

SAMOCELJENJE BETONA ZARADI DELOVANJA BAKTERIJ

BACTERIAL-BASED SELF-HEALING OF CONCRETE

asist. dr. Petra Štukovnik, univ. dipl. geol.

petra.stukovnik@fgg.uni-lj.si

prof. dr. Violeta Bokan Bosiljkov, univ. dipl.

inž. grad.

violeta.bokan-bosiljkov@fgg.uni-lj.si

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo
in geodezijo,

Jamova cesta 2, Ljubljana

izr. prof. dr. Marjan Marinšek, univ. dipl. kem.

marjan.marinsek@fkkt.uni-lj.si

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo,

Večna pot 113, Ljubljana

Znanstveni članek

UDK 582.23:691.32

Povzetek | V prispevku poročamo o rezultatih prvih preiskav biobetona, ki ima lastnosti samoceljenja. Beton smo izdelali z uporabo dodatka za samoceljenje, kapsul z bakterijami in hrano. Znano je, da lahko nekateri mikroorganizmi, zlasti bakterije, s svojo presnovo obarjajo karbonate. Kristali obarjenega kalcijevega karbonata polnijo razpoke, ki se oblikujejo na površini ali v notranjosti betona, ter jih postopoma popolnoma zaprejo. S tem se poveča odpornost betona proti vdoru kapljev in z njimi škodljivih snovi. Življenjska doba betona je lahko zato bistveno podaljšana. Obarjen kalcijev karbonat pa lahko izboljša tudi mehanske lastnosti betona. Na pripravljenih vzorcih smo spremljali rezultate delovanja bakterij v različnih okoljih, saj je aktivnost uporabljene vrste bakterij odvisna od pogojev okolja, v katerem je biobeton. Obarjanju CaCO_3 smo sledili s pomočjo mikroskopskih tehnik (optična in SEM-EDS mikroskopija), trdnost betona pa smo določili na prizmatičnih vzorcih. Rezultati preiskav so potrdili sovisnost med učinkovitostjo samoceljenja biobetona in pogoji okolja. Pokazali smo tudi, da je CaCO_3 , ki se obarja v razpoki, sposoben zagotoviti določeno natezno trdnost v območju samozacepljene razpoke.

Ključne besede: razpoke v betonu, biobeton, delovanje bakterij, obarjanje kalcita, samoceljenje betona

Summary | This article reports the results of tests carried out on self-healing bio-concrete. The concrete was made using self-healing additives, capsules with bacteria and their food. It is known that some microorganisms, especially bacteria, precipitate carbonates through their metabolism. Crystals of precipitated calcium carbonate fill and gradually completely close the cracks that form either on the surface or the inside of concrete. This increases the resistance of concrete to the penetration of liquids with harmful substances and thus considerably extends the life span of concrete structures. The precipitated calcium carbonate can also improve the mechanical properties of concrete. Prepared samples were used to monitor the results of bacterial activity in different environments, as their activity depends on the environmental conditions to which bio-concrete was exposed. CaCO_3 precipitation was observed using microscopic techniques (optical and SEM-EDS microscopy), and concrete strength was determined on prismatic specimens. The results of the tests confirmed the correlation between the self-healing

ability of bio-concrete and environmental conditions. Additionally, we were able to show that CaCO_3 , which precipitates in the crack, is able to provide certain tensile strength to the self-healed crack.

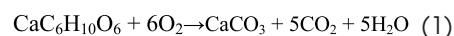
Key words: cracks in concrete, bioconcrete, bacterial activity, calcite precipitation, self-healing of concrete

1 • UVOD

Beton je material, ki ga na svetu proizvedemo in uporabimo največ. Več porabimo le vode. Na vsakega prebivalca Zemlje proizvedemo 1 m^3 betona na leto, to je skupaj okoli 7,7 milijarde m^3 . Ker je beton krhek material, se v njem oblikujejo razpoke, od mikrorazpok do makrorazpok. Prve so v osnovi neproblematične, dokler se ne začnejo širiti in združevati. Prisotnost razpok v armiranem betonu ogroža najprej njegovo obstojnost, saj lahko škodljive snovi enostavno prodrejo v beton. Posledica je pogosto tudi korozija armature, kar na daljši rok ogroža stabilnost objektov. Zato raziskovalci iščejo različne rešitve, kako bi te razpoke čim prej in čim bolj učinkovito zaprli – jih zacelili. Poznamo več procesov samoceljenja betona; ki jih delimo na naravne (avtogene), biološke in kemične procese (Amirreza Talaiekhosro, 2014).

