

Primljen / Received: 19.10.2020.

Ispravljen / Corrected: 1.2.2025.

Prihvaćen / Accepted: 18.3.2025.

Dostupno online / Available online: 10.6.2025.

Ispitivanje mehaničke čvrstoće cementnih mortova koji sadrže novi sintetizirani nanokompozit kitozan/hidromagnezit stromatolit

Autori:



¹Izv.prof.dr.sc. **Selcan Karakuş**
selcan@istanbul.edu.tr



²Izv.prof.dr.sc. **Ayşe Elif Özsoy Özbay**
ayseelifozsoyozbay@maltepe.edu.tr
Autor za korespondenciju



²Izv.prof.dr.sc. **Ahmet Onur Pehlivan**
onur.pehlivan@tau.edu.tr



²Doc.dr.sc. **Ahmet Utku Yazgan**
utkuyazgan@maltepe.edu.tr



²Izv.prof.dr.sc. **Işıl Sanrı Karapınar**
isilkarapinar@maltepe.edu.tr



⁴Prof.dr.sc. **Nevin Taşaltın**
nevintasaltin@maltepe.edu.tr



⁵Prof.dr.sc. **Ayben Kilislioglu**
ayben.kilislioglu@khas.edu.tr

¹ Sveučilište Istanbul-Cerrahpaşa, Turska
Tehnički fakultet, Odjel za kemiju

² Sveučilište Maltepe, Turska
Fakultet inženjerstva i prirodnih znanosti
Odjel za građevinarstvo

³ Tursko-njemačko sveučilište, Turska
Fakultet strojarstva, Odjel za građevinarstvo

⁴ Sveučilište Maltepe, Turska
Fakultet inženjerstva i prirodnih znanosti
Odjel za elektrotehniku i elektroniku

⁵ Sveučilište Kadir Has, Turska
Fakultet inženjerstva i prirodnih znanosti
Odjel za elektrotehniku i elektroniku

Prethodno priopćenje

Selcan Karakuş, Ayşe Elif Özsoy Özbay, Ahmet Onur Pehlivan, Ahmet Utku Yazgan, Işıl Sanrı Karapınar, Nevin Taşaltın, Ayben Kilislioglu

Ispitivanje mehaničke čvrstoće cementnih mortova koji sadrže novi sintetizirani nanokompozit kitozan/hidromagnezit stromatolit

Ovaj rad predstavlja upotrebu novog sintetiziranog nanokompozita kitozan/hidromagnezit stromatolit (CHT/HS) u cementnim mortovima i istražuje njegove učinke na mehanička svojstva. Predloženi biološki nanokompozit sintetiziran je metodom „zelene“ sonikacije primjenjujući hidromagnezit stromatolit (HS) iz jezera Salda (Burdur, Turska). Određena su kemijska i morfološka svojstva nanokompozita HS i CHT/HS. Uzorci koji sadrže HS u omjerima od 5 i 10 % i nanostrukture CHT/HS s 0,1, 0,5, 1 i 2 % ispitani su na savojnu i tlačnu čvrstoću nakon 7 i 28 dana. Novi sintetizirani nanokompozit CHT/HS pokazao je jasno povećanje mehaničke čvrstoće. Navedeni rezultati predlažu smjernice za budući rad na različitim primjenama nanopunila.

Ključne riječi:

hidromagnezit stromatolit, cement, nanokompoziti, mehanička svojstva, mikrostruktura

Research Paper

Selcan Karakuş, Ayşe Elif Özsoy Özbay, Ahmet Onur Pehlivan, Ahmet Utku Yazgan, Işıl Sanrı Karapınar, Nevin Taşaltın, Ayben Kilislioglu

Investigation of the mechanical strength of cement mortars containing novel synthesised chitosan/hydromagnesite stromatolite nano-composite

This study introduces the use of a novel synthesised chitosan/hydromagnesite stromatolite (CHT/HS) nano-composite in cement mortars and investigates its effects on the mechanical properties. The proposed bio-based nano-composite was synthesised by a green sonication method using HS originating from Salda Lake (Burdur, Turkey). The chemical and morphological properties of HS and CHT/HS nano-composites were determined. Specimens including HS in ratios of 5 and 10 % and CHT/HS nanostructures with 0.1, 0.5, 1 and 2 % were tested for flexural and compressive strengths for 7 and 28 days. The novel synthesised CHT/HS nano-composite showed a clear enhancement in mechanical strength. These findings suggest directions for future work on different nano-filler applications.

Key words:

hydromagnesite stromatolite, cement, nano-composites, mechanical performance, microstructure

1. Uvod

Nedavni razvoj u proizvodnji zelenih nanopunila doveo je do upotrebe nanomaterijala za cementne kompozite u multidisciplinarnim nanotehnološkim primjenama. Dodavanje različitih udjela "zelenih" nanopunila kompozitima na bazi cementa igra važnu ulogu u poboljšanju njihovih mehaničkih, fizikalnih i kemijskih svojstava. Nanopunila su privukla značajan interes zbog svojih povoljnih svojstava i potencijalne ekološke proizvodnje.

U istraživanjima se navode visoka otpornost i izdržljivost na kemijske i fizikalne učinke te sposobnosti samoobnavljanja cementa primjenom alternativnih zelenih nanomaterijala u cementnim kompozitima [1-3]. Međutim, neka su istraživanja ispitivala jesu li male veličine i pore negativno utjecale na kompozite zbog povećane potrebe za vodom u svježem betonu [4-7]. Među zelenim materijalima prirodni se zeolit često primjenjuje kao djelomična zamjena za cementne kompozite. Ispitano je poboljšanje mehaničkih svojstava i trajnosti cementnih kompozita supstitucijom zeolitom. Međutim, rezultati prošlih istraživanja o učinku zeolita na cementne kompozite kontradiktorni su. S dodatkom zeolita u nekim su ispitivanjima navedene poboljšane vlačne i tlačne čvrstoće kompozita, a u drugima je navedeno smanjenje čvrstoće. Razlike u rezultatima pripisuju se veličini čestica, čistoći i udjelu prirodnog zeolita primijenjenog u eksperimentima [8-10]. Međutim, neka su istraživanja ispitivala imaju li male veličine čestica i pore negativan utjecaj na kompozite s obzirom na potrebu za povećanom količinom vode u svježem betonu [11-13]. Bentonit je još jedno "zeleno" punilo koje se primjenjuje u cementnim kompozitima. U jednom je istraživanju objavljeno da bentonit koji sadrži montmorilonit kao glavnu aktivnu komponentu povećava jednoosnu tlačnu čvrstoću visokoorganskih tala zbog svog učinka punila u slučaju 10 %-tne djelomične zamjene cementa [14]. Sljedeće je istraživanje primijenilo natrijev bentonit pomiješan s metakaolinom kako bi se ispitali kombinirani učinci na cementnu pastu [5]. Navedeno je da ta kombinacija potiče hidrataciju i reaktivnost cementa, što dovodi do poboljšanja čvrstoće kroz bolje otapanje metakaolina zahvaljujući prisutnosti bentonita. U nedavnom je istraživanju geopolimerni cement proizveden primjenom prirodnog kaolina [15]. Istraživanje je također istaknulo utjecaj primjene nekalciniranog kaolina na okoliš u proizvodnji geopolimera te važnost primjene "zelenog" cementa. Osim toga, ispitane su cementne paste i mortovi koji sadrže sepiolit s visokim udjelom kalcija, a utjecaj zamjene pri različitim dozama analiziran je s obzirom na mehaničku čvrstoću i reološka svojstva [16]. Zaključeno je da se obradljivost svježih uzoraka koji sadrže sepiolit s visokim udjelom kalcija mora poboljšati. Također je utvrđeno da je mehanička čvrstoća najveća s dodatkom 7,5 % primjese. Međutim, bilo je potrebno smanjiti skupljanje uslijed sušenja očvrsljelih uzoraka prije dodavanja sepiolita s visokim udjelom kalcija u konstrukcijskom betonu.

