غلظت‌های مختلف (۱۵، ۲۵، ۳۵ درصد) در تماس قرار گرفت و در نهایت، کاتالیست‌های تهیه شده توسط آنالیز XRF مورد ارزیابی و صحت‌سنجی قرار گرفتند (تقوی[3] و همکاران، ۲۰۲۱).

[1] Ultra-High Performance Concrete (UHPC)
[2] Li
[3] Taghavi

- **کاربرد مواد فتوکاتالیستی در کامپوزیت‌های سیمانی**

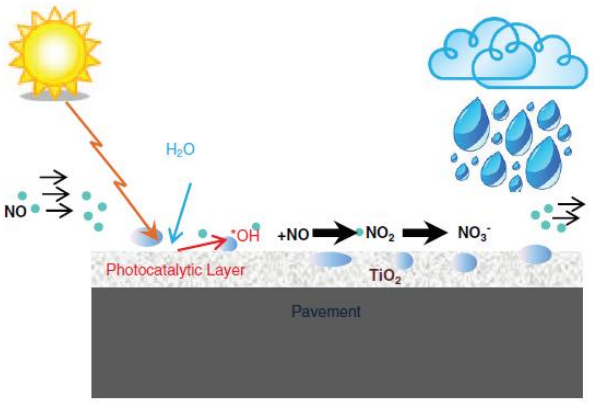
هر چند بتن نفوذپذیر عمدتاً جهت کاربردهای زهکشی و نفوذپذیری با دبی بالا کاربرد دارد (لاک[1] و همکاران، ۲۰۰۹). با این حال عملاً در تصفیه آب با آلاینده‌های معدنی محلول بر پایه نیتروژن و فسفر، پارک و تیا[2] بواسطه تشکیل فیلم زیستی در نمونه‌های بتن نفوذپذیر، از آنها برای حذف میکروارگانیسم‌های آب اقیانوس استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که افزایش سطح تماس بتن با آب در حذف فسفر و نیتروژن از آب دریا، توجیه پذیری علمی دارد (پارک و تیا، ۲۰۰۳). آن‌ها همچنین استنباط کردند که بتن نفوذپذیر می‌تواند برای تصفیه پایدار آب به شکل موفقیت‌آمیزی استفاده شود.

لاک[3] و همکارانش دریافتند که بتن نفوذپذیر در ایزوله سازی موثر پسماندها از آب عبوری منجر به کاهش همه انواع آلاینده‌های بر پایه نیتروژن و فسفر (حل‌شده و جامد) شد. باور آنان بر این بود که فسفر حل‌شده طی واکنش با املاح کلسیم و منیزیم موجود در بتن، کاهش می‌یافت. این سلسله واکنش‌ها منجر به تشکیل فسفات‌های کلسیم یا منیزیم می‌شد (لاک و همکاران، ۲۰۰۹).

انواع گسترده‌ای از نیمه‌هادی‌ها را می‌توان برای فرآیندهای فتوکاتالیستی بکار برد، به‌عنوان مثال، $TiO_2$، ZnO، و $Fe_2O_3$ دارای ویژگی‌های زیر هستند: (۱) واکنش فتوکاتالیستی، (۲) احیاء شیمیایی، (۳) کارکرد در محدوده UV (۴) حداقل واکنش پذیری (۵) عدم سمیت (منصوب خان[4] و همکاران، ۲۰۱۵).

اپرا[5] و همکاران (۲۰۱۹) مطالعه‌ای مروری بر طراحی آندهای بر پایه $TiO_2$ جهت استفاده در باتری‌های سرعت بالا انجام دادند. این بررسی پیشرفت اخیر در اصلاح $TiO_2$ (B) را به با امیدوار کننده ترین روش‌ها، از جمله مورفولوژی، ترکیبی و دوپینگی را برجسته می‌کند.

