

## Synteza nowych nanokompozytów chitozan/modyfikowany zeolit i ich wpływ na właściwości mechaniczne zapraw cementowych

## Synthesis of novel chitosan/modified zeolite nanocomposites and their effect on the mechanical properties of cement mortars

Selcan Karakuş<sup>1</sup>, Işıl Sanrı Karapınar<sup>2\*</sup>, Onur Pehlivan<sup>2</sup>, Ayşe Elif Özsoy Özbay<sup>2</sup>, Utku Yazgan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Istanbul University-Cerrahpaşa, Faculty of Engineering, Istanbul, Turkey

<sup>2</sup>Department of Civil Engineering, Maltepe University, Istanbul, Turkey

\*Corresponding author: I. Sanrı Karapınar, e-mail: [isilkarapinar@maltepe.edu.tr](mailto:isilkarapinar@maltepe.edu.tr)

### Streszczenie

W pracy przedstawiono nowy nanokompozyt zawierający biodegradowalny chitozan [CS] i modyfikowany zeolit [mZeol] jako eko-nanododatek do cementu oraz oceniono jego wpływ na właściwości mechaniczne zapraw cementowych. Proponowany nanokompozyt otrzymano dzięki synergicznej metodzie sonikacji mikrofalowej, a morfologię powierzchni i skład chemiczny nanokompozytów mZeol i CS/mZeol określono za pomocą SEM, FTIR, XRF i BET. Zbadano wytrzymałość na ściskanie i zginanie zapraw cementowych zawierających mZeol i CS/mZeol w ilości 0, 0,2, 0,5, 1 i 2 % masy cementu. Wyniki badań doświadczalnych wykazały poprawę wytrzymałości zapraw zawierających proponowany nanokompozyt. W niniejszej pracy po raz pierwszy podjęto próbę zastosowania zeolitu w nanoskali w kompozytach cementowych, a uzyskane dotychczas wyniki są bardzo obiecujące. Stwierdza się zatem, że proponowany nanokompozyt ma duży potencjał do zastosowania jako alternatywny eko-nanododatek do kompozytów cementowych.

**Słowa kluczowe:** zeolit, nanokompozyt, zaprawa cementowa, wytrzymałość mechaniczna, nano-dodatek, mikrostruktura

### Summary

In this paper, a novel nanocomposite containing biodegradable chitosan [CS] and modified zeolite [mZeol] was introduced as a cement eco-nano additive and its effects on the mechanical properties of cement mortars were evaluated. The proposed nanocomposite was prepared by using a synergistic sonication-microwave method. The surface morphology and chemical compositions of mZeol and CS/mZeol nanocomposites were determined using SEM, FTIR, XRF, and BET. Compressive and flexural strength of cement mortars containing mZeol and CS/mZeol in ratios of 0%, 0.2%, 0.5%, 1% and 2% by mass, were investigated. Experimental results showed a significant improvement in the mechanical properties of mortars containing the proposed nanocomposite. The use of nanoscale zeolite in cementitious composites was attempted for the first time within this study and the results so far have been very promising. Therefore, it is concluded that the proposed nanocomposite has great potential to be used as an alternative eco-nano additive, for cementitious composites.

**Keywords:** zeolite, nanocomposite, cement mortar, mechanical strength, nano-additive, microstructure

### 1. Wprowadzenie

W ciągu ostatnich dziesięcioleci stwierdzono, że w zastosowaniach budowlanych naturalne minerały mogą być dodatkami mineralnymi do cementu, częściowo zastępując cement w betonie. Wśród nich zeolity naturalne są najczęściej stosowanym materiałem pucolanowym jako korzystny zamiennik cementu ze względu na wysoką zawartość krzemionki i tlenku glinu, które mogą reagować z

### 1. Introduction

Over the past decades, in construction applications, natural minerals were found to be good candidates for supplementary cementitious materials [SCMs] as viable sources, for partial replacement of cement in concrete. Among those, natural zeolites are the most commonly used pozzolanic material as a beneficial substitute for cement, due to their high silica and alumina content

wodorotlenkiem wapnia, tworząc w procesie hydratacji dodatkowy żel C-S-H, co prowadzi do zagęszczonej mikrostruktury stwardniałego zaczynu (1, 2). Dlatego też przeprowadzono wiele badań dotyczących właściwości mechanicznych i mechanizmu wzmocnienia zeolitem, jako częściowym zamiennikiem cementu w betonie. Niestety, w literaturze można znaleźć sprzeczne informacje na temat optymalnego udziału zeolitu w kompozytach cementowych. W niektórych badaniach odnotowano negatywny wpływ zeolitu na wytrzymałość, szczególnie po przekroczeniu 10% udziału w zastąpieniu cementu, co przypisywano efektowi rozcieńczenia mieszanki cementowej, prowadzącemu do zmniejszenia ilości tworzącej się fazy C-S-H (3-5). Stwierdzono również, że dodanie zeolitu zwiększa zapotrzebowanie mieszanki na wodę, co prowadzi do zmniejszenia szybkości rozwoju wytrzymałości układów cementowych (6). W poprzednim badaniu, mimo że wytrzymałość na ściskanie betonu zawierającego zeolit była niższa niż próbek bez zeolitu, stwierdzono, że 10% zastąpienie zeolitu w betonie samozagęszczalnym o wysokiej wytrzymałości, było korzystne ze względu na lepszą odporność na penetrację chlorków, wykazując również akceptowalny poziom wytrzymałości (7). Podobnie w innym badaniu stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie betonu porowatego zawierającego od 10 do 40% zeolitu była o 12% mniejsza niż w przypadku mieszanek kontrolnych (8). Stwierdzono jednak, że obniżona wytrzymałość jest uzasadniona, ze względu na zmniejszoną zawartość cementu i większej zdolności do immobilizacji toksycznych metali ciężkich, ze ścieków przemysłowych i miejskich. Z drugiej strony, niektóre badania wykazały, że właściwości mechaniczne cementu z domieszką zeolitu uległy poprawie, w stosunku do mieszanki referencyjnej. Zbadano wpływ stosunku w/c na właściwości cementu z domieszką zeolitu i stwierdzono, że zeolit lepiej sprawdzał się w mieszankach przygotowanych przy wyższych wskaźnikach w/c pod względem wytrzymałości na ściskanie, natomiast zastąpienie zeolitu w ilości 15% powodowało mniejszą porowatość niż w mieszankach wzorcowych dla wszystkich stosunków w/c (9). Według innego badania, dla wszystkich dodatków zeolitu w zakresie od 5 do 20%, można było osiągnąć wyraźną poprawę wytrzymałości na ściskanie w zakresie od 14 do 25%, w stosunku do mieszanki wzorcowej (10). Ten efekt wzmocnienia został przypisany wysokiej czystości naturalnego zeolitu [90-95%], który został użyty w badaniach doświadczalnych. Ponadto, w niedawno przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że wielkość cząstek zeolitu odgrywa główną rolę w rozwoju wytrzymałości na ściskanie. Kompozyty cementowe zawierające zeolit o mniejszej wielkości cząstek posiadały odpowiednio lepszą reaktywność i większą wytrzymałość na ściskanie (11). Zbadano również właściwości mechaniczne zapraw geopolimerowych zawierających zeolit i żużel, aktywowanych węglanem sodu, poprzez doświadczenia przeprowadzone na próbkach zaprawy z dodatkiem zeolitu i żużla (12). Wyniki badań wykazały, że 28-dniowa wytrzymałość na ściskanie mieszanek geopolimerowych była o 58% wyższa niż zwykłych zapraw cementowych, natomiast w przypadku wytrzymałości na zginanie zaobserwowano wzrost o 2%.

Jak wynika z przeglądu literatury, dotychczasowe badania koncentrowały się jedynie na zastosowaniu proszku zeolitowego

that can react with calcium hydroxide to produce additional C-S-H gel in the hydration process, leading to a densified microstructure of hardened cement (1, 2). Therefore, many studies have been conducted to investigate the mechanical properties and strengthening mechanism of zeolite, as a partial substitute of cement in concrete. However, unfortunately, the literature presents contradictory information on the optimum ratio of zeolite to be used in cementitious composites. In some of the studies, negative effects of zeolite on strength have been reported, particularly beyond 10% dosages of cement substitution, which was ascribed to the dilution effect on the blended cement, leading to a decrease in C-S-H formation (3-5). Also, the incorporation of zeolite was reported to increase the water demand of the mixture, leading to a decreased rate of strength development of the cementitious systems (6). In a previous study, even though the compressive strengths of concrete including zeolite, were lower than non-zeolite specimens, 10% of zeolite replacement in high strength self-compacting concrete was found to be beneficial, due to the improved resistance to chloride penetration, also exhibiting an acceptable level of strength (7). Similarly, in another study, the compressive strength of porous concrete incorporating zeolite [between 10-40%] was observed to be 12% lower than that of control mixtures (8). However, this lowered strength was found to be justifiable, regarding the compensating benefits of reduced cement content and the higher ability to discharge the toxic heavy metals, from the industrial and urban runoff. On the other hand, some experimental studies have shown that the mechanical properties of the zeolite blended cement were improved in comparison to the reference mixture. The effect of w/c ratio on the properties of zeolite blended cement was investigated and it was concluded that zeolite performed better for the mixtures prepared with higher w/c ratios in terms of compressive strength, while 15% zeolite replacement resulted in a lower porosity than the reference mixtures, for all w/c ratios (9). According to another study, for all doses of zeolite incorporated in cement composites between 5 and 20%, a clear improvement in compressive strength could be achieved between 14 and 25%, relative to the reference mixture (10). This strengthening effect was attributed to the high purity level of natural zeolite [90-95%] that was used in the experimental study. Furthermore, in a recent study, it was concluded that the particle size of zeolite played a major role in the development of compressive strength. Cementitious composites containing smaller particle sizes of zeolite resulted in an improved reactivity and higher compressive strength, accordingly (11). Also, the mechanical properties of geopolymer mortars containing zeolite and slag, activated by sodium carbonate were investigated through the experiments conducted on the zeolite and slag incorporated mortar specimens (12). The test results revealed that the 28-day compressive strength of the geopolymer mixtures was 58% higher than that of ordinary cement mortars while an increase of 2% was also observed for flexural strength.