Zadnje desetletje potekajo intenzivne preiskave na področju samoceljenja betona s pomočjo mikroorganizmov, predvsem bakterij, ki omogočajo zapolnitev razpok do širine 1 mm v nekaj dneh (De Muynck, 2010).

Znano je, da lahko mikroorganizmi, zlasti bakterije, obarjajo različne vrste mineralov, kot so karbonati, sulfidi, silikati in fosfati. Zaradi svoje združljivosti z betonsko sestavo je najbolj primeren za zapolnitev razpok v betonu kalcijev karbonat (CaCO_3). Bakterije, ki proizvajajo CaCO_3 , so najprej uporabljali tako, da so jih nanašali na površine, ki so jih želeli zaščititi, sanirati ali jim povečati trdnost. Pristop so uporabljali na kamnu, apnenih ometih in pri sanaciji površinskih razpok v betonu (Belie, 2016). Kristali kalcijevega karbonata so zmanjšali površinsko poroznost in/ali zapolnili površinske razpoke (Vijay, 2017). V primeru, da želimo zapolniti tudi razpoke v notranjosti armiranobetonskih elementov, je treba bakterije vmešati v beton. Ker pa je bazičnost betona visoka, lahko v ta namen uporabljamo le tako imenovane alkalofilne bakterije, ki lahko v takem okolju preživijo. To so pogosto bakterije, ki pri presnavljanju kalcijevega laktata obarjajo kalcijev karbonat (enačba 1) ((Siddique, 2011), (Vijay, 2017)).



Ker bakterije za presnovo potrebujejo kisik, se zmanjša koncentracija kisika v betonu, kar zmanjša nevarnost korozije jekla v betonu in s tem še dodatno poveča obstojnost infrastrukture iz armiranega betona.

Mikroorganizmi (spore bakterij) in hranilo (npr. Ca-laktat) se v cementno matrico navadno dodajo na pasiven način. To pomeni, da se direktno vmešajo v sveži beton. Za najbolj učinkovito se je pokazala rešitev z inkapsulacijo spor in hranila, na primer v glinene kapsule. Ta rešitev omogoča, da spore v strjenem betonu preživijo tudi več desetletij. Zbudijo se le, če pridejo v stik z vodo, in to se zgodi le, če se oblikuje razpoka. Takrat bakterije začnejo oksidirati kalcijev laktat in pri tem nastane CaCO_3 , ki postopno zapolni razpoko.

Preiskave biobetona, o katerih poročamo v tem članku, so, glede na razpoložljive podatke, prve preiskave te napredne tehnologije v Sloveniji. Sodelovanje v mednarodnem projektu COST Action CA 15202 Self-healing as preventive repair of concrete structures – SARCOS nam je omogočilo dostop do dodatka za samoceljenje z bakterijami, ki smo ga uporabili za izdelavo biobetona.

2 • ŠTUDIJA ODZIVA BIOBETONA V RAZLIČNIH OKOLJIH

2.1 Sestava in postopek priprave biobetona in vzorci

Za namen spremljanja samoceljenja betona smo pripravili samozgoščevalno (SCC) betonsko mešanico, ki je poleg osnovnih sestavin vsebovala tudi kapsule z bakterijami in hranilom. Uporabljen agregat v betonu je bil triasni dolomit, v katerem mineral dolomit predstavlja 98,1 % kamnine, mineral kalcit pa približno 1,9 %. Za mineralno polnilo smo uporabili dolomitno moko. Vir dolomitne moke je enak kot pri agregatu. Hidravlično vezivo v betonu je bil čisti portlandski cement z oznako CEM I 42,5N (SIST, 2011), katerega kemijska sestava je podana v preglednici 1. Specifična površina cementa znaša $3520 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, medtem

ko je gostota zrn $3,11 \text{ g cm}^{-3}$. Z namenom zagotavljanja ustrezne obstojnosti ter lastnosti betona SCC v svežem stanju smo izbrali vodocementno (v/c) razmerje 0,45