لاکهوف[6] و همکاران (۲۰۰۳) کاربرد انواع مختلف پودر فتوکاتالیستی و ZnO را در بتن بررسی کردند تا زیست پذیری آن برای تجزیه سموم در سطوح بتنی ارزیابی نمایند. نتایج پژوهش آنان نشان داد که ZnO فعالتی فتوکاتالیستی کمتری نسبت به $TiO_2$ دارد. مخلوطی از ۷۰ ٪ $TiO_2$ آناتاز و ۳۰٪ $TiO_2$ روتایل به‌عنوان موثرترین ترکیب فتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید در نظر گرفته شدند. مشاهده شد که مخلوط مذکور کیفیت نسبی عملرکد فتوکاتالیستی تیتانیا را تا ۲۰ ٪ بهبود بخشید. همچنین روش‌های پاشش سطحی فتوکاتالیست نیز جهت تجزیه آلاینده‌های آلی مورد مطالعه قرار گرفته است که در یکی از تحقیقات، کامپوزیت سیمانی به‌عنوان بستر انتخاب شده و مشخصات آن مورد مطالعه قرار گرفت و عملکرد مطلوبی را در زمینه حذف رنگ‌های متیلن بلو[7] و رودامین بی[8] نشان داد (فنگ[9] و همکاران، ۲۰۲۰) شکل ۲ به طور خلاصه فرآیند فتوکاتالیستی را بر روی سطح یک پیاده‌رو نشان می‌دهد.




**شکل ۲: نحوه عملکرد فتوکاتالیست بر روی سطح جاده (آزبورن[10]، ۲۰۱۲)**

[1] Park
[2] Park & Tia
[3] Luck
[4] Mansoob khan
[5] Opra
[6] Lachoff
[7] Methylene Blue
[8] Rhodamine B
[9] Feng
[10] Osborn

- **استفاده از فتوکاتالیست‌ها در بتن فراتوانمند**

بتن فراتوانمند (UHPC) نوع جدیدی از کامپوزیت‌های سیمانی است که می‌تواند مقاومت فشاری تا ۲۰۰ مگاپاسکال و مقاومت خمشی بالا در حدود ۱۰ مگاپاسکال را دارا شود. با توجه به صرفه اقتصادی این کامپوزیت در کاربردهای عمرانی و همچنین انرژی شکست بسیار بالایی که انواع الیافی آن دارد، (تقریباً ۲۲۰ برابر بیشتر از ملات معمولی) می‌توان از آن به‌عنوان گزینه ای مناسب در بسترهای تصفیه پایدار استفاده نمود. به دلیل ویژگی‌های برتر آن، بتن فراتوانمند در بین محققان رشته‌های مختلف به تازگی مورد توجه قرار گرفته‌است. مقاومت فشاری بسیار بالای آن منجر به کاهش چشمگیر وزن سازه می‌شود و ایجاد عناصر ساختاری ظریف را ممکن می‌سازد.

به دلیل فرسودگی زیرساخت‌ها، بازسازی و نوسازی تاسیساتی مانند پل‌ها در سراسر جهان به خصوص در آمریکای شمالی افزایش یافته است. یکی از مصالح ساختمانی با دوام استفاده‌شده برای نوسازی پیاده‌روها و روی عرشه پل، بتن فراتوانمند است. همچنین لوله‌های آب و مخازن نیز با استفاده از این فناوری ساخته شده‌اند. در مقایسه ای با بتن معمولی، عناصر ساخته‌شده توسط UHPC به طور قابل‌توجهی دارای ابعاد کوچک‌تر هستند. این ویژگی نه تنها کاربردهای بتن فراتوانمند را افزایش می‌دهد بلکه منجر به کاهش زمان قابل‌توجه و صرفه‌جویی در هزینه می‌شود. این بتن‌ها دارای کارایی بالا، عمر خدماتی طولانی با حداقل هزینه‌های تعمیرات طی دهه‌های کاربری خود هستند. بنابراین بنظر می‌رسد که با تمرکز مهندسین عمران بر روی مسائل زیست‌محیطی کاربرد بتن فرتوانمند، راهکارهای نوینی جهت کاهش آلودگی‌های زیست محیطی ارائه گردد.