As seen from the literature review, previous studies have only focused on the use of zeolite powder in cementitious composites and there has been no attempt to identify the effect of the zeolite use in nano dimension. However, it is well known that the use

w kompozytach cementowych i nie podjęto próby określenia efektu zastosowania zeolitu w wymiarze nano. Wiadomo jednak, że zastosowanie tanich i nietoksycznych dodatków naturalnych, takich jak bentonit, sepiolit, kaolin i zeolit, zwiększa szczelność matrycy względem tlenu, stabilność termiczną, zdolność adsorpcyjną i wytrzymałość mechaniczną nanokompozytów (13-16). Zgodnie z dotychczasowymi badaniami, nanomateriały z gliny są obiecującymi dodatkami posiadającymi wyraźne cechy, które oferują znaczną poprawę właściwości mechanicznych kompozytów cementowych, do zastosowania w budownictwie (17-19). Z tego względu w niniejszej pracy skupiono się na przygotowaniu nowego nanokompozytu zawierającego biodegradowalny chitozan [CS] i modyfikowany zeolit [mZeo] oraz na optymalnym połączeniu proponowanego nanokompozytu w zaprawie cementowej, w celu przeprowadzenia analizy mechanicznej. W tym celu w pierwszym etapie badań przygotowano nanokompozyty na bazie zeolitu zawierające chitozan [matryca polimerowa], zeolit [wypełniacz] i bromek cetylotrimetyloamoniowy [CTAB] jako kationowy środek powierzchniowo czynny, stosując jako dodatek zeolit NaA, który występuje w warstwach glinokrzemianowych, zawierających tetraedryczne  $\text{SiO}_4$  i oktaedryczne arkusze  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  (20, 21).

W literaturze dotyczącej syntezy nanokompozytów z zeolitów, kompozyt chitozan-epichlorohydryna/zeolit został przygotowany jako adsorbent metodą sonikacji do usuwania błękitu metylenowego i czerwieni reaktywnej 120 ze ścieków (22). Nanokompozyty chitozan-zeolit modyfikowane cyrkonem syntetyzowano metodą syntezy hydrotermalnej w temperaturze 823K (23). Dodatkowo zbadano zdolność adsorpcyjną usieciowanych kulek chitozanowo-zeolitowych, które wytworzono metodą roztworową (24).

Jak wynika z literatury, wspólnym negatywnym czynnikiem dotyczącym wytwarzania nanokompozytów z zeolitów był fakt, że proces ten odbywał się w długim czasie i w wysokiej temperaturze. W związku z tym, celem niniejszej pracy jest wytworzenie nowego materiału o doskonałych właściwościach, w nanoskali w krótszym czasie i niższej temperaturze, przy użyciu synergicznej metody sonikacji mikrofalowej. W niniejszej pracy zbadano wpływ czasu sonikacji w zakresie 5-15 min, amplitudy sonikacji w zakresie 10-40%, obecności środka powierzchniowo czynnego oraz temperatury w zakresie 25-50°C, na napięcia powierzchniowe nanokompozytów CS/mZeo. Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu napięcia powierzchniowego, wyznaczono optymalne parametry eksperymentalne. Ponadto, próbki zostały scharakteryzowane przy użyciu różnych technik, takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, fluorescencja rentgenowska i oznaczenia powierzchni właściwej z użyciem izotermy adsorpcji Brunauera Emmetta i Tellera, aby wykazać grupy funkcyjne, morfologię powierzchni, powierzchnię i rozkład wielkości cząstek.

W drugim etapie badań przygotowano dziewięć różnych próbek zaprawy z dodatkiem mZeo i CS/mZeo, w ilości 0,2, 0,5, 1 i 2%, w stosunku do masy cementu oraz określono wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbek w wieku 7 i 28 dni. W rezultacie, wyniki badań wykazały, że nowy nanokompozyt zapewniający interakcję

of low-cost and non-toxic natural additives such as bentonite, sepiolite, kaolin and zeolite increases oxygen barrier property, thermal stability, antimicrobial property, adsorption capacity and mechanical strength of nanocomposites (13–16). According to previously reported studies, these clay-based nanomaterials are promising additives having distinct features that offer considerable enhancement in mechanical properties of cementitious composites, for the use in construction applications (17–19). Therefore, with such motivation, this study has focused on preparing a novel nanocomposite containing biodegradable chitosan [CS] and modified zeolite [mZeo] and the optimum combination of the proposed nanocomposite in cement mortar, for mechanical analysis. For this purpose, in the first stage of the study, zeolite-based nanocomposites containing chitosan [polymer matrix], zeolite [filler], and cetyltrimethylammonium bromide [CTAB, cationic surfactant] are prepared by using NaA zeolite as additives which occurs in aluminium silicate layers containing tetrahedral  $\text{SiO}_4$  and octahedral  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  sheets (20, 21).

In the literature concerning the synthesis of zeolite-based nanocomposites, the chitosan-epichlorohydrin/zeolite composite was prepared as an adsorbent, using the sonication method for removal of methylene blue and reactive red 120 dyes from wastewater (22). Zirconium-modified chitosan zeolite nanocomposites were synthesized via the hydrothermal synthesis method at 823 K (23). Additionally, the adsorption capacity of cross-linked chitosan/zeolite beads that were fabricated, using a solution method was investigated (24).

As reported in the literature, the common negative factor with regard to the production of zeolite-based nanocomposites was that the process took place for a long time and at high temperature. Therefore, the aim of this study was to produce a novel material with superior nanoscale properties in a shorter time and lower temperature, using the synergistic sonication-microwave method. In this study, the influences of the sonication time of 5-15 min, the amplitude of the sonication 10-40%, the presence of surfactant and temperature of 25-50°C on the surface tensions of CS/mZeo nanocomposites, were investigated. According to the surface tension experiment, optimum experimental parameters were determined. Also, the samples were characterized using various techniques such as Scanning Electron Microscopy [SEM], Fourier Transform Infrared Spectroscopy [FTIR], X-Ray Fluorescence [XRF] and Brunauer Emmett and Teller isotherm adsorption method [BET], to show the functional groups, surface morphology, surface area, and the particle size distributions.

For the second stage of the study, nine different mortar specimens were prepared by adding mZeo and CS/mZeo in ratios of 0.2, 0.5, 1 and 2% by cement mass and the flexural and compressive strengths of the specimens were determined at the ages of 7 and 28 days. Consequently, the findings of this study showed that the novel nanocomposite providing the interaction between the low-cost and eco-friendly natural fillers and biodegradable polymer matrix, has a clear improvement effect both on flexural and compressive strength in cement mortars. To the best of our

między tanimi i przyjaznymi dla środowiska wypełniaczami naturalnymi, a biodegradowalną matrycą polimerową, ma wyraźny efekt poprawy zarówno wytrzymałości na zginanie, jak i na ściskanie, w zaprawach cementowych. Zgodnie z naszą najlepszą wiedzą, niniejsza praca jest nie tylko pierwszą pracą badającą efekt zastosowania zeolitu w nanoskali w kompozytach cementowych, ale również pracą oryginalną, pod względem zaproponowanego procesu przygotowania nanokompozytu.

## 2. Metody doświadczalne

### 2.1. Materiały

Do badań stosowano cement portlandzki CEM I 42,5 R z cementowni Akcansa jako spoiwa oraz piasku rzeczno-0-4 mm jako kruszywa drobnego. Chitosan o masie cząsteczkowej w zakresie 50,000-190,000 Da\* został zakupiony od firmy Sigma Aldrich [Niemcy]. Naturalny zeolit został zebrany w regionie Gördes w Turcji. Skład chemiczny zeolitu podano w tabelicy 1. Na podstawie wyników BET stwierdzono, że powierzchnia właściwa nanokompozytu CS/mZeol wynosi 154,1 m<sup>2</sup>/g. Lodowaty kwas octowy 100% i bromek cetylotrimetyloamoniowy [CTAB], zostały zakupione od firmy Merck.

### 2.2. Przygotowanie mZeol

Najpierw proszek zeolitu naturalnego [Zeol] przesiewano przez sito o wielkości oczek 0,075 mm w celu uzyskania zeolitu modyfikowanego, przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną, suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 105°C i schładzano do temperatury pokojowej. 10 g zeolitu mieszano z 1000 ml wody dejonizowanej, za pomocą mieszadła magnetycznego i suszono metodą mikrofalową przez 15 min przy 600 W, w celu otrzymania modyfikowanego zeolitu [mZeol] i przechowywano w eksykatorze w temperaturze 25°C, do czasu dalszego użycia.

### 2.3. Otrzymywanie nanokompozytu CS/mZeol

Nanokompozyty CS/mZeol otrzymywano metodą synergicznej sonikacji mikrofalowej. Początkowo 0,05 g mZeol mieszano mieszadłem magnetycznym z 250 ml 25% obj. roztworu etanolu w wodzie dejonizowanej. Następnie rozpuszczono 0,5 g CS w 1000 ml 2% obj. lodowatego kwasu octowego w temperaturze 25°C. Następnie do roztworu CS dodano 0,5 g roztworu CTAB i mZeol, po czym próbkę sonikowano przez 15 min przy amplitudzie wynoszącej 40% maksymalnej amplitudy, w temperaturze 25°C. Na koniec nanokompozyty CS/mZeol poddane sonochemicznej i mikrofalowej obróbce, i przechowywano w eksykatorze w temp. 25°C, do czasu dalszego wykorzystania.

### 2.4. Charakterystyka nanokompozytu CS/mZeol

Powierzchnię właściwą nanokompozytów CS/mZeol wyznaczono metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) (model ASAP 2020). Za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) (JEOL 63335F) oraz spektrometru w podczerwieni z transformacją Fourie-

knowledge, in addition to being the first study to investigate the effect of using zeolite in nanoscale in cementitious composites, this study is also an original work with the proposed preparation process of the nanocomposite.

## 2. Experimental methods

### 2.1. Materials

In this study, for the preparation of all specimens, ordinary Portland cement CEM I 42.5 R acquired from Akcansa cement factory was used as the binder and 0-4 mm natural river sand as the fine aggregates. Chitosan of molecular weight: 50,000-190,000 Da was purchased from Sigma Aldrich Company, Germany. Natural zeolite was collected from the Gördes region of Turkey. The chemical composition [by XRF] of Zeo is given in Table 1. According to BET results, the specific surface area of CS/mZeol nanocomposite was found to be 154.1 m<sup>2</sup>/g. Acetic acid [glacial, 100%] and cetyltrimethylammonium bromide [CTAB, Molecular Biology Grade] were purchased from Merck Company.

### 2.2. Preparation of mZeol

Firstly, the natural zeolite powder [Zeo] was sieved through a 200-mesh to obtain the modified zeolite, washed several times with deionized water, dried in a vacuum oven at 105°C and cooled to room temperature. 10 g of zeolite was stirred with deionized water [1000 ml] using a magnetic stirrer and dried using a microwave method for 15 min at 600 W to obtain the modified zeolite [mZeol] and stored in a desiccator at 25°C, until further use.