Posljednjih godina, s pojavom nanotehnologije, u industriji betona raste interes za potencijalnu upotrebu nanopunila zahvaljujući njihovim posebnim značajkama koje nude značajna poboljšanja mehaničkih svojstava i trajnosti betona, stoga su nanopunila različitog kemijskog sastava i morfologije te njihovi učinci na cementne kompozite u središtu istraživanja. Među tim istraživanjima, najbolji su rezultati postignuti dodatkom haloizitnih nanocijevi [17, 18], nanometakaolina [19, 20] i nanomontmorilonita u cementne materijale [21]. Istraživanje je pokazalo da je dodavanje 0,6 % nanomontmorilonita rezultiralo povećanjem tlačne čvrstoće od 13,24 % i smanjenjem propusnosti cementne paste od 49,95 % [21]. U drugom je istraživanju objavljeno da dodavanje haloizit nanogline u cementnu pastu u omjeru od 3 % povećava tlačnu čvrstoću za 24 %, uz postizanje gušće mikrostrukture [22]. To je poboljšanje pripisano dodatnom formiranju C-S-H zbog velike količine silicijeva dioksida na površini nanocijevaste strukture halozita. Rezultati nedavnog istraživanja koje su proveli Morsy i sur. [23] pokazali su da se zamjenom cementa s 8 % nanometakaolina tlačna i vlačna čvrstoća cementnih mortova poboljšala za 7 % odnosno 49 %. Nanozeoliti su još jedna vrsta nanopunila koja se primjenjuje u cementnim kompozitima.

Prethodna su istraživanja bila usmjerena na upotrebu prirodnih materijala u građevinarstvu. Međutim, ispitivao se i potencijal nanopunila u cementnim kompozitima, stoga je preferiran jeftin, ekološki prihvatljiv i netoksičan hidromagnezit stromatolit (HS) te je sintetizirana nova biomineralna nanoprimjesa s ciljem poboljšanja mehaničkih svojstava cementnih kompozita. Struktura HS-a koji potječe iz jezera Salda (Burdur, Turska) ima slična kemijska svojstva onima s površine Marsa [24]. HS je niskotemperaturni hidrotermalni fosilni mineral u visokoalkalnom ($\text{pH} > 9$) mediju u atmosferskim uvjetima i ima visok udio Mg/Ca [25]. Međutim, u literaturi ne postoji mnogo rasprava o upotrebi hidromagnezita u cementnim kompozitima. U nekim je istraživanjima primjena hidromagnezita u mješavini s reaktivnim MgO ispitivana kroz razne fizikalne i kemijske analize u potrazi za potencijalnim vezivom na bazi magnezija (Mg) za građevinsku industriju [26, 27]. U mješavinama MgO-hidromagnezita prisutnost hidromagnezita poboljšala je hidrataciju reaktivnog MgO za razine zamjene od 10 do 30 % s MgO u cementnoj pasti, što je dovelo do značajnih poboljšanja tlačne čvrstoće [26]. Predloženo vezivo preporučeno je kao održiva alternativa za građevinske primjene uz daljnja istraživanja njegovih mehanizama hidratacije.

U okviru ovog istraživanja novi nanokompozit hidromagnezit stromatolit (CHT/HS) pripremljen je "zelenom" sonokemijskom metodom te su ispitane njegove karakteristike mehaničke i međupovršinske napetosti. Učinci masenog udjela HS-a i cetil trimetil amonijevog bromida (CTAB), temperature (20 do 50 °C) i koncentracije (0 do 0,05 ppm) na površinska svojstva nanokompozita CHT/HS ispitivani su različitim tehnikama. Za istraživanje kemijskih i morfoloških svojstava nanokompozita HS i CHT/HS primijenjene su pretražna elektronska mikroskopija (SEM), Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) analiza, rendgenska

fluorescentna spektrometrija (XRF), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR). Kako bi se istražili učinci izvorno dodanih bioloških nanokompozita CHT/HS na mehanička svojstva cementnih mortova, u ovom su istraživanju mješavine pripremljene (i) djelomičnom zamjenom čestica HS s 5 % i 10 % cementa i (ii) dodavanjem nanoprimesa CHT/HS s različitim postocima od 0,1, 0,5, 1 i 2 %. Rezultati pokazuju da poboljšanja mikrostrukture i mehaničkih svojstava cementnih kompozita podržavaju uvođenje nove sintetizirane nanoprimese kao potencijalnog održivog materijala za građevinske primjene.

2. Materijali i metode

2.1. Materijali

Kao vezivo za pripremu uzoraka morta primijenjen je obični portland cement (PC 42.5 R) koji je isporučila tvornica cementa Akçansa. Kao sitni agregat upotrijebljen je riječni pijesak (0 – 5 mm). Kitozan (niske molekularne mase, 50 000 – 190 000 Da) nabavljen je od tvrtke Sigma-Aldrich (Njemačka). Napomena: Dalton (Da) je jedinica mase koja se često koristi u biokemiji, a jednaka je unificiranoj atomskoj jedinici mase, 1 Da = 1,6605 x 10⁻²⁷ kg. Octena kiselina (ledena, 100 %) kupljena je od tvrtke Merck. HS je prikupljen iz jezera Salda i ispran nekoliko puta destiliranom vodom. Otopina je filtrirana, osušena na 25 °C te prosijana kroz sito s mrežicom promjera 200 mm. Rezultati Brunauer-Emmett-Tellerove (BET) analize i rendgenske fluorescentne spektrometrije za prah HS navedeni su u tablici 1. Specifična površina i volumen pora HS-a bili su 20,12 m²/g i 0,02 cm³/g.

Tablica 1. Kemijski sastav, specifična površina i volumen pora HS-a

Element	[%]
MgO	54,65
SiO ₂	20,34
CaO	9,45
Al ₂ O ₃	5,62
FeO	4,48
Fe ₂ O ₃	2,59
TiO ₂	0,06
Na ₂ O	2,45
MnO	0,02
MnO ₂	0,05
K ₂ O	0,19
Cr ₂ O ₃	0,10
Specifična površina	20,12 m ² /g
Volumen pora	0,02 cm ³ /g

2.2. Priprema nanokompozita CHT/HS

Za cementne mortove, uključujući praškaste oblike kao djelomični zamjenski materijal, HS koji potječe iz jezera Salda osušen je i samljeven kako bi se dobile veličine čestica manje od 1 mm. Nanokompoziti CHT/HS sintetizirani su metodom zelene sonikacije. Otopina kitozana (0,5 g/1000 ml) u 2 % (v/v) ledene octene kiseline otopljena je na 25 °C. CTAB (0,5 g) i HS (0,05 g) dodani su u vodenu otopinu koja je zatim homogenizirana 15 minuta pomoću sonikatora (35 kHz, 320 W). Zatim su pripremljeni nanokompoziti CHT/HS pohranjeni na 25 °C do daljnje uporabe. Sve kemikalije i reagensi bili su analitičke čistoće i primijenjeni su bez daljnjeg pročišćavanja.

