

## Alkalno-aktivirani materijali ojačani prirodnim vlaknima

**Bojan Poletanović<sup>1</sup>**, dr.sc. **Merta Ildiko<sup>2</sup>**, prof.dr.sc. **Andreas Kolbitsch<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Tehničko sveučilište u Beču, Građevinski fakultet, Austrija, [bojan.poletanovic@gmail.com](mailto:bojan.poletanovic@gmail.com)

<sup>2</sup> Tehničko sveučilište u Beču, Građevinski fakultet, Austrija, [ildiko.merta@tuwien.ac.at](mailto:ildiko.merta@tuwien.ac.at)

<sup>3</sup> Tehničko sveučilište u Beču, Građevinski fakultet, Austrija, [andreas.kolbitsch@tuwien.ac.at](mailto:andreas.kolbitsch@tuwien.ac.at)

### Sažetak

Područje istraživanja ovog rada alkalno-aktivirani materijali (AAM), kao materijali budućnosti u građevini. Uporabom upravo tih materijala može se ozbiljno utjecati na smanjenje ugljičnog dioksida, (CO<sub>2</sub>) a istovremeno i pozitivno utjecati na poboljšanje trajnosti betona. Materijali na bazi cementa imaju veliku tlačnu čvrstoću, ali već pri manjim vlačnim naprezanjima zbog male otpornosti javljaju se pukotine, što rezultira malom žilavosti. Armiranjem materijala na bazi cementa kratkim prirodnim vlaknima može se ozbiljnije utjecati na ove nedostatke.

*Ključne riječi: alkalno-aktivirani materijali, prirodna vlakna, konoplja, lan, trajnost materijala na bazi cementa*

## Alkali-activated materials strengthen with natural fibers

### Abstract

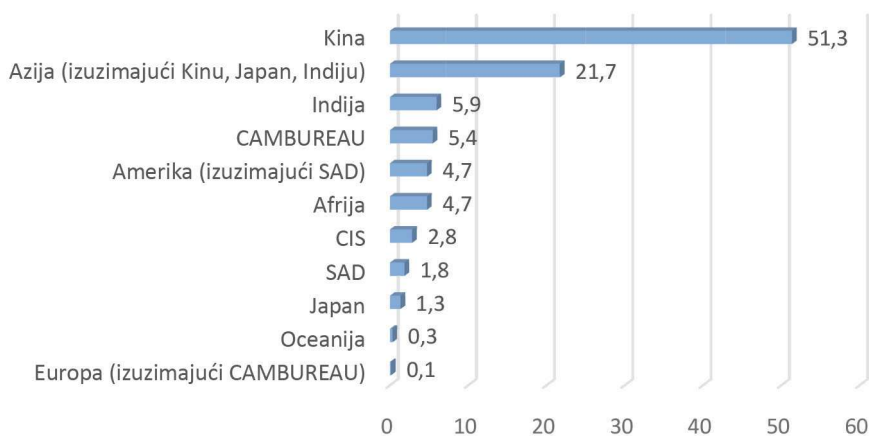
The scope of this research focuses on alkali-activated materials (AAM), as future building materials. The utilization of these materials can bring down carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions considerably, and they also have a beneficial effect on concrete durability. Cement-based materials have a high compressive strength but – due to poor resistance - cracks occur already at small tensile stress values, which results in low toughness. The usage of the short natural fibre reinforcement can be highly efficient in combating such deficiencies.

*Key words: alkali-activated materials, natural fibers, hemp, flax, durability of the cement-based materials*

## 1 Razlog istraživanja u području alkalno-aktiviranih materijala

S obzirom na masu godišnje proizvedenog cementa, dolazi se do činjenice da je upravo cement proizvod koji se najviše proizvodi na Zemlji. Zajedno s agregatom i vodom čini glavne komponente betona. Današnja potreba za betonom procijenjena je na 4 tone po osobi na Zemlji [1]. Upravo zbog zahtjeva za nevjerojatno velikom količinom betona koji bi omogućio odgovarajući život sa zadovoljavajućom infrastrukturom, građevinama, mostovima i ostalim betonskim objektima, cement predstavlja glavni i vodeći materijal na svijetu. Njegova enormna proizvodnja, koja je u 2015. godini iznosila 4,6 milijarde tona [2], odgovorna je za velika zagađenja i velike količine CO<sub>2</sub> koje odlaze u atmosferu. Upravo je to bio razlog koji dovodi do ovoga istraživačkog rada koji će pomoći da se utječe na smanjenje emisije štetnih plinova u atmosferu i očuvanju okoliša.