### 2.3. Preparation of CS/mZeol nanocomposite

CS/mZeol nanocomposites were prepared using a synergistic sonication-microwave method. Initially, 0.05 g mZeol was stirred with 250 mL [v/v, ¼] ethanol- deionized water solution using a magnetic stirrer. Then, 0.5 g CS was dissolved in 1000 ml of 2% [v/v] glacial acetic acid at 25°C. Then 0.5 g of CTAB and mZeol solution were added into the CS solution and then the sample was sonicated for 15 min at 40% amplitude-frequency at 25°C. Finally, the so-

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY ZEOLITU

THE CHEMICAL COMPOSITION OF NATURAL ZEOLITE

Compound / Składnik	Content / Zawartość, %
SiO <sub>2</sub>	72.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.6
K <sub>2</sub> O	3.2
CaO	3.9
MgO	1.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4
MgO	1.4
Na <sub>2</sub> O	0.6
MnO	0.2
TiO <sub>2</sub>	0.3

\* Dalton - jednostka masy atomowej



ra (FTIR) (Perkin Elmer), dokonano charakterystyki powierzchni i grup funkcyjnych nanokompozytów CS/mZeo. Do pomiaru napięcia powierzchniowego próbek użyto aparatu kroplowego (Fars EOR Technol., CA-ES10), w różnych warunkach, takich jak czas sonikacji (5-15 min), amplituda sonikacji (10-40%), obecność środka powierzchniowo czynnego i temperatura (25-50°C).

## **2.5. Przygotowanie próbki zaprawy**

W celu zbadania wpływu nanododatku na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych, do zapraw cementowych dodano proponowane nanokompozyty mZeo i CS/mZeo w ilościach odpowiednio 0,2, 0,5, 1 i 2%, w stosunku do masy cementu (mZeo-2, mZeo-5, mZeo-10, mZeo-20; oraz CS/mZeo-2, CS/mZeo-5, CS/mZeo-10, CS/mZeo-20). Wszystkie próbki przygotowano przy stałym stosunku cementu: piasku: wody 2:2:1 i zaformowano w formach stalowych o wymiarach 40 x 40 x 160 mm, przy proporcjach mieszanki podanych w tablicy 2. W przypadku próbek z nanokompozytami, wodne zawiesiny nanododatków mieszano uprzednio z wodą zarobową, zmniejszając ilość wody o zalecaną ilość dodatku, aby utrzymać stosunek wody do cementu na poziomie 0,5 w mieszaninie. Cement i piasek mieszano przez 1 minutę w mieszarce Hobart, przed dodaniem składników wodnych. W celu uzyskania odpowiedniej jednorodności wszystkich mieszanek, końcowy skład dodatkowo mieszano przez 2 min. Próbki rozformowano po 24h i przechowywano w wodzie w temperaturze 20°C, do czasu badania.

## **2.6. Konsystencja zapraw**

Konsystencję zapraw cementowych zawierających proponowane nanokompozyty, zbadano za pomocą stolika rozpliwowego zgodnie ze specyfikacją zawartą w normie ASTM C1437 (25). Formę rozpliwową o wysokości 50 mm, wypełniano dwiema warstwami świeżej mieszanki na stoliku potrząsalnym. Po 20-krotnym ubijaniu każdej warstwy, form podniesiono, a następnie próbkę zaprawy poddano działaniu 25 wstrząsów, w czasie 15 sekund. Konsystencję mieszanek określano na podstawie średniej średnicy placka zaprawy, mierzonej w dwóch prostopadłych kierunkach.

## **2.7. Badania wytrzymałości**

Próbki poddano badaniom wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 7 i 28 dniach, zgodnie z normami badawczymi podanymi w TS EN 196-1 (26). W celu zbadania wytrzymałości na zginanie kompozytów cementowych, zawierających proponowane nanokompozyty, przeprowadzono próby trzypunktowego zginania beleczek zaprawy cementowej z wykorzystaniem serwohydraulicznego systemu pomiarowego MTS z zamkniętą pętlą sprzężenia zwrotnego, poddanych obciążeniu zginającemu z kontrolowanym przemieszczeniem, z prędkością 0,5 mm/min. Prędkość obciążania kontrolowana była przez system z zamkniętą pętlą sprzężenia zwrotnego, wykorzystujący dane o przemieszczeniach pionowych uzyskiwane z badanej próbki przez liniowo zmienny transformator różnicowy, umieszczony pod środkiem rozpiętości. Wyniki próby obciążenia trzypunktowego wykorzystano do wyznaczenia wartości naprężeń zginających, przy użyciu poniższego równania:

nochemical and microwave-assisted CS/mZeo nanocomposites were stored in a desiccator at 25°C, until further use.

## **2.4. Characterizations of CS/mZeo nanocomposite**

The specific surface area of CS/mZeo nanocomposites was determined using Brunauer–Emmett–Teller [BET] using model ASAP 2020. Scanning Electron Microscopy [SEM] observations were performed using JEOL 63335F microscope. Fourier Transform Infrared Spectrometer [Perkin Elmer] was used to perform surface characterizations and functional groups of CS/mZeo nanocomposites. We used the drop apparatus Fars EOR Technol., CA-ES10 to measure the surface tension of samples under different experimental conditions, such as the sonication time [5-15 min], the amplitude of the sonication [10-40%], the presence of surfactant and temperature [25-50°C].

## **2.5. Mortar specimen preparation**

In order to investigate the effect of the nano-additive addition on mechanical properties of cementitious composites, the cement mixtures incorporating the proposed mZeo and CS/mZeo nanocomposites were batched with varying additive contents of 0.2, 0.5, 1 and 2% by cement mass: mZeo-2, mZeo-5, mZeo-10, mZeo-20; and CS/mZeo-2, CS/mZeo-5, CS/mZeo-10, CS/mZeo-20, respectively. All specimens were prepared with constant cement: sand: water ratio of 2:2:1 and cast into 40 x 40 x 160 mm steel molds with the mix proportions given in Table 2. For the specimens with nanocomposites, the aqueous nano-additive suspensions were formerly mixed with water, reducing the amount of water by the prescribed additive amount to sustain the water-cement ratio as 0.5 in the mixture. Cement and sand were blended for 1 min in a Hobart mixer, before the addition of aqueous ingredients. To achieve the proper homogeneity for all mixtures, the final composition was further mixed for 2 min. The specimens were demoulded after 24h and cured in water tanks at 20°C, until the age of testing.

## **2.6. Consistency of mortars**

The workability of the cement mortars incorporating the proposed nanocomposites was also investigated by the flow table tests, conducted on the fresh mortar mixes following the specifications in ASTM C1437 (25). The flow mould with 50 mm height was filled with two layers of the fresh mixture on a flow table. After tamping each layer by 20 times, the mould was then lifted on the flow table, for testing. The flow test was performed by applying 25 strokes to the mixture in 15 sec using the flow table. The flow of the mortar mixtures was determined by obtaining the average diameter, measured in two perpendicular directions of the spread mixture.

## **2.7. Mechanical tests**

The specimens were tested for 7 and 28-days flexural and compressive strengths, according to the testing procedures given in TS EN 196-1 (26). In order to investigate the flexural strength of the cementitious composites incorporating the proposed nanocomposites, three-point bending tests were conducted on the cement

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad [1]$$

gdzie:  $\sigma$  to naprężenie zginające;  $P$  to obciążenie maksymalne,  $d$ ,  $b$  i  $L$  to odpowiednio głębokość, szerokość i długość rozpiętości badanych beleczek. Uformowane po próbie zginania trzypunktowego półbeleczeni, poddano następnie próbie ściskania z prędkością obciążenia 0,6 MPa/s, przy czym dane z próby ściskania zbierano z częstotliwością 10 Hz, przy użyciu systemu gromadzenia danych.

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1. Charakterystyka nanokompozytów CS/mZeo

Morfologię powierzchni nanokompozytów Zeo, mZeo i CS/mZeo badano za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej [rys. 1]. Obraz mikroskopowy próbki mZeo wykazał, że obróbka mikrofalowa Zeo przez 15 minut, spowodowała znaczne zmiany strukturalne, na powierzchni próbki. W związku z tym ustalono, że zmodyfikowany zeolit ma morfologię kryształów, przypominających igły (27). Wyniki potwierdziły również zmiany w morfologii zeolitu, pod wpływem działania mikrofal.

Zgodnie z wynikami badań mikroskopowych wielkość ziaren otrzymanych nanokompozytów CS/mZeo, mieściła się w zakresie od 320 do 530 nm. Ponadto na rys. 1 pokazano, że otrzymane nanokompozyty CS/mZeo mają kształt sześcianu, o prawie jednolitym rozkładzie wielkości.

mortar prisms utilizing an MTS closed-loop servo-hydraulic test system, under a displacement controlled flexural loading at a rate of 0.5 mm/min. The rate of loading was controlled by a closed-loop system, using the vertical displacement data acquired from the testing specimen by a linear variable differential transformer located under the midspan. The three-point loading test results were utilized to determine the flexural stress values using the equation below:

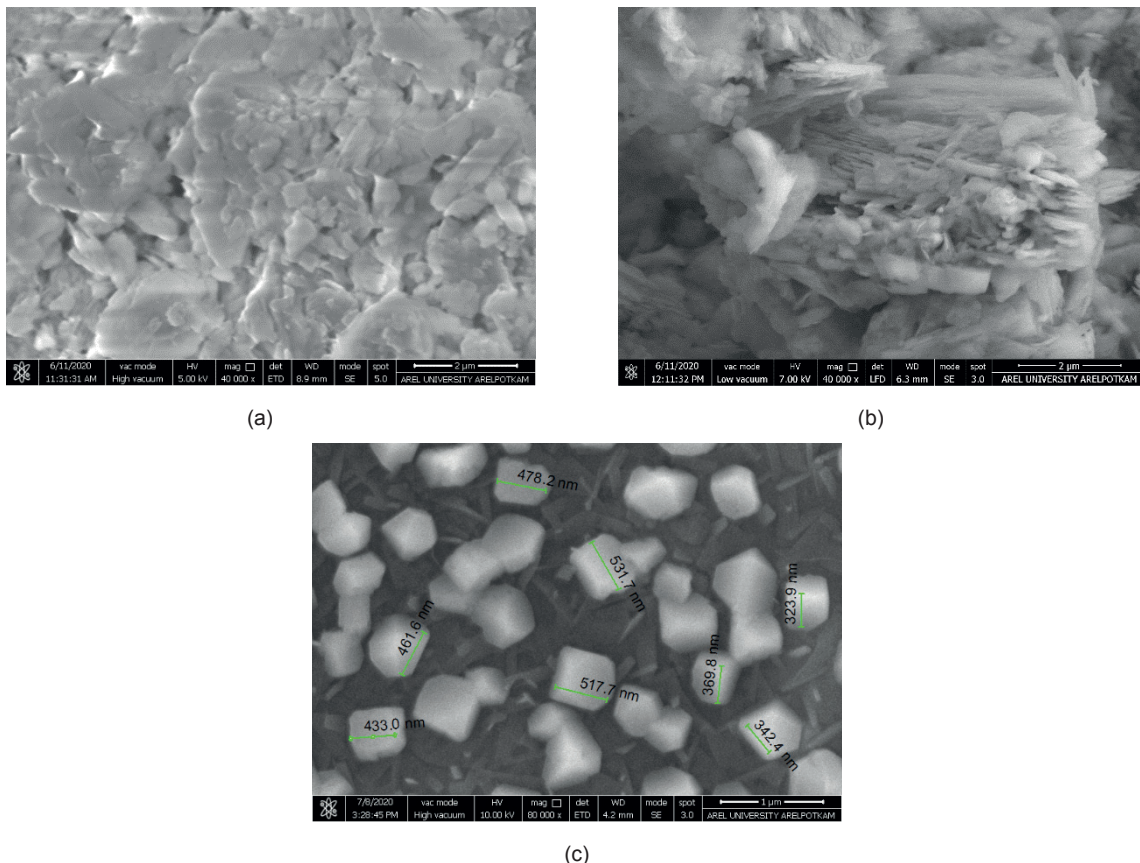
$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad [1]$$

where:  $\sigma$  is the flexural stress;  $P$  is the maximum load,  $d$ ,  $b$ , and  $L$  are the depth, width, and span length of the tested prisms, respectively. The half prisms that were formed after three-point bending tests were subsequently tested for compressive strength at a loading rate of 0.6 MPa/sec, while the compression test data were collected at 10 Hz of frequency, through the use of a data acquisition system.