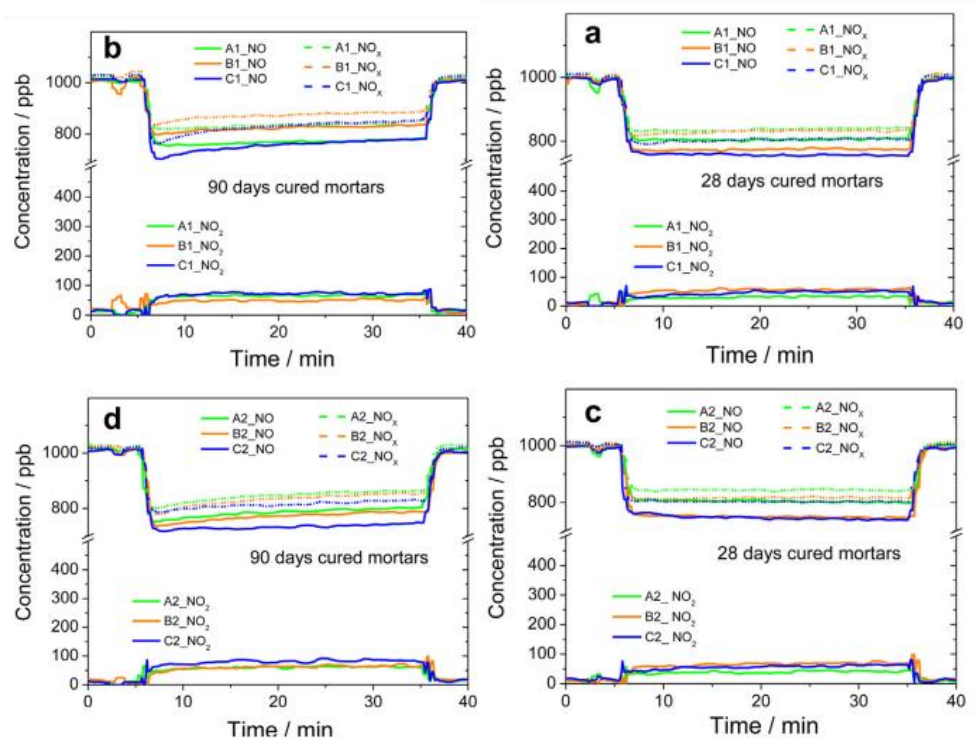
در تولید کامپوزیت فتوکاتالیستی سیمانی، هر دو روش پوشش دهی سطحی و یا اختلاط مواد فتوکاتالیستی با مواد اولیه جهت استفاده در سیستم‌های تصفیه می‌توانند مدنظر قرار گیرند. اما به دلیل ساختار بسیار متراکم این بتن، استفاده از فتوکاتالیست به خصوص $TiO_2$ بسته به اندازه ذرات آن به شدت بر مشخصات بتن فراتوانمند تأثیرگذار خواهد بود. در حالی که برخی از نانوذرات تیتانیا در صنعت سیمان مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اندازه ذرات مختلف فتوکاتالیست ممکن است منجر به کسب خواص مکانیکی متفاوتی شود که عدم توجه به این موضوع می‌تواند منجر به رفتار مکانیکی نامطلوب در بتن گردد (جانوس[1] و همکاران، ۲۰۱۹).

پوشش سطحی نیز توسط فناوری‌های رایج پوشش دهی امکان پذیر است و این روش ممکن است توزیع یکنواخت‌تری از ذرات فتوکاتالیستی را بر روی سطح بتن فراهم کند. از آنجا که UHPC در هر دو بخش سازه ای و معماری (نمای ساختمان) استفاده می‌شود، می‌توان از آن به‌عنوان یک روش مفید جهت پالایش آلودگی‌های هوا و آب استفاده نمود. بروز برخی مشکلات نیز ممکن است منجر به ایجاد موانعی جهت توسعه صنعتی شود. برای مثال، پوشش سطحی ممکن است منجر به افت کیفی و زیبایی شناسی روکش بتنی شود که یک عامل مهم در معماری محسوب می‌شود (عزمی و شفیق[2]، ۲۰۱۸).

- **نتایج، امکان‌سنجی و چالش‌های کاربرد فتوکاتالیست‌ها**

در پژوهشی که توسط سورانز[3] و همکاران در سال ۲۰۱۳ صورت گرفت، عملکرد ملات‌های سیمانی حاوی $TiO_2$ به صورت اختصاصی در تجزیه گازهای اکسید نیتروژن مورد ارزیابی واقع شد که نزدیکترین گزینه تحقیقاتی موجود به تصفیه فتوکاتالیستی نیترات در موضوع مورد بحث می‌باشد. آنها با بهره گیری از ۱٪ تیتانیوم دی اکسید در محتوای سیمانی، تا ۲۰٪ بهره وری تجزیه اکسید نیتروژن را تجربه نمودند که در نوع خود بازدهی نسبتاً بالایی محسوب می‌شد. هرچند این نرخ در مقایسه با سایر روش‌های تصفیه فتوکاتالیستی بسیار پایین تر است اما جنبه اقتصادی و پتانسیل اجرایی آن در صنایع عمرانی، همین نرخ پایین را نیز جهت کاربرد، جذاب می‌سازد.