Oksid	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cl	SO_3
(%)	20,31	4,49	3,25	63,72	1,53	0,26	0,60	0,05	0,75

Preglednica 1 • Kemijska sestava cementa CEM I 42,5N.

in maso cementa enako 400 kg. Masa dolomitne moke za zagotavljanje stabilnosti in sposobnosti prehajanja betona SCC je bila 250 kg, količina superplastifikatorja PCE za doseganje samozgoščevalnih lastnosti pa 0,6 % na maso praškastih delcev (cement in mineralno polnilo). V mešanico smo dodali še polipropilenska vlakna z namenom laž-

jega nadzora nad oblikovanjem induciranih razpok.

Proizvod z bakterijami za samoceljenje smo vmešali čisto na koncu, da bi med pripravo betona čim manj poškodovali kapsule. Proizvod smo dodali v količini, ki je navedena v tehničnem listu.

Iz betona SCC smo izdelali vzorce v obliki valjev ($\phi = 10 \text{ mm}$, $d = 5 \text{ mm}$) za mikroskopske preiskave ter prizme ($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$) za spremljanje mehanskih karakteristik. Po 24 urah smo vzorce vzeli iz kalupov ter jih obremenili do oblikovanja razpok. Širina induciranih razpok je bila okrog 0,5 mm. Na prizmah smo razpoko in-

ducirali na sredini dolžine prizme z upogibno obremenitvijo. V nadaljevanju smo vzorce izpostavili različnim okoljem: pitni vodi iz različnih slovenskih vodovodnih sistemov, zračni vlagi, ciklom močenja in sušenja, morski vodi, vodni raztopini NaCl, zakopali pa smo jih tudi v zemljo. Naša hipoteza je namreč bila, da je aktivnost uporabljene vrste bakterij odvisna od pogojev okolja, v katerem je biobeton.

2.2 Analizne metode

Za spremljanje samoceljenja betona z vključenimi bakterijami so najprimernejše

mikroskopske metode, saj je treba spremljati polnjenje razpok s CaCO_3 , ki se obarja kot rezultat delovanja bakterij. V okviru naših preiskav smo mikroskopske analize opravili z elektronskim mikroskopom FE-SEM Zeiss Ultra Plus, ki je opremljen z EDS-detektorjem (Oxford X-Max SDD 50 mm² 106 detektor in INCA 4.14 5 X-ray microanalysis software) ter optičnim mikroskopskim sistemom HIROX KH 3000 (Štukovnik, 2011), ki omogoča časovno spremljanje obarjanja kalcita v razpokah.

Preiskave tlačne in upogibne trdnosti prizem so bile opravljene skladno s standardom EN

196-1 (SIST, 2005). Za upogibne preiskave smo uporabili univerzalni preizkuševalni stroj Roell-Amsler s kapaciteto 100 kN, tlačne preiskave pa so bile opravljene na stiskalnici s kapaciteto 5000 kN ob uporabi 500 kN tlačne doze.