### 3. Results and discussion

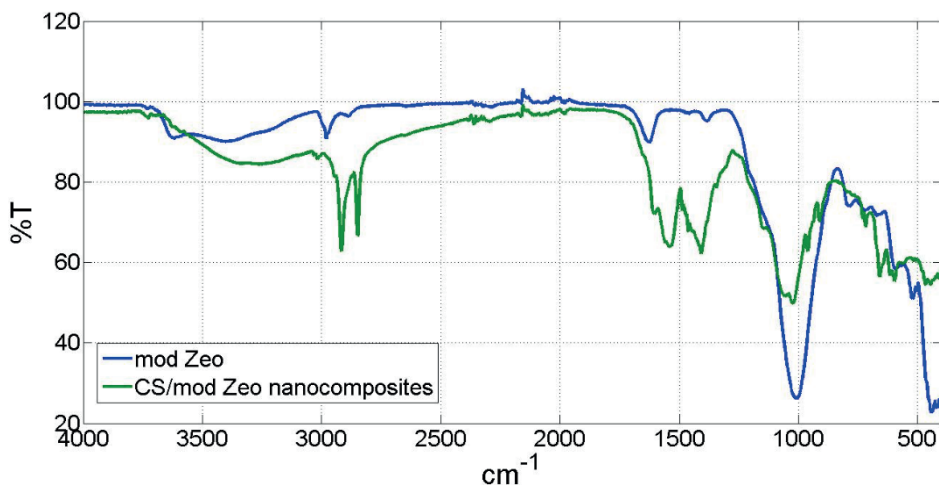
#### 3.1. Characterization of CS/mZeo nanocomposites

The surface morphologies of the natural Zeo, mZeo and CS/mZeo nanocomposites were investigated using SEM techniques as given in Fig. 1. The SEM image of mZeo showed that microwave treatment of Zeo for 15 minutes caused significant structural changes to



Rys. 1. Mikrofotografie pod SEM (a) naturalnego Zeo, (b) mZeo i (c) nanokompozytów CS/mZeo

Fig. 1. SEM micrographs of (a) natural Zeo, (b) mZeo, and (c) CS/mZeo nanocomposites



Rys. 2. Widma w podczerwieni nanokompozytów (a) mZeo i (b) CS/mZeo

Fig. 2. FTIR analysis of (a) mZeo and (b) CS/mZeo nanocomposites

Widma FTIR nanokompozytów mZeo i CS/mZeo posłużyły do identyfikacji grup funkcyjnych i zostały przedstawione na rys. 2. Główne pasma dla mZeo występowały przy 3402,8 [rozciąganie -OH], 2980,5 [drgania C-H], 1627,6 [drgania C=O], 1382,7 [drgania C-OH], 1008,6 [drgania rozciągające Si-O-Si] i 784,9 [drgania rozciągające Si-O-Si]  $\text{cm}^{-1}$ . Charakterystyczne pasma w widmie nanokompozytów CS/mZeo występowały przy 3266,8 [rozciąganie -OH], 2916,8 [drgania N-H], 2849,3 [drgania C-H], 1542,77 [drgania C=O], 1407,78 [drgania C-OH], 1025,98 [drgania rozciągające Si-O-Si]  $\text{cm}^{-1}$ . Zanotowano, że intensywności trzech charakterystycznych pików w nanostrukturze ulegają zwiększeniu, w wyniku oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy zeolitem a ujemnie naładowanymi miejscami: SiO<sup>-</sup>) oraz chitozanem (dodatnio naładowane miejsca: NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) (28).

### 3.2. Pomiar napięcia powierzchniowego nanokompozytów CS/mZeo

W niniejszej pracy zbadano wpływ czasu sonikacji: 5, 10 i 15 min, amplitudy sonikacji w zakresie 10-40% maksymalnej wartości, obecności środka powierzchniowo czynnego oraz temperatury w zakresie 25-50°C, na napięcie powierzchniowe nanokompozytów CS/mZeo [rys. 3-6]. Ze względu na ograniczoną liczbę badań dotyczących napięcia powierzchniowego nanostruktur w dotychczasowych opracowaniach, w niniejszej pracy podkreślono wpływ napięcia powierzchniowego w projektowaniu nanostruktur, wykorzystując dane eksperymentalne (29, 30).

Wpływ czasu sonikacji nanokompozytów CS/mZeo na napięcie powierzchniowe przedstawiono na rys. 3. Wartości napięcia powierzchniowego nanokompozytów CS/mZeo, mierzone przy różnych czasach sonikacji wynosiły 50,1 po 5 minutach, 39,1 po 10 minutach i 28,0 mN/m dla 15 min [ciśnienie: 1 atm, temperatura: 25°C, stężenie roztworu: 0-500 ppm]. Wyniki badań doświadczalnych wykazały, że napięcie powierzchniowe nanokompozytów CS/mZeo maleje wraz ze wzrostem czasu sonikacji. Podobne wyniki uzyskano przy zwiększeniu amplitudy sonikacji, co przedstawiono na rys. 4. W rezultacie zauważono, że parametry sonikacji, takie

the surface of the sample. Accordingly, it was determined that the modified zeolite has a needle-like crystal appearance (27). The results also confirmed the changes in the morphology of zeolite, under the microwave power intensities.

According to the SEM results, the size of the prepared CS/mZeo nanocomposite grains ranged from 320 to 530 nm. Also, Fig. 1 showed the prepared CS/mZeo nanocomposites in a cubic shape, with almost uniform size and distribution.

FTIR spectra of the mZeo and CS/mZeo nanocomposites were used to identify the functional groups and were given in Fig. 2. The major bands of mZeo were found

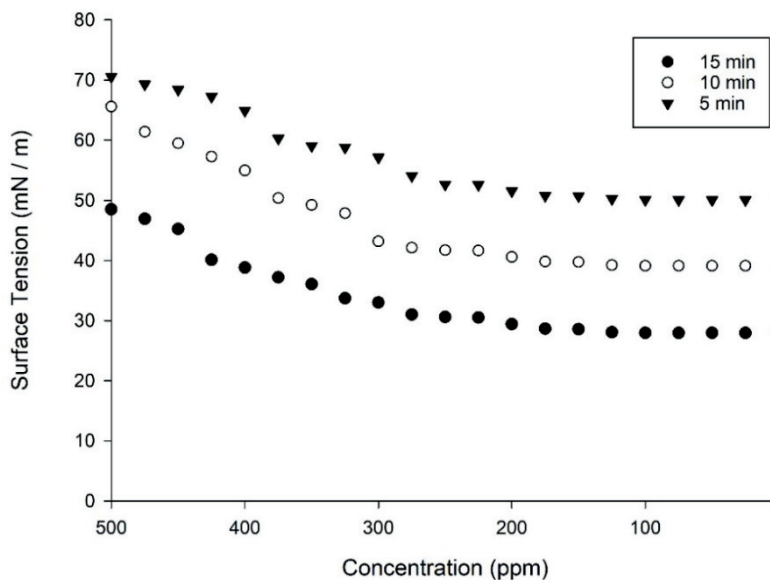
at 3402.8 [-OH stretching], 2980.5 [C-H vibration], 1627.6 [C=O vibration], 1382.7 [C-OH vibration], 1008.6 [Si-O-Si stretching vibration] and 784.9 [Si-O-Si stretching vibration]  $\text{cm}^{-1}$ . The characteristic bands for CS/mZeo nanocomposites appeared at 3266.8 [-OH stretching], 2916.8 [N-H vibration], 2849.3 [C-H vibration], 1542.8 [C=O vibration], 1407.8 [C-OH vibration], and 1026.0 [Si-O-Si stretching vibration]  $\text{cm}^{-1}$ . It was observed that the intensities of the three characteristic bands range in the nanostructure were increased, due to an electrostatic interaction between zeolite [negatively charged sites: SiO<sup>-</sup>] and chitosan [positively charged sites: NH<sub>3</sub><sup>+</sup>] (28).

### 3.2. Surface tension measurement of CS/mZeo nanocomposites

In this study, we investigated the influences of the sonication time: 5, 10 and 15 min, the amplitude of the sonication: 10-40%, the presence of surfactant and temperature: 25-50°C on the surface tensions of CS/mZeo nanocomposites as presented in Figs. 3-6. Since there is a limited number of studies on the surface tension of nanostructure in previous studies, this study emphasizes the effect of surface tension in nanostructure design, using experimental data (29, 30).

The effect of the sonication time [5-15 min] of CS/mZeo nanocomposites on surface tension was shown in Fig. 3. Surface tension values of CS/mZeo nanocomposites, measured at different sonication times were found to be 50.1 [5 min], 39.1 [10 min] and 28.0 mN/m for 15 min [pressure: 1 atm, temperature: 25°C, solution concentration: 0-500 ppm]. Experimental results showed that the surface tension of CS/mZeo nanocomposites decreased, with the increasing sonication time. Besides, similar results were obtained with sonication increase in the amplitude of the sonication between 10 and 40% and given in Fig. 4. Consequently, we observed that the sonication parameters such as the sonication time and the amplitude of the sonication, had roles on the homogeneously dispersed mZeo, in the polymer matrix (31-33).





