

NANO SELÜLOZ MALZEMELERİN ÇİMENTO ESASLI SİSTEMLERDE KULLANIMI*

Nabi YÜZER¹, Didem OKTAY²

Özet

Nano malzemeler, malzeme özelliklerini geliştirmek için çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Çevre dostu nano malzemeler de çimento esaslı sistemlerde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Organik bir polimer olan selüloz; hem doğal kaynaklardan hem de tarım atıklarından elde edilebilen dünya üzerinde en yaygın bulunan, sürdürülebilir ham madde kaynaklarındandır. Son yıllarda artan çevresel kaygılar ile birlikte düşük karbon ayak izine sahip selüloz liflerin farklı uygulamalarda kullanımı hızla artmıştır. Selüloz içerikli malzemelerin çimento esaslı harç ve betonlarda kullanımının bu malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu çalışma kapsamında; nano selüloz malzeme (NSM) ilavesinin çimento esaslı kompozitlerin reolojik, fiziksel, mekanik, morfolojik ve dayanıklılık özellikleri üzerine etkileri hakkında yapılan çalışmalar derlenerek sonuçları irdelenecektir.

1. GİRİŞ

Nano teknoloji, günümüzde bilim ve teknolojinin en hızlı gelişen disiplinlerarası sektörlerinden biridir. Fizik, kimya, biyoloji, malzeme mühendisliği ve biyo mühendislikle ilgili konuları içermektedir. En az bir boyutu 100 nm'den küçük olan malzemeler nano malzeme olarak ifade edilmektedir [1]. Yapı malzemelerinin kimyasal olarak modifiye edilmesi için nano malzeme teknolojisi inşaat mühendisliğinde, özellikle de yapı kimyasallarında kullanılmaktadır. Nano teknoloji ve

Used of Nano Cellulose Materials in Cement-Based Systems

Nanomaterials are used in various fields to enhance material properties. Ecofriendly nanomaterials have been widely used in cement-based systems, as well. Cellulose, an organic polymer, it is one of the most common and sustainable raw material resources in the world, which can be obtained from both natural resources and agricultural wastes. In recent years, with increasing environmental concerns, the use of cellulose fibers with low carbon footprint in different applications has increased rapidly. Studies have shown that the use of cellulose-containing materials in cement-based mortars and concretes improves the mechanical properties of these materials. Within the scope of this paper, studies about the rheological, physical, mechanical, morphologic and durability properties of cement-based composites incorporated with nano cellulose materials will be compiled and the results will be examined.

nano malzemelerin, gelişmiş çimento kompozitlerinin taze ve sertleştirilmiş hâldaki performanslarını, dayanıklılıklarını ve sürdürülebilirliklerini geliştirmek için kullanılması önerilmektedir [2,3]. Çimento ve betondaki nano teknoloji uygulamaları, erken ve ileri-ki yaş özelliklerini birlikte iyileştirebilmektedir [4].

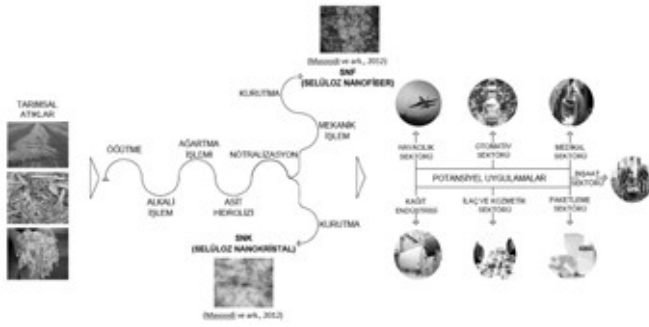
Nano-silika [5,6], nano-TiO₂ [7,8] ve karbon nanotüpler (CNT'ler) [9,10] gibi nano malzemeler, çimento esaslı malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır ancak, toplumumuzun gelişmesiyle birlikte, araştırmacılar yenilenebilir ve sürdürülebilir nano malzemelere giderek daha fazla ilgi göstermektedir. Biyopolimerler olarak da bilinen çevre dostu katkı maddelerinin ilavesi ve/veya bu katkı malzemelerinin modifikasyonu ile yeni ürünler elde edilmesine yönelik çalışmalara

öncelik verilmektedir.

Son yıllarda artan çevresel kaygılar ile birlikte düşük karbon ayak izine sahip selüloz malzemelerin farklı uygulamalarda kullanımı hızla artmıştır. İnşaat sektöründe de ön plana çıkan nano selüloz malzemeler (NSM), kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanımları nedeniyle ilgi çekmektedir [11]. Biyobozunurluk, düşük maliyet, geri dönüştürülebilirlik gibi olumlu özelliklere sahip olmaları ve düşük yoğunluk, yüksek sertlik, tokluk ve dayanıma sahip kompozit üretilebilmesini sağlamalarının yanında [12], hidrofobik veya hidrofilik karakter değiştirilebildiği için yüzeyi kolayca modifiye de edilebilen selüloz malzemeler birçok uygulama alanında ilgi çekmeye devam etmektedir [13] (Şekil 1).

1) nyuzer@yildiz.edu.tr, 2) dyasar@yildiz.edu.tr, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul

(*) Türkiye Hazır Beton Birliği tarafından düzenlenen BETON 2023 Hazır Beton Kongresi'nde sunulmuştur.



Şekil 1. Selüloz sentezleme aşamaları ve uygulama alanları

2. NANO SELÜLOZ MALZEMELER

Selüloz; yaklaşık $1,5 \times 10^{12}$ tonluk biyokütle ile dünya üzerinde en yaygın bulunan, tükenmez organik polimer olan bir ham madde kaynağıdır [13]. Bitkilerin önemli bir bileşeni olup ve D-glikoz yapı taşlarından oluşan tekrarlanan zincirler içeren selüloz [14], elastisite modülü 130 GPa ve çekme dayanımı 1 GPa civarında olduğundan olağanüstü mekanik özelliklere sahiptir [15].

Doğal kaynaklardan elde edilen selüloz yapılar; fiberlerin en/boy oranı, morfolojisi, boyutları, kristallik derecesi gibi özelliklerine göre farklı şekillerde isimlendirilmektedir. Boyut ve morfolojilerine göre selüloz; selüloz mikrofibril-SMF (MFC: micro fibrillated cellulose), selüloz mikrokristal-SMK (MCC: micro crystalline cellulose), nanofibril selüloz-SNF (NFC: nano fibrillated cellulose) ve nanokristalin selüloz-SNK (NCC: nano crystalline cellulose) olarak sınıflandırılabilir.

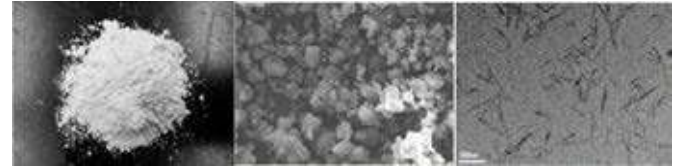
Çimentolu malzemelerde, başlıca dört farklı tip selüloz malzeme kullanılmaktadır. Bunlar; selüloz nano kristal (SNK), selüloz nano lif (SNL), bakteriyel nano selüloz (BNS) ve selüloz filament (SF)'dir [17,18]. SNK, SNL ve SF bitkilerden elde edilirken, BNS ise bakterilerden elde edilir. Her ne kadar bu nano selülozlar kökenleri bakımından farklı olsalar da izolasyon yöntemleri, düşük yoğunluk, büyük en-boy oranı, yüksek mukavemet gibi bazı benzerliklere sahiptir ve yüksek yüzey alanı vb. özelliklerine sahiptir [19-25]. Ayrıca, hidrofilik özellikte olan nano selülozların büyük miktarlarda yüzeylerinde hidroksil grupları bulunur ve çimentolu malzemelerle karıştırılırken bir miktar su emebilir.

2.1. Selüloz Nano Kristal (SNK)

SNK, genellikle makroskobik selülozik esaslı fiberlerin temel bileşenidir ve selülozik malzemenin (pamuk, odun pulpu vb.) güçlü bir mineral asitle (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HBr , vb.) hidroliziyle elde edilmektedir. Bu işlem, polisakkarit zincirlerindeki glikosidik bağları hidrolize ederek aynı anda sülfasyon ve ok-

sidasyon gibi yüzey değişikliklerine yol açar. Negatif zeta potansiyeli gibi SNK özelliklerinin çoğu, yüzey işlevselleştirmesinden kaynaklanmaktadır. İşlem parametreleri (reaksiyon sıcaklığı ve süresi) ile kristallik, termal stabilite vb. gibi nihai ürün özellikleri arasında her zaman bir denge vardır ve bu durum, malzemenin çeşitli uygulamalarda kullanımını belirlemektedir [26]. Düşük ağırlık, sürdürülebilirlik, nano ölçekli olması ve farklı morfolojik yapılar sunmasından dolayı birçok uygulamada tercih edilmektedir. %100 selüloz yapısından oluşan SNK'nin rijit çubuk genişliği 5-70 nm olup, yüksek kristallik ve yüzey alanına sahiptir (Şekil 2) [27]. Boyut, morfoloji ve kristallik derecesinin değişkenliği selülozik malzemenin kaynağına ve kullanılan deneysel tekniklere bağlı olmaktadır [28]. Nanokristal üretiminde, selüloz içeriği açısından linter (%88-96); sisal (%67-78), muz kabuğu (%54-64,4), şeker kamışı (%44,9-45), bambu (%41,8-54,0) gibi sık kullanılan diğer doğal fiberlerden daha ilgi çekici özelliklere sahiptir [29].