Količina jedne tone proizvedenog cementa odgovorna je za skoro jednu tonu ugljičnog dioksida u atmosferi [3]. Predviđen rast proizvodnje cementa do 2025. godine ide i do nekoliko puta u odnosu na današnju proizvodnju [4]. Najveća se potreba za cementom očekuje u Aziji, gdje se i danas nalaze najveći proizvođači cementa (slika 1.).



Slika 1. Najveći proizvođači cementa u 2015. godini

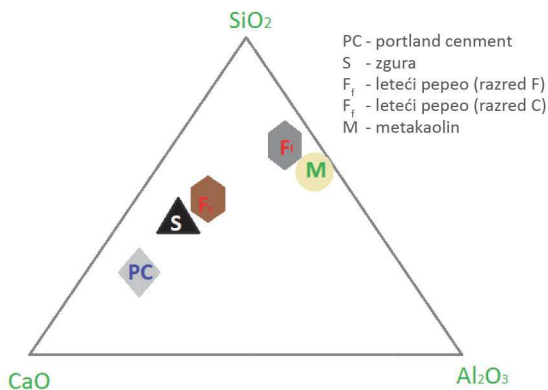
Danas je cement odgovoran za 5 - 10 % ukupne emisije ugljičnog dioksida na svijetu [5-8]. Tijekom proizvodnje cementa, vapnenac i glina moraju se zagrijati u pećima do približno 1450 °C. Da bi se postigla tolika temperatura, određena goriva moraju sagorjeti. Upravo je to sagorijevanje uzrok 40 % od ukupnog CO<sub>2</sub>, koji zbog proizvodnje cementa dolazi u atmosferu i nažalost na ovu se količinu CO<sub>2</sub> ne može utjecati. Međutim, preostalih 60 % dolazi zbog kemijskoga razlaganja kalcijeva karbonata. Razlaganje kalcijeva karbonata prikazano je sljedećom, vrlo jednostavnom kemijskom reakcijom:



## 2 Sastav cementa

Približno 65 % sastava Portland cementa zauzima kalcijev oksid, čije je formiranje popraćeno emisijom ugljičnogdioksida. Pošto je cement uglavnom sastavljen od oksida, zgodno je da prilikom spominjanja elemenata u cementu pričamo upravo o njihovim oksidima. Dakle, kako bismo došli do smanjenja  $\text{CO}_2$  emisije, prioritet bi trebalo biti smanjenje kalcijeva oksida. Promatrajući sve okside u cementu dolazi se do zaključka da su tri najbitnija: oksidi kalcija, silicija i aluminijska. Oksidi natrija i kalija previše su topljivi, dok oksidi željeza i magnezija imaju vrlo malu reaktivnost, pa je teško na njih utjecati. Stoga, kako je već ranije navedeno, oksidi kalcija, silicija i aluminijska predstavljaju najvažnije okside u cementu.

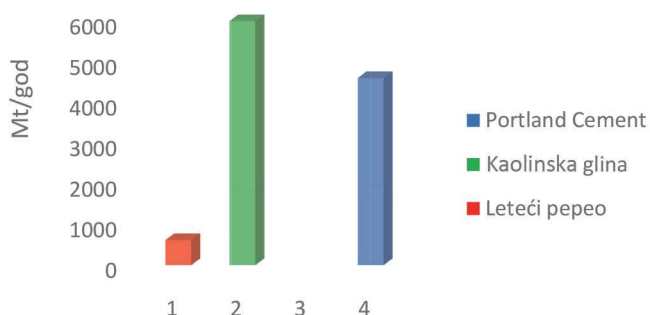
Takozvani alternativni cementni materijali (slika 2.), privukli su veliku pažnju širom svijeta. Mnogi materijali, (kao što su leteći pepeo, metakaolin, mikrosilika....) prepoznati su kao materijali koji već zamjenjuju dio klinkera kako bi na kraju došlo do smanjene  $\text{CO}_2$  emisije. Osim značajnoga smanjenja emisije ugljičnog dioksida, uporabom materijala kao što su zamjenski cementni materijali dolazimo do očuvanja životne okoline i smanjivanja otpada.