2.3. Metode karakterizacije

Specifična površina i volumen pora uzoraka određeni su metodom BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) pomoću uređaja Micromeritics ASAP 2020 (Norcross, GA, SAD). Primijenjen je spektrometar XRF (PANalytical) pri 40 kV i 15 A te SEM - *Scanning Electron Microscopy* (JEOL 63335F) (TedPella, dvostruko obložen, 8 mmW x 20 mL) s radnom udaljenošću 6 – 10 mm, tlakom 0 – 130 Pa i naponom od 7 – 10 kV pod niskim vakuumskim medijem. Transmisijska elektronska mikroskopija primijenjena je (Hitachi HighTech HT7700) za vizualizaciju sintetiziranih nanokompozita CHT/HS u visokom vakuumu na 100 kV. Otopina nanokompozita CHT/HS (20 µL) nakapana je na bakrenu TEM rešetku i sušena u vakuumskoj komori 3 h na 25 °C. Spektrometar FTIR (Perkin Elmer) primijenjen je za izvođenje morfološke karakterizacije nanokompozita HS i CHT/HS (KBr prah) u 4000 – 400 cm⁻¹ frekvencijskom rasponu, s rezolucijom od 4 cm⁻¹ i osam skeniranja. Za analizu raspodjele veličine čestica primijenjen je DLS - *Dynamic light scattering* (NanoPlus 3 HD analizator zeta/nanočestica). Aparat za kapanje (Fars EOR Technol., CA-ES10) upotrijebljen je za mjerenje površinske napetosti (ST) sustava tekućina-tekućina pod različitim eksperimentalnim uvjetima, kao što su maseni udio HS-a (2 %, 4 %, 6 % i 8 %), maseni udio CTAB-a (1 %, 2 % i 5 %), temperatura (20 – 50 °C) i koncentracija (0 – 0,05 ppm). Ekološki pretražni elektronski mikroskop FEI-Philips XL30 opremljen jedinicom EDAX upotrijebljen je za karakterizaciju površinske morfologije uzoraka morta sa sekundarnim elektronskim prikazom pri ubrzavajućem naponu od 15 kV.

2.4. Priprema uzorka morta

Sve mješavine morta pripremljene su u omjeru cement:pijesak:voda 2 : 2 : 1, uzimajući u obzir odgovarajuću obradivost cementne paste. Uzorci su izliveni u kalupe dimenzija 40 x 40 x 160 mm, s naznačenim omjerima mješavine navedenima u tablici 2. Cementni mortovi koji sadrže nanokompozit CH/HS (konfiguriran kao n-CH/HS1, n-CH/HS5, n-CH/HS10 i n-CH/HS20) pripremljeni su dodavanjem predložene nanoprimese od 0,1, 0,5, 1 i 2 mas. % cementa u mješavini. Također su pripremljene cementne mješavine

Tablica 2. Udjeli mješavina morta

Mješavina	Primjesa [%]	Primjesa [g]	Cement [g]	Pijesak [g]	Voda [g]	Superplastifikator [g]
kontrolna	0	0	1000	1000	500	0
HS5	5	50	950	1000	500	5
HS10	10	100	900	1000	500	5
n-CHT/HS1	0,1	1	1000	1000	499	0
n-CHT/HS5	0,5	5	1000	1000	495	0
n-CHT/HS10	1	10	1000	1000	490	0
n-CHT/HS20	2	20	1000	1000	480	0

s djelomičnom zamjenom čestica HS-a s 5 % odnosno 10 % cementa, označenih kao HS5 odnosno HS10. U preliminarnoj fazi ovog istraživanja utvrđeno je da uzorci HS5 i HS10 bez dodatka superplastifikatora imaju vrlo nisku obradljivost, što dovodi do problema sa zbijanjem prilikom lijevanja u kalupe. Stoga je za uzorke HS5 i HS10 primijenjen superplastifikator kako bi se izjednačile vrijednosti tečenja ovih mješavina s kontrolnom mješavinom.

Cementne mješavine pripremljene su miješalicom Hobart. Cementni kompoziti koji sadrže čestice HS-a, cement, pijesak i HS suho su miješani 1 minutu, nakon čega je slijedilo dodavanje vode i miješanje 2 minute. Za uzorke s nanokompozitima, nanoprimesa u tekućem obliku dodana je u vodu za miješanje kako bi se postigla jednolika raspodjela prije miješanja sa suhim sastojcima. Svi su uzorci nakon 24 sata izvađeni iz kalupa i njegovani u spremnicima za vodu na temperaturi od 20 °C.

2.5. Ispitivanje konzistencije uzoraka morta

Ispitivanje konzistencije rasprostiranjem mješavina morta provedeno je u skladu s ASTM C1437-15 [28]. Kalup za ispitivanje konzistencije rasprostiranjem (visine 50 mm) napunjen je mješavinom u dvama slojevima na stoliću za potresanje, pri čemu je svaki sloj pritisnut 20 puta. Kalup je zatim podignut i nanoseno je 25 poteza podizanja i spuštanja podložne ploče tijekom 15 s. Za procjenu rasprostiranja mortne mješavine dobiven je prosječni promjer nanosene svježe mješavine mjeren u dvama okomitim smjerovima.

2.6. Mehanička ispitivanja

Mehanička su ispitivanja provedena na uzorcima prizmi dimenzija 40 × 40 × 160 mm, kako je navedeno u TS EN 196-1 [29] kako bi se ispitala 7-dnevne i 28-dnevne savojne i tlačne čvrstoće mortnih mješavina. Za svaku konfiguraciju uzorka ispitano je šest uzoraka primjenom postupka opterećenja u trima točkama s MTS servohidrauličkim sustavom zatvorene petlje. Metoda savojnog opterećenja u obliku kontroliranog pomaka primijenjena je na uzorke brzinom od 0,5 mm/min. Podaci o vertikalnom pomaku dobiveni su kako bi se smanjilo povećanje opterećenja u sustavu zatvorene petlje primjenom linearnog varijabilnog diferencijalnog

transformatora postavljenog ispod srednjeg raspona uzoraka prizmi. Tijekom ispitivanja varijacije u mehanizmima deformacije zbog dodavanja primjesa u mješavine morta praćene su primjenom valnog oblika za opterećenje u obliku kontroliranog pomaka. Iz rezultata ispitivanja opterećenja u trima točkama vrijednosti savijanja dobivene su sljedećim izrazom:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

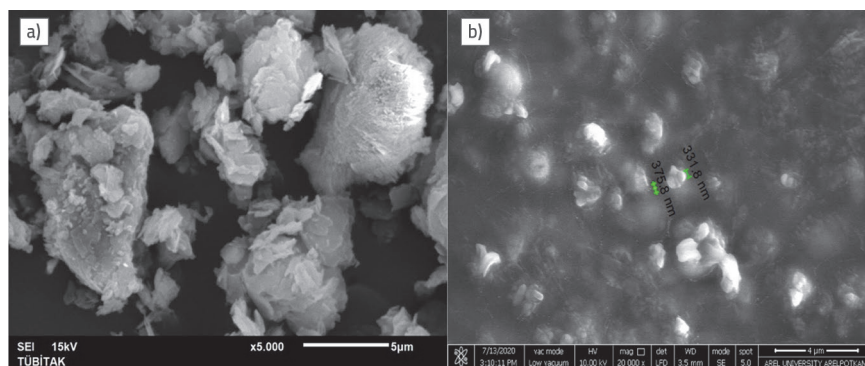
pri čemu je σ naprezanje pri savijanju, P je maksimalno opterećenje pri savijanju, a d, b i L su visina, širina i duljina raspona uzorka prizme. Poluprizme napuknutih uzoraka nakon ispitivanja na savijanje primijenjene su za tlačno ispitivanje koje je provedeno u skladu s TS EN 196-1 [29]. Primijenjeno je tlačno opterećenje kontrolirano silom pri brzini od 0,6 MPa/s, a podaci dobiveni tijekom ispitivanja zabilježeni su pri 10 Hz pomoću sustava za prikupljanje podataka.