CNC yüksek kristallik, nispeten yüksek en-boy oranı (10-100), yüksek termal kararlılık (300°C'ye kadar), düşük yoğunluk ($\sim 1,6 \text{ g/cm}^3$), düşük termal genişleme katsayısı ($\sim 1 \text{ ppm/K}$), geniş yüzey alanı, yüksek çekme dayanımı ($\sim 7,5 \text{ GPa}$) ve yüksek çekme modülü (en fazla 170 GPa) gibi bazı benzersiz özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, yüzeyinde bulunan kolay erişilebilir hidroksil grupları sayesinde kolayca işlevselleştirilebilir [23-25, 30].



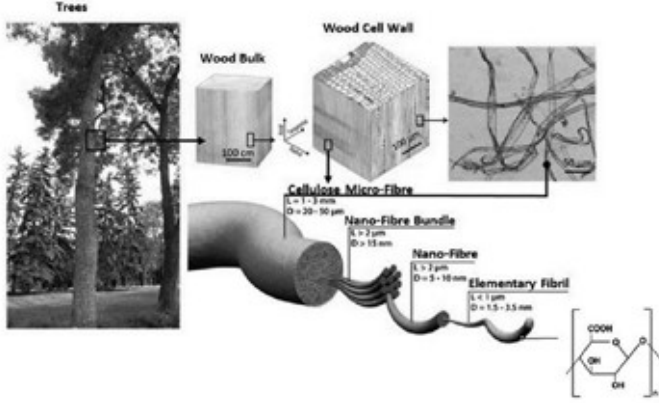
Şekil 2. a) Toz SNK, b) SNK SEM görüntüsü, c) SNK TEM görüntüsü [31]

2.2. Selüloz Nano Lif (SNL)

Selülozik biyokütlelerden elde edilen SNL'lerin genişlikleri 100-140 nm arasında olurken, uzunlukları ise 3000 nm'ye kadar ulaşmaktadır. SNK ile kıyaslandığında kristalinite dereceleri düşüktür ve daha amorf bir yapıya sahiptir [32]. Şekil, boyut ve bileşim bakımından farklılık gösterir. SNL, TEMPO aracılı oksidasyon, çok geçişli yüksek basınçlı homojenizasyon, enzimatik hidroliz ve doğrudan mekanik fibrilasyon yöntemleri ile üretilebilir (Şekil 3) [33-35].

Kaplama, otomobil ve yapı malzemeleri, sağlık ve katkı maddesi üretimi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılan SNL yüksek özgül yüzey alanı, mukavemeti, en boy oranı; boyutsal kararlılığı, kimyasal işlevselliği, termal kararlılığı ve optik

özellikleriyle ön plana çıkmaktadır [11]. SNL'nin yüksek yoğunluğa sahip oluşu, elektriksel iletkenliğini de düşürdüğünden dielektrik malzeme olarak kullanıma uygundur [36].



Şekil 3. SNL'nin kaynağından elde edilmiş aşamaları [37]

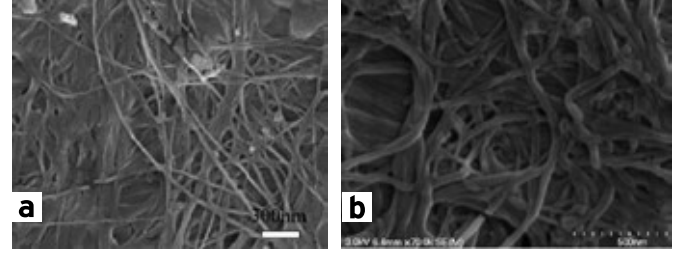
2.3. Bakteriyel Nano Selüloz (BNS)

Bakteriyel nano selüloz (BNC), Acetobacter, Achromobacter, Aerobacter ve Agrobacterium vb. gibi birçok bakteri cinsinden üretilebilir. En yaygın kullanılan bakteri türü, daha önce Acetobacter xylinum olarak bilinen gram-negatif bakteri, Gluconacetobacter xylinusdur [38,39]. Bakteri türüne ve kültür ortamına bağlı olarak değişkenlik gösterebilen BNS'nin yapısı Şekil 4.a'da verilmiştir. Bakteriyel selüloz üretimi, fermentasyon ve saflaştırma olmak üzere iki önemli süreçten oluşmaktadır. Fermentasyon işlemi sırasında, mikroorganizmalar ortamda serbestçe hareket edebilir ya da oldukça şişmiş bir jel yapısına yol açan selüloz liflere tutunabilir [40].

Nano boyutlu bakteriyel selülozun doğal liflerin yüzeyi üzerine tutturulması, lif yüzeylerini modifiye etmek için lif-matris ara yüzeyini değiştiren yeni bir işlevsel yöntemdir. Bu yöntemde, suyu BNC çözeltisinde absorbe etmek için boyunca doğal lifin su emme kapasitesinden faydalanır. BNS, %90'a varan kristallik derecesi ile yüksek kristalli nano boyutlu bir selülozdur. Bu kristal yapı daha yüksek Elastisite modülü değerinin elde edilmesini sağlar. Teorik olarak 160 GPa'a kadar çıkabilen Elastisite modülü 114 GPa olarak hesaplanmıştır [41].

2.4. Selüloz Filament

Selüloz filament (SF) herhangi bir kimyasal yöntem veya kimyasal madde olmadan, mekanik olarak işlenmiş bir selülozik liftir. SF'nin morfolojisi Şekil 4.b'de verilmiştir. SF yaklaşık 100-2000 nm uzunluğunda ve 30-400 nm çapındadır [22]. SNL'ye benzer bir yapıya sahip olmakla birlikte, narinliği önemli ölçüde daha yüksektir (100-1000).



Şekil 4. a) Bakteriyel selüloz SEM görüntüsü, b) Selüloz filament SEM görüntüsü [42]

3. NANO SELÜLOZÜN ÇİMENTO ESASLI MALZEMELERE ETKİLERİ

Nano selüloz malzemelerin çimento matrisine ilavesi ile çimento esaslı kompozitlerin performansının iyileştirilmesi ve daha sürdürülebilir bir yapı malzemesi elde edilmesi hedeflenmektedir. Araştırmacılar için yeni bir çalışma konusu olan nano selüloz malzemelerin çimento esaslı malzemelerde kullanımı ile ilgili çalışmalar 2010 yılından bu yana yayımlanmaya başlanmıştır [43].

NSM; nano ölçekli olmaları, morfolojileri, işlevsellik sağlayan reaktif yüzeyleri ve yüksek özgül yüzey alanları sayesinde çimento esaslı kompozit malzemelerde geniş bir ürün yelpazesinde uygulama potansiyeli sağlamaktadır [17]. Genel olarak takviye olarak kabul edilen NSM aynı zamanda çimento pastasının hidrasyonunu, iç yapısını ve özelliklerini değiştirir [44,45]. Genel olarak çok düşük oranlarda kullanılan NSM, çimento ağırlığının ve/veya hacminin %0,01 ila %4'ü oranında harca veya betona ilave edilerek kullanılabilir. Kuru toz hâlinde olan NSM genellikle bir ön işleme tabi tutularak suda dağıtıldıktan sonra karışıma ilave edilmektedir. NSM'nin suda dağıtılması için mekanik karıştırıcı, ultrasonik banyo ve manyetik karıştırıcı gibi yöntemler tek veya bir arada kullanılmaktadır [43]. Çok ince taneli olan nano malzemelerin çimento matrisi içerisinde homojen olarak dağılması malzeme performansını etkileyen en önemli parametredir.

Nano selüloz malzemelerin çimento esaslı malzemelerin taze, reolojik, fiziksel, mekanik, iç yapı ve dayanıklılık özelliklerine etkileri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

3.1. Taze Hal Özellikleri

Nano malzemeler, çok ince tane yapıları ve yüksek özgül yüzey alanları nedeniyle çimento esaslı kompozitlerin kıvam ve priz süresi gibi taze hâl özelliklerini önemli ölçüde etkiledikleri bilinmektedir. SNK'nın çimento hacminin %0,1 - %1'i aralığında ilavesi ile harcın birim hacim ağırlığı %0,1 SNK ilavesinde en yüksek değerine çıkmış, artan SNK oranı ile de giderek azalmıştır [46]. Yüksek oranda SNK kullanımı tanelerin topaklanmasına yol açmaktadır. Topaklanan taneler su molekülle-

rini bir arada tutar ve yüksek kapiler boşluklara neden olan havayı hapsedmektedir. Bu nedenle SNK oranının artması ile görünür yoğunluk değeri azalmaktadır. Fan vd.'nin yaptıkları çalışmada çimento ağırlığının %0,1'den daha az oranda SNK ilavesinin referans serilere kıyasla harçların akış özelliklerini değiştirmedeği ancak bu oran %0,3'ten daha fazla olduğunda işlenebilmenin önemli ölçüde azaldığını vurgulamışlardır [47].

Buna ek olarak, hidrofilik yapısı sayesinde yüksek oranda su emebilen SNL ilavesinin artması çimento esaslı malzemelerin işlenebilirliğini düşürmektedir [20, 48, 49]. Kolour vd. yaptıkları çalışmada her %0,05'lik SNL ilavesinin çimento pastasının akışını yaklaşık olarak %15 azalttığını belirlemişlerdir [49].