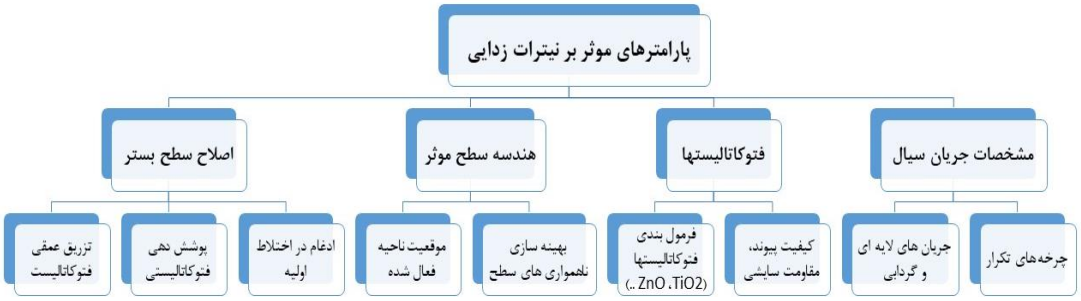
[1] Janus
[2] Azmee & Shafiq
[3] Sugrañez




**شکل ۳: عملکرد فتوکاتالیستی ملات‌های حاوی تیتانیوم دی اکسید در سنین ۲۸ و ۹۰ روز (سورانز و همکاران، ۲۰۱۳)**

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، عوامل متعددی در ارتباط با استفاده از بتن فتوکاتالیستی در نیترات‌زدایی فتوکاتالیستی وجود دارد. اول از همه، نحوه آماده‌سازی سطح تخت که می‌تواند یکی از پارامترهای موثر بر میزان نیترات‌زدایی باشد. روش‌های مختلف توسط محققان پیشنهاد شده که از جمله آنها آغشته‌سازی، پوشش‌دهی و استفاده از فتوکاتالیست‌ها در مواد اولیه است. هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایبی دارند. در حالی که روکش سطحی ساده‌ترین روش ممکن است اما می‌تواند در اثر فرسایش شسته شود در حالی که تزریق عمیق یک روش پیچیده و گران‌قیمت است اما دوام بالاتری را تضمین می‌نماید. الحاق به مواد اولیه در مخلوط تازه ممکن است منجر به کسب مطلوب‌ترین نتایج شود اما ممکن است اثراتی منفی بر ویژگی‌های مخلوط تازه و بتن سخت شده بگذارد (دوران[1] و همکاران، ۲۰۱۸). همچنین، هندسه سطح موثر نیز می‌تواند یک پارامتر تاثیرگذار باشد. بدلیل فقدان پوشش سطحی مناسب و یا تراکم ذرات فتوکاتالیستی، ناحیه فعال ممکن است موضعی باشد. همچنین، کیفیت پایین سطح نمونه باعث مشکلاتی در فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود.

تثبیت بر بستر ثابت (فنگ و همکاران، ۲۰۲۰) می‌تواند موثرترین روش برای واکنش‌های فتوکاتالیستی و در عین حال حفظ مشخصات بتن باشد. در حالی که اکثر فتوکاتالیست‌ها به صورت شیمیایی با اجزای نمونه واکنش نمی‌دهند، برخی دیگر ممکن است اثر منفی بر عملکرد و دوام آن داشته باشند. مساله مهم دیگر زمانی بروز می‌کند که کیفیت پیوند بین فتوکاتالیست و ماتریس سیمانی بتن میزبان ضعیف باشد. این امر ممکن است منجر به شستگی و کاهش فعالیت سطح شود.




**شکل ۴: پارامترهای موثر بر نرخ نیترات‌زدایی**

[1] Duran

- **چالش‌ها**

از جمله چالش‌ها و محدویت‌های موجود در استفاده از مواد فوتوکاتالیستی، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

الف. ملاحظات اقتصادی فتوکاتالیست‌ها، هزینه بالای مواد خام و فرآیند فعال‌سازی سطحی

ب. بهینه‌سازی هندسی برای جذب بیش‌ترین پرتو فرابنفش حاصل از نور خورشید بدون افت قابل توجه در جریان آب