Rys. 3. Wpływ czasu działania ultradźwięków na napięcie powierzchniowe nanokompozytów CS/mZeo [amplituda 40%, obecność środka powierzchniowo czynnego, temp. 25°C]

Fig. 3. The effect of the sonication time on the surface tension of CS/mZeo nanocomposites [amplitude of sonication: 40%, the presence of surfactant and at 25°C]

jak czas sonikacji i jej amplituda, mają wpływ na homogeniczne rozproszenie mZeo w matrycy polimerowej (31-33).

Stwierdzono, że napięcie powierzchniowe próbki zmieniało się w obecności dodatku surfaktantu CTAB, jak również w zależności od stężenia dodatków, ze względu na oddziaływania ogona hydrofobowego CTAB z grupami hydroksylowymi, a wyniki podano na rys. 5 (34). Również pomiary napięcia powierzchniowego, wykonane w różnych temperaturach potwierdziły wpływ temperatury. Wpływ temperatury na napięcie powierzchniowe nanokompozytów CS/mZeo przedstawiono na rys. 6. Zgodnie z wynikami badań, napięcie powierzchniowe malało wraz ze wzrostem temperatury, ze względu na siły przyciągania między cząstkami (35). Uzyskane w ten sposób dane doświadczalne odegrały ważną rolę w projektowaniu badania i pozwoliły na określenie jego warunków. W związku z tym określono czas sonikacji na 15 min, amplitudę sonikacji na 40%, obecność środka powierzchniowo czynnego oraz temperaturę na 25°C, jako optymalne warunki doświadczalne do wytwarzania nanokompozytów CS/mZeo.

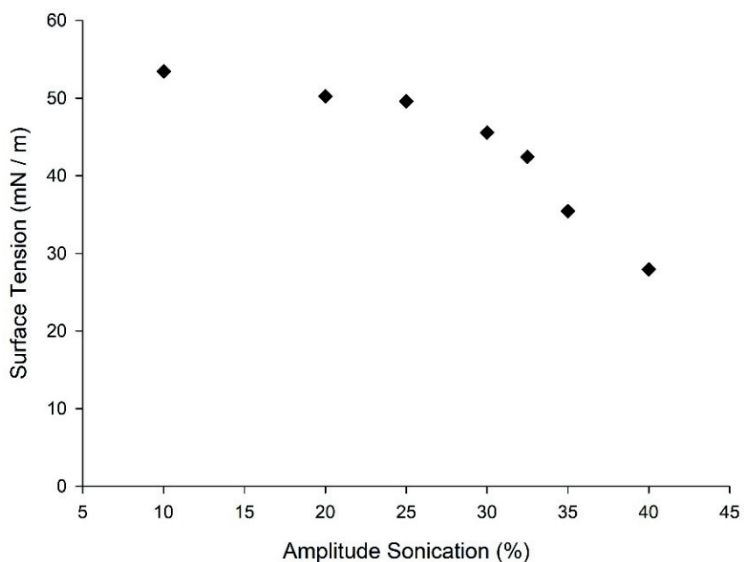
### 3.3. Konsystencja zapraw

Na rys. 7 przedstawiono wyniki rozpląwu 9 różnych mieszanek zapraw, o różnej ilości dodatków. Rozpląt mieszanin z dodatkiem CS/mZeo uległ wyraźnej poprawie, podczas gdy różnice w wynikach rozpląwu mieszanin z dodatkiem mZeo były ograniczone, w porównaniu do mieszanin wzorcowych. Podsumowując, włączenie 1% CS/mZeo wykazało najlepszy wpływ na konsystencję, co może być związane z lepszymi właściwościami fizycznymi nanometrycznego CS/mZeo. Jak wiadomo, nanocząstki mogą zmieniać właściwości reologiczne mieszanin. Proponowany w niniejszej pracy na-

The surface tension of the sample was observed to change with the presence of the additive [CTAB], as well as on the concentration of the additives, due to the interactions of the hydrophobic tail with hydroxyl groups and the results were given in Fig. 5 (34). Furthermore, surface tension measurements performed at different temperatures [25-50°C] proved the effect of temperature. The effect of temperature on the surface tension of CS/mZeo nanocomposites was presented in Fig. 6. According to the results, the surface tension decreased with increasing temperature, due to the attraction forces between the particles (35). Finally, the experimental data obtained as a result, played an important role in experimental design and enabled us to determine the conditions. Consequently, the sonication time of 15 min, the 40% amplitude of the sonication, the presence of surfactant and the temperature of 25°C, were found to be the optimum experimental conditions for the fabrication of CS/mZeo nanocomposites.

### 3.3. The workability of mortar mixtures

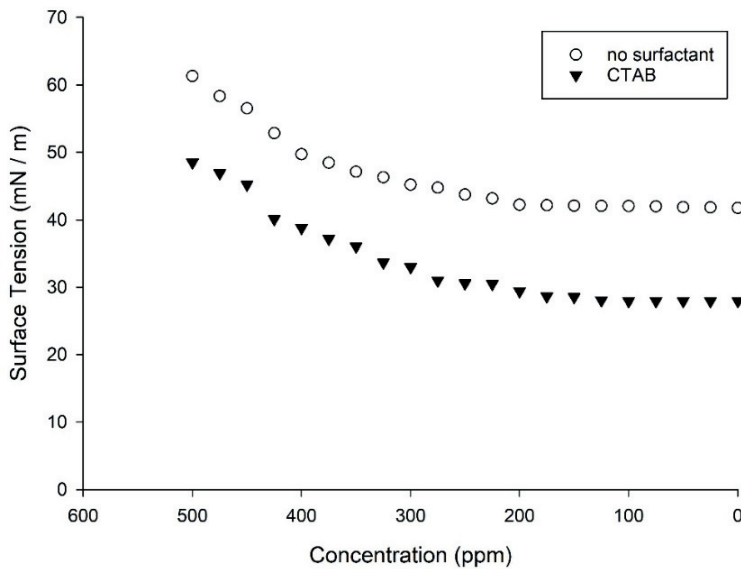
The flowability results of 9 different mortar mixes having different additive amounts, are presented in Fig. 7. As observed from the figure, the flowability of the mixtures with CS/mZeo additive were noticeably improved whereas the variations in flowability results of the mZeo mixtures were limited, compared with the reference. Taken together, the inclusion of 1% CS/mZeo exhibited the highest performance which may be related to better physical characteristics of nanoscale CS/mZeo. As it is known, nanoparticles may change the increment in the flowability performance of the mixtures. The proposed nanocomposite in the current



Rys. 4. Wpływ amplitudy ultradźwięków na napięcie powierzchniowe nanokompozytów CS/mZeo [czas działania ultradźwięków 15 min, zawartość środka powierzchniowo czynnego, temp. 25°C]

Fig. 4. The effect of the amplitude of the sonication % [10-40%] on the surface tension of CS/mZeo nanocomposites [sonication time: 15 min, the content of surfactant and at 25°C]





Rys. 5. Wpływ środka powierzchniowo czynnego na napięcie powierzchniowe nanokompozytów CS/mZeo [czas działania ultradźwięków 15 min, amplituda 40%, temperatura 25°C]

Fig. 5. The effect of the surfactant on the surface tension of CS/mZeo nanocomposites [sonication time: 15 min, amplitude sonication: 40%, and at 25°C]

nanokompozyt przygotowany w postaci zawiesiny wodnej, ponieważ zapotrzebowanie na wodę jest duże w przypadku nanocząstek o dużej powierzchni (36). Dlatego też, w celu poprawy urabialności, synteza takiego nanokompozytu przy użyciu biopolimeru CS/mZeo do zastosowania w zaprawach cementowych była również główną nowością w tej pracy. W rezultacie, w przypadku mieszanin nanometrycznego CS/mZeo, lepsze właściwości rozplywu uzyskuje się dla dodatku 1% CS/mZeo.

Wpływ CS/mZeo na rozplywalność mieszanki zaprawowej może być związany z wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy większą gęstością upakowania, a większą powierzchnią właściwą. Ten bezpośredni wpływ na gęstość upakowania powinien być wpłynąć na wielkość nadmiaru wody, a tym samym na zwiększenie smarowania mieszanki zaprawy. Ponadto, jak wykazały badania próbek z dodatkiem 2% CS/mZeo, nadmierna ilość tego dodatku mogła zaburzyć proces, powodując powstanie zbyt dużej całkowitej powierzchni właściwej, a tym samym obniżając urabialność świeżej zaprawy (5).

### 3.4. Wytrzymałość

Po 7 i 28 dniach dojrzewania, 9 próbek zaprawy z każdego składu mieszanki poddano badaniu wytrzymałości. Wyniki przedstawiono na rysunkach 8 i 9, gdzie wyniki 7-dniowe zostały przedstawione za pomocą zacienionych obszarów.

Wartości 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie są najwyższe dla próbek z 1% dodatkiem CS/mZeo i są większe od wytrzymałości zaprawy wzorcowej o 10,4%. 1% dodatek CS/mZeo okazał się optymalny, zarówno dla wytrzymałości na ściskanie, jak i konsystencji, co

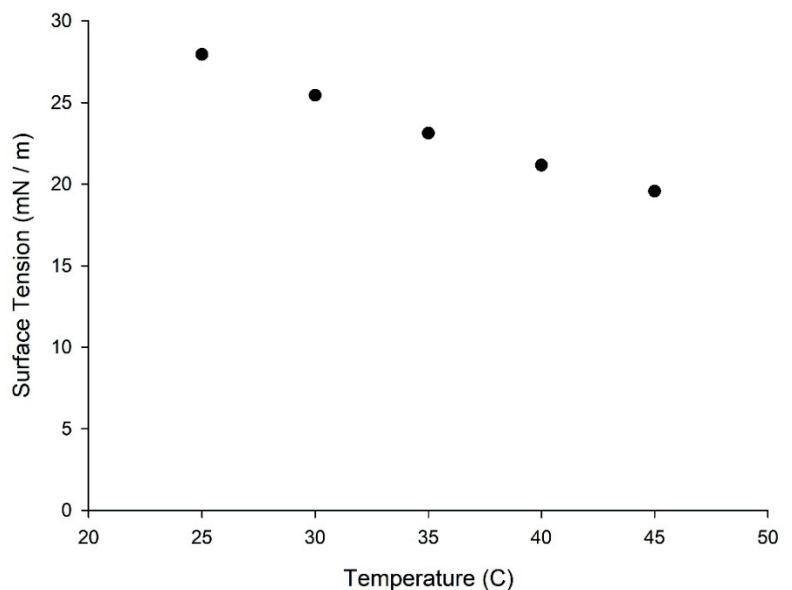
study was prepared as an aqueous solution, since the water demand is high for the nanoparticles having large surface areas and so that, the free water content needed for lubrication is reduced for the powder forms (36). Therefore, to improve the workability, synthesizing such a nanocomposite by a biopolymer CS/mZeo to be used in cement mortars was also the primary novelty in this study. As a result, for the nanoscale CS/mZeo mixtures, the superior performance of flowability is obtained for the 1% additive ratio.