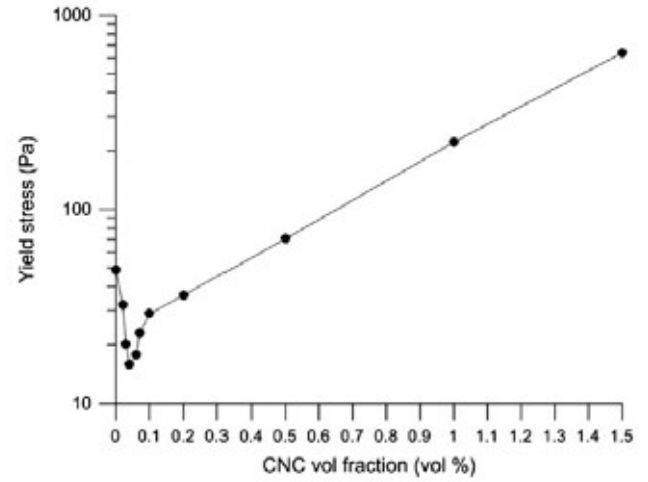
NSM ilavesinin priz süresine etkisini araştıran sınırlı sayıda ki çalışmadan biri olan Hisseine vd.'nin yaptıkları çalışmada artan SL ilavesine paralel olarak (%0,1, %0,15 ve %0,2) priz süresinin de uzadığını vurgulamışlardır [22].

3.2. Reolojik Özellikler

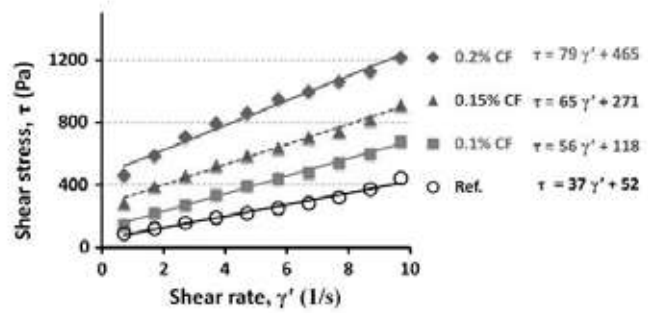
Eşik kayma gerilmesi ve plastik viskozite çimento esaslı malzemeler için kullanılan temel reolojik parametrelerdir. Harç ve betonun kıvam özellikleri yaygın olarak yayılma testi ile belirlenir. Taze hâl özellikleri ile doğrudan ilişkili olan reolojik parametrelerin belirlenmesi ile malzemenin akış özellikleri incelenmektedir. Eşik kayma gerilmesi, bir malzemenin akışa geçmesi için gerekli olan minimum gerilme değerini ifade eder [Dinç vd. grout makale]. Bir akışkanın şekil-biçim değişikliğine ya da katmanlarının birbirine göre bağıl hareketine karşı direnci ise viskozite olarak tanımlanır. NSM'nin çimento matrisi içerisindeki dağılımları reolojik özellikleri doğrudan etkilemektedir ancak genel olarak NSM ilave edilen çimento esaslı kompozitlerin reolojik ölçümlerde kayma-incelmesi (shear thinning) davranışı gösterdiği belirlenmiştir [44,50,51].

Montes vd. [50] yaptıkları çalışmada düşük oranda (<%0,2) kullanılan SNK'nın su azaltıcı katkı gibi çalışarak eşik kayma gerilmesini %54'e varan oranlarda azalttığını, ancak yüksek oranda (>%0,5) SNK miktarının viskozite düzenleyici gibi davrandığını ve eşik kayma gerilmesini arttırdığını belirlemiştir. Cao vd. [51] çalışmalarında ise %1,35 oranında SNK ilavesi kritik değer olarak belirlenmiştir. Bu oranın altındaki SNK miktarlarında eşik kayma gerilmelerinde artış gözlemlenmemiştir. Kullanılan çimento tipi ve su/çimento oranı SNK'nın dağılımını etkilediği için farklı çalışmalarda farklı oranlar önerilmektedir. CEM V tipi çimento ile sabit su/çimento oranı (0,35) ile üretilen çimento pastalarının artan SNK oranına karşılık gelen eşik kayma gerilmeleri Şekil 5.a'da verilmiştir. Burada %0,3'e kadar olan SNK ilavesi ile referans seriye benzer veya daha düşük eşik kayma gerilmesi elde edildiği, sonrasında ise arttığı görülmüştür [44]. Kendinden yerleşen be-

tona %0,1, %0,15 ve %0,2 SNF ilavesi ile üretilen betonlarda yapılan reolojik ölçümlerde malzemenin Bingham davranışı gösterdiği, eşik kayma gerilmesi ve viskozite değerlerinin ise artan SNF içeriği ile arttığı belirlenmiştir (Şekil 5.b) [22].



a



b

Şekil 5. a) S/Ç oranı 0,35 olan çimento pastalarının SNK-eşik kayma gerilmesi grafiği [54], b) Selüloz filament katkılı kendinden yerleşen betonların kayma gerilmesi-kayma hızı grafiği [22]

Düşük oranlarda SNK ilavesi, nano tanelerin su içinde serbest hâlde olmalarını ve yüksek hareketliliğe sahip olmalarını sağlar. Bu durum sterik stabilizasyondan kaynaklanabilir, su azaltıcı katkı maddelerine benzer bir mekanizma olduğu için daha akışkan bir harç/beton elde edilmesini sağlar. SNK miktarının artması ile topaklanmalar ve ağ yapısı oluşturan etkileşimler meydana gelir. Bu da reolojik ölçümler sırasında kırılması gereken ve daha yüksek kayma gerilmelerine yol açan yapılar oluşturur [44,50-53]. SNL ise hidrofilik özelliği sayesinde viskozite düzenleyici kimyasal katkı gibi çalışmaktadır [54].

Nano selülozun nano silika ile kıyaslandığı sınırlı sayıda ki çalışmalardan biri olan Kamasamudram vd.'nin yaptıkları çalışmada, sadece SNL ilave edilen çimento pastalarının eşik kayma gerilmelerinin SNL ve nano silikanın birlikte kullanıldı-

ği serilere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Nano silikanın, kollodial stabilizasyonu geliştirmesi ve SNL'nin daha düşük oranda topaklanmasına katkı sağlaması nedeniyle nano silika ve SNL'nin birlikte kullanıldığı serilerde işlenebilme iyileşmiştir [52].

3.3. Fiziksel ve Termo Fiziksel Özellikler

Selüloz nanokristalin (SNK) çimento harcı ve betona ilavesi ile yapılan çalışmalar incelendiğinde; malzemelerin su emme oranlarını azalttığı görülmüştür [55,56]. Barnat-Hunek vd. [56] yaptıkları çalışmada SNF ve SNK'yı %0,5 ve %1 oranlarında kullanarak beton üretmişler ve %1 SNK ilave edilen serinin su emme değerinde yaklaşık %65 bir düşüş elde etmişlerdir.

Çimento esaslı malzemelerin toplam boşluk oranları nano malzeme ilavesi ile azalmaktadır. NSM hem ince tane yapıları hem de su tutma özelliklerine bağlı olarak hidrasyon ürünlerinin oluşumuna yaptıkları katkı nedeni ile boşluk oranını düşürmektedir. Jiao vd. [48] yaptıkları çalışmada civalı prorozimetre ile yaptıkları boşluk ölçümlerinde %0,4'e kadar çıkan farklı oranlarda SNK kullanmışlar ve toplam boşluk oranının referans seriye kıyasla SNK ilaveli serilerde azaldığını belirtmişlerdir.

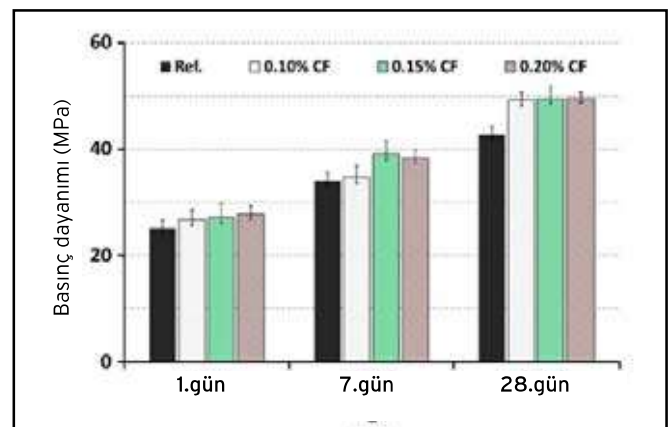
Selüloz nano liflerin (SNL) termal özelliklere etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, SNL dozajının çimentonun ağırlığının %0,3'üne kadar artırılması ile hamur karışımlarının termal iletkenliği ve termal genleşmesinin arttığı görülmüştür ancak, SNL dozajı %0,3'ün üzerine çıktığında, lif topaklanmasına bağlı olarak artan toplam boşluk oranı ve azalan yoğunluk termal iletkenliği azaltmıştır [57]. Benzer şekilde %0,5, %1, %1,5 ve %10 SNL ilave edilen harçlarda termal iletkenliğin kontrol serisine kıyasla %4, %10, %14 ve %29 arttığı görülmüştür [58]. Bu artış, çimento matrisinin sıkıştırılması ile ilişkilendirilmiş ve azalan gözeneklilik ile artan toplam yoğunluk değerleri ile açıklanmıştır [57,59]. Nasir vd.'nin çalışmasında, SNK'nın %1,5 oranında ilave edildiği harçların termal iletkenlik değeri (0,96 W/mK) kontrol serisine kıyasla %13,5 artmıştır. Bu durum SNK'nın su kaybını engellemesi, boşluk oranını azaltması ve buna bağlı olarak hava miktarındaki azalma ile açıklanmıştır [60].