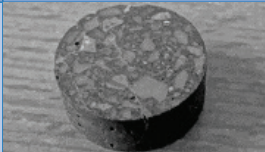
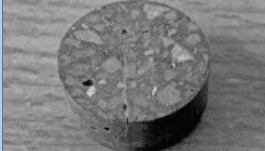
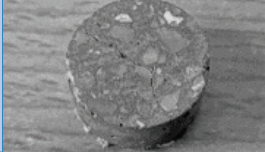
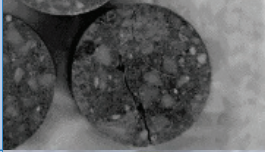
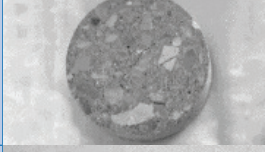
(sliki 3 in 4). Z delovanjem bakterij v betonih lahko zaelimo razpoke širine do 1 mm. Obarjanje CaCO_3 kot posledica delovanja bakterij v

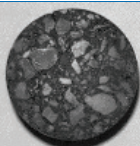
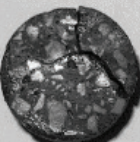
3 • REZULTATI IN DISKUSIJA

Napokani vzorci betona SCC s proizvodom za samoceljenje so bili izpostavljeni različnim pogojem okolja. Po sedmih dneh je bila stopnja celjenja razpok v betonu med 0 in 100 % (preglednica 2), odvisno od izbranega okolja. Rezultati preiskav v preglednici 2 potrjujejo postavljeno hipotezo. Vidimo lahko, da je stopnja obarjanja CaCO_3 ter s tem zapolnitve razpok odvisna od okolja. Prvi rezultati kažejo, da so bakterije učinkovito sredstvo za tesnjenje razpok v betonu, izpostavljenem pitni vodi iz ljubljanskega vodovoda in raztopini soli, ter v betonu, zakopanem v zemlji. Predvsem stalna visoka vlaga je tisti parameter, ki omogoča hitro obarjanje CaCO_3 , kar je v skladu s podatki v literaturi. Učinkovito delovanje bakterij v pitni vodi iz ljubljanskega vodovoda in vodni raztopini soli ter njihova slaba učinkovitost v pitni vodi iz vodovoda Ivančna Gorica in morski vodi pa kažejo na to, da je kemijska sestava raztopine pomemben parameter, ki nadzoruje učinkovitost delovanja bakterij v betonu. Ob ugodnih pogojih začnejo bakterije z obarjanjem CaCO_3 v nekaj urah, kar je lepo razvidno na sliki 1, kjer se je razpoka začela polniti že po 4 urah.

Bakterije lahko v betonski mešanici kot spore »spijo« tudi desetletja (slika 2). Ob nastanku razpoke in vdoru vode v razpoko pa se zbudijo in se začnejo prehranjevati. Rezultat presnove je CaCO_3 , ki se obarja na površini sten razpoke in jo na ta način popravlja. Poleg tega se v okolju z visoko alkalnostjo oblikuje še dodatni CaCO_3 zaradi CO_2 , ki ga proizvedejo bakterije (Knoben, 2011).

Kot posledica opisanih mehanizmov se v relativno kratkem času (celo v nekaj dneh) lahko razpoka zapolni z obarjenim CaCO_3

Številka vzorčka	slika vzorčka	pogoji	stopnja celjenja (0-100)
1		vodovodna voda (Ljubljana)	90
2		raztopina soli	90
3		izmenično vodovodna voda – zračna vlaga	0
4		zakopan pod 2 cm zemljine – zunanji vremenski pogoji (Ljubljana)	70
5		vodovodna voda (Ljubljana)	100
6		zunanji vremenski pogoji	0
7		notranja zračna vlaga	0

8		morska voda	0
9		vodovodna voda (Ivančna Gorica)	0

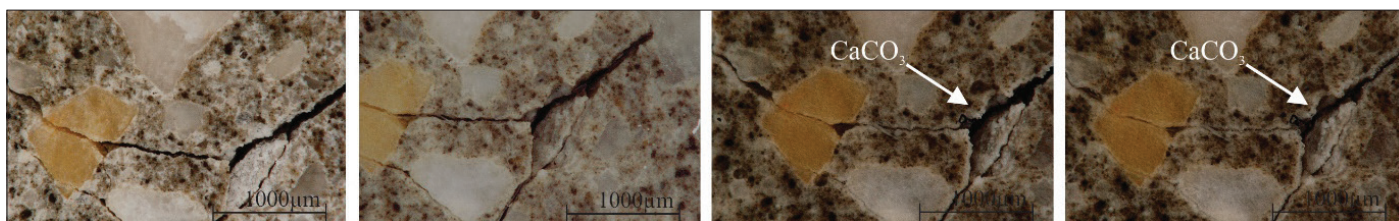
Preglednica 2 • Delovanje bakterij v različnih okoljih.

