

CONTRIBUȚII PRIVIND EVALUAREA CAPACITĂȚII BETONULUI DE A LEGA CO₂ PRIN CARBONATARE

CONTRIBUTIONS REGARDING THE EVALUATION OF THE ABILITY OF CONCRETE TO BIND CO₂ BY CARBONATION

CORNELIU BOB^{1*}, TAMAS DENCSEK¹, CRISTIAN TANASIE², IONEL BALCU²

¹ Universitatea POLITEHNICA Timișoara, Str. T. Lalescu nr. 2, 300223, Timișoara, România

² Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Timișoara, România

Betonul este cel mai utilizat material de construcții. Deși este considerat neecologic datorită cantităților mari de CO₂, emise prin producerea cimentului, betonul are proprietatea de a reabsorbi o parte din CO₂ emis.

Lucrarea de față cuprinde studii teoretice și determinări experimentale cu privire la capacitatea betonului de a absorbi CO₂ prin carbonatere. Un model original pentru determinarea adâncimii de carbonatere este prezentat, urmat de un scurt studiu documentar în domeniul recarbonatării betonului. În partea a doua este prezentat un program experimental care combină metode tradiționale cu procedee originale și neconvenționale. Scopul a fost determinarea directă a absorbției de CO₂ de către beton, din care să se stabilească cât din oxidul de calciu inițial se poate carbonata. Rezultatele experimentale au fost în bună corelație cu modelele teoretice; s-a obținut o valoare corespunzătoare pentru parametrul teoretic care arată cantitatea de oxid de calciu carbonatată.

Concrete is the most frequently used man-made construction material. Although it is considered non-ecological due to the great amount of CO₂ emissions at cement production, concrete can reabsorb a part of the released CO₂.

This paper encompasses theoretical work and laboratory determinations regarding the ability of concrete to absorb atmospheric CO₂ by carbonation. The presentation contains an original model for the calculation of carbonation depth, followed by a short overview of existing studies in the field of CO₂ uptake. The second part of the paper unveils an experimental program that uses an original and unconventional procedure that is also combined with traditional methods. The main aims are to determine the CO₂ uptake using a direct procedure and to obtain an adequate coefficient for the carbonation capacity of the initial calcium oxide with a tribute to the existing theoretical considerations. The experimental results were in good correlation with the theoretical models and an appropriate coefficient has been obtained.

Keywords: concrete, carbonation, CO₂ uptake, drying, X-ray method

1. Introducere

Betonul are un rol dublu în construirea unui viitor sustenabil. În primul rând betonul, în forma betonului simplu, armat sau precomprimat este cel mai folosit material de construcție. În al doilea rând structurile din beton sunt caracterizate printr-o durată de exploatare mare. Pe de altă parte, betonul a fost și este considerat ca un material de construcție neecologic, datorită emisiilor ridicate de CO₂ rezultate din fabricarea cimentului. Astăzi, căutările specialiștilor sunt îndreptate înspre realizarea de structuri din beton cu un impact minim asupra mediului înconjurător, dar și pe evidențierea proprietăților benefice ale acestui material pe durata exploatării construcțiilor. Acest deziderat se poate realiza prin optimizarea compoziției betonului, utilizarea de aditivi care să reducă consumul de ciment, raționalizarea transporturilor sau prin acțiuni aferente duratei de exploatare cum ar fi sporirea durabilității, realizarea unor anvelope eficiente la clădiri, prin creșterea masei termice. Un aspect important, care nu a fost luat în considerare în

1. Introduction

Concrete has a double role in building a sustainable future. First of all, concrete in its plain, reinforced or prestressed form, is the most frequently used man-made construction material. Second of all, concrete structures have the potential to obtain a very long life span. For a long time, concrete has been considered a non-ecological building material due to the great amount of CO₂ emissions arising mainly from the manufacturing of cement. Nowadays the production of concrete structures with a minimum environmental impact is considered basic, but the more important issue is to explore the many beneficial properties of concrete during its service life. The impacts can be limited by using optimized concrete mixtures, cement replacement, minimizing transport, but also by considering important factors during its service life. The most important parameters are durability, thermal mass, and carbon dioxide uptake through the carbonation process. This paper focuses on the latter aspect,

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: +40 740 191 006, e-mail: cbob@maildntm.ro

aprecierea sustenabilității betonului, este absorbția și legarea din atmosferă de către beton a dioxidului de carbon.

Expus în mediul natural, betonul are proprietatea de a absorbi și lega chimic CO₂ din atmosferă prin procesul de carbonatare. Mult timp acest proces a fost considerat numai ca un factor distructiv întrucât a condus la depasivarea armăturilor și în final la corodarea acestora. Numai câteva cercetări din ultima perioadă au abordat și absorbția de CO₂ pe durata de exploatare a construcțiilor.