3.4. Mekanik Özellikler

NSM ilavesi çimento esaslı malzemelerin mekanik özelliklerini genel anlamda artırmaktadır. Yapılan çalışmalarda farklı mekanik özellikler için farklı sınır değerlerde NSM ilavesi önerilmekle birlikte asıl önemli olan belirlenen karışım oranları için NSM'nin matris içerisinde homojen olarak dağıtılabilmesidir. Bu nedenle yüksek oranlarda NSM ilavesi matris içinde topaklanmaya neden olarak zayıf ve boşluklu bölgeler oluşmasına sebep olmaktadır. Bu durum malzemenin dayanımında düşüşlere neden olmaktadır [53,57,61]. Farklı NSM ilavelerinin çimento esaslı kompozitlerin mekanik özelliklerine

etkileri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

Çimento esaslı malzemelerin temel mekanik özelliklerinden biri olan basınç dayanımı, farklı SNL ve SNK miktarları için genellikle değişen oranlarda artmaktadır. SNK ve SNL eklenmesi ile üretilen harçlarda 7 ve 28. günde yapılan mekanik testlerde basınç dayanımının 7. ve 28. gün için sırasıyla %21 ve %14 arttığı belirlenmiştir. Dayanımdaki bu artışın NSM'nin kristallik indeksi ile doğru orantılı olduğu vurgulanmıştır [62]. Kendinden yerleşen betona %0,2 SF ilave edilmesi ile basınç dayanımında %16 oranında bir artış olduğu belirlenmiştir [22] (Şekil 6). SNK'nın %0,5 ila %1,5 oranında kullanıldığı harçlarda 28 günlük basınç dayanımının %27 oranında arttığı görülmüştür [55]. Yüzey modifikasyonu ile yüzey özellikleri değiştirilen SNK'lar ile üretilen harçlarda %1 oranında ilave edilen SNK ile basınç dayanımının %44 oranında arttığı belirlenmiştir. Dayanımdaki artışın ana nedeni NSM'nin çimento hidrasyonuna katkı sağlamasıdır [42]. Dayanımda artışa neden olan bir diğer etken ise çimento tipidir. Claramunt vd.'nin %0,1 ve %0,2 SNK'yı kalsiyum alüminatlı çimentoya ilavesi ile ürettikleri çimento pastalarında elastisite modülünün artabileceğini göstermişlerdir. Bu durum Portland çimentosu ile üretilen serilerde gözlemlenmemiştir [64]. Başka bir çalışma, SNK etkinliğini çimento içindeki alüminat fazına (C_3A içeriği) dayandırmakta ve daha yüksek alüminat fazı aynı SNK oranında hidrasyon derecesini azaltabilmektedir [45]. Bu çalışmalara ek olarak Stephenson'nın çalışmasında farklı oranlarda SNK kullanarak ultra yüksek performanslı betonlar üretilmiş ancak SNK'nın betonun basınç dayanımı üzerinde kayda değer bir değişiklik yaratmadığı vurgulanmıştır [65]. Yüksek su/çimento oranı ile üretilen (>0,48) ve düşük oranda SNL içeren (<%0,5) çalışmalarda 28. gün sonunda SNL'nin basınç dayanımı üzerinde olumlu bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Bu durum SNL miktarından bağımsız olarak yüksek su miktarına ve malzemenin olası boşluk miktarı ile ilişkilendirilmiştir [20, 66].



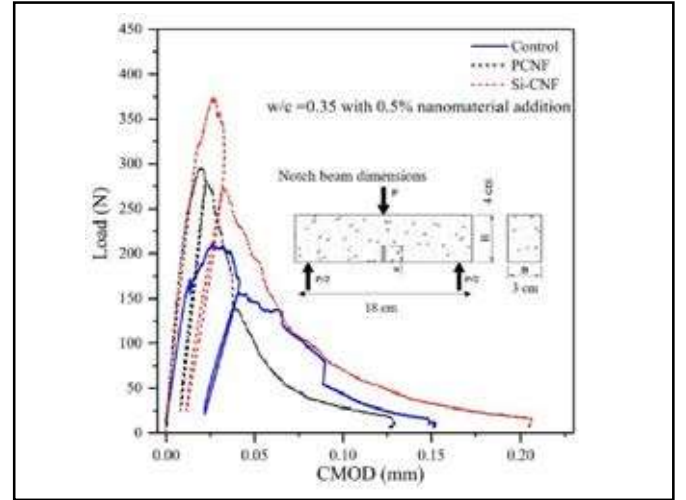
Şekil 6. Selüloz filament katkılı kendinden yerleşen betonların basınç dayanımı değerleri [22]

Gevrek malzemeler olan çimento esaslı kompozitlerin eğilme dayanımını arttırmak için karışıma lif ilave edilmesi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. SNK ve SNL'nin hidrasyon derecesini artırarak dayanımda artışa katkı sağlamasının yanı sıra, mekanik özelliklerdeki artışı açıklayan başka bir mekanizma NSM'nin matristeki çatlakları köprüleme etkisi ile engellemesidir. Bu da çatlakların yayılmasını önler, kırılma enerjisini artırır ve gevrek kırılmayı engeller [67,68]. Farklı karışım oranları ve s/ç oranına sahip serilerde farklı günlerde yapılan eğilme testlerinde genel olarak NSM ilave ile eğilme dayanımının arttığı görülmüştür.

Onuaguluchi vd. [61] çimento ağırlığının %0,05, %0,1, %0,2 ve %0,4'ü oranında SNL'yi çimento pastasına ilave ederek eğilme testi yapmışlar ve %0,1 SNL ilave edilen serinin eğilme dayanımının referans seriye kıyasla %106 oranında arttığını belirlemişlerdir. Sun ve ark. [53], çimento ağırlığının %0,04 ile %0,28 arasında değişen SNL katkılı karışımlarda, %0,04 SNL içeren serinin eğilme dayanımının kontrol numunelerine kıyasla %20 oranında arttığını gözlemlemiştir. SNK ve SNL'nin %0,1 ile %0,8 oranlarında eklenmesi ile üretilen harçlarda en yüksek eğilme dayanımı gelişimini (%28) %0,1 ve %0,2 nano selüloz ilaveli serilerde elde etmişlerdir [64]. Barnat-Hunek vd.'nin [56] çalışmasında %1 oranında SNK ve SNL ilavesinin sırasıyla eğilme dayanımını %34 ve %23 oranında artırdığı belirtilmiştir. Eğilme dayanımının artışına katkı sağlayan bu çalışmalara ek olarak, yüksek oranda NSM kullanımının topaklanmaya sebep olacağı ve dayanımı düşüreceği de unutulmamalıdır [44].

Yaygın olarak kullanılan SNK ve SNL'ye ek olarak kullanılan bakteriyel nano selülozun (BNS) toz ve jel formunda kullanıldığı çalışmalarda basınç dayanımını, eğilme dayanımını, elastisite modülünü ve kırılma tokluğunu artırdığı görülmüştür [21, 41]. SNK ve SNL'ye benzer oranlarda ilave edilen BNS de yüksek oranlarda kullanıldığında topaklanarak mekanik özelliklerde düşüşe neden olmaktadır [42].

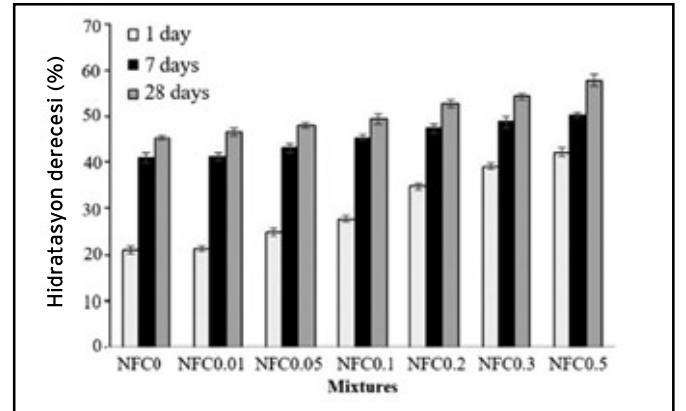
Nano selülozun nano silika ile kıyaslandığı sınırlı sayıda çalışmalardan biri olan Kamasamudram vd.'nin yaptıkları çalışmada, sadece SNL ve nano silika ve SNL'nin birlikte kullanıldığı karışımlarda yapılan eğilme testlerinden elde edilen yük-deplasman eğrileri Şekil 7'de verilmiştir. Kırılma parametreleri belirlenen SNL katkılı iki serinin de eğilme dayanımı artmıştır. Bununla birlikte %0,5 SNL ilave edilen serinin daha iyi performans gösterdiği vurgulanmıştır. SNL ilaveli serinin çekme dayanımı %75 artarken, Si-SNL içeren seride %55 arttı; elastisite modülünde nano silika içeren seride bir değişiklik olmazken, SNL içeren serinin %250 arttığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar yüksek oranda C-S-H oluşumu ile açıklanmıştır [52].



Şekil 7. SNL katkılı ve katkısız numunelerin yük-deplasman eğrileri [52]

3.5. Hidratasyon Özellikleri

Nano selüloz malzemeler erken yaş hidrasyonunu geciktirir de, ileriki yaş hidrasyon derecesini artırdığı belirlenmiştir [52]. Farklı oranlarda SNK ilavesi ile üretilen serilerde zamana bağlı olarak hidrasyon süreci takip edilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda SNK'nın hidrasyon sürecini hızlandırdığı bu nedenle hidrasyon derecesinin ve hidrasyon ürünü olan portlandit, etrenjit ve C-S-H oluşumunun daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 8) [57, 69].