ج. رقابت این تکنولوژی با تکنولوژی‌های مشترک دیگر

د. اثرات جانبی ناشناخته $TiO_2$ وارد شده در آب آشامیدنی برای انسان

## بحث و نتیجه گیری

در سال‌های اخیر نیترات‌زدایی آب به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. در حالی که برخی روش‌ها برای اتصال ماده فتوکاتالیستی به بسترهای مختلف پیشنهاد شده‌اند، اما تحقیقات بسیار محدودی در خصوص خواص فتوکاتالیستی کامپوزیتهای پیشرفته سیمانی از جمله بتن فراتوانمند صورت گرفته است. بتن فراتوانمند به دلیل خواص مکانیکی و دوام منحصر به فردی که دارد به طور فزاینده‌ای در صنعت ساخت‌وساز مورد استفاده قرار می‌گیرد. امکان‌سنجی روش‌هایی که از طریق آن می‌توان از قابلیت‌های فتوکاتالیستی افزوده شده به این بتن استفاده کرد، زمینه مطالعاتی ارزشمند برای کسانی است که فعالیت‌های آن‌ها بر محیط‌زیست و کاهش آلودگی آب متمرکز است. با بررسی تحقیقات صورت گرفته در زمینه تصفیه فتوکاتالیستی و پتانسیل انواع فتوکاتالیست‌ها در انواع سیستم‌های پیشنهادی تصفیه به روش اکسیداسیون پیشرفته، بستر ثابت به‌عنوان یک گزینه اقتصادی و کارآمد معرفی شناخته شده است که می‌توان با توجه به نتایج تحقیقات موارد زیر را در مورد بسترهای ثابت بر پایه کامپوزیت سیمانی و در رأس آنها بتن فراتوانمند جمع بندی نمود.

- بسترهای ثابت امکان افزایش سرعت عبور سیال (به ویژه آب) آلوده را بر روی یک سطح فعال فتوکاتالیستی فراهم می‌سازند که این افزایش سرعت می‌تواند در قالب چرخه‌های تکرار پذیر از یک منبع آب آلوده با حجم مشخص و ثابت و یا با شکل‌های مختلف جریان (لایه ای یا گردابی) که هر یک سطح انرژی مشخصی را جهت برخورد آلاینده‌های موجود در آب به سطح فتوکاتالیست در معرض تابش پرتو فرابنفش فراهم سازند و بر اساس واکنش‌های مشخص شده در تحقیقات متعدد، بازدهی مشخصی در راستای تصفیه فراهم گردد. این گزینه که در راکتورهای دوغابی و یا غشاهای نفوذپذیر، محدودیت بسیار بیشتری دارد، برای بسترهای ثابت یک امتیاز محسوب می‌شود.
- در بسترهای ثابت به لحاظ مقید شدن فتوکاتالیست در یک محیط محصور کننده نسبتاً سخت و پایدار در برابر فرسایش، کاهش سطح تماس فتوکاتالیست ناشی از اتلاف ذرات آن به حداقل رسیده و با برخورد مداوم مولکولهای آب روی سطح ذرات علاوه برخورد یون‌های قابل تجزیه، پتانسیل مسمومیت ذرات به شدت کاهش می‌یابد و چالش اصلی که دوام سطح این بستر در برابر فرسایش آبی می‌باشد، حرکت به سمت طراحی و ساخت بسترهای با مقاومت سایشی بالاتر همچون بتن فراتوانمند را اجتناب ناپذیر می‌نماید.
- امکان کاربرد فتوکاتالیست‌ها به صورت ترکیبی در کنار اکسید مشهوری همچون تیتانیوم دی اکسید، می‌تواند گزینه ای جهت بالا بردن بازدهی فتوکاتالیستی این بسترها باشد که در برخی تحقیقات تا ۲۰٪ بهره وری در کاهش اکسیدهای نیتروژن عنوان شده است. ضمن اینکه دوپ شدن این اکسید با فلزات و اکسیدهای مختلف که در سایر روشهای اکسیداسیون مورد آزمون قرار گرفته و نتیجه بخش نیز بوده است، در حالت مقید بر روی بستر بتن فراتوانمند می‌تواند حالتی از ارتقاء عملکرد فتوکاتالیستی باشد.
- در روش اختلاط فتوکاتالیست با کامپوزیت‌های سیمانی همچون بتن فراتوانمند، پس از جداشدن نمونه از قالب، پرداخت سطحی، گزینه ای موثر جهت فعالسازی بخش عمده ذرات فتوکاتالیستی نزدیک به سطح می‌باشد که قبل از آن در ماتریس سیمانی محصور شده و سطح تماس بسیار کمی با جریان آب عبوری داشتند. لذا، روش‌های مختلف پرداخت سطحی از جمله اسیدشویی، می‌توانند به افزایش حداکثری سطح تماس فتوکاتالیست با آب حاوی مواد آلاینده کمک کنند.
- فاصله سطح فعال شده با منبع پرتو فرابنفش و بهره گیری از بیشترین مقدار انرژی تابشی در ناحیه نورگیر (عمود بر پرتوهای تابیده شده و در معرض تابش مستقیم) می‌تواند گامی چشمگیر در افزایش بازدهی واکنش فتوکاتالیستی باشد. این مهم با بهینه سازی هندسی سطح نورگیر از جمله افزایش سطح ناشی از چین دادگی بخشی از سطح قطعه فراهم می‌شود.
- بسترهای ثابت را به سه روش مشخص و از پیش آزموده شده می‌توان از منظر فتوکاتالیستی فعال نمود. در روش اول که مواد فتوکاتالیستی به طرح اختلاط کامپوزیت افزوده می‌شوند. درصد بهینه ای از اختلاط این مواد ضمن در نظر گرفتن مشخصات مکانیکی و دوام کامپوزیت ساخته شده در جهت بهینه سازی اقتصادی و فنی بستر کامپوزیت سیمانی به دست خواهد آمد.