biobetonu je prikazano na sliki 3, ki prikazuje SEM-posnetke visokih povečav. Kristali CaCO_3

slojev, dokler se nasprotno rastoča sloja ne srečata in povežeta, približno na sredini

je večja gostota obarjenega kalcita v razpoki (slika 3, desno).

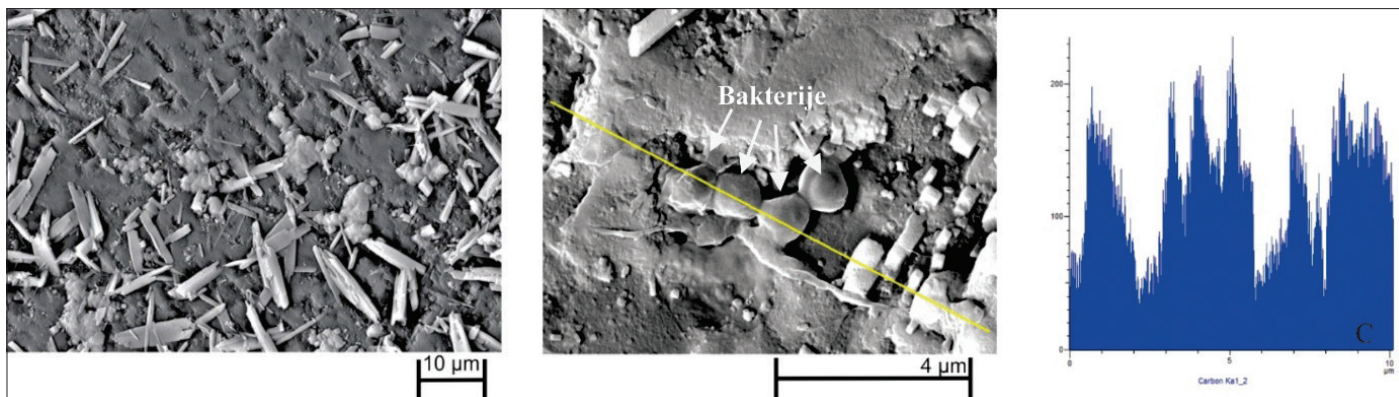
Največja prednost delovanja bakterij v biobetonu je ponovna vzpostavitev tesnosti v območju razpok ter s tem znižanje prepustnosti betona za kapljevine in povečanje njegove obstojnosti in s tem življenjske dobe. Bi pa lahko obarjanje kalcita v betonu izboljšalo tudi njegove mehanske lastnosti. Slika 4 prikazuje rezultat delovanja bakterij, kot ga vidimo s prostim očesom. Kalcit zapolnjuje inducirano razpoko vzdolž njene celotne širine in višine. Vidimo pa lahko, da je bilo delovanje bakterij najbolj intenzivno v srednji tretjini širine vzorca,

Slika 1 • Delovanje bakterij: v vzorcu 1 se je obarjanje CaCO_3 začelo v 4 urah.