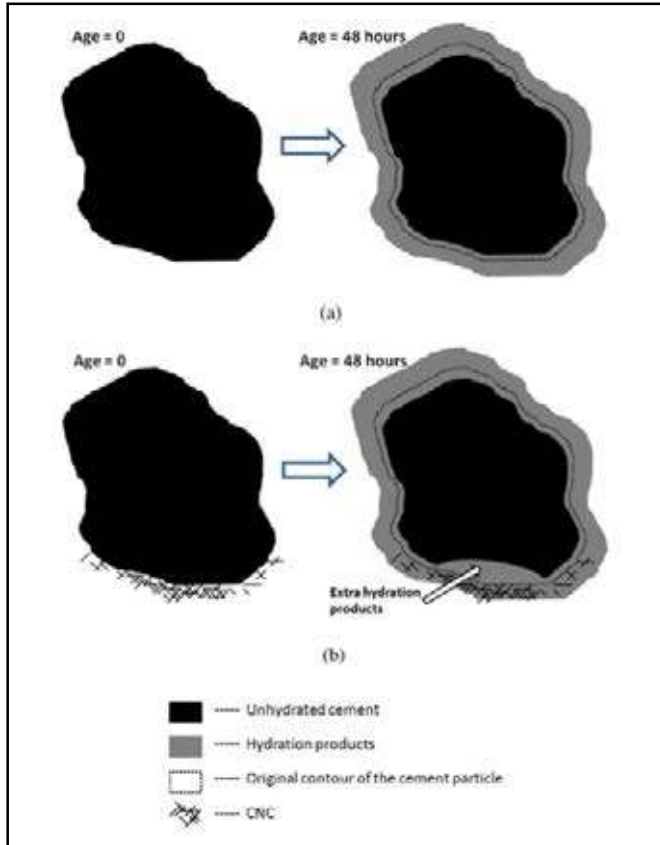


Şekil 8. SNL katkılı ve katkısız numunelerin yük-deplasman eğrileri [57]

SNK'nın hidrasyona etkisi, bünyesinde tuttuğu suyu kullanarak C-S-H oluşumunu katkı sağlaması ile açıklanmaktadır [70]. Araştırmacılar, bu bulguyu çimento esaslı matrislere SNK ilavesini inceleyen Cao vd.'nin önerdiği kısa devre difüzyon (short-circuit diffusion) mekanizması ile ilişkilendirmiştir [44]. Şekil 9'da verilen bu mekanizmada; kür süresi boyunca C-S-H çimento tanecikçi etrafından bir kabuk oluşturur ve

tane içindeki hidratasyonu yavaşlatır (Şekil 9.a). Çimento matrisi içinde SNK olduğunda çimento taneciklerine yapışır ve hidrate olmamış taneciğe su taşıma kanalı oluşturarak hidratasyona katkı sağlar (Şekil 9.b).

Sun vd. [53], SNK'nın büyük özgül yüzey alanı, yüksek yüzey serbest enerjisi özellikleri ve bünyesindeki birçok hidroksil grubunun varlığının, çimento esaslı malzemelerin hidratasyonuna katkıda bulunduğunu ve dolayısıyla mekanik performansını artırdığını belirtmişlerdir. Hidroksil grupları ayrıca selülozun C-S-H ve kalsiyum hidroksit ile hidrojen bağları aracılığıyla yakın etkileşimine katkıda bulunur [71]. Correia vd. [68] hidroksil gruplarının SNK'lar ile çimento matrisi arasındaki etkileşimi artırmada katkıda bulunduğuna dikkat çekmektedirler. SNK için kabul edilen bu mekanizma, bazı araştırmacılar tarafından SNL'nin dayanıma katkısını açıklamak için de kabul görmektedir [37,70,72,73].



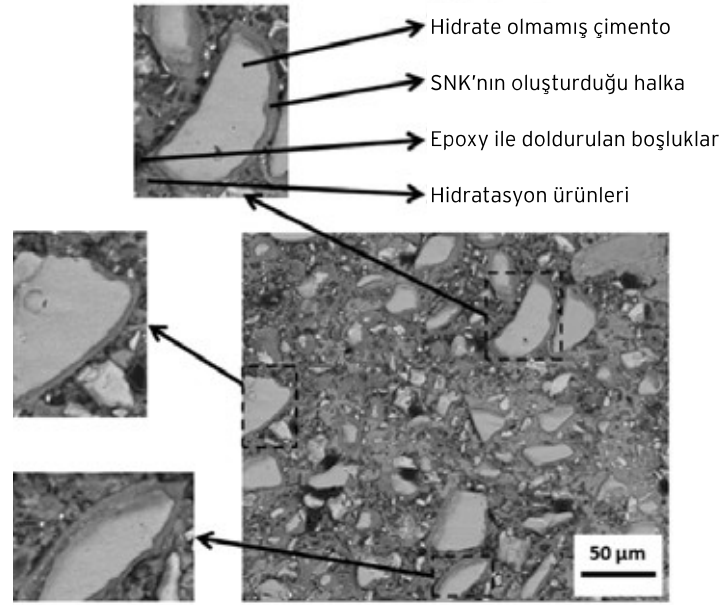
Şekil 9. Çimento tanesi etrafında 0 ila 48. saat aralığında oluşan hidratasyon ürünleri

a) katkısız çimento pastası, b) SNK ilaveli çimento pastası [44]

3.6. Morfolojik Özellikler

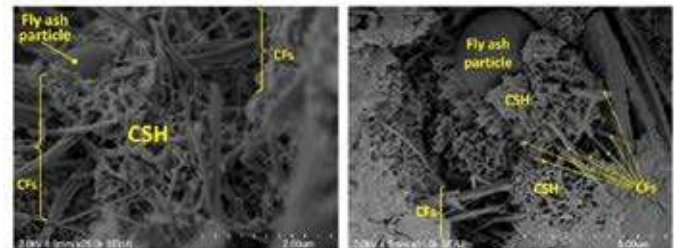
Yukarı detaylı olarak açıklanan mekanik ve hidratasyon özelliklerinde de belirtildiği gibi NSM ilavesi çimento matrisinde

boşlukların azalmasına, içsel kürlenme sağlayarak zamana bağlı olarak hidratasyon ürünlerinin (C-S-H, portlandit, etrenjit vb.) artmasına sebep olmaktadır. SNK ilaveli çimento matrislerinin SEM görüntüleri (Şekil 10) incelendiğinde SNK'nın çimento tanesi etrafında bir halka/kabuk oluşturduğu görülmektedir. Bu yapı sterik stabilizasyon etkisine yol açmaktadır. Sonuç olarak çimento tanesi etrafındaki SNK miktarının hidratasyon ürünlerinden daha fazla olması beklenmektedir [54].



Şekil 10. %1,5 SNK içeren karışımın BSE-SEM görüntüsü [44]

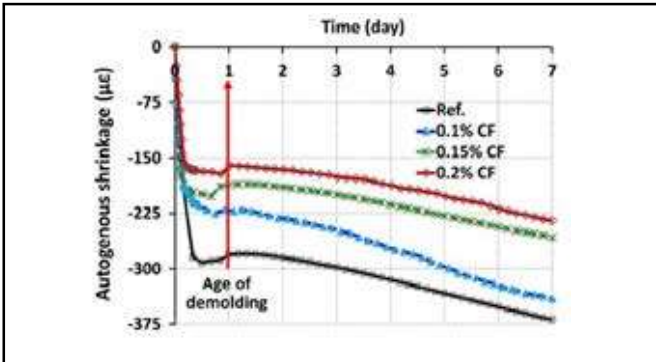
Şekil X.a'de bir tarafından C-S-H bir tarafından da çimento matrisine bağlanmış olan SF'ler görülmektedir. Bununla birlikte hidrate olmuş iki bölgeyi birleştirirken matris boşlukları ile etkileşime giren SF'ler göze çarpmaktadır. %0,15 oranında SF içeren çimento pastasının detaylı SEM görüntüsü Şekil X.b'de verilmiştir. SF'nin hidrate ürünler ile olan bu etkileşimi çimento esaslı malzemelerin eğilme ve yarma-çekme dayanımına doğrudan katkı sağlayan yapılardır ancak SF'nin yüksek özgül yüzey alanı ve topaklanma eğilimi basınç dayanımı üzerinde olumsuz etki yapabilmektedir [22].



Şekil 11. a) %0,1 SL içeren ve b) %0,15 SL içeren çimento pastalarının SEM görüntüleri [22]

3.7. Rötre Özellikleri

NSM ilaveli çimento esaslı kompozitlerin rötre özellikleri temel olarak su/çimento oranına ve NSM oranına bağlı olarak değişmektedir. SNK'nin çimento hacminin %0,8'i oranında kullanıldığı çalışmada kuruma rötresinin %55 oranında azaldığı görülmüştür. SNK'nin hidrasyonu destekleyerek etrenjit oluşumunu artırması, hacim genişlemesine yol açmakta bu da rötre azalmasına katkı sağlamaktadır [74]. Stephenson'nın yaptığı çalışmada da %0,1, %0,5 ve %1 oranında SNK ilavesi ile üretilen ultra yüksek performanslı betonlarda %0,5 SNK kullanılan seride erken yaşta belirgin şekilde rötre azaldığı görülmüştür [65]. Bu durum, SNK'nin hidrofilik ve hidroskopik özellikleri sayesinde zamanla matris içinde su bırakması ve boşlukları doldurarak erken yaş çatlaklarını ve otojen rötre azaltması ile açıklanmaktadır [75]. SNL'nin rötre özelliklerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda Kolour vd. yaptıkları çalışmada düşük oranlarda (%0,05 - %0,5) SNL ilavesinin düşük su/çimento oranı ile üretilen çimento pastalarında serbest rötre azalttığı belirtilmiştir. Düşük su/çimento oranı ile üretilen pastaların düşük boşluk oranları ve SNL'nin sağlamış olduğu içsel kürlenme rötre azalmasına katkı sağlamıştır [20]. Bununla birlikte su oranının ($s/c > 0,4$) ve SNL miktarının ($> 1\%$) yüksek olduğu karışımlarda serbest rötre azalması daha fazla bilinmektedir. Çimento ağırlığının %0,06 ve %0,09'u oranlarında SNL ilavesi ile üretilen pastaların da sırasıyla %49 ve %26 daha az otojen rötre yaptığı görülmüştür [49]. Şekil 12'de verilen 7 günlük otojen rötre sonuçlarına göre artan SNL oranının rötre azalttığı görülmektedir [22].