Slika. 2. Pozicija alternativnih cementnih materijala u  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dijagramu

## 3 Leteći pepeo

Međutim, postoji samo nekoliko materijala koji su dostupni u velikim i dovoljnim količinama (slika 3.). Među njima su leteći pepeo i kaolinska glina. Također, npr. uporaba letećeg pepela dvostruka je prednost. S jedne strane, uporaba letećeg pepela smanjuje emisiju ugljičnog dioksida, dok s druge ostavlja čišći okoliš. Mnoga istraživanja upućuju na vrlo uspješnu uporabu letećeg pepela, u kojoj su postignuta dobra mehanička svojstva materijala kod alkalno-aktiviranoga materijala (AAM) [9-11].



Slika 3. Procjenjena dostupnost i količine materijala

Danas je najveći izvor energije sagorijevanje ugljena. Upravo sagorijevanje ugljena stvara pepeo, koji je obično skladišten na deponijama i veliki dio ostaje u obliku otpada. Leteći pepeo uglavnom sadrži silicij, aluminij, kalciji okside željeza. Svrstava se u dva razreda: razred C i razred F. Razred C je razred u kojemu suma silicija, aluminijski oksidi željeza predstavlja barem 50 % ukupne količine oksida, dok kod razreda F suma predstavlja 70 % ukupne količine oksida. Razred C sadrži minimalno 12 % kalcijevih oksida, dok razred F ima manje od 12 % oksida kalcija.

Jedan od budućih trendova svakako bi trebala efektivno uporaba letećeg pepela u betonu. Prije mnogo godina cementna je industrija počela s djelomičnom zamjenom cementa letećim pepelom. Cilj ovog istraživanja je pokušaj zamjene cementa velikom količinom letećeg pepela ili čak s kompletnom zamjenom gdje je međutim prisutnost aktivatora neizbježna.

## 4 Alkalno-aktivirani materijali

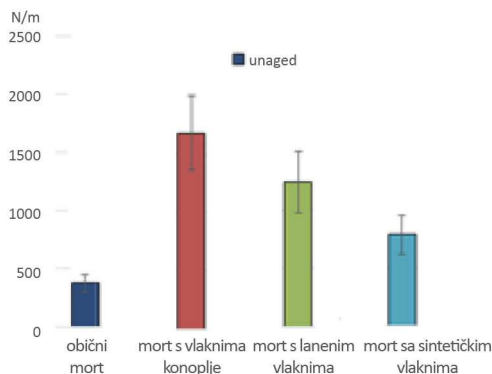
Jedan je od obećavajućih načina uporabe letećeg pepela unutar AAM-a. Mnoga istraživanja pružaju dokaz sjajnih mehaničkih karakteristika AAM-a i mogućnost njihove primjene [12-14]. Prva uporaba AAM-a zabilježena je u Ukrajini 1970. godine. Uporaba AAM-a privukla je veliku pozornost protekloga desetljeća. Načelo uporabe je da materijali kao što su leteći pepeo, mikrosilika, metakaolin, kaolinska glina mogu sudjelovati zajedno s aktivatorima kao što su vodeno staklo, natrijum hidroksid biti aktivirani. Sve se odvija pod alkalnim "napadom" na amorfan alumino-silikat. Tako aktivirani materijali mogu posjedovati slične ili čak i bolje mehaničke karakteristike negoli materijali na bazi cementa. Alkalni cementi se mogu podijeliti u dvije glavne kategorije:

- kategorija u kojoj kao glavni produkt imamo C-A-S-H (kalcij-silikatno hidrantnu) strukturu koja je slična strukturi dobivenoj pri hidrataciji portland cementa;
- N-A-S-H (alkalno aluminijsko-silikatnu) strukturu, koji se nazivaju geo- ili neorganski polimeri. Naziv geopolimer prvi je upotrijebio Davidovits [15].

Uporabom geopolimera mogu se postići čak i bolje karakteristike nego s tradicionalnim materijalima na bazi cementa, manja emisija ugljičnoga dioksida i, ono što je veoma značajno, čišći okoliš. Uzimajući i vrlo nisku cijenu industrijskih nusprodukata, uporabom geopolimera može se također postići i ekonomska opravdanost. Geopolimeri omogućavaju i postizanje znatnih mehaničkih karakteristika materijala [16-18].