3. Rezultati i rasprava

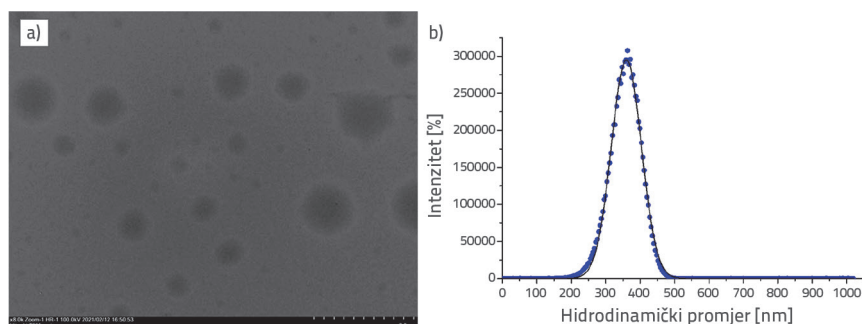
3.1. Karakterizacija nanokompozita HS i CHT/HS

HS koji potiče iz jezera Salda u ovom je radu prvi put primijenjen kao biomineralna primjesa u cementnim kompozitima. Postoji nekoliko istraživanja o poboljšanim mehaničkim svojstvima cementnih kompozita i poboljšanju međupovršina cementne strukture. Međutim, objavljen je mali broj radova o mehaničkim svojstvima cementnih kompozita na bazi biominerala [30-32].

Prema literaturi, homogena raspodjela kompozita značajno je utjecala na njihova mehanička svojstva, stoga su, kako bi se ispitala distribucija HS i CHT/HS unutar nanokompozita, provedene analizemorfologije pomoću SEM, TEM i DLS, kao što je prikazano na slikama 1. i 2. SEM mikrografske slike potvrdile su da je površinska morfologija HS-a nepravilna i heterogena struktura (slika 1.). Rezultati SEM-a pokazali su da je morfologija nanočestica sferična struktura nanoveličine u rasponu od 330 – 375 nm. U našem prethodnom istraživanju [33] utvrđeno je da je površina HS-a 20,12 m²/g. Rezultati Brunauer-Emmett-Tellerove (BET) analize pokazali su da je površina nanokompozita CHT/HS bila 109,20 m²/g. Kada su rezultati uspoređeni s



Slika 1. SEM mikrofotografije: a) HS-a s povećanjem x 5.000; b) nanokompozita CHT/HS s povećanjem x 20.000



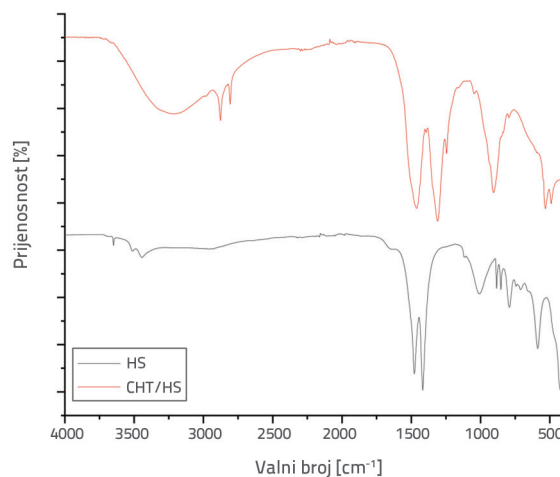
Slika 2. a) TEM mikrogram; b) DLS krivulja nanokompozita CHT/HS

površinom čistog HS-a, otkriveno je da nanokompozit CHT/HS ima velike površine.

Tehnika TEM primijenjena je za karakterizaciju površine sintetiziranih nanokompozita CHT/HS, kao što je prikazano na slici 2. Prema rezultatima TEM-a, nanokompoziti CHT/HS imali su sferični oblik s veličinama u rasponu od 200 do 400 nm (slika 2.a). Osim toga, nanokompoziti su bili dobro odvojeni u strukturi. Na TEM slikama uočena je polimerna ljuska. Veličina nanokompozita CHT/HS određena je pomoću tehnike DLS, kao što je prikazano na slici 2b. Vrijednosti hidrodinamičkog promjera i indeksa polidisperznosti nanokompozita CHT/HS izmjerene su na $360,25 \pm 5,70$ nm, odnosno 0,175. Ti su rezultati potvrdili da nije došlo do agregacije u mediju za nanokompozit CHT/HS. Morfološki su rezultati bili kompatibilni s dobivenim rezultatima SEM-a i DLS-a. Zaključeno je da je polimerna matrica djelovala kao sredstvo za stabilizaciju [34] za izradu zelenih nanokompozita CHT/HS. Koliko znamo, to je prvo istraživanje o zelenoj proizvodnji sintetiziranih nanokompozita na bazi HS-a za primjenu u cementu.

Tehnikom FTIR ispitivane su funkcionalne skupine strukture u području između 4000 i 400 cm^{-1} za nanokompozite HS i CHT/HS. Rezultati analize FTIR nanokompozita HS i CHT/HS prikazani su na slici 3. Prema ovim rezultatima, apsorpcijske vrpce HS-a opažene su na 1480 cm^{-1} (CH_3 deformacija), 1420 cm^{-1} (CH asimetrična deformacijska vibracija), 1000 cm^{-1} (Si-O-Si vibracija istezanja) i 885 cm^{-1} (Si-O-Si vibracija istezanja) [33]. Apsorpcijske vrpce nanokompozita CHT/HS

opažene su na 3240 cm^{-1} ($-\text{NH}_2$ i O-H vibracije), 2875 cm^{-1} (NH istezanje), 1480 cm^{-1} (CH_3 deformacija), 1599 cm^{-1} (amid I) i 1022 cm^{-1} (skeletalna vibracija istezanja CO). Usporedba rezultata FTIR-a nanokompozita HS i CHT/HS pokazala je blago smanjenje intenziteta apsorpcijskih vrpce zbog moguće interakcije funkcionalnih skupina na površini nanostrukture [35]. Do razlika u karakterističnim spektralnim vrpama dolazi kada su HS i CHT pomiješani zbog elektrokemijskih interakcija. Zahvaljujući rezultatima FTIR-a u usporedbi s HS-om, vidljiv je značajan pomak u položaju vrpce prema području nižeg valnog broja u spektrima FTIR-a nanokompozita CHT/HS (3523 cm^{-1} do 3240 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} do 1018 cm^{-1}). Osim toga, uočeno je da je karakteristična vrpca između 3500 cm^{-1} i 3000 cm^{-1} , što odgovara vibraciji istezanja OH grupe, povećana u usporedbi s čistim HS-om zbog nove interakcije vodikove veze [36, 37] formirane između matrice HS-a i CHT-a zahvaljujući fizikalnim i kemijskim promjenama u nanostrukтури.

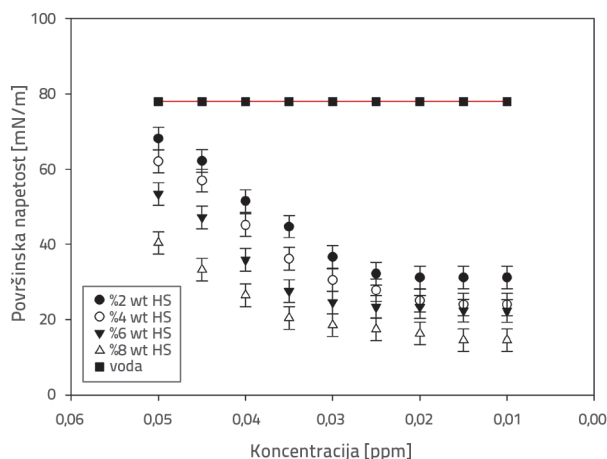


Slika 3. FTIR analiza nanokompozita HS i CHT/HS

3.2. Mjerenje površinske napetosti nanokompozita CHT/HS

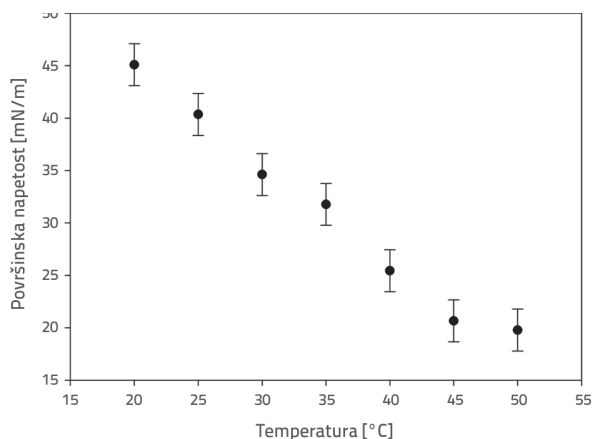
U literaturi ne postoji mnogo istraživanja o površinskoj napetosti (engl. *surface tension* - ST) nanosustava. Glavni fokus ovog rada bio je na učinku površinske napetosti nanokompozita CHT/HS/vode na maseni udio (%) HS-a, maseni udio (%) CTAB-a i temperaturu nanosustava. Učinak masenog udjela (%) HS-a na površinsku napetost prikazan je na slici 4. Izmjerena je površinska