Şekil 12. SL katkıli pastaların erken yaş deformasyon özellikleri [22]

3.8. Dayanıklılık Özellikleri

Nano selüloz malzeme (NSM) katkıli çimento esaslı kompozitlerin dayanıklılık özelliklerini incelemek için yapılan sınırlı sayıda çalışmalarda; hızlı yaşlandırma etkisi [64,68,76], sülfat etkisi [37], donma-çözülme etkisi [56], alkali silika re-

aksiyonu [78] ve yüksek sıcaklık etkisinin [70] araştırıldığı görülmüştür.

Hızlı yaşlandırma etkisinin incelendiği çalışmada çimento ağırlığının %4'ü oranında ilave edilen SNL'nin dayanıklılık özelliklerine önemli bir katkısının olmadığı belirtilmiştir [76]. Claramunt vd.'nin çalışmasında 20 ıslanma-kuruma çevrimi sonrasında yüksek oranda SNL katkıli (çimento ağırlığının %8'ine kadar çıkan) eğilme dayanımı ve elastisite modülünün arttığı görülmüştür. Yaşlandırma testi sonrasında lif-matris bağının güçlendiği ve bunun ara yüzeyi iyileştirdiği vurgulanmıştır. Benzer sonuçlar Correia vd.'nin yaptıkları çalışmada da elde edilmiştir [78]. %1,33 oranında SNL ilave edilen serilerde yaşlandırma sonrası eğilme dayanımı ve elastisite modülünün sırasıyla %20 ve %25 arttığı belirtilmiştir [68].

SNL katkıli (çimento ağırlığının %0,26 ila %1,29'u oranında) harçlar sülfat etkisi altında incelendiğinde, yüksek oranda SNL eklenmesinin sülfat penetrasyonunu %50 oranında azaltabileceği sonucuna varılmıştır. SNL'nin sülfat penetrasyonunu azaltma özelliği selülozda moleküllerinde bulunan hidroksil grupları ve SNL'nin kısa-devre difüzyonu mekanizması ile ilişkilendirilmiştir [37].

Su/çimento oranının 0,45 olduğu beton numunelerin 100 adet donma-çözülme çevrimi sonrasında %1 SNL katkıli serilerin basınç dayanımları %0,18 oranında düşerken, aynı etkiye maruz SNK katkısız kontrol numunelerinde bu oranının %2,38 olduğu belirlenmiştir [56].

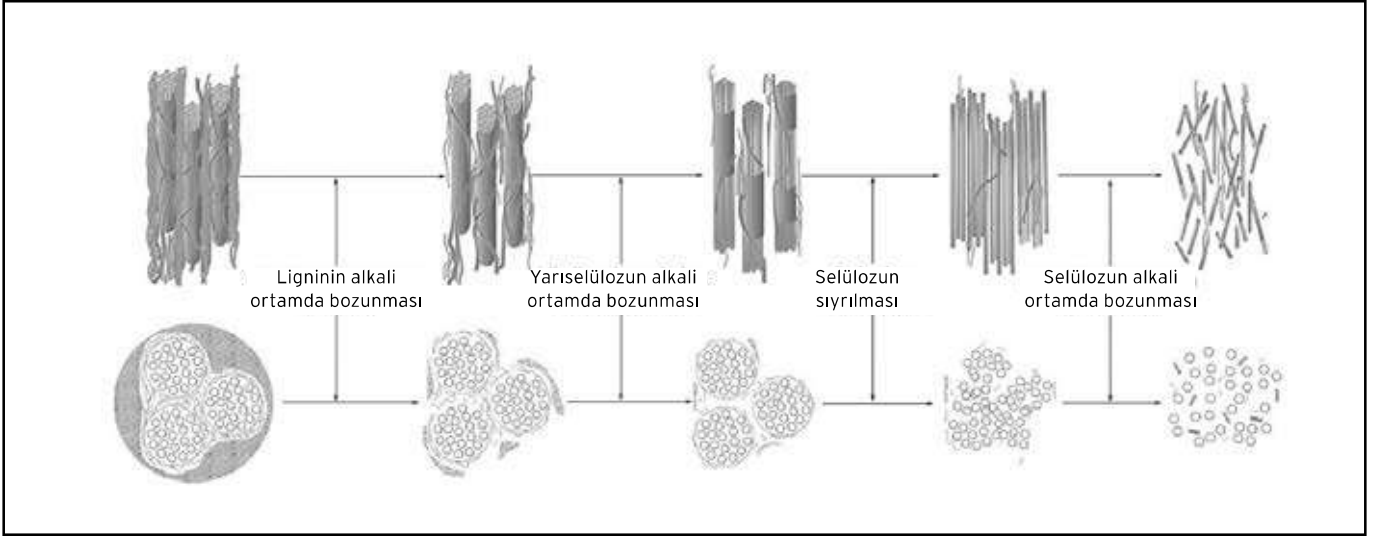
NSM'nin alkali silika reaksiyonuna (ASR) etkisinin incelendiği bir çalışmada bakteriyel selülozun ASR üzerinde herhangi bir etkisi olmazken %0,1 SNF ilavesinin ASR kaynaklı hacim genişlemesini %33 azalttığı belirtilmiştir [78].

Hoyos vd. çimento pastasının termo-mekanik özelliklerini incelemek için 35 -250 aralığında değişen sıcaklıklarda %0,1 ila %0,4 arasında değişen oranlarda SNL katkıli pastalara mekanik testler uygulamışlardır. 25 °C ile 200 °C arasındaki sıcaklık aralığında, en yüksek depolama modülü değerleri %0,4 SNL içeren kompozitlerde gözlemlenmiştir [70].

Yukarıda açıklanan dayanıklılık özelliklerine ek olarak selüloz malzemelerin alkali ortam direnci de yapılan iki farklı çalışmada incelenmiştir. Selülozun alkali ortama direnci olmadığı ve zamanla bozunduğu bilinmektedir [79]. Wei ve Meyer [80], OPC pastalarına hacimce %2 sisal lifi ekleyip, çimento kütlelerinin %10 ve %30'u metakaolin ile değiştirildiğinde liflerin bozunmasını değerlendirmişlerdir. Yazarlar, pastaların alkali ortamında lignin ve pektinin ilk bozulan bileşenler olduğunu belirtmiştir. Hemiselülozun bozulması ile hücre duvarlarının bütünlüğünü azalmaktadır. Ardından, selüloz nano liflerin amorf bölgelerinin bozunması gerçekleşir ve bunların

kesilmesine ve sonucunda SNK'nın oluşmasına neden olmaktadır. Liflerin kristalin bölgeleri daha kararlı oldukları için bozulmazlar. Şekil 13, liflerin bozunma sürecini göstermektedir. Bozunma meydana geldikçe, çimento hidrasyon ürünleri olan C-S-H ve portlandit, hücre duvarına sızar. Bu süreç, liflerin

mineralleşmesinden ve kırılma güçleşmesinden sorumludur. SNL'nin nano silika ile birlikte kullanıldığı çalışmada da yüksek s/ç oranı (0,45) ve %0,5 SNL katkısı ile üretilen betonların 90 günlük basınç dayanımlarının, alkali ortamda SNL bozunmasına bağlı olarak azaldığı belirtilmiştir [52].



Şekil 13. Doğal liflerin alkali ortamda bozunmasının şematik gösterimi [43]

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Geleneksel çimento esaslı kompozitlerin yüksek miktarda doğal kaynakları tüketmesi ve yüksek CO₂ salımına sebep olması nedeniyle sürdürülebilir hâle getirilmesi son yıllarda oldukça dikkate alınan bir durumdur. Yenilebilir, biyobozunur ve petrol kaynaklı olmayan nano selüloz malzemelerin çimento matrislerinde kullanılması yapı malzemelerini daha sürdürülebilir hâle getirmeye yardımcı olmaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda NSM'nin uygun oranlarda kullanılmasıyla çimento esaslı malzemelerin reolojik özelliklerini olumsuz etkilemesine rağmen, mekanik ve mikro yapısal özelliklerinin iyileştirildiği açıkça görülmektedir. Genel olarak nano selüloz tipi, dozajı, matris içindeki dağılımı ve matris tipi çimentolu malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle çimentolu malzemelerde nano selüloz kullanılırken tüm bu faktörlerin dikkate alınarak detaylı incelenmesi gerekmektedir. Buna ek olarak, CNC'nin viskozite düzenleyici katkı maddelerine alternatif olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu durum sürdürülebilir çimento teknolojisi alanında daha fazla araştırma ve yeniliğe kapı açmaktadır.

NSM'nin çimento esaslı malzemelerin dayanıklılık özelliklerine etkilerini araştıran çalışmalar ise sınırlı sayıdır. Bu neden-

le, çevresel etkiler göz önüne alınarak malzemenin ileriki yaş performansını değerlendirmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Oke, A. E., Aigbavboa, C. O., Semenya, K., "Energy Savings and Sustainable Construction: Examining the Advantages of Nanotechnology", *Energy Procedia*, 142, pp. 3839-3843, 2017.
- [2] Sanchez, F., Sobolev, K., "Nanotechnology in Concrete - A Review", *Constr. Build. Mater.*, 24, 11, pp. 2060-2071, 2010.
- [3] Hou, P., Kawashima, S., Kong, D., Corr, D. J., Qian, J., Shah, S. P., "Modification Effects of Colloidal Nano-SiO₂ on Cement Hydration and Its Gel Property", *Compos. Part B Eng.*, 45, 1, pp. 440-448, 2013.
- [4] Sobolev, K., Gutiérrez, M. F., "How Nanotechnology Can Change the Concrete World," *Prog. Nanotechnol.*, pp. 113-116, 2014.
- [5] Lu, J.-X., Poon, C.S., "Improvement of Early-Age Properties For Glass-Cement Mortar By Adding Nanosilica", *Cem. Concr. Compos.*, 89, pp. 18-30, 2018.
- [6] Zhang, B., Tan, H., Shen, W., Xu, G., Ma, B., Ji, X., "Nano-Silica and Silica Fume Modified Cement Mortar Used As Surface Protection Material to Enhance The Impermeability", *Cem. Concr. Compos.*, 92, pp. 7-17, 2018.