## 5 Prirodna vlakna

Općenito, beton je materijal koji ima široku primjenu upravo zbog njegove tlačne čvrstoće. Međutim, s druge strane, promatrajući otpornost na savijanje ne osigurava velike čvrstoće. Rana faza u kojoj dolazi do formiranja pukotina i mala količina absorbirane energije predstavljaju dio istraživanja na koji je planirano da se utječe armiranjem kratkim (oko 1 cm) prirodnim vlaknima. Iako vlakna bitno ne utječu na vlačnu čvrstoću, veliki doprinos daju pri odgađanju pojave prvih pukotina i osiguravaju znatno veću žilavost materijala. Najčešće rabljena vlakna u armiranju materijala na bazi cementa napravljenja su od čelika, sintetike ili stakla. Upravo se ova vlakna mogu zamijeniti prirodnima, pri čemu se utječe na smanjenje emisije ugljičnoga dioksida, a zahtijevaju i manju količinu energije prilikom proizvodnje. Na slici 4. je prikazan doprinos prirodnih vlakana žilavosti materijala.

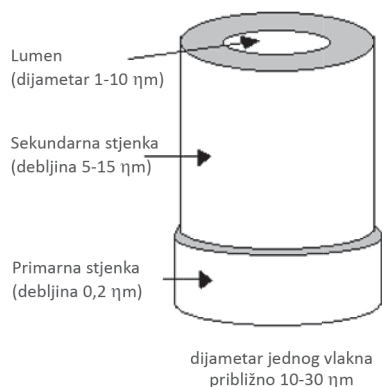


Slika 4. Žilavost morta s prirodnim vlaknima (konoplja, lan i sintetika) [19]

Prirodna vlakna kao što su konoplja, lan, vlakna kokosovog oraha, jute, itd. obećavajuća su vlakna pri armiranju materijala na bazi cementa [20-23]. Trenutačno postoje određeni problemi pri uporabi prirodnih vlakana. Da bi se savladale te prepreke treba posvetiti veliku pozornost sljedećim stvarima:

- trajnosti vlakana u alkalnomu okruženju
- pokušati standardizirati vlakna u ovisnosti o njihovim potrebama, koje se mijenjaju pri različitim žetvama, klimatskim zonama, vrstama tla na kojima se uzgajaju, uporabi pesticidima, itd.

- velikom upijanju vlage prirodnih vlakana. Vlakna konoplje i lana, koja su žarište ovoga istraživanja, napravljena su od dva vanjska sloja, primarnoga i sekundarnoga, te unutrašnjega dijela - lumena (slika 5.).



**Slika 5. Prikaz vlakna lana [1]**

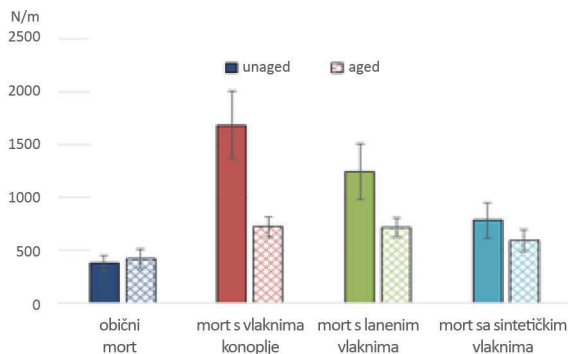
Prvi vanjski sloj ima funkciju zaštite sekundarnoga sloja, koji osigurava vlačnu čvrstoću vlakna. Lumen, unutrašnji dio, odgovoran je za upijanje vode kod vlakana. Osnovne karakteristike vlakna i njihove glavne komponente prikazane su u tablici 1., prema [24-25].

**Tablica 1. Fizičke karakteristike i kemijske komponente konoplje i lana**

Prirodna vlakna	Celuloza (wt %)	Hemiceluloza (wt %)	Lignin (wt %)	Pektin (wt %)	Vosak (we %)
Konoplja	70,2-74,4	17,9-22,4	3,7-5,7	0,9	0,8
Lan	71-78	18,6-20,6	2,2	2,3	1,7

Celuloza je dominantna i ujedno najjača komponenta prirodnih vlakana. Daje čvrstoću, krutost i stabilnost vlaknu. Celuloza, kao prirodni polimer, napravljena je od jedinica glukoze koja tvori dugi lanac. Jedan je veoma značajan nedostatak celuloze to što ima hidrofilne karakteristike koje dovode do lošijih karakteristika vlakna koja se odnose na upijanje vode, a također osigurava loš kontakt s hidrofobnim materijalima [26]. Celuloza ima pozitivan utjecaj na vlačnu čvrstoću i modul elastičnosti vlakna. Hemiceluloza sadrži veliki broj hidroksilnih i acetil grupa. Nažalost, topljiva je u vodi. Također, hemiceluloza osigurava pozitivan uticaj na modul elastičnosti. Lignin, također polimer, ima kao glavnu ulogu da povezuje i drži vlakna zajedno. Veća količina lignina u vlaknu negativno utječe na modul elastičnosti i vlačnu čvrstoću. Iako prirodna vlakna imaju sjajan utjecaj na mehaničke karakteristike materijala na bazi cementa, oni s vremenom degradiraju kada se nađu u alkalnoj sredini [1]. Provođenjem ispitivanja različitih prirodnih vlakana nakon 56 ciklusa smrzavanja i