The influence of CS/mZeo on the flowability of the mortar mixture may be linked to the reciprocal effect between the higher packing density and higher specific surface area. This direct influence on the packing density should have affected the excess water content, thus, increasing the lubrication of the mortar mixture. Besides, as inspected for the specimens with 2% of CS/mZeo, excessive incorporation of the additive may have impaired the process, inducing extra high total specific area and hence decreasing the workability of the fresh mortar (5).

### 3.4. Strength

After the 7 and 28 days of curing, 9 mortar specimens from each mix design were subjected to strength tests. The compressive and flexural strength test results are presented in Figs. 8 and 9, respectively, where the 7-day findings are shown by the shaded regions.

In Fig. 8, 28-day compressive strength results were observed to be the highest for specimens with 1% CS/mZeo addition with an increment of 10.4%. The consistency about the optimum ratio of CS/mZeo equal to 1% for both the compressive strength and the flowability, revealed that the better placement of the mortar mixtures in the molds may have helped the formation of a denser



Rys. 6. Wpływ temperatury na napięcie powierzchniowe nanokompozytów CS/mZeo [czas działania ultradźwięków 15 min, amplituda 40%, środek powierzchniowo czynny]

Fig. 6. The effect of the temperature on the surface tension of CS/mZeo nanocomposites [sonication time: 15 min, amplitude sonication: 40%, and the presence of surfactant]

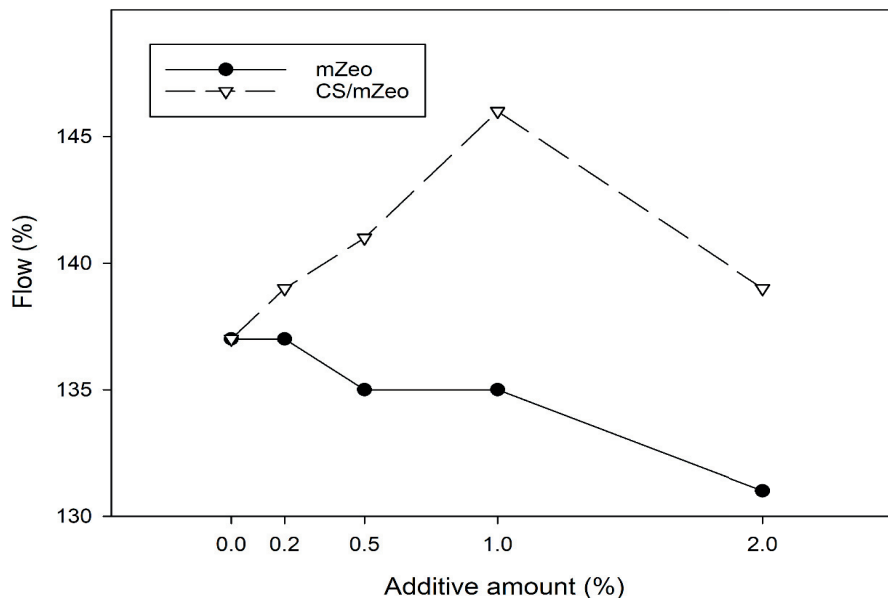
wykazuje, że lepsze zagęszczenie mieszanek w formach mogło pomóc w utworzeniu gęstszej mikrostruktury, o ograniczonej ilości porów, co zwiększyło stopień hydratacji. Również odchylenie standardowe wyników było mniejsze dla próbek z dodatkiem CS/mZeo, w porównaniu z próbkami wzorcowymi. Również odchylenia dla próbek z dodatkiem mZeo były większe i należy zauważyć, że maksymalny wzrost wytrzymałości na ściskanie 28. dniowe dla próbek z tym dodatkiem, wynosił tylko 1,9%.

W odniesieniu do wyników 7-dniowych stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie próbek z 1% i 2% dodatkiem CS/mZeo była niższa, w porównaniu z zaprawą wzorcową. Ten opóźniony wpływ na wytrzymałość na ściskanie można interpretować jako efekt aktywności pucolanowej, na którą zwracano uwagę w wielu badaniach (9, 12, 37).

Stosunek 7. dniowej do 28. dniowej wytrzymałości na ściskanie, podano w tabelicy 3. Również próbki z dodatkiem CS/mZeo charakteryzowały się niższymi współczynnikami w porównaniu z próbkami z dodatkiem mZeo, co świadczy o widocznym wpływie cząstek nanometrycznych na proces hydratacji cementu (38).

Ponadto, po przeanalizowaniu wyników wytrzymałości na zginanie na rys. 9, zauważono, że 1% dodatek CS/mZeo wykazały się najlepszą skutecznością, zwiększając wytrzymałość na zginanie o 9,7%. Drugi co do wielkości wzrost zaobserwowano dla próbek z dodatkiem 0,5%, podczas gdy dodatek 2% nie był tak efektywny, przyczyniając się do wzrostu jedynie o 3,7%. Podobnie jak w przypadku wyników wytrzymałości na ściskanie, próbki mZeo nie wykazały znaczącego wzrostu, dla wszystkich poziomów dozowania. Największy wzrost odnotowano w przypadku 1% dodatku mZeo - 4,1%.

Podsumowując, zwiększenie wytrzymałości w przypadku dodatków nanocząstek, mogło być spowodowane dwoma mechanizmami. CS/mZeo mógł zadziałać jako nanowypełniacz i wypełnić puste przestrzenie w mikrostrukturze matrycy, tworząc w ten sposób bardziej zwartą mikrostrukturę. CS/mZeo o morfologii sześcienniej mógł lokować się w mikro- i nanoporach, w obszarze strefy kontaktowej. Drugi mechanizm polega na tym, że duża zawartości SiO<sub>2</sub> w CS/mZeo mogła służyć jako materiał pucolanowy, który przyczynia się do tworzenia fazy C-S-H, na skutek reakcji z Ca(OH)<sub>2</sub> w matrycy cementowej. Ponadto, porowata mikrostruktura i zdolność pęcznienia cząstek

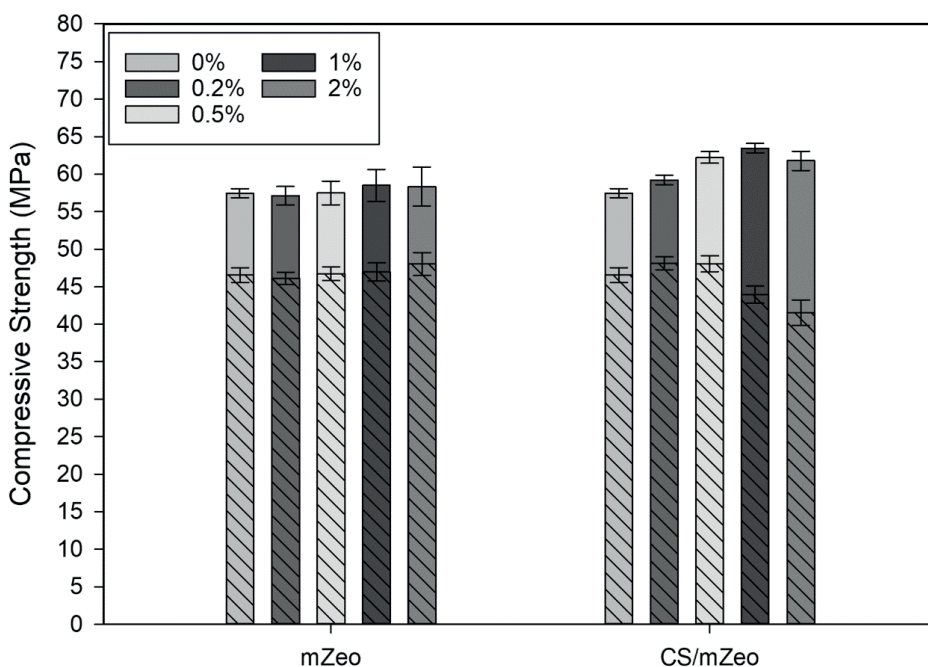


Rys. 7. Wyniki badania rozplywu mieszanek z różnymi ilościami dodatków

Fig. 7. Flowability results of mixtures with different additive amounts

internal microstructure, avoiding inner voids thus increasing the degree of hydration. Also, the standard deviation in the results was lower for specimens with CS/mZeo additive, including the reference specimens. Also, the deviations for specimens with mZeo were higher and it should be noted that the maximum increase in 28-day compressive strength for the specimens with this additive type, was only 1.9%.

Concerning the 7-day results, the compressive strength of the specimens with 1% and 2% CS/mZeo addition were inspected to be lower, with respect to reference specimens. This late contribution to compressive strength may be interpreted due to the pozzolanic activity which has been highlighted in several studies (9, 12, 37).



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie 7. i 28. dniowych próbek zaprawy

Fig. 8. Compressive test results of 7 and 28-days of mortar specimens

Mixture / Mieszanka	Additive / Dodatek, %	7/28 day Compressive strength ratios Stosunek wytrzymałości na ściskanie po 7 i 28 dniach, -	7/28 day Flexural strength ratios Stosunek wytrzymałości na zginanie po 7 i 28 dniach, -
Reference / Wzorcowa	0	0.81	0.65
mZeo-2	0.2	0.81	0.64
mZeo-5	0.5	0.81	0.63
mZeo-10	1.0	0.80	0.62
mZeo-20	2.0	0.82	0.63
CS/mZeo-2	0.2	0.81	0.63
CS/mZeo-5	0.5	0.78	0.60
CS/mZeo-10	1.0	0.69	0.58
CS/mZeo-20	2.0	0.67	0.57

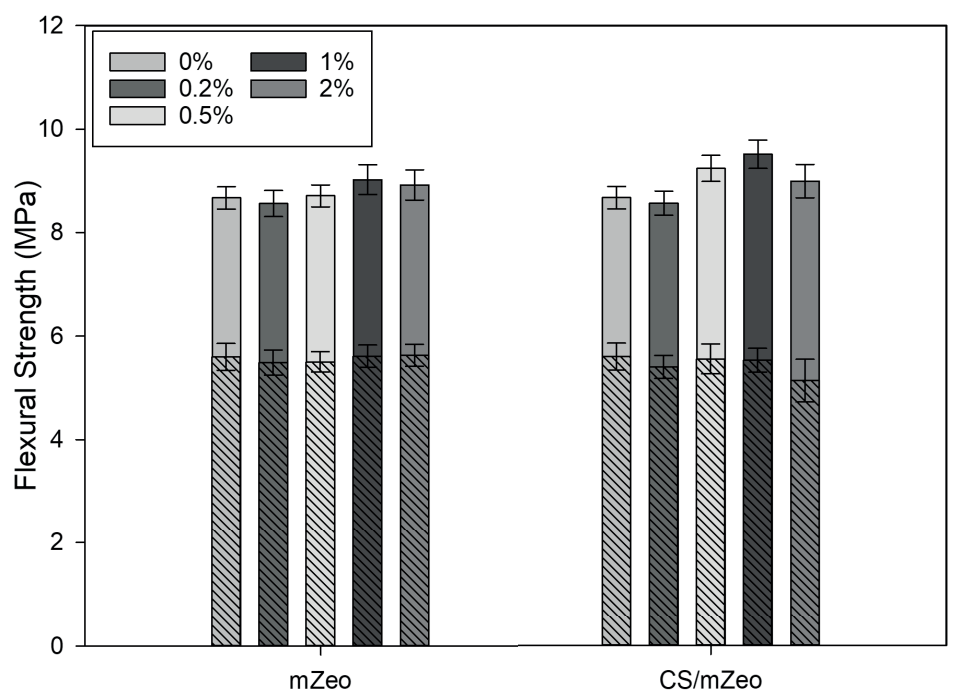
zeolitu naturalnego mogły utrzymywać wodę i stopniowo uwalniać wodę w procesie hydratacji, a tym samym zapewniać trwanie procesu hydratacji i zwiększać wytrzymałość zaprawy (39).