در پوشش دهی سطحی که بر روی انواع مواد از جمله شیشه و گستره‌ای از پلیمرها، فتوکاتالیست‌های پاشیده شده از جهت پایداری و چسبندگی پوشش و همچنین میزان فعالیت فتوکاتالیستی سنجیده می‌شوند، مقدار مصرف این مواد کاهش می‌یابد اما پیچیدگی‌های اجرایی و همچنین پایداری پوشش در برابر جریان فرسایشی آب، به‌عنوان چالش‌هایی اساسی و نیازمند تحقیقات بیشتر، معرفی می‌شوند.

تزریق مواد فتوکاتالیستی و تشکیل پوششی ریشه دار در سطح بستر ثابت، گزینه ای دیگر در فعالسازی سطحی محسوب می‌شود که مقاومت سایشی و پایداری فتوکاتالیستی بیشتری را تضمین می‌کند اما پیچیدگی‌های اجرایی بیشتر و صرفه اقتصادی نیز در این بخش از تحقیقات می‌بایست مدنظر قرار گیرند.

در نهایت، صنعتی‌سازی بسترهای ثابت فتوکاتالیستی نیازمند تحقیقات در شاخه‌ها و موارد عنوان شده و تعریف پروژه‌های تخصصی در هر یک از موارد فوق می‌باشد و این موضوعات می‌توانند مسیر صنعتی سازی و بومی سازی روش‌های تصفیه به کمک اکسیداسیون پیشرفته را هموارتر نمایند.

## منابع


Anderson J.A., (2011), Photocatalytic nitrate reduction over $Au/TiO_2$, Catalysis Today, 175(1) 316–321. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.009

Andrew, J.A., Thomas, J.J., Jennings, M.H., (2007). Composition and density of nanoscale calcium silicate hydrate in cement. Nat. Mater. 35 (6), 311e316. https://doi.org/10.1038/nmat1871

Azmee N.M., Shafiq N., (2018) Ultra-high performance concrete: From fundamental to applications, Case Studies in Construction Materials, 9, 00197. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.e00197

Carey J., Lawrence J., Tosine H., (1976), Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 16, 697–701. https://doi.org/10.1007/BF01685575

Chen J., Poon C., (2009), Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications, Building and Environment, 44, 1899-1906. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002

Chen, M., Chu, J., (2011). NOx photocatalytic degradation on active concrete road surface from experiment to real-scale application. J. Clean. Prod. 19 (11), 1266e1272. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.001

Chiarini, A., (2012). Designing an environmental sustainable supply chain through ISO 14001 standard. Manag. Environ. Qual. Intern J. 24 (1), 16e33. https://doi.org/10.1108/14777831311291113

Chiarini, A., (2013). Strategies for developing an environmentally sustainable supply chain: differences between manufacturing and service sectors. Busin. Strat. Environ. 23(7), 493-504. https://doi.org/10.1002/bse.1799

Choi, H.J., Park, J.J., Yoo, D.Y., (2021). Benefits of TiO2 photocatalyst on mechanical properties and nitrogen oxide removal of ultra-high-performance concrete. Constr. Build. Mater. 285. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122921