odmrzavanja (koja su bila prethodno potopljena u tripostotnu otopinu natrijklorida) uočen je znatan pad žilavosti materijala, slika 6. Međutim, iako je značajni gubitak nakon spomenutog ispitivanja trajnosti, i dalje su veće žilavosti postignute kod materijala s prirodnim vlaknima u usporedbi s materijalima koji ne sadrže vlakna, što nam svakako daje opravdanost za daljnje istraživanje.



Slika 6. Žilavost materijala s prirodnim vlaknima i bez njih nakon ispitivanja trajnosti [19]

## 6 Mehanizmi degradacije vlakana i njihova zaštita u alkalnoj sredini

Tri su glavna razloga za degradaciju vlakna [1]:

- rastvaranje hemiceluloze i lignina zbog alkalne vode u porama
- mineralizacija vlakna, kristalizacija kalcij hidroksida na stjenkama i lumenu vlakna
- alkalna hidroliza molekula celuloze koja ih uništava i upravo tako smanjuje vlačnu čvrstoću.

Postoji nekoliko već dokazanih mogućnosti da se osigura efikasna zaštita vlakana. Neka od njih su direktno smanjenje alkalnosti uporabom npr. letećega pepela, metakaolina, zgure... kao zamjene cementa, zatim kemijska impregnacija vlakana, fizički tretmani vlakana (npr. hornifikacija) i ostali. Kako bi se izabrao najpraktičniji, najučinkovitiji i ekonomski najisplativiji materijal, napravljen je kratak pregled literature i napravljena je klasifikacija [1]. Potvrđeno je da se npr. zamjenom Portland cementa s 30 % w/w metakaolinom i 20 % w/w kaolinskom glinom može već nakon 28 dana postići materijal koji je potpuno bez sadržaja  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [27]. Također, tretiranje vlakana s npr. NaOH prije njihove impregnacije u alkalnoj sredini znatno utječe na karakteristike vlakana i smanjenje njihove degradacije [28].

## 7 Zaključak

Nakon odabira najboljega načina za zaštitu vlakana u alkalnoj sredini, provođenjem ispitivanja planira se njihova upotreba u AAM. Poteškoća koja predstavlja potencijalnu opasnost odnosi se na djelovanje alkalijske sredine na vlakna. Još uvijek nije jasno određeno kako i u kojoj mjeri alkalijske sredine oštećuju vlakna. Trenutačno ne postoje podaci veza niza istraživačkih radova u području konoplje u neorganskim polimerima. Završetkom planiranih ispitivanja nastoji se ostvariti značajni doprinos u razumijevanju rada vlakana u AAM.

Kao već prepoznatu mogućnost primjene AAM-a u građevinskoj industriji, koja za cilj ima značajno smanjenje emisije ugljičnog dioksida, cilj istraživanja bit će poboljšanje mehaničkih karakteristika, zajedničkoga rada AAM-a i prirodnih vlakana, kao moguće, održivo i efikasno djelovanje u cilju dobivanja proizvoda s obećavajućim karakteristikama.

## Literatura

- [1] Merta, I., Poletanovic, B., Kopecsko, K.: Durability of natural fibres within cement-based materials - Review, accepted for publication in: Concrete structures, fib journal (2017)
- [2] CEMBUREAU, Activity Report 2015, Brussels 2016
- [3] Greer, W.L., Hawkins, G.J., Carter, T.B.: Air Emissions and Control Measures (2004), Chap.6.1, Innovations in Portland Cement Manufacturing. Skokie
- [4] CornerStone, The official journal of the world coal industry, <http://cornerstonemag.net/the-rise-and-potential-peak-of-cement-demand-in-the-urbanized-world/>
- [5] Scrivener, K.L., John, V.M., Gartner, E.M.: Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub>, cement-based materials industry, United Nations Environment Programme, Paris 2016.
- [6] Provis, J.I.: Introducing AAMs and RILEM TC 247- DTA, International workshop on Alkali-Activated Materials, ZAG 2017, Slovenia
- [7] A blueprint for a climate friendly cement industry, [http://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/englishsummary\\_\\_lr\\_.pdf](http://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/englishsummary__lr_.pdf)
- [8] Paecheco-Torgal, F., Labrincha, J.A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasirt, P.: Handbook of Alkali- activated Cements, Mortars and Concretes, Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 54(2015), ISBN 978-1-78242-288-4
- [9] Komljenović, M., Bašćarević, Z., Bradić, V.: Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers, J Hazard Mater, 181 (2014) 1-3, pp. 35-42.