### 3.5. Mikrostruktura zapraw

Mikrofotografie próbek zaprawy CS/mZeo-10, w różnych powiększeniach przedstawiono na rys. 10. Na podstawie analizy mikrostrukturalnej można było stwierdzić nieregularne pory w ogólnym badaniu przekroju poprzecznego próbki, dla próbek z 2% dodatkiem CS/mZeo. Pory te mogą być związane z zaburzeniami w strefie przejściowej, wynikającymi z niższego stopnia hydratacji, spowodowanego obecnością nieprzereagowanych cząstek cementu (12). Dla próbek z 1% dodatkiem CS/mZeo zaobserwowano wolną od pęknięć mikrostrukturę wewnętrzną, którą zinterpretowano jako efekt optymalnego zastosowania CS/mZeo. Reaktywność pucolanowa naturalnego zeolitu została opisana w wielu badaniach (9, 12, 37). W tym badaniu, włączenie materiału w nanoskali o większej powierzchni właściwej, mogło poprawić efekt pucolanowy w strefie przejściowej, tworząc w ten sposób lepsze wiązania pomiędzy produktami hydratacji, a ziarnami piasku. Stwierdzono, że wpływ reaktywności zwiększa się w przypadku prowadzenia badań przy mniejszym rozmiarze średnicy i większej powierzchni właściwej. Nanometryczne ziarna składające się z dużej ilości SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mogły znacznie skuteczniej zwiększyć tworzenie się fazy C-S-H. Dokonując przeglądu badań dotyczących zastosowania nanometrycznych glin o podobnym składzie w kompozytach cementowych, stwierdzono, że materiały te działają jak aktywny dodatek pucolanowy i w związku z tym reagują głównie z Ca(OH)<sub>2</sub> (40, 41).

7/28 day ratios of the compressive strengths were given in Table 3. As can be seen from this table, 7/28 day ratios were expressive, about the early age characteristics of the specimens. Also, specimens with CS/mZeo additive had lower ratios, compared to mZeo added specimens, proving the apparent effect of nanoscale particles on the cement hydration process (38).

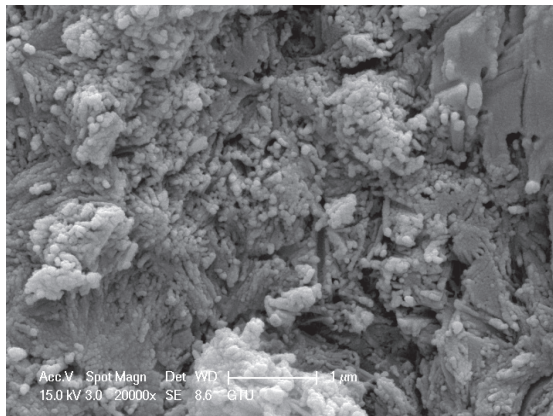
Besides, when the flexural strength results are examined from Fig. 9, it was seen that specimens with 1% CS/mZeo addition exhibited the best performance, by increasing flexural strength by 9.7%. The second-highest increase was observed for specimens with 0.5% addition, whereas 2% addition was not that efficient, contributing only with a 3.7% increase. Similar to the compressive strength results, mZeo specimens displayed no significant enhancement for all inclusion levels. The highest increase was detected with 4.1% for 1% inclusion of mZeo additive.



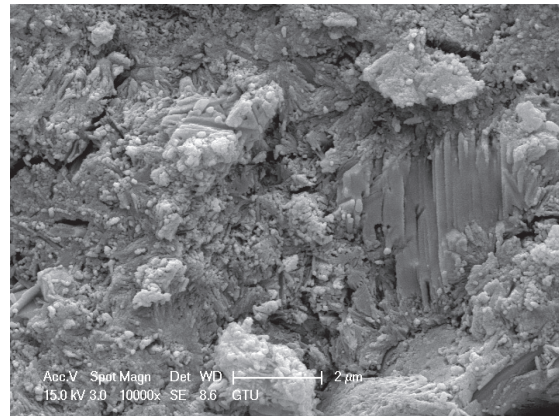
Rys. 9. Wytrzymałość na zginanie 7- i 28-dniowych próbek zaprawy

Fig. 9. Flexural test results of 7 and 28-day mortar specimens





(a)



(b)

Rys. 10. Obrazy mikroskopowe kompozytu CS/mZeo-10 przy powiększeniu (a) 20000x i (b) 10000x

Fig. 10. SEM micrographs of CS/mZeo-10 specimens (a) 20000x and (b) 10000x

#### 4. Wnioski

Celem niniejszej pracy jest zaproponowanie nowego nanokompozytu, zawierającego biodegradowalny chitozan [CS] i modyfikowany zeolit [mZeo] jako dodatku przyjaznego dla środowiska oraz zbadanie poprawy właściwości mechanicznych zapraw cementowych dzięki zastosowaniu tego nanokompozytu. Ze względu na brak prób zastosowania zeolitu w nanoskali w materiałach cementowych, niniejsza praca jest pierwszym opracowaniem, badającym jego wpływ na właściwości mechaniczne i fizyczne zapraw cementowych.

W tym celu zbadano zaprawy cementowe zawierające mZeo i CS/mZeo, o różnym udziale procentowym. Podsumowując, zmiany właściwości mechanicznych i fizycznych wszystkich zapraw cementowych zestawiono w następujący sposób:

1. Spośród wszystkich projektów mieszanek największy wzrost wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla mieszanek cementowych zawierających 1% CS/mZeo. Wynosił on 10,4%, podczas gdy zwiększenie wytrzymałości na ściskanie dla mieszanek z dodatkiem mZeo było mniejsze, osiągając maksymalnie dla 1% dodatku 1,9%. Tak więc, dla wszystkich dodatków procentowych, wyniki te wykazują również, że kompozyty cementowe z nanododatkiem CS/mZeo miały lepszą wytrzymałość na ściskanie, niż kompozyty z dodatkiem mZeo.
2. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie, wzmacniający wpływ proponowanych dodatków został zmierzony dla zginania i był bardziej wyraźny w przypadku mieszanek zawierających dodatek CS/mZeo. Maksymalne wzrosty wytrzymałości na zginanie wyniosły odpowiednio 4,1 i 9,7% dla 1% dodatku, odpowiednio mZeo i CS/mZeo.
3. W odniesieniu do poprawy urabialności i wytrzymałości zapraw cementowych z udziałem proponowanych dodatków, optymalny dodatek zarówno dla mZeo, jak i CS/mZeo określono na 1%.
4. W obserwacjach z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej do badań ogólnych, stwierdzono gęstszą matrycę zaprawy dla próbek z 1% dodatkiem CS/mZeo.

To sum up, two mechanisms may have been involved in the mechanical strength increase for the nanoparticle additives. CS/mZeo may have acted as a nanofiller and filled the voids within the matrix microstructure thus creating a denser microstructure. CS/mZeo which has cubic morphology may have been involved in the micro and nanovoids in the interfacial transition region with superior filling effect, with respect to tubular nanostructures. As a second mechanism, a high content of  $\text{SiO}_2$  in CS/mZeo may have served as a pozzolanic material that contributes to C-S-H formation consuming  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  particles, in the cement matrix. Also, the porous internal microstructure and swelling capability of natural zeolite particles, may have acted as water entrapper that gradually releases water into the hydration process and hence promoting the ongoing hydration process and increasing the mechanical properties of the mortar specimens (39).

#### 3.5. The microstructures of mortar specimens

SEM micrographs of CS/mZeo-10 with different magnification ratios were given in Fig. 10. From the microstructural analysis, irregular pores could be observed in the overall investigation of the sample cross-section, for specimens with a 2% additive content. These pores may be linked to the disorder in the interfacial transition zone, resulting from a lower degree of hydration due to the unreacted cement particles (12). For specimens with 1% addition of CS/mZeo, a crack-free internal microstructure was observed and interpreted as the effect of optimum CS/mZeo usage. Pozzolanic reactivity of natural zeolite was reported in many studies (9, 12, 37). In this study, the inclusions of a nanoscale material with a higher specific surface area, may have improved the pozzolanic effect in the interfacial transition zone thus, creating a better connection between the hydration products and the sand particles. The influence of the reactivity was observed to be increased when conducted in lower diameter size and higher specific surface area. A nanoscale reactive formation that consists of a high amount of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , may have increased the formation of C-S-H gels much more effectively. When the studies about the use of nano clays having a similar composition in cementitious composites were overviewed. It was reported that nano clay materials acted as active pozzolana and thus consumed most of the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (40, 41).

Znaczenie tej pracy polega na uzyskaniu wyraźnego wzrostu wytrzymałości zapraw cementowych z dodatkiem modyfikowanego zeolitu i biodegradowalnego chitozanu, podczas gdy większość dotychczasowych badań donosiła o obniżającym wpływie zeolitu na właściwości mechaniczne, w przypadku włączenia go jako częściowego substytutu cementu w postaci proszku. Dlatego też, dzięki temu pierwszemu badaniu dotyczącemu zastosowania zeolitu w nanoskali w kompozytach cementowych, jako ekonanododatku stanowiło znaczący wkład do rosnącej literatury, na temat alternatywnych dodatków do cementu.