Lucrarea de față are două părți importante ale problemei: studiu teoretic și determinări experimentale privind capacitatea betonului de a absorbi CO₂.

2. Considerații teoretice

2.1. Procesul de carbonatare

Modelele privind carbonatarea betonului au la bază prima lege a difuziei, stabilită de Fick, astfel încât adâncimea de carbonatare poate fi descrisă de formula (1) [1]:

$$\bar{x} = k \cdot \sqrt{t} \quad (1)$$

în care \bar{x} este adâncimea de carbonatare; k este o constantă globală, iar t este timpul de expunere.

Constanta de carbonatare k a fost studiată de mai mulți autori pentru diferite compoziții de beton și condiții din mediul ambient [2–7]. C. Bob [6] propune o metodă de calcul a adâncimii de carbonatare, utilă și practică, care ia în considerare următorii parametrii (formula 2): rezistența la compresiune a betonului f_c ; tipul de ciment c ; umiditatea relativă k pentru diferite condiții de expunere; conținutul de dioxid de carbon (CO₂) din atmosferă d .

$$\bar{x} = \frac{150 \cdot c \cdot k \cdot d}{f_c} \cdot \sqrt{t} [\text{mm}] \quad (2)$$

Influența rezistenței betonului asupra adâncimii de carbonatare \bar{x} este redată în tabelul 1 pentru utilizarea unui ciment portland (CEM I 42,5) și pentru păstrarea epruvetelor în condiții normale de expunere (interiorul construcției și concentrație de CO₂=0,03%).

Se constată că adâncimea de carbonatare variază între 3,3 și 15mm, ceea ce indică influența majoră pe care o are rezistența betonului. În cazul folosirii altor tipuri de ciment portland, factorii de influență c , k și d sunt redați în tabelul 2.

which has been neglected during the performance of life cycle assessments.

Exposed to natural environment, concrete has the ability to absorb and to bind atmospheric CO₂ through the process of carbonation. Carbonation has been considered rather a deterioration process because it lowers the pH of the concrete, which leads to de-passivation and finally to the corrosion of the reinforcement. Only a few number of studies have focused on the balance between the carbon emissions and the carbon uptake in the life span of concrete.

This paper contains two major parts: theoretical background and experimental determinations regarding carbonation and CO₂ uptake.

2. Theoretical background

2.1. The carbonation process – rate of carbonation

Concrete carbonation models are based on Fick's first law of diffusion, according to which the carbonation depth can be described by Eq. (1) [1],

$$\bar{x} = k \cdot \sqrt{t} \quad (1)$$

where \bar{x} is the carbonation depth, k represents the rate constant, while t is the exposure time.

The carbonation rate constant has been treated by several authors, considering a variety of concrete compositions and environmental conditions [2–7]. Bob [6] has proposed a useful and practical calculation method of the carbonation depth, which takes into account the compressive strength of concrete f_c , but also the other important factors such as the effect of using different types of cement c , the relative humidity in different exposure conditions k and the content of CO₂ in the atmosphere d , according to Eq. 2.

$$\bar{x} = \frac{150 \cdot c \cdot k \cdot d}{f_c} \cdot \sqrt{t} [\text{mm}] \quad (2)$$

Categorized after the compressive strength, the carbonation rate constants in normal exposure conditions, using pure Portland cement (CEM I 42.5), which can be chosen from Table 1. As it is visible in Table 1, the rate constant varies from 3.3 to 15, which underlines the importance of concrete quality on carbonation.

The estimated carbonation rate constants presented in Table 1 are valid for concrete made from CEM I cement (95% clinker), exposed indoors, under normal CO₂ concentration. The

Tabelul 1

Coeficientul global de carbonatare pentru diferite rezistențe la compresiunea ale betonului, utilizând CEM I 42,5, [6]
Carbonation rate constants for various concrete cubic strengths using CEM I 42.5, [6]

CEM I 42.5, CO ₂ =0.03%, Interior/ Indoors	Rezistență la compresiune/ Compressive strength (MPa)						
	10	15	20	25	30	37	>37
	(mm / $\sqrt{\text{an}}$ / year)						
	15	10	7.5	6	5	4.05	3.3

Tabelul 2

Factori de corecție pentru ciment, RH și concentrație de CO₂ aplicabile valorilor din tabelul 1
 Correction factors for different cement types, RH and CO₂ concentrations to be multiplied by the rate constant provided in Table 1 [6, 7]

Tipul de ciment Cement type	c	Condiții de expunere Exposure Conditions	k	Concentrație de CO ₂ CO ₂ Concentration	d
CEM I 52.5	0.8	Interior/ Indoors	1	0.07	1.05
CEM II A	1.2	Scoperit/ Sheltered	0.7	0.1	1.1
CEM II B	1.4	Expus/ Exposed	0.5	0.15	1.2
CEM III A	2	Umed/ Sub pământ/ Wet/ Buried	0.3	50	2.7