- [7] Chen, J., Kou, S.-C., Poon, C.-S., "Hydration and Properties of Nano-TiO₂ Blended Cement Composites", *Cem. Concr. Compos.*, 34, pp. 642-649, 2012.
- [8] Luo, G., Liu, H., Li, W., Lyu, X., "Automobile Exhaust Removal Performance of Pervious Concrete with Nano TiO₂ Under Photocatalysis", *Nanomaterials*, 10, 2088, 2020.
- [9] Ramezani, M., Kim, Y.H., Sun, Z., "Modeling the Mechanical Properties of Cementitious Materials Containing CNTs", *Cem. Concr. Compos.*, 104, 103347, 2019.
- [10] Li, Z., Corr, D.J., Han, B., Shah, S.P., "Investigating The Effect of Carbon Nanotube on Early Age Hydration of Cementitious Composites With Isothermal Calorimetry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Cem. Concr. Compos.*, 107, 103513, 2020.
- [11] Ardanuy, M., Claramunt, J., Filho, R.D.T. "Cellulosic Fiber Reinforced Cement-Based Composites: A Review of Recent Research", *Construction and Building Materials*, 79, pp. 115-128, 2015.
- [12] Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C., Wypych, F., "Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers—An Overview", *Prog. Polym. Sci.*, 34:982-1021, 2009.
- [13] Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.-P., Sain, M., "Biocomposites Reinforced With Natural Fibers: 2000-2010", *Prog. Polym. Sci.*, 37:1552-96, 2012.
- [14] Kaplan, D.L., "Introduction to Biopolymers from Renewable Resources" *Biopolymers from Renewable Resources*, Macromolecular Systems Materials Approach, 1-29, Springer, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [15] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A., "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material", *Angewandte Chemie International Edition*, 44, pp. 3358-3393, 2005.
- [16] Håkansson, K., Fall, A., Lundell, F., "Hydrodynamic Alignment and Assembly of Nanofibrils Resulting in Strong Cellulose Filaments", *Nat Commun*, 5, 4018, 2014.
- [17] Balea, A., Blanco, A., Negro, C., "Nanocelluloses: Natural-Based Materials For Fiber-Reinforced Cement Composites. A Critical Review", *Polymers*, 11, 518, 2019.
- [18] Fu, T., Moon, R.J., Zavattieri, P., Youngblood, J., Weiss, W.J., "Cellulose Nanomaterials as Additives for Cementitious Materials", *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*, pp. 455-482, 2017.
- [19] Chu, Y., Sun, Y., Wu, W., Xiao, H., "Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review", *Carbohydr. Polym.*, 250, 116892, 2020.
- [20] Kolour, H.H., Ahmed, M., Alyaseen, E., Landis, E.N, "An Investigation on the Effects of Cellulose Nanofibrils on the Performance of Cement Paste and Concrete", *Adv. Civ. Eng. Mater.*, 7, pp. 463-478, 2018.
- [21] Akhlaghi, M.A., Bagherpour, R., Kalhori, H., "Application of Bacterial Nanocellulose Fibers as Reinforcement in Cement Composites", *Construction and Building Materials*, 241, 118061, 2020.
- [22] Hisseine, O.A., Omran, A.F., Tagnit-Hamou, A., "Influence of Cellulose Filaments on Cement Paste and Concrete", *J. Mater. Civ. Eng.*, 30, 04018109, 2018.
- [23] Jordan, J.H., Easson, M.W., Condon, B.D., "Alkali Hydrolysis of Sulfated Cellulose Nanocrystals: Optimization of Reaction Conditions and Tailored Surface Charge", *Nanomaterials*, 9, 1232, 2019.
- [24] Moon, R., Beck, S., Rudie, A., *Cellulose Nanocrystals-A Material With Unique Properties and Many Potential Applications, Production and Applications of Cellulose Nanomaterials*, Chapter 1, TAPPI Press, pp. 9-12, 2013.
- [25] Flores, J., Kamali, M., Ghahremaninezhad, A., "An Investigation Into The Properties and Microstructure of Cement Mixtures Modified With Cellulose Nanocrystal", *Materials*, 10, 498, 2017.
- [26] Khoo, R. Z., Chow, W. S., Ismail, H., "Sugarcane Bagasse Fiber and Its Cellulose Nanocrystals For Polymer Reinforcement and Heavy Metal Adsorbent: A Review", *Cellulose*, 25, pp. 4303-4330, 2018.
- [27] Bai, W., Holbery, J., Li, K., "A Technique For Production of Nanocrystalline Cellulose With a Narrow Size Distribution", *Cellulose*, 16, pp. 455-465, 2009.
- [28] Lubin, G., **Handbook of composites**, Springer Science & Business Media, 2013.
- [29] Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S. K., "A Review of The Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives", **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 77, pp. 1-25, 2015.
- [30] Wei, L., Agarwal, U.P., Hirth, K.C., Matuana, L.M., Sabo, R.C., Stark, N.M., "Chemical Modification of Nanocellulose With Canola Oil Fatty Acid Methyl Ester", *Carbohydr. Polym.*, 169, pp. 108-116, 2017.
- [31] Lee, H.-J., Kim, W., "Long-Term Durability Evaluation of Fiber-Reinforced ECC Using Wood Based Cellulose Nanocrystals", **Constr. Build. Mater.**, 238, 117754, 2020.
- [32] Bharimalla, A. K., Patil, P. G., Deshmukh, S. P., Vigneshwaran, N., "Energy Efficient Production of Nano-Fibrillated Cellulose (NFC) From Cotton Linters By Tri-Disc Refining and Its Characterization", **Cellulose Chemistry and Technology**, 51, pp. 5-6, 2017.
- [33] Xu, X., Liu, F., Jiang, L., Zhu, J., Haagenson, D., Wiesenborn, D.P., "Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects As Polymer Reinforcing Agents", **Acs Appl. Mater. Interfaces**, 5, pp. 2999-3009, 2013.
- [34] Wang, Q., Zhu, J., Gleisner, R., Kuster, T., Baxa, U., McNeil, S., "Morphological Development of Cellulose Fibrils of A Bleached Eucalyptus Pulp By Mechanical Fibrillation", *Cellulose*, 19, pp. 1631-1643, 2012.
- [35] Iwamoto, S., Nakagaito, A., Yano, H., "Nano-Fibrillation of Pulp Fibers For The Processing of Transparent Nanocomposites", **Appl. Phys.**, 89, pp. 461-466, 2007.
- [36] Silva, F. A., Mobasher, B., Toledo Filho, R. D. "Cracking Mechanisms in Durable Sisal Fiber Reinforced Cement Composites", **Cement and Concrete Composites**, 31, 10, 2009.