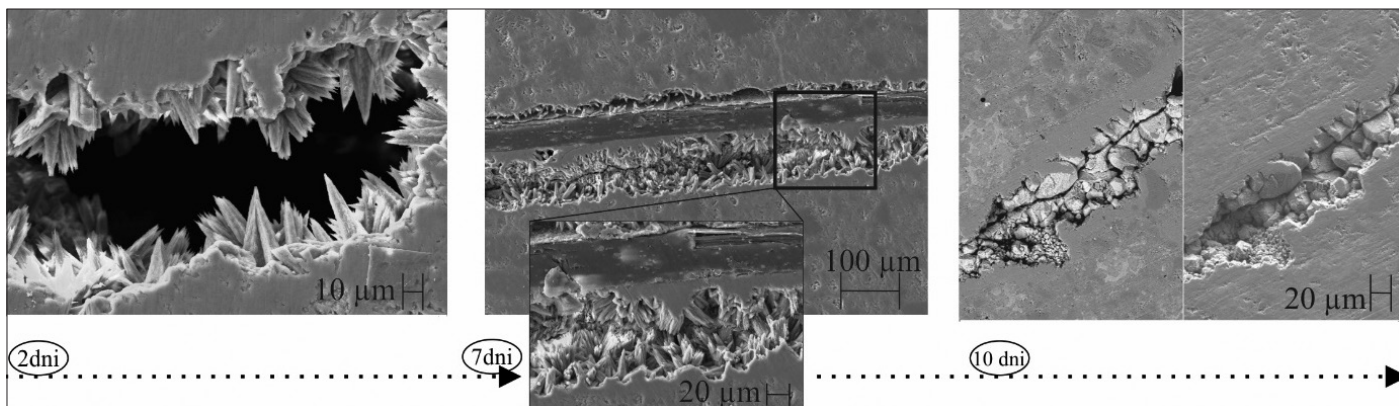
se začnejo odlagati na stenah razpoke (slika 3, levo). Sledi naraščanje debeline kalcitnih

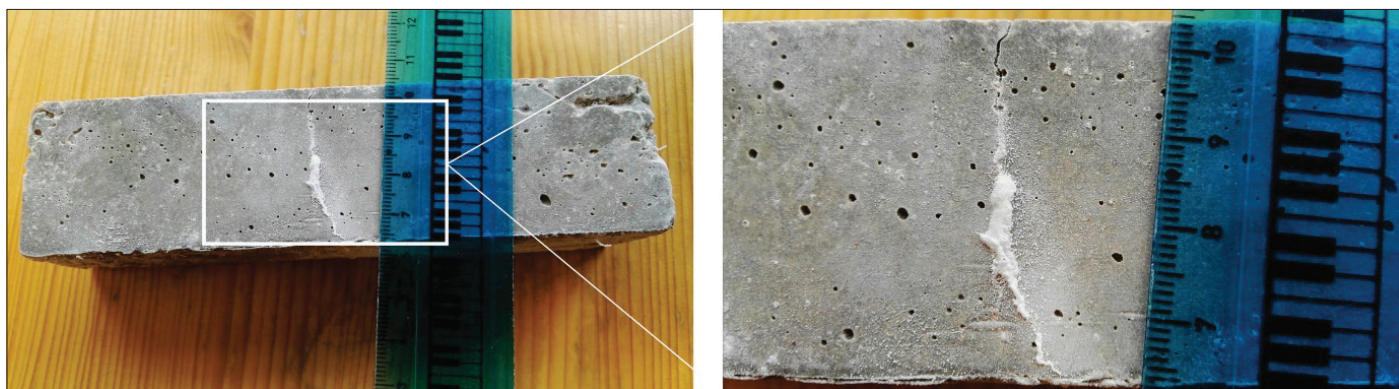
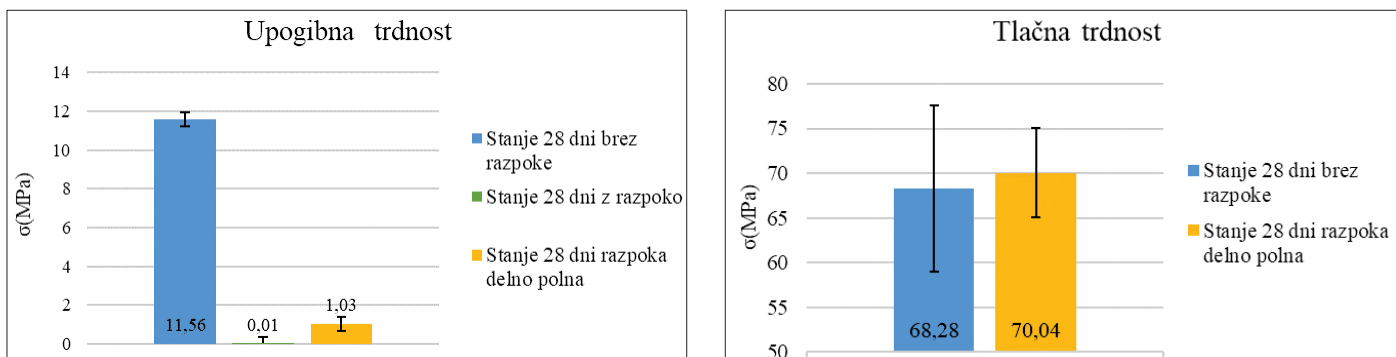
razpoke (slika 3, sredina). Kljub temu lahko delovanje bakterij poteka še naprej in rezultat