napetost nanostrukture/vode od 40,35 mN/m do 14,55 mN/m promjenom koncentracije nanokompozita od 0 do 0,05 ppm (tlak: 1 atm, temperatura: 25 °C). Eksperimentalni rezultati pokazali su da se površinska napetost nanostrukture/vode povećava s porastom koncentracije nanokompozita CHT/HS [38].



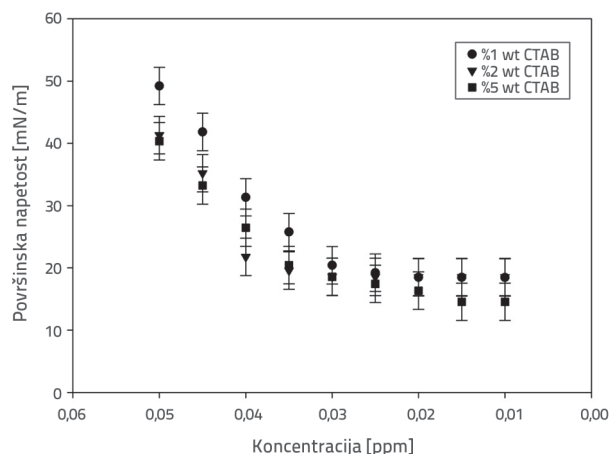
Slika 4. Učinek masenog udjela (%) HS-a u nanokompozitima CHT/HS na površinsku napetost sustava nanokompozit/voda

Učinek temperature (20 do 50 °C) na površinsku napetost sustava nanokompozit CHT/HS (%8)/voda prikazan je na slici 5. Prema eksperimentalnim podacima, pri povećanju temperature, površinska napetost smanjila se sa smanjenjem sila privlačenja između čestica [38].



Slika 5. Učinek temperature (20 – 50 °C) na površinsku napetost sustava nanokompozita CHT/HS (%8)/voda

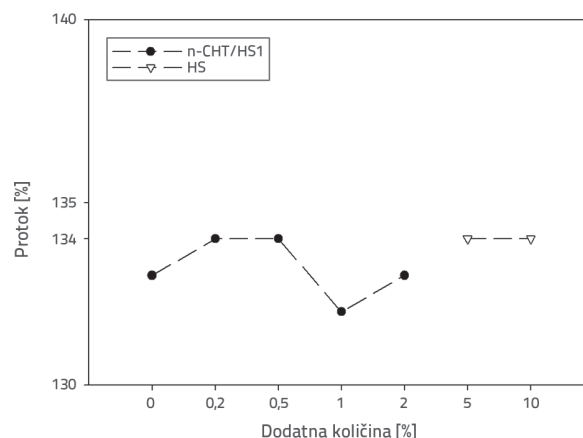
Međupovršinska napetost smanjila se kada je HS dodan u vodenu otopinu (slika 6.), stoga se pretpostavilo da je dodavanje CTAB-a (5 %) poboljšalo stabilnost nanosustava i utjecalo na površinska svojstva nanokompozita CHT/HS. Pretpostavlja se da su slabe interakcije s tekućim molekulama nastale zbog niske topljivosti HS-a.



Slika 6. Učinek masenog udjela (%) CTAB-a na površinsku napetost sustava nanokompozit/voda

3.3. Tečenje mješavina morta

Mjereno je tečenje mješavina morta, a rezultati su prikazani u postotcima prema promjeru nanosa morta i promjeru kalupne osnove na slici 7.



Slika 7. Rezultati tečenja

Tablica 3. Rezultati tečenja i jedinične težine uzoraka

Mješavina	Primjesa [%]	Gustoća u svježem stanju [kg/m ³]	Nasipna gustoća u očvrnulom stanju [kg/m ³]	Tečenje [%]
kontrolna	0	2233	2158	133
HS5	5	2182	2085	134
HS10	10	2115	2011	134
n-CHT/HS1	0,1	2227	2150	132
n-CHT/HS5	0,5	2284	2211	133
n-CHT/HS10	1	2311	2240	134
n-CHT/HS20	2	2310	2234	134

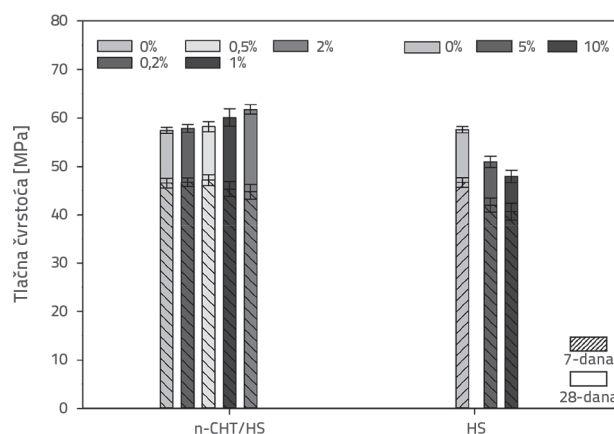
Uz učinak superplastifikatora tečenje mortova koji sadrže HS doseglo je razinu tečenja kontrolnog uzorka, kako je prikazano u tablici 3. S druge strane, za nanomješavine, iako nije bilo velike razlike u rezultatima tečenja, s obzirom na to da nije primijenjen superplastifikator, primijećeno je malo povećanje tečenja s povećanjem udjela nanočestica. Zapravo, prethodna su istraživanja pokazala da je zbog velike površine nanopunila i velike apsorpcije vode predviđeno smanjenje tečenja mortova, uključujući nanočestice [22, 39], stoga bi se blago povećanje tečenja mješavina n-CHT/HS moglo pripisati učinku biološkog polimera primijenjenog u ovom radu.