Constantinides, G., Ulm, F.J., (2007). The nanogranular nature of C-S-H. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 55(1), 64-90. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2006.06.003

Cucek, L., Klemes, J.J., Kravanja, Z., (2012). A review of footprint analysis tools for monitoring impacts on sustainability. J. Clean. Prod. 34 (1), 9e20. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.02.036

Durán, A., Monteagudo, J. M., San Martín, I. (2018). Operation costs of the solar photo-catalytic degradation of pharmaceuticals in water: A mini-review. Chemosphere, 211, 482-488. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.170

Feng S., Song J., Liu F., Fu X., Guo H., Zhu J., Zeng Q., Peng X., Wang X., Ouyang Y., Li F. (2020). Photocatalytic properties, mechanical strength and durability of $TiO_2$/cement composites prepared by a spraying method for removal of organic pollutants. Chemosphere, 254. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126813

Grady C.P.L., Glen T. Daigger G.T., Love N.G., Filipe C.D.M., (2011) Biological Wastewater Treatment, CRC Press, Third Ed.

Hirayama J., Abe R., Kamiya Y., (2014) Combinational effect of Pt/SrTiO3: Rh photocatalyst and $SnPd/Al_2O_3$ non-photocatalyst for photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen in water under visible light irradiation, Appl. Catal. B-Environ. 144, 721–729. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.005

Janus M., Madradraszewski S., Kamila Zajac K., Kusiak-Nejman E., Morawski A.W., Stephan D., (2019) Photocatalytic Activity and Mechanical Properties of Cements Modified with $TiO_2$/N, Materials, 12(22), 3756. https://doi.org/10.3390/ma12223756

Jennings, M.H., (2008). Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. Cement and Concrete Research
38(3), 275-289. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.006

Kapoor A., Viraraghavan T., (1997) Nitrate Removal from Drinking Water—Review, J. Environ. Eng.-ASCE 123, 371–380. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:4(371)
Kim, S.Y., Lim, T.M., Chang, T.S., Shin, C.H., (2007). Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of TiCl4. Catal. Lett. 117(3), 112-118. https://doi.org/10.1007/s10562-007-9115-8
Kominami H., Nakaseko T., Shimada Y., Furusho A., … (2005). Selective photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen molecules in an aqueous suspension of metal-loaded titanium(iv) oxide particles, Chemical Communications, 23, 2933–2935. https://doi.org/10.1039/B502909K
Lachoff, M. Prieto, X., Nestle, F.D. and Nissner, R. (2003) Photocatalytic activity of semiconductor modified cement- influence of semiconductor type and cement aging, Applied Catalysis B: Environmental, 43(3), 205-216. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00303-X
Lee S.Y., Park S.J., (2013) $TiO_2$ photocatalyst for water treatment applications, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19, 1761–1769. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012
Li, C., Chang, S.J., Tai, M.Y., (2010). Surface chemistry and dispersion property of TiO2 nanoparticles. J. Am. Ceram. Soc. 93 (12), 4008e4010. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04222.x
Li J., Ji X., Li X., Hu X., Sun Y., Ma J., Qiao G., (2016). Preparation and photocatalytic degradation performance of Ag3PO4 with a two-step approach, Applied Surface Science, 372, 30-35. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.051
Lia X., Caia M., Lei Wanga L., Niua F., Yanga D., Zhang G., (2019) Evaluation survey of microbial disinfection methods in UV-LED water treatment systems, Science of The Total Environment, 659, 1415-1427. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.344
Ling, T., Poon, C., (2014). Use of recycled CRT funnel glass as fine aggregate in dry mixed concrete paving blocks. J. Clean. Prod. 68 (1), 209e215. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.084
Luck J., Workman S., Coyne M., Higgins S., (2009). Consequences of manure filtration through pervious concrete during simulated rainfall events, Biosystems Engineering, 102, 417-423. https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2008.09.034
Mansoob Khan M., Adil S.F., Al-Mayouf A., (2015). Metal oxides as photocatalysts, Journal of Saudi Chemical Society, 19(5), 462-464. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003
Nuhoglua A., Pekdemir T., Yildiz E., Keskinler B., Akay G., (2002) Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor, Water Research, 36(5), 1155-1166. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00344-X
Opra, D. P., Gnedenkov, S. V., & Sinebryukhov, S. L. (2019). Recent efforts in design of $TiO_2$ (B) anodes for high-rate lithium-ion batteries: a review. Journal of Power Sources, 442, 227225. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227225
Osborn, D. (2012). Quantification of NOx reduction via nitrate accumulation on a $TiO_2$ photocatalytic concrete pavement. LSU Master's Theses. 4264. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses/4264
Osborn, D., Hassan, M., Dylla, H., (2012). Quantification of reduction of nitrogen oxides by nitrate accumulation on titanium dioxide photocatalytic Concrete pavement. Transport. Res. Record: J. Transp. Res. Board 2290, 147e153. https://doi.org/10.3141/2290-19
Park S., Tia M., (2003), An experimental study on water-purification properties of porous concrete, Cement and Concrete Research, 34, 177 - 84. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00223-0
Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., … (2012) A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications Appl. Catal. B-Environ. 125, 331–349. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036
Pichat P., (2013) Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications, Wiley-VCH, 271-294. https://doi.org/10.1002/9783527645404
Portland Cement Association, (2014). Building a Better (Cleaner) World in the 21st Century. http://www.cement.org/cement-concrete-basics/concrete-products/self-cleaning-concrete.
Scherer, G.W., (1999). Structure and properties of gels. Cement and Concrete Research, 29(8), 1149-1157. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00003-4
Shah J., Židonis A., Aggidis G., (2021) State of the art of UV water treatment technologies and hydraulic design optimisation using computational modelling, Journal of Water Process Engineering, Volume 41, 102099, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102099
Shand M., Anderson J.A., (2013), Aqueous phase photocatalytic nitrate destruction using titania based materials: routes to enhanced performance and prospects for visible light activation Catalysis Science and Technology, 3(4) 879–899. https://doi.org/10.1039/C3CY20851F
Shen, W., Gan, G., Dong, R., Tan, Y., Chen, H., Xiao, L., (2011). Fabrication and characterization of nano colloid surfaced concrete. Mater. Struct. 44 (9), 1564-1599. https://doi.org/10.1617/s11527-011-9718-9