Din datele prezentate se constată că prin folosirea unui ciment de calitate superioară, cum ar fi CEM I 52,5, cu o mai mare capacitate liantă, rata de carbonatare descrește. Pe de altă parte, folosirea unui ciment cu o anumită cantitate de adaosuri active (cenușă de termocentrală, zgură, silice ultrafină, etc.), adâncimea de carbonatare crește; adaosurile conduc la micșorarea cantității de clincher din unitatea de volum de beton și în consecință se reduc produșii de hidratare care se pot carbonata (Ca(OH)₂) [8]: o cantitate mai mare de adaosuri contribuie astfel la o adâncime de carbonatare mai mare.

Umiditatea betonului are de asemenea o influență foarte importantă asupra mecanismului de carbonatare. Dioxidul de carbon este dizolvat în apa din pori, formând acid carbonic. Acidul carbonic se ionizează și permite astfel reacția cu ionii de calciu din hidrocompuzii matricei de beton, formând calcit. Astfel, un beton cu sistem capilar foarte uscat permite o rapidă difuzie de CO₂, însă mecanismul de carbonatare necesită ion de carbon, care la rândul lor necesită apă [8]. Pe de altă parte un beton foarte umed are o rată de carbonatare lentă, deoarece porii saturați îngreunează difuzia bioxidului de carbon gazos. Aceste considerente fac ca umiditatea relativă (RH) cea mai favorabilă pentru procesul de carbonatare să fie între 50% și 70%.

Conținutul de CO₂ din atmosferă are o influență determinantă asupra carbonatării în sensul că o cantitate mare de CO₂ va duce la sporirea adâncimii de carbonatare; în consecință pentru testele accelerate de carbonatare, a rezultat un factor de influență **d** mai mare, așa cum este stipulat în tabelul 2 [7].

2.2. Legarea de CO₂ prin carbonatare

Raportul dintre emisia și absorbția de CO₂ din beton este un subiect relativ nou și a fost tratat în puține studii. Studiul cel mai reprezentativ în acest domeniu a fost realizat de specialiștii din țările nordice ale Europei [8-11]. În aceste lucrări se prezintă o sinteză a acestor studii care tratează o serie de aspecte legate de procesul de carbonatare și mecanismul de absorbție al CO₂ de beton, pe durata de viață a acestuia. În cadrul acestui proiect s-a propus o formulă de calcul pentru absorbția de CO₂:

$$A_{CO_2} = a \cdot C \cdot CaO \cdot M_{CO_2} / M_{CaO}, [kg / m^3] \quad (3)$$

carbonation rate may be affected by the different factors so the rate constant needs to be corrected. The correction factors proposed in [6, 7] are presented in Table 2.

If the concrete is prepared with other types of cement, the rate constant may be affected either positively or negatively. Using a higher quality cement (CEM I 52.5) leads to a better binding capacity, which decreases the carbonation rate. The use of CEM II, mostly with limestone, but also with other additives as fly ash, slag or silica fume, accounting for about 15%, may increase the carbonation rate. The additives reduce the clinker content per unit volume of concrete, which reduces the amount of hydration product that can be carbonated [8]. The higher is the amount of additives, the higher will be the carbonation rate.

The relative humidity (RH) in concrete plays also an important role in the carbonation mechanism. Carbon dioxide is dissolved in the pore water, forming carbonic acid. The ionization of carbonic acid forms carbonate ion, which can react with the calcium ions of the pore solution to form calcite. So a concrete with very dry capillary system permits a rapid diffusion of the CO₂, but for the carbonation mechanism to produce, carbonate ions are needed, which in terms need water [8]. On the other hand, too wet concrete has a slow carbonation rate, because pores are saturated and gaseous CO₂ will have difficulties to diffuse. This fact leads to the fact that most favorable RH for carbonation is between 50 and 70%.

Finally, the content of CO₂ in the atmosphere has a great influence on carbonation. A higher amount of carbon dioxide will increase the carbonation rate. Using the correction factors from Table 2, the carbonation rate of accelerated tests with a high CO₂ concentration can be estimated [7].

2.2. CO₂ uptake through carbonation

The balance between CO₂ emissions and CO₂ re-absorption (uptake) represents a relatively new subject which has been approached only in a few studies.

One of the most comprehensive studies regarding CO₂ – uptake has been conducted by the research institutes and cement industries from the Northern countries [8-11]. The main topics of these works were related to concrete carbonation with special focus on the CO₂ absorption capacity

Unde:

- a – procentul de CaO carbonatat (%);
- C – cantitatea de ciment portland dintr-un m³ de beton;
- CaO – cantitatea de CaO din ciment (%);
- M – masa moleculară.