3.4. Ispitivanje mehaničke čvrstoće

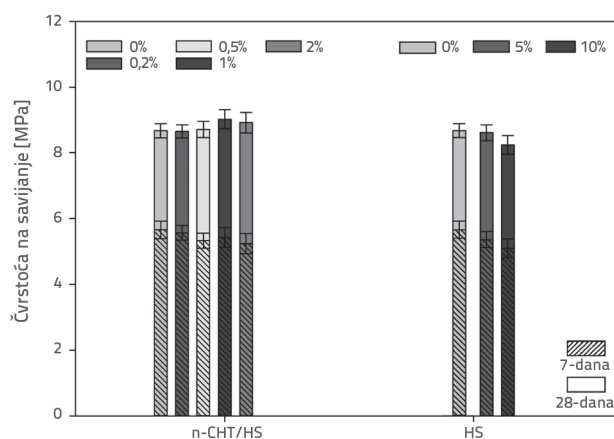
Za sve skupine mješavina morta dodavanje nanomješavine CH/HS imalo je značajan učinak na razvoj čvrstoće, a rezultati su ispitivanja stlačivosti i savijanja imali tendenciju pada s povećanjem udjela primjesa za uzorke pripremljene s HS-om u obliku praha. To može biti povezano s veličinom čestica i niskom reaktivnošću čestica HS-a koje se primjenjuju u njihovom prirodnom obliku bez primjene bilo kakvog dodatnog postupka. Dakle, niskoreaktivni HS nije bio pretjerano uključen u reakcije hidratacije i možda je djelovao samo kao materijal za mikropunilo, na kraju stvarajući lakšu i relativno dobru strukturu matrice. S druge strane, reaktivnost takvih materijala povećana je povećanjem specifične površine i smanjenjem srednje veličine čestice. U ovom su radu sintetizirane čestice nanometarske veličine dodavanjem čestica HS-a, čime se povećava ukupna reaktivnost ovih proizvoda na bazi Mg-a. Kako bi se prevladao učinak aglomeracije o kojem se govori u literaturi, te su nanočestice primijenjene s polimernom matricom. Problem aglomeracije razmatran je u ispitivanju konzistencije rasprostiranjem i ispitivanjima mehaničkih svojstava. Štoviše, nanostrukturirani oblici HS-a s CHT-om pokazali su odgovarajuću učinkovitost, modificirajući mehanička svojstva cementnih kompozita.

Rezultati ispitivanja tlačne i savojne čvrstoće uzorka nakon 7 i 28 dana prikazani su na slici 8. i 9. Uzimajući u obzir sveukupne rezultate mehaničke čvrstoće, dodavanje nanomješavina u udjelima ispod 1 % nije bilo učinkovito u izazivanju promjena u savojnoj i tlačnoj čvrstoći. Što se tiče rezultata uzoraka HS-a nakon 7 i 28 dana, utvrđeno je da su tlačna i savojna čvrstoća niže od čvrstoća kontrolnih uzoraka, što ukazuje da dodavanje HS-a u obliku praha nije dovelo do poboljšanja mehaničkih svojstava cementnih kompozita. Na temelju rezultata za mješavine koje sadrže n-CH/HS ispitane nakon 28 dana najveća tlačna čvrstoća postignuta je za dozu zamjene od 2 %, uz povećanje čvrstoće od 7,5 % u usporedbi s kontrolnim uzorkom. Međutim, za mortove koji sadrže n-CHT/HS utvrđeno je da je za savojnu čvrstoću optimalni udio zamjene 1 %, s povećanjem čvrstoće od 4 %. To ograničeno povećanje savojne čvrstoće u odnosu na tlačnu čvrstoću može biti posljedica ograničenog stvaranja nukleacijskih mjesta u međupovršinskim prijelaznim zonama, za koje je poznato da značajno utječu na savijanje. Međutim,

umjesto nukleacijskih mjesta u međupovršinskoj prijelaznoj zoni, učinak punila nanočestica najvjerojatnije je pridonio relativno većem porastu tlačne čvrstoće [40, 41]. Kod rezultata tlačne čvrstoće na uzorcima ispitanim nakon 7 dana, vidljivo je da su za uzorke s n-CHT/HS viši postoci primjesa (1 % i 2 %) negativno utjecali na čvrstoću, za razliku od rezultata ispitivanja provedenih nakon 28 dana. Taj se rezultat može objasniti kao kasnija reakcija hidratacije zbog dodavanja primjesa. Slični zaključci uočeni su na rezultatima savojne čvrstoće.



Slika 8. Rezultati tlačne čvrstoće nakon 7 i 28 dana

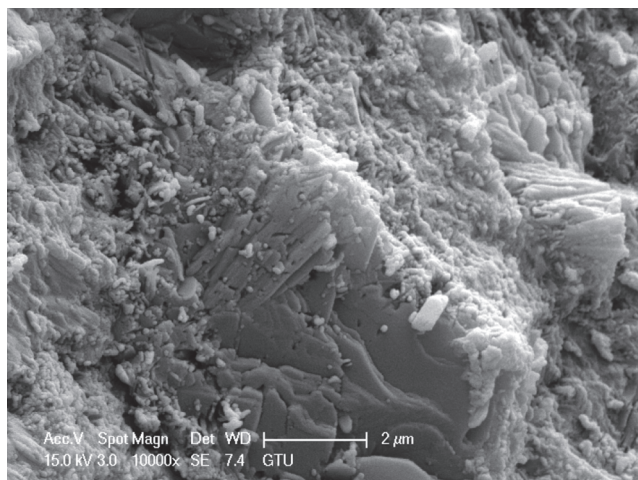


Slika 9. Rezultati savojne čvrstoće nakon 7 i 28 dana

3.5. Ispitivanje mikrostrukture

Ispitivanja mikrostrukture provedena su na fragmentima uzoraka nakon 7 i 28 dana njegovanja. Slika uzoraka koji sadrže HS10 u obliku praha, dobivena pretražnom elektronskom mikroskopijom, prikazana je na slici 10. Ispitivanja pomoću mikroskopa pokazala su da su uzorci HS-a u prahu dobro raspršeni u cementnom mortu, stvarajući prilično dobru i homogenu unutarnju strukturu koja se može povezati s odgovarajućim rezultatima unatoč stvaranju morta s manje težine. Ta se homogena struktura može objasniti učinkovitom integracijom čestica s udjelom Mg-a u mehanizam hidratacije

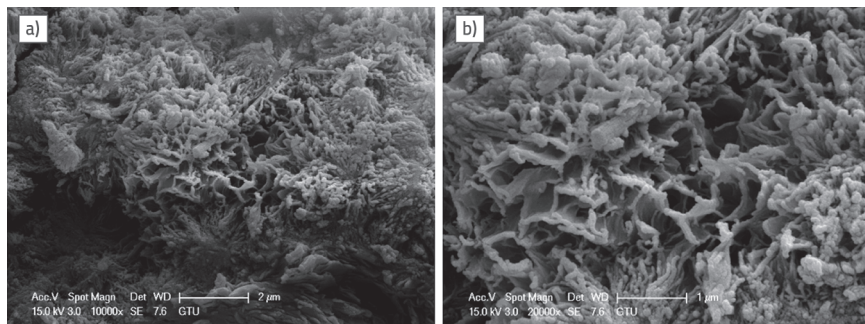
cementa, što se također može zaključiti iz niskih odstupanja rezultata mehaničkih ispitivanja.



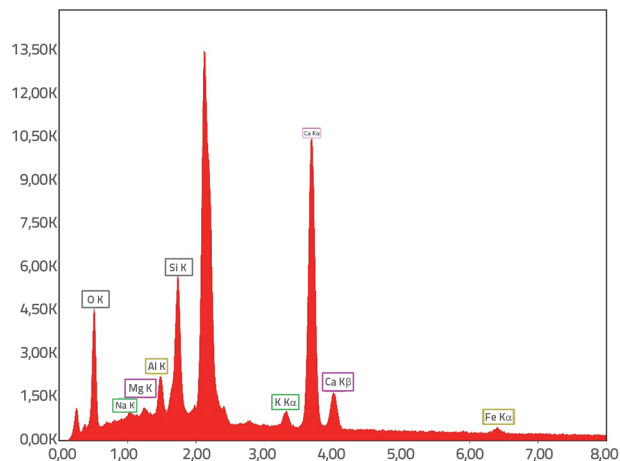
Slika 10. Mikrograf uzorka dobiven pomoću SEM-a koji sadrže HS10 u obliku praha: višeslojne Ca(OH)_2 formacije

Pokazalo se da uzorci s n-CHT/HS primjesama imaju bolje rezultate mehaničkih ispitivanja. Pregledavanje mikrostrukture potvrdilo je dobivene rezultate, konfiguracija unutarnje strukture povećavala se s porastom dodavanja nanoprimesa.