Sincero A.P., Sincero G.A., (2002) Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater, IWA Publishing
Soares O.S.G.P., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R., (2009) Bimetallic catalysts supported on activated carbon for the nitrate reduction in water: Optimization of catalysts composition, Appl. Catal. B-Environ. 91(1-2), 441–448. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.013
Sugrañez R., Álvarez J.I., Cruz-Yusta M., Mármol I. Morales J., Vila J., Sánchez L. (2013) Enhanced photocatalytic degradation of NOx gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide. Build Environ, 69, 55-63. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.07.014
Taghavi S., Amoozadeh A., Nemati F., (2021) The first report of deep eutectic solvent (DES) nano-photocatalyst (n-$TiO_2$-P25@TDI@DES (urea: ZnCl2)) and its application on selective oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes, Journal of chemical technology and biotechnology, 96(2) 384-393. https://doi.org/10.1002/jctb.6550
Taylor, H.F.W., (1993). Nanostructure of C-S-H: current status. Advanced Cement Based Materials, 1(1), 38-46. https://doi.org/10.1016/1065-7355(93)90006-A
Ulm, F.J., Vandamme, M., Bobko, C., et al., (2007). Statistical indentation techniques for hydrated nanocomposite concrete, bone and shale. Georgios Constantinides J. Am. Ceram. Soc. 90 (9), 2677-2692. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02012.x
Vilas, M.A., Bruque, J.M., Gonza, M., Martin, L., (2007). Sensitivity of surface roughness parameters to changes in the density of scanning points in multiscale. 107(8), 617-625.
https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.12.002
Ward M.H., Jones R.R., Brender J.D., Kok T.M.D., … (2018) Drinking Water Nitrate and Human Health: An Updated Review, Int. J. Environ. Res. Public Health, 15(7), 1557. https://doi.org/10.3390/ijerph15071557
Yousefi, A., Allahverdi, A., Hejazi, P., (2013). Effective dispersion of nano-$TiO_2$ powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes. Constr. Build. Mater. 41(4), 224-230. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.057
Yu, J., Low, J., Wei, X., et al., (2014). Enhanced photocatalytic $CO_2$-reduction activity of anatase $TiO_2$ by Co-exposed {001} and {101} facets. J. Am. Chem. Soc. 136 (25), 8839-8842. https://doi.org/10.1021/ja5044787
Zoschke K., Börnick H., Worch E., (2014) Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment – A review, Water Research, 52, 131-145. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.12.034