## Literatura / References

1. T. Perraki, G. Kakali, F. Kontoleon, The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. *Microporous Mesoporous Mater.* **61**(1-3), 205–12 (2003). [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00369-X)
2. Y. Rahbar, S.Y. Mousavi, H.D. Nasserabadi, Performance of high-strength concrete made with binary and ternary blends of natural zeolite and nano-particles in aggressive environment. *Rom. J. Mater.* **50**(4), 521–30 (2020).
3. M. Najimi, J. Sobhani, B. Ahmadi, M. Shekarchi, An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Constr. Build. Mater.* **35**, 1023-33 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.038>
4. E. Vejmelková, D. Koňáková, T. Kulovaná, M. Keppert, J. Žumár, P. Rovnaníková, Z. Keršner, M. Sedlmajer, R. Černý, Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material: Strength, toughness, durability, and hygrothermal performance. *Cem. Concr. Compos.* **55**, 259–67 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.013>
5. W. Xu, J.J. Chen, J. Wei, B. Zhang, X. Yuan, P. Xu, Q. Yu, J. Ren, Evaluation of inherent factors on flowability, cohesiveness and strength of cementitious mortar in presence of zeolite powder. *Constr. Build. Mater.* **214**, 61–73 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.115>
6. P. Dabić, D. Barbir, Implementation of natural and artificial materials in Portland cement. *Hem Ind* **74**, 147–61 (2020).
7. K. Samimi, S. Kamali-Bernard, A. Akbar Maghsoudi, M. Maghsoudi, H. Siad, Influence of pumice and zeolite on compressive strength, transport properties and resistance to chloride penetration of high strength self-compacting concretes. *Constr. Build. Mater.* **151**, 292–311 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.071>
8. A. Azad, A. Saeedian, S.F. Mousavi, H. Karami, S. Farzin, V.P. Singh, Effect of zeolite and pumice powders on the environmental and physical characteristics of green concrete filters. *Constr. Build. Mater.* **240**, 117931 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117931>
9. C.S. Poon, L. Lam, S.C. Kou, Z.S. Lin, A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. *Constr. Build. Mater.* **13**(8), 427–32 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(99\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(99)00048-3)
10. B. Ahmadi, M. Shekarchi, Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. *Cem. Concr. Compos.* **32**(2), 134–41 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.006>
11. L.E. Burriss, M.C.G. Juenger, Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* **258**, 119988 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119988>
12. A. Erfanimesh, M.K. Sharbatdar, Mechanical and microstructural characteristics of geopolymer paste, mortar, and concrete containing local

## 4. Conclusions

This study aims to propose a novel nanocomposite, containing biodegradable chitosan [CS] and modified zeolite [mZeo] as an environmentally friendly additive and to investigate the enhancement of the mechanical properties of cement mortars by including the nanocomposite. Since there has been any attempt to use zeolite at the nanoscale in cementitious materials, this paper is the first study exploring its effects on the mechanical and physical properties of cement mortars.

For this purpose, cement mortars containing mZeo and CS/mZeo with different percentages, were investigated. To sum up, the changes in the mechanical and physical properties of all cement mortars are summarized as follows.

1. Among all mixes, the highest increase in compressive strength was achieved for cement mixtures containing 1% CS/mZeo with an increase of 10.4%, while the level of increase in compressive strength regarding mZeo mixtures was comparatively lower than the reference samples, still attaining its maximum increase for 1% of additive content of 1.9%. Thus, for all percentages of additive inclusion, these findings also indicate that the cementitious composites including CS/mZeo nano-additive performed better than those prepared with mZeo, in terms of compressive strength.
2. Similarly to compressive strength, the strengthening effect of the proposed additives on flexural performance was more distinctive, for the mixtures containing CS/mZeo nanostructure. Maximum increase in flexural strengths was obtained as 4.1 and 9.7% for 1% doses of mZeo and CS/mZeo cement mortars, respectively.
3. Regarding the improvements in workability and mechanical properties of cement mortars including the proposed additives, the optimum dosage for both mZeo and CS/mZeo mixtures was determined as 1% to be used in the cementitious systems.
4. In scanning electron microscopy observations, for overall investigations, a denser mortar matrix was noticed for specimens with 1% CS/mZeo additive.

The significance of this study lies in obtaining a clear increase in strength of cement mortars with modified zeolite and biodegradable chitosan, while the majority of the past research has reported the lowering effect of zeolite on mechanical properties when included as a partial substitute for cement, in powder form. Therefore, as a result of this first study about the use of zeolite in nanoscale in cementitious composites, by proposing an eco-nano additive for cementitious composites, a considerable contribution has been made to the growing body of literature on alternative additives.

- zeolite and slag activated by sodium carbonate. *J. Build. Eng.* **32**, 101781 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101781>
13. A.W. Ajmal, F. Masood, T. Yasin, Influence of sepiolite on thermal, mechanical and biodegradation properties of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **156**, 11–19 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.010>
  14. M. Koosha, S. Hamed, Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. *Prog. Org. Coatings* **127**, 338–47 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.028>
  15. M.R. Rahman, S. Hamdan, J.C.H. Lai, M. Jawaid, F.A. bin M. Yusof, Physico-mechanical, thermal and morphological properties of furfuryl alcohol/2-ethylhexyl methacrylate/halloysite nanoclay wood polymer nanocomposites (WPNCs). *Heliyon* **3**(7), 342 (2017). <http://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00342>
  16. Y. Zhang, Q. Liu, S. Zhang, Y. Zhang, H. Cheng, Gas barrier properties and mechanism of kaolin/styrene-butadiene rubber nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **111**, 37–43 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.001>
  17. T.P. Chang, J.Y. Shih, K.M. Yang, T.C. Hsiao, Material properties of portland cement paste with nano-montmorillonite. *J. Mater. Sci.* **42**, 7478–87 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1462-0>
  18. S.M.A. El-Gamal, M.S. Amin, M. Ramadan, Hydration characteristics and compressive strength of hardened cement pastes containing nano-metakaolin. *HBRC J.* **13**(1), 144–21 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2014.11.008>
  19. T.T. Haw, F. Hart, A. Rashidi, P. Pasbakhsh, Sustainable cementitious composites reinforced with metakaolin and halloysite nanotubes for construction and building applications. *Appl. Clay Sci.* **188**, 105533 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105533>
  20. F. Piri, A. Mollahosseini, A. Khadir, M. Milani Hosseini, Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**(5), 103338 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103338>
  21. Z. Zhou, J. Yang, Y. Zhang, L. Chang, W. Sun, J. Wang, NaA zeolite/carbon nanocomposite thin films with high permeance for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *Sep. Purif. Technol.* **55**(3), 392–95 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.009>
  22. A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, A. Reghioia, Z.M. Yaseen, Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes. *Int. J. Biol. Macromol.* **163**, 756–65 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.014>
  23. S. Salehi, S. Alijani, M. Anbia, Enhanced adsorption properties of zirconium modified chitosan-zeolite nanocomposites for vanadium ion removal. *Int. J. Biol. Macromol.* **164**, 105–120 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.055>
  24. M. Vakili, A. Mojiri, T. Kandaichi, G. Cagnetta, J. Yuan, B. Wang, A.S. Giwa, Cross-linked chitosan/zeolite as a fixed-bed column for organic micropollutants removal from aqueous solution, optimization with RSM and artificial neural network. *J. Environ. Manage.* **250**, 109434 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109434>
  25. ASTM international. C1437 - Standard test method for flow of hydraulic cement mortar. ASTM Int. 2013.
  26. TSI. TS EN 196-1 - Methods of Testing cement - Part 1: Determination of Strength. Ankara, Turkey; 2016.
  27. S.K. Jesudoss, J.J. Vijaya, K. Kaviyarasu, L.J. Kennedy, R. Jothi Ramalingam, H.A. Al-Lohedan, Anti-cancer activity of hierarchical ZSM-5 zeolites synthesized from rice-based waste materials. *RSC Adv.* **8**, 481–90 (2018). <https://doi.org/10.1039/C7RA11763A>
  28. S. Kumar, K. Prasad, J.M. Gil, A.J.F.N. Sobral, J. Koh, Mesoporous zeolite-chitosan composite for enhanced capture and catalytic activity in chemical fixation of CO<sub>2</sub>. *Carbohydr. Polym.* **198**, 401–6 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.100>
  29. Z.Q. Wang, Y.P. Zhao, Z.P. Huang, The effects of surface tension on the elastic properties of nano structures. *Int. J. Eng. Sci.* **48**(2), 140–50 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2009.07.007>
  30. S.G. Mogilevskaya, S.L. Crouch, A. La Grotta, H.K. Stolarski, The effects of surface elasticity and surface tension on the transverse overall elastic behavior of unidirectional nano-composites. *Compos. Sci. Technol.* **70**(3), 427–34 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.11.012>
  31. H. Ramirez Mendoza, J. Jordens, M. Valdez Lancinha Pereira, C. Lutz, T. Van Gerven, Effects of ultrasonic irradiation on crystallization kinetics, morphological and structural properties of zeolite FAU. *Ultrason Sonochem.* **64** (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105010>
  32. E.P. Ng, H. Awala, J.P. Ghoy, A. Vicente, T.C. Ling, Y.H. Ng, S. Mintova, F. Adam, Effects of ultrasonic irradiation on crystallization and structural properties of EMT-type zeolite nanocrystals. *Mater. Chem. Phys.* **159**, 38–45 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.03.047>
  33. J. Talebi, R. Halladj, S. Askari, Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate. *J. Mater. Sci.* **45**, 3318–24 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4349-z>
  34. M. Bielawska, A. Chodzińska, B. Jańczuk, A. Zdziennicka, Determination of CTAB CMC in mixed water+short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements. *Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp.* **424**, 81–8 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.017>
  35. S.S. Khaleduzzaman, I.M. Mahbulul, I.M. Shahrul, R. Saidur, Effect of particle concentration, temperature and surfactant on surface tension of nanofluids. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **49**, 110–14 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.10.010>
  36. S. Chuah, Z. Pan, J.G. Sanjayan, C.M. Wang, W.H. Duan, Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Constr. Build. Mater.* **73**, 113–124 (2014).
  37. A. Terzić, L. Pezo, N. Mijatović, J. Stojanović, M. Kragović, L. Miličić, L. Andrić, The effect of alternations in mineral additives (zeolite, bentonite, fly ash) on physico-chemical behavior of Portland cement based binders. *Constr. Build. Mater.* **180**, 199–210 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.007>
  38. M. Oltulu, R. Şahin, Single and combined effects of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume. *Mater. Sci. Eng. A.* **528**(22-23), 7012–19 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.05.054>
  39. N. Farzadnia, A.A. Abang Ali, R. Demirboga, M.P. Anwar, Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars. *Cem. Concr. Res.* **48**, 97–104 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.005>
  40. S. Papatzani, Effect of nanosilica and montmorillonite nanoclay particles on cement hydration and microstructure. *Mater. Sci. Technol.* **32**(2), 138–53 (2016). <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000067>
  41. X. He, X. Shi, Chloride permeability and microstructure of portland cement mortars incorporating nanomaterials. *Transp. Res. Rec. J. Transp. Res Board* **2070**(1), 13–21 (2008). <https://doi.org/10.3141/2070-03>