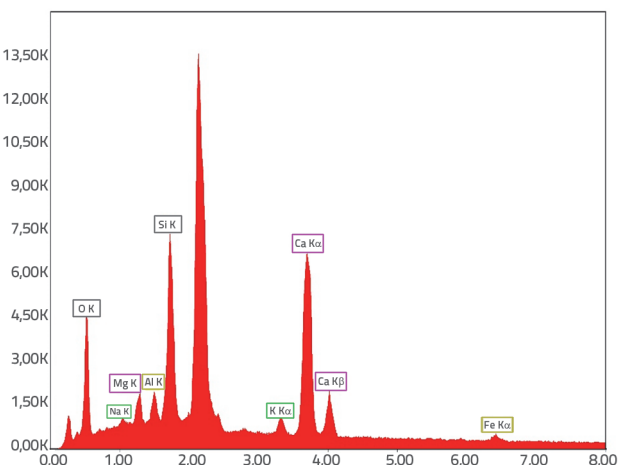
Na slici 11. prikazani su uzorci n-CHT/HS20 s 2 % nanoprimesa na kojima su vidljive različite C-S-H formacije, sa značajnom količinom udjela Mg-a potvrđenim usporednom analizom elektronske difrakcijske spektroskopije (EDS). Rezultati EDS analize prikazani su na slikama 12. i 13. za kontrolne i n-CHT/HS20 uzorke. Uspoređujući rezultate EDS-a, vrh Mg K jasno je uočen za uzorak n-CHT/HS20, a za kontrolni uzorak to nije uočeno. Konfiguracija čestica hidromagnezita nanometarskih veličina mogla je pozitivno utjecati na nukleacijska mjesta [42], a uz visoku reaktivnost koju osigurava velika specifična površina čestica i dobra disperzija sintetizirane polimerne matrice možda je potaknula pucolansku reakciju za stvaranje gušćih produkata hidratacije koji uključuju Mg i ponešto MgOH_2 (brukit) [43]. U prisutnosti Mg-a stvaranje većih jezgri i veći bočni rast također je primijećen u drugom istraživanju [44].



Slika 11. C-S-H formacije s udjelom Mg-a za n-CHT/HS20 uzorke pri povećanjima: a) 10000x; b) 20000x



Slika 12. Analiza kontrolnog uzorka pomoću EDS-a



Slika 13. Analiza uzorka n-CHT/HS20 pomoću EDS-a

4. Zaključak

Pripremljen je novi nanokompozit CHT/HS te je dodan cementnim mortovima kako bi se ispitali učinci nanostrukture na mehanička svojstva. Nanokompoziti CHT/HS sintetizirani su iz CHT-a i HS-a primjenom "zelene" sonokemijske tehnike. Nanokompoziti CHT/HS karakterizirani su pomoću SEM, TEM,

DLS, XRF, BET i FTIR metode kako bi se odredila njihova kemijska i morfološka svojstva. Površinske napetosti CHT/HS nanokompozita eksperimentalno su određene kao funkcija masenog udjela (%) HS-a, masenog udjela (%) CTAB-a i temperature. Eksperimentalni rezultati pokazali su da se površinska napetost CHT/HS/vode mijenja s masenim udjelom (%) HS-a, masenim udjelom (%) CTAB-a i temperaturom sustava. Pod utvrđenim optimalnim uvjetima prosječna veličina čestica za nanokompozit CHT/HS iznosila

je ~350 nm, s homogenom distribucijom čestica i površinom od 109,201 m²/g.

S obzirom na učinke nove nanostrukture na mehaničko ponašanje, uzorci cementnog morta koji sadrže HS u udjelima od 5 i 10 % te nanostrukture CHT/HS s različitim udjelima od 0,1, 0,5, 1 i 2 % ispitani su na savojnu i tlačnu čvrstoću nakon 7 i 28 dana. Rezultati pokazuju da upotreba HS-a u obliku praha nije imala jasan doprinos čvrstoći osim prednosti proizvodnje uzoraka manje mase. Zapažanje koje je proizašlo iz usporedbe rezultata bilo je poboljšanje čvrstoće uzoraka, uključujući uzorke koji sadrže primjese n-CHT/HS. Analizom rezultata zaključeno je da je optimalna uporaba dodatka n-CHT/HS bila 2 % s povećanjem tlačne čvrstoće od 7,5 %, a

za savojnu čvrstoću iznosi 1% za povećanje od 4 %. Navedeno povećanje mehaničke čvrstoće mješavine n-CHT/HS može se pripisati dobroj disperziji u sintetiziranoj polimernoj matrici i učinku punila nanočestica koje zgušnjavaju mikrostrukturu smjesa.

Ovaj je rad preliminarni pokušaj predstavljanja pripreme i po prvi je put nanostruktura hidromagnezita primijenjena za procjenu učinaka na mehanička svojstva cementnih mortova. Dosadašnji rezultati bili su vrlo ohrabrujući za poboljšanje mehaničkih svojstava i mikrostrukture cementnih mortova primjenom izvorno sintetiziranog CHT/HS. Ovaj će rad potaknuti daljnja istraživanja o primjeni primjesa nanometarskih veličina u cementnim kompozitima.

LITERATURA

- [1] Du, X., Hou, D., Liang, C., Li, C., Sun, Z., Zheng, S.: Heating induced hierarchically mesoporous adsorbent derived from natural hydromagnesite for highly efficient defluoridation of water, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 111 (2020), pp. 119–129, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.04.015>
- [2] Razavi, S.M., Nazarpour, H., Hosseinali Beygi, M.: Investigation of the efficacy of nano-silica on mechanical properties of Green-Engineered Cementitious Composite (GECC) containing high volume natural zeolite, *Construction and Building Materials*, 291 (2021), Paper 123246, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123246>
- [3] Wang, D., Dong, S., Ashour, A., Wang, X., Qiu, L., Han, B.: Biomass-derived nanocellulose-modified cementitious composites: A review, *Materials Today Sustainability*, 18 (2022), Paper 100115, <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100115>
- [4] Memon, S.A., Arsalan, R., Khan, S., Lo, T.Y.: Utilization of Pakistani bentonite as partial replacement of cement in concrete, *Construction and Building Materials*, 30 (2012), pp. 237–242, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.11.021>
- [5] Wei, J., Gencturk, B.: Hydration of ternary Portland cement blends containing metakaolin and sodium bentonite, *Cement and Concrete Research*, 123 (2019), Paper 105772, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.017>
- [6] Dabić, P., Barbir, D.: Implementation of natural and artificial materials in Portland cement, *Hemjska Industrija*, 74 (2020), pp. 147–161, <https://doi.org/10.2298/HEMIND191216014D>
- [7] Luhar, S., Luhar, I., Shaikh, F.: Nano-modified green cementitious composites, *Recent Advances in Nano-Tailored Multi-Functional Cementitious Composites*, (2022), pp. 305–346, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85229-6.00003-2>
- [8] Azad, A., Saeedian, A., Mousavi, S.F., Karami, H., Farzin, S., Singh, V.P.: Effect of zeolite and pumice powders on the environmental and physical characteristics of green concrete filters, *Construction and Building Materials*, 240 (2020), Paper 117931, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117931>
- [9] Ahmadi, B., Shekarchi, M.: Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material, *Cement and Concrete Composites*, 32 (2010), pp. 134–141, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.006>
- [10] Burris, L.E., Juenger, M.C.G.: Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials, *Construction and Building Materials*, 258 (2020), Paper 119988, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119988>
- [11] Najimi, M., Sobhani, J., Ahmadi, B., Shekarchi, M.: An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan, *Construction and Building Materials*, 35 (2012), pp. 1023–1033, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.038>
- [12] Vejmelková, E., Koňáková, D., Kulovaná, T., Keppert, M., Žumár, J., Rovnaníková, P., Keršner, Z., Sedlmajer, M., Černý, R.: Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material: Strength, toughness, durability, and hygrothermal performance, *Cement and Concrete Composites*, 55 (2015), pp. 259–267, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.013>
- [13] Xu, W., Chen, J.J., Wei, J., Zhang, B., Yuan, X., Xu, P., Yu, Q., Ren, J.: Evaluation of inherent factors on flowability, cohesiveness and strength of cementitious mortar in presence of zeolite powder, *Construction and Building Materials*, 214 (2019), pp. 61–73, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.115>
- [14] Wong, L.S., Hashim, R., Ali, F.: Utilization of sodium bentonite to maximize the filler and pozzolanic effects of stabilized peat, *Engineering Geology*, 152 (2013), pp. 56–66, <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2012.10.019>
- [15] Pelisser, F., Bernardin, A.M., Michel, M.D., da Luz, C.A.: Compressive strength, modulus of elasticity and hardness of geopolymeric cement synthesized from non-calcined natural kaolin, *Journal of Cleaner Production*, 280 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124293>
- [16] Wu, C., Kou, S.: Effects of high-calcium sepiolite on the rheological behaviour and mechanical strength of cement pastes and mortars, *Construction and Building Materials*, 196 (2019), pp.105–114, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.130>
- [17] Haw, T.T., Hart, F., Rashidi, A., Pasbakhsh, P.: Sustainable cementitious composites reinforced with metakaolin and halloysite nanotubes for construction and building applications, *Applied Clay Science*, 188 (2020), Paper 105533, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105533>