ob robovih pa manj. Razlogov za to še ne poznamo. V nadaljevanju smo preverili, ali je



Slika 2 • Vzorec betona s proizvodom za samoceljenje.

Slika 3 • Obarjanje CaCO_3 v razpoki zaradi delovanja bakterij – mikrofotografije.


Slika 4 • Obarjanje CaCO_3 v razpoki zaradi delovanja bakterij – makronivo.


Slika 5 • Mehanske karakteristike betona SCC z dodanim proizvodom za samoceljenje; rezultati upogibne trdnosti (levo) in tlačne trdnosti (desno).

zapolnjenost razpoke s kalcitom vplivala na povečanje upogibne trdnosti prizme.

Na sliki 5 so prikazani rezultati merjenja upogibne in tlačne trdnosti betona SCC z dodanim proizvodom za samoceljenje. Povprečna upogibna trdnost (treh) intaktnih (ne-raspokanih) prizem je po 28 dneh znašala 11,5 MPa, medtem ko je bila povprečna upogibna trdnost raspokanih prizem, ki so bile v okolju z zračno vlago, enaka nič, kar je v skladu s pričakovanji. Šele mokro okolje

namreč omogoči, da se bakterije zbudijo, se začnejo prehranjevati in presnavljati, posledica česar je obarjanje CaCO_3 in s tem samoceljenje razpoke. To potrjujejo rezultati upogibne trdnosti raspokane prizme, ki je bila potopljena v pitno vodo iz ljubljanskega vodovoda. V tem primeru je obarjeni CaCO_3 delno zapolnil razpoko in tako omogočil porast povprečne vrednosti upogibne trdnosti raspokane prizme na 1,03 MPa. Preizkušanih je bilo 6 vzorcev. Po opravljenih upogibnih pre-

iskavah smo na polovičkah prizem določili še tlačno trdnost biobetona. Razpoka, ki smo jo namerno oblikovali, na rezultate tlačne trdnosti tako ni vplivala. To dokazujejo tudi rezultati za povprečno tlačno trdnost pri starosti 28 dni, ki je pri vzorcih brez razpok znašala 68 MPa in pri vzorcih z delno polno razpoko 70 MPa. Rezultati meritev upogibne trdnosti so pokazali, da obarjanje CaCO_3 zaradi delovanja bakterij lahko ugodno vpliva tudi na mehanske karakteristike betonov.

4 • ZAKLJUČKI

V prispevku smo prikazali rezultate prvih preiskav biobetona, ki so bile opravljene na Univerzi v Ljubljani. Dodatek za samoceljenje so bile bakterije, ki pri presnovi kalcijevega laktata obarjajo CaCO_3 . Ker je CaCO_3 prisoten in relativno obstojen tudi v običajnem betonu, predstavlja obarjanje CaCO_3 v razpokah kompatibilen način samoceljenja betona.

Način oblikovanja induciranih razpok in njihovo omejevanje s pomočjo polipropilenskih vlaken sta se izkazala za primerna pristopa, ko proučujemo lastnosti

samoceljenja. Oblikovane razpoke so se v ugodnih pogojih okolja zapolnile s CaCO_3 , že v enem tednu, s časom pa se je še dodatno manjšala poroznost tesnilnega mineralnega sloja.