- [37] Gonvalves, J., El-Bakkari, M., Boluk, Y., Bindiganavile V., "Cellulose Nanofibres (CNF) For Sulphate Resistance in Cement Based Systems", **Cement and Concrete Composites**, 99, pp. 100-111, 2019.
- [38] Sharma, C., Bhardwaj, N.K., "Bacterial Nanocellulose: Present Status, Biomedical Applications and Future Perspectives", **Mater. Sci. Eng.**, 104, 109963, 2019.
- [39] Dasong, D. Hemp Nanocellulose: Fabrication, Characterisation and Application. Ph.D. Thesis, Brunel University London, Uxbridge, UK, 2015.
- [40] de Amorim, J.D.P., de Souza, K.C., Duarte, C.R., Duarte, I.d., Ribeiro, F.d.A.S., Silva, G.S., de Farias, P.M.A., Stingl, A., Costa, A.F.S., Vinhas, G.M., "Plant and Bacterial Nanocellulose: Production, Properties and Applications in Medicine, Food, Cosmetics, Electronics and Engineering. A Review", **Environ. Chem. Lett.**, 18, pp. 851-869, 2020.
- [41] Mohammadkazemi, F., Doosthoseini, K., Ganjian, E., Azin, M., "Manufacturing of Bacterial Nano-Cellulose Reinforced Fiber-Cement Composites", **Construction and Building Materials**, 101, pp. 958-964, 2015.
- [42] Guo, A., Sun, Z., Sathitsuksanoh, N., Feng, H., "A Review on the Application of Nanocellulose in Cementitious Materials", **Nanomaterials**, 10, 2476, 2020.
- [43] Santos, R.F., Ribeiro, J.C.L., Carvalho, J.M.F., Magalhães, W.L.E., Pedroti, L.G., Nalon, G.H., Lima, G.E.S., "Nanofibrillated Cellulose and Its Applications in Cement-Based Composites: A Review", **Construction and Building Materials**, 288, 123122, 2021.
- [44] Cao, Y., Zavatterri, P., Youngblood, J., Moon, R.J., Weiss, J., "The Influence of Cellulose Nanocrystal Additions on the Performance of Cement Paste", **Cem. Concr. Compos.**, 56, pp. 73-83, 2015.
- [45] Cao, Y., Tian, N., Bahr, D., Zavatterri, P., Youngblood, J., Moon, R.J., Weiss, J., "The Influence of Cellulose Nanocrystals on the Microstructure of Cement Paste", **Cem. Concr. Compos.**, 74, pp. 164-173, 2016.
- [46] Vanin, D.V.F., Andrade, V.D., Fiorentin, T.A., Recouvreur, D.d.O.S., Carminatti, C.A., Al-Qureshi, H.A., "Cement Pastes Modified By Cellulose Nanocrystals: A Dynamic Moduli Evolution Assessment By The Impulse Excitation Technique", **Mater. Chem. Phys.**, 239, 122038, 2020.
- [47] Fan, Q., Meng, X., Li, Z., Ma, G., Wang, Z., Zhang, K., He, C., Meng, D., "Experiment and Molecular Dynamics Simulation of Functionalized Cellulose Nanocrystals as Reinforcement in Cement Composites", **Construction and Building Materials**, 341, 127879.
- [48] Jiao, L., Su, M., Chen, L., Wang, Y., Zhu, H., Dai, H., "Natural Cellulose Nanofibers As Sustainable Enhancers in Construction Cement", **PLoS ONE**, 11, e0168422, 2016.
- [49] Kolour, H.H., Ashraf, W., Landis, E.N., "Hydration and Early Age Properties of Cement Pastes Modified with Cellulose Nanofibrils", **Transportation Research Record**, 2675(9) 38-46, 2021.
- [50] Montes, F., Fu, T., Youngblood, J.P., Weiss, J., "Rheological Impact of Using Cellulose Nanocrystals (CNC) in Cement Pastes", **Construction and Building Materials**, 235, 117497, 2020.
- [51] Cao, Y., Zavatterri, P., Youngblood, J., Moon, R., Weiss, J., "The Relationship Between Cellulose Nanocrystal Dispersion and Strength", **Construction and Building Materials**, 119, pp. 71-79, 2016.
- [52] Kamasamudram, K.S., Ashraf, W., Landis, E.N., "Cellulose Nanofibrils With and Without Nanosilica For The Performance Enhancement of Portland Cement Systems", **Construction and Building Materials**, 285, 121547, 2021.
- [53] Sun, X., Wu, Q., Lee, S., Qing, Y., Wu, Y., "Cellulose Nanofibers as a Modifier for Rheology, Curing and Mechanical Performance of Oil Well Cement", **Sci. Rep.**, 6, 31654, 2016.
- [54] Hisseine, O.A., Basic, N., Omran, A.F., Tagnit-Hamou, A., "Feasibility of Using Cellulose Filaments as a Viscosity Modifying Agent in Self-Consolidating Concrete", **Cem. Concr. Compos.**, 94, pp. 327-340, 2018.
- [55] Barnat-Hunek, D., Grzegorzczak-Franczak, M., Szymanska-Chargot, M., Łagód, G., "Effect of Eco-Friendly Cellulose Nanocrystals on Physical Properties of Cement Mortars", **Polymers**, 11, 2088, 2019.
- [56] Barnat-Hunek, D., Szymanska-Chargot, M., Jarosz-Hadam, M., Łagód, G., "Effect of Cellulose Nanofibrils and Nanocrystals on Physical Properties of Concrete", **Construction and Building Materials**, 223, pp. 1-11, 2019.
- [57] Mejdoub, R., Hammi, H., Suñol, J.J., Khitouni, M., 'nif, A.M., Boufi, S., "Nanofibrillated Cellulose as Nanoreinforcement in Portland Cement: Thermal, Mechanical and Microstructural Properties", **J. Compos. Mater.**, 51, pp. 2491-2503, 2016.
- [58] Alzoubi, H.H., Albiss, B.A., Abu Sini, S.S., "Performance of Cementitious composites with nano PCMs and cellulose nano fibers", **Construction and Building Materials**, 236, 117483, 2020.
- [59] Shimazaki, Y., Miyazaki, Y., Takezawa, Y., Nogi, M., Abe, K., Ifuku, S., Yano, H., "Excellent Thermal Conductivity of Transparent Cellulose Nanofiber/Epoxy Resin Nanocomposites", **Biomacromolecules**, 8, 9, pp. 2976-2978, 2007.
- [60] Nasir, M., Aziz, M.A., Zubair, M., Ashraf, N., Hussein, T.N., Allubli, M.K., Manzar, M.S., Al-Kutti, W., Al-Harthi, M.A., "Engineered Cellulose Nanocrystals-Based Cement Mortar From Office Paper Waste: Flow, Strength, Microstructure and Thermal Properties", **J. Build. Eng.**, 51, 104345, 2022.
- [61] Onuaguluchi, O., Panesar, D.K., Sain, M., "Properties of Nanofibre Reinforced Cement Composites", **Constr. Build. Mater.**, 63, pp. 119-124, 2014.
- [62] Deze, E.G., Cuenca, E., Násner, A.M.L., Iakovlev, M., Sideri, S., Sapalidis, A., Borg, R.P., Ferrara, L., "Nanocellulose Enriched Mortars: Evaluation of Nanocellulose Properties Affecting Microstructure, Strength and Development of Mixing Protocols", **Materials Today: Proceedings**, 54, pp. 50-56, 2022.

- [63] Ramakrishnan, A., Ravishankar, K., Dhamodharan, R., "Preparation of Nanofibrillated Cellulose and Nanocrystalline Cellulose From Surgical Cotton and Cellulose Pulp in Hot-Glycerol Medium", *Cellulose*, 26, pp. 3127-3141, 2019.
- [64] Claramunt, J., Ventura, H., Filho, R.D.T., Ardanuy, M., "Effect of Nanocelluloses on the Microstructure and Mechanical Performance of CAC Cementitious Matrices", *Cem. Concr. Res.*, 119, pp. 64-76, 2019.
- [65] Stephenson, K.M., **Characterizing the Behavior and Properties of Nano Cellulose Reinforced Ultra High Performance Concrete**, University of Maine, 2011.
- [66] Goncalves, J., Boluk, Y., Bindiganavile, V., "Cellulose Nanofibres Mitigate Chloride Ion Ingress in Cement-Based Systems", *Cem. Concr. Compos.*, 114, 103780, 2020.
- [67] Peters, S.J., Rushing, T.S., Landis, E.N., Cummins, T.K., "Nanocellulose and Microcellulose Fibers For Concrete", *Transp. Res. Rec.*, pp. 25-28, 2010.
- [68] Correia, V. da C., Santos, S.F., Soares Teixeira, R., Savastano Junior, H., "Nanofibrillated Cellulose and Cellulosic Pulp For Reinforcement of the Extruded Cement Based Materials", *Constr. Build. Mater.*, 160, pp. 376-384, 2018.
- [69] Metaxa, Z.S., Tolkou, A.K., Efstathiou, S., Rahdar, A., Favvas, E.P., Mitropoulos, A.C., Kyzas, G.Z., "Nanomaterials in Cementitious Composites: An Update", *Molecules*, 26, 1430, 2021.
- [70] Hoyos, C.G., Zuluaga, R., Gañán, P., Pique, T.M., Vazquez, A., "Cellulose Nanofibrils Extracted From Fique Fibers as Bio-Based Cement Additive", *J. Clean. Prod.*, 235, pp. 1540-1548, 2019.
- [71] Hoyos, C.G., Vazquez, A., "Carbon Dioxide Sequestration in Portland Cement Paste Modified With Cellulose Microcrystalline", *Polar Arct. Sci. Technol. Offshore Geotech. Pet. Technol. Symp., American Society of Mechanical Engineers*, 6, pp. 1-8, 2013.
- [72] El Bakkari, M., Bindiganavile, V., Goncalves, J., Boluk, Y., "Preparation of Cellulose Nanofibers by TEMPO-Oxidation of Bleached Chemi-Thermomechanical Pulp For Cement Applications", *Carbohydr. Polym.*, 203, pp. 238-245, 2019.
- [73] Santos, S., Teixeira, R., Savastano Junior, H., "Interfacial Transition Zone Between Lignocellulosic Fiber and Matrix in Cement-Based Composites", *Sustainable and Nonconv. Constr. Mater. Using Inorg. Bond. Fiber Compos.*, pp. 27-68, 2017.
- [74] Lee, H.-J., Kim, S.-K., Lee, H.-S., Kim, W. A., "Study on the Drying Shrinkage and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Cement Composites Using Cellulose Nanocrystals", *Int. J. Concr. Struct. Mater.*, 13, 39, 2019.
- [75] Hisseine, O.A., Soliman, N.A., Tolnai, B., Tagnit-Hamou, A., "Nano-Engineered Ultra-High Performance Concrete For Controlled Autogenous Shrinkage Using Nanocellulose", *Cem. Concr. Res.*, No. 137, 106217, 2020.
- [76] Ardanuy, M., Claramunt, J., Toledo Filho, R.D., "Evaluation of Durability to Wet/Dry Cycling of Cement Mortar Composites Reinforced With Nanofibrillated Cellulose", *Brittle Matrix Compos.*, 10, pp. 33-41, 2012.
- [77] Haque, M.I., Ashraf, W., Khan, R.I., Shah, S. A., "Comparative Investigation on the Effects of Nanocellulose From Bacteria and Plant-Based Sources For Cementitious Composites", *Cem. Concr. Compos.*, 125, 104316, 2022.
- [78] Claramunt, J., Ardanuy, M., Fernandez-Carrasco, L.J., "Wet/dry Cycling Durability of Cement Mortar Composites Reinforced With Micro and Nano Scale Cellulose Pulps", *BioResources*, 10, 2015.
- [79] Wei, J., Meyer, C., "Degradation Rate of Natural Fiber in Cement Composites Exposed to Various Accelerated Aging Environment Conditions", *Corros. Sci.*, 88, pp. 118-132, 2014.
- [80] Wei, J., Meyer, C., "Degradation Mechanisms of Natural Fiber in the Matrix of Cement Composites", *Cem. Concr. Res.*, 73, pp. 1-16, 2015.