- [18] Allalou, S., Kheribet, R., Benmounah, A.: Effects of calcined halloysite nano-clay on the mechanical properties and microstructure of low-clinker cement mortar, *Case Studies in Construction Materials*, 10 (2019), Paper e00213, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.e00213>
- [19] Morsy, M.S., Alsayed, S.H., Aqel, M.: Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar, *Construction and Building Materials*, 25 (2011), pp. 145–149, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.046>
- [20] El-Gamal, S.M.A., Amin, M.S., Ramadan, M.: Hydration characteristics and compressive strength of hardened cement pastes containing nano-metakaolin, *HBRC Journal*, 13 (2017), pp. 144–121, <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2014.11.008>
- [21] Chang, T.P., Shih, J.Y., Yang, K.M., Hsiao, T.C.: Material properties of portland cement paste with nano-montmorillonite, *Journal of Materials Science*, 42 (2007), pp. 7478–7487, <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1462-0>
- [22] Farzadnia, N., Abang Ali, A.A., Demirboga, R., Anwar, M.P.: Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars, *Cement and Concrete Research*, 48 (2013), pp. 97–104, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.005>
- [23] Morsy, M.S., Alsayed, S.H., Aqel, M.: Effect of Nano-clay on mechanical properties and microstructure of ordinary Portland cement mortar, *International Journal of Civil & Environmental Engineering*, 10 (2010), pp. 23–27
- [24] Edwards, H.G.M., Moody, C.D., Newton, E.M., Villar, S.E.J., Russell, M.J.: Raman spectroscopic analysis of cyanobacterial colonization of hydromagnesite, a putative martian extremophile, *Icarus*, 175 (2005), pp. 372–381, <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2004.12.006>
- [25] Braithwaite, C.J.R., Zedef, V.: Living hydromagnesite stromatolites from Turkey, *Sedimentary Geology*, 92 (1994), pp. 1–5, [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(94\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0037-0738(94)90051-5)
- [26] Kuenzel, C., Zhang, F., Ferrándiz-Mas, V., Cheeseman, C.R., Gartner, E.M.: The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends, *Cement and Concrete Research*, 103 (2018), pp. 123–129, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.003>
- [27] Winnefeld, F., Epifania, E., Montagnaro, F., Gartner, E.M.: Further studies of the hydration of MgO-hydromagnesite blends, *Cement and Concrete Research*, 126 (2019), Paper 105912, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105912>
- [28] ASTM international: C1437 - Standard test method for flow of hydraulic cement mortar, 2013.
- [29] TSI: TS EN 196-1 - Methods of Testing cement - Part 1: Determination of Strength, Ankara, Turkey, 2016.
- [30] Mangadlao, J.D., Cao, P., Advincula, R.C.: Smart cements and cement additives for oil and gas operations, 2015.
- [31] Li, Z., Wang, H., He, S., Lu, Y., Wang, M.: Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite, *Materials Letters*, 60 (2006), pp. 356–359, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.08.061>
- [32] Benazzouk, A., Douzane, O., Mezreb, K., Quéneudec, M.: Physico-mechanical properties of aerated cement composites containing shredded rubber waste, *Cement and Concrete Composites*, 28 (2006), pp. 650–657, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.05.006>
- [33] Karakuş, S., Taşaltın, N., Taşaltın, C., Kilislioglu, A.: Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of Basic Blue 3, Basic Yellow 28 and Acid Red 336 dyes onto hydromagnesite stromatolite: kinetic, isotherm and error analysis, *Surfaces and Interfaces*, 20 (2020), Paper 100528, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100528>
- [34] Li, F., He, T., Wu, S., Peng, Z., Qiu, P., Tang, X.: Visual and colorimetric detection of uric acid in human serum and urine using chitosan stabilized gold nanoparticles, *Microchemical Journal*, 164 (2021), Paper 105987, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105987>
- [35] Marrakchi, F., Hameed, B.H., Hummadi, E.H.: Mesoporous biohybrid epichlorohydrin crosslinked chitosan/carbon-clay adsorbent for effective cationic and anionic dyes adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, 163 (2020), pp. 1079–1086, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.032>
- [36] Fatoni, A., Hariani, P.L., Hermansyah, Lesbani, A.: Synthesis and characterization of chitosan linked by methylene bridge and schiff base of 4,4-diaminodiphenyl ether-vanillin, *Indonesian Journal of Chemistry*, 18 (2018), pp. 92–101, <https://doi.org/10.22146/ijc.25866>
- [37] Wang, Y., Cen, C., Chen, J., Fu, L.: MgO/carboxymethyl chitosan nanocomposite improves thermal stability, waterproof and antibacterial performance for food packaging, *Carbohydrate Polymers*, 236 (2020), Paper 116078, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116078>
- [38] Huminic, A., Huminic, G., Fleaca, C., Dumitrache, F., Morjan, I.: Thermal conductivity, viscosity and surface tension of nanofluids based on FeC nanoparticles, *Powder Technology*, 284 (2015), pPaper 78–84, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.06.040>
- [39] Rao, G.A.: Investigations on the performance of silica fume-incorporated cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, 33 (2003), pp. 1765–1770, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00171-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00171-6)
- [40] Siang Ng, D., Paul, S.C., Anggraini, V., Kong, S.Y., Qureshi, T.S., Rodriguez, C.R., Liu, Q. feng, Savija, B.: Influence of SiO₂, TiO₂ and Fe₂O₃ nanoparticles on the properties of fly ash blended cement mortars, *Construction and Building Materials*, 258 (2020), Paper 119627, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119627>
- [41] Wang, L., Zheng, D., Zhang, S., Cui, H., Li, D.: Effect of nano-SiO₂ on the hydration and microstructure of Portland cement, *Nanomaterials*, 6 (2016), <https://doi.org/10.3390/nano6120241>
- [42] Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D.: Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 41 (2018), pp. 1244–1256, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
- [43] Stephan, D., Dikoundou, S.N., Raudaschl-Sieber, G.: Hydration characteristics and hydration products of tricalcium silicate doped with a combination of MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃, *Thermochimica Acta*, 472 (2008), pp. 64–73, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.03.013>
- [44] Bazzoni, A., Suhua, M., Wang, Q., Shen, X., Cantoni, M., Scrivener, K.L.: The effect of magnesium and zinc ions on the hydration kinetics of C3S, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (2014), pp. 3684–3693, <https://doi.org/10.1111/jace.13156>