Zaključimo lahko, da je učinkovitost samoceljenja zelo odvisna od okolja, v katero umestimo betonske elemente. Že v primeru pitne vode so se pokazale velike razlike med vodo iz ljubljanskega vodovoda, ki predstavlja idealne razmere za samoceljenje, in vodo iz vodovoda Ivančna Gorica, kjer bakterije niso delovale

(se niso zbudile). Zato je treba v prihodnje vzporedno s preiskavami biobetona opraviti tudi kemijske analize raztopin ali zemljin, v katere potopimo ali zakopljemo vzorce, saj bomo le tako lahko identificirali elemente, ki zavirajo delovanje bakterij v betonu.

Mehanske preiskave so potrdile, da je CaCO_3 , ki se obarja v razpoki, sposoben prenesti določene natezne napetosti, referenčna upogibna nosilnost betona (pred induciranjem razpoke) pa s procesom samoceljenja verjetno ne more biti nikoli v celoti dosežena. Je pa res, da je glavni namen samoceljenja betona ponovna vzpostavitev tesnosti betona in s tem povečanje njegove obstojnosti.

Na območju Slovenije je razmišljanje o samopopravljivih betonskih konstrukcijah novost. Samopopravljivi betoni predstav-

ljajo novo družino betonskih materialov, ki imajo velik potencial predvsem pri armiranobetonskih objektih, ki so težko

dostopni ali z njimi ščitimo biosfero pred nevarnimi snovmi in jih zato v primeru propadanja ali poškodb težko saniramo.

5 • ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujemo Agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije, ki financira naše raziskave v raziskovalnih programih P2-0185 in P1-0175 ter raziskovalnem projektu J2-8194. Zahvala velja tudi študentom, vključenim v projekt Po kreativni poti do praktičnih znanj – Razvoj samopopravljivega betona, ki so pomagali pri pripravi vzorcev in izvedbi preiskav.

6 • LITERATURA

Amirreza Talaiekhazan, A. K., Arezo Shafaghat, Ramin Andalib, M. Z., Abd Majid, Mohamad Ali Fulazzaky, Rosli Mohamad Zin, Chew Tin Lee, Mohd Warid Hussin, Norhaliza Hamza, Nur Fatimah Marwar, Haidar, H. I., A Review of Self-healing Concrete Research Development, Journal of Environmental Treatment Techniques, 2, 1: 1-11, 2014.

De Belie, N., Application of bacteria in concrete: a critical review, RILEM Technical Letters, RILEM, 2016.

De Muijnck, W., De Belie, N., Verstraete, W., Microbial carbonate precipitation in construction materials: a review, Ecological Engineering, 36, 118–136, 2010.

Knoben, W., Could bacteria breathe new life into an ancient construction material? Materials today, 14 (9), 444, 2011.

Siddique, R., Chahal, N. K., Effect of ureolytic bacteria on concrete properties, Construction and Building Materials, 25, 10, 3791-3801, 2011.

SIST, Slovenski inštitut za standardizacijo, SIST EN 196-1:2005-Metode preskušanja cementa - 1. del: Določanje trdnosti, Ljubljana, 2005.

SIST, Slovenski inštitut za standardizacijo, SIST EN 197-1:2011-Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, Ljubljana, 2011.

Štukovnik, P., Čepon, F., Bokan-Bosiljkov, V., 2011. Analiza poškodb objektov stavbne dediscine s 3D mikroskopom, v: Zbornik 33. zborovanje gradbenih konstruktorjev Slovenije, Bled, 6.-7. oktober 2011, J. Lopatič, F. Saje, (ur.), Slovensko društvo gradbenih konstruktorjev, Bled, 253-260, 2011.

Vijay, K., Murmu, M., Deo, S. V., Bacteria based self healing concrete – A review. Construction and Building Materials, 152: 1008-1014, 2017.