- [10] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A.: Characterisation of fly ashes: potential reactivity as alkaline cements, *Fuel*, 82 (2003), pp. 2259-2265.
- [11] van Riessen, A., Chen-Tan, N.: Beneficiation of Collie fly ash for synthesis of geopolymer. Part 2 – Geopolymers', *Fuel*, 111 (2013), pp. 829-835.
- [12] Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., Sobrados, I., Sanz J.: The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Micropor Mesopor Mater*, 91(2006), pp. 111-119.
- [13] Provis, J.L., Duxson, P., van Deventer, J.S.J.: The role of particle technology in developing sustainable construction materials, *Adv Powder Technol*, 21 (2010) 1, pp. 2-7.
- [14] Kumar, R., Kumar, S., Mehrotra, S.P.: Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation, *Resourc Conserv Recyc*, 52 (2007), pp. 157-159,
- [15] Davidovits, J.: The need to create a new technical language for the transfer of basic scientific information, In: Gibb, J.M., Nicolay D. (eds.) *Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information*, EUR 7716, pp. 316-320, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1982.
- [16] Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer, J.S.J.: Geopolymer technology: the current state of the art, *J Mat Sci*, 42 (2007) 9, pp. 2917-2933.
- [17] Winnefeld, F., Leemann, A., Lucuk, M., Svoboda, P., Neuroth, M.: Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials, *Constr Build Mater*, 24 (2010), pp. 1086-1093.
- [18] Chindaprasirt, P., Chareerat, T., Hatanaka, S., Cao, T.: High-strength geopolymer using fine high-calcium fly ash, *J Mater Civ Eng*, 23(2011) 3, pp. 264-270.
- [19] Merta, I., Šajna, A., Poletanović, B., Milovanović, A.: Influence of natural fibers on mechanical properties and durability of cementitious mortars, *CoMS- 1st International Conference on Construction Materials for Sustainable Future*, pp. 1-8, 2017.
- [20] Merta, I. Tschegg, E.K. Fracture energy of natural fibre reinforced concrete, *Original Research Article Construction and Building Materials*, 40 (2013), pp. 991-997
- [21] Merta, I., Tschegg, E., Tschegg, S., Kolbitsch, A.: Fracture Mechanics of Concrete Reinforced With Hemp, Straw and Elephant Grass Fibres, *Composite Materials: Key to the Future*, 18th International Conference on Composite Materials, Jeju Island, Korea, 2011.
- [22] Savastano, J.H., Warden, P.G., Coutts, R.S.P.: Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. *Cem. Concr. Compos*, 22 (2000), pp. 379–384.
- [23] Tolêdo Filho, R.D., Ghavami, K., England, G.L., Scrivener, K.: Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability, *Cement & Concrete Composites*, 25 (2003), pp. 185–196.

- [24] Dicker, M.P.M., Duckworth, P.F., Baker, A.B., Francois, G., Hazzard, M.K., Weaver, P.M.: Green composites: A review of material attributes and complementary applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 56 (2014), pp. 280-289.
- [25] Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S.K.: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 77 (2015), pp. 1-25.
- [26] Yan, L., Kasal, B., Huang, L.: A review of recent research on the use of cellulosic fibers, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering, *Composites Part B, Engineering*, 92 (2016), pp. 94-132
- [27] Silva, F.A., Tolêdo Filho, R.D., Melo Filho, J.A., Rego Fairbairn, E.M.: Physical and mechanical properties of durable sisal fiber–cement composites. *Constr Build Mater*; 24 (2010) 5, pp. 777–785.
- [28] Weyenberg, I.V., Ivens, J. , Coster, A., Kino, B., Beatens, E., Verpoest, I.: Influence of processing and chemical treatment of flax fibers on their composites. *Composites Science and Technology*, 63 (2003), pp. 1241-1246.