Din acești parametri, cantitatea de ciment este cunoscută din rețeta de beton, cantitatea de CaO din ciment depinde de tipul de ciment, dar o medie de 65% poate fi considerată pentru un CEM I, conform Taylor [12] și Lawrance [13]. Masele moleculare sunt valori constante ($M_{CO_2}=44\text{g/mol}$, $M_{CaO}=56.08\text{g/mol}$), singura necunoscută fiind parametrul "a", adică cantitatea de CaO care este transformată prin carbonatare.

Lagerblad [8] a presupus că toată cantitatea de CaO prezent în CH, AFt și AFm și 50% din CaO prezent în CSH se poate transforma în calcit din betonul carbonatat. Din acest motiv el a considerat că 75% din CaO inițial se poate consuma prin carbonatare, parametrul "a" fiind 0,75.

Alte cercetări similare sunt prezentate de Gajda și Miller [14] și Gajda [15]. Gajda și Miller [14] a presupus că numai calciul din CH carbonatează, considerând "a" ca fiind egal cu 0,37. Acest coeficient a fost și mai redus, la 0,21, în studiile din [15], deoarece a fost luată în considerare și prezența de puzzolane în beton.

Similar cu [14], Jacobsen și Jahren [16] au estimat că 100% din calciul prezent în CH se carbonatează, iar CaO din restul componentelor nu se carbonatează, ajungându-se la un coeficient de 0,32.

Un studiu foarte recent legat de capacitatea betonului de a absorbi CO₂ este publicat de Galan și alții 2010 [17]. Pentru a cuantifica capacitatea materialelor pe bază de ciment de a lega chimic CO₂, s-au efectuat analize termogravimetrice, combinate cu testul cu fenolftaleină. O serie de epruvete realizate din mortare și betoane au fost expuse în medii ambientale diferite. S-au obținut valori între 0,02 – 0,33 pentru parametrul "a", în funcție de raportul A/C, mediul înconjurător și tipul de ciment.

Este evident faptul că în continuare există nelămuriri în privința cantității de CaO carbonatat. Din acest motiv autorii au propus un program experimental care își propune să determine printr-un procedeu direct absorbția de CO₂ și să găsească valori corespunzătoare pentru cantitatea de CaO carbonatat.

3. Program experimental

3.1. Procedeu experimental

Programul experimental se bazează pe mecanismul de carbonatare a betonului. Când CO₂ gazos reacționează cu unii din hidrocompușii, care conțin ioni de calciu, din pasta de ciment, carbonatul de calciu precipită, formând un produs solid, iar apa liberă se poate evapora. Cu cât se

of cement based products throughout their life s. Within the project, the formula (3) has been proposed for the calculation of CO₂ uptake:

$$A_{CO_2} = a \cdot C \cdot CaO \cdot M_{CO_2} / M_{CaO}, [kg / m^3] \quad (3)$$

Where:

- a – is the amount of CaO available for carbonation;
- C – is the mass of Portland cement in a m³ of concrete;
- CaO – is the amount of CaO in cement (wt - %);
- M – is the molar weight of oxides.

From these input parameters, the quantity of cement is given in the concrete mix, the content of CaO is depending on the cement type, but an average of 65% can be assumed for OPC (CEM I) based on Taylor [12] and Lawrance [13]. The molar weights are constant values ($M_{CO_2}=44\text{g/mol}$, $M_{CaO}=56.08\text{g/mol}$), while the only variable is "a", the amount CaO available for carbonation.

Lagerblad [8] assumed that 100% of the CaO found in CH, AFt and AFm and 50% of the CaO found in CSH can be transformed into calcium carbonate in the carbonated concrete, so about 75 % of the initial CaO content will have carbonated. Therefore he considered that the coefficient "a" is equal to 0.75.

Other similar researches are related to Gajda and Miller [14] and Gajda [15]. Gajda and Miller [14] assumed that only the calcium in CH carbonates, so the coefficient "a" can be considered around 0.37. This percentage was further reduced to 21% (0.21) in the study by [15], because he also accounts the presence of pozzolanic materials in concrete.

Similar to [14], Jacobsen and Jahren [16] estimated that 100% of the calcium in CH phases carbonates, while 0% in the rest of calcium phases. The coefficient "a" is considered 0.32.

A very recent research regarding the absorption capacity of concrete is related to Galan et. al 2010 [17]. In order to quantify the capacity of cement based materials to bind CO₂, thermogravimetric analysis, combined with phenolphthalein tests have been performed. Several cement pastes and concrete mixes, exposed to different environmental conditions, have been investigated. The obtained results for "a" varied between 0.02 – 0.33, depending on water to cement ratio, exposure conditions and cement type.

It is evident that uncertainties still exist regarding the amount of CaO available for carbonation. For this reason the authors proposed an experimental program, which has the aim to determine the CO₂ uptake using a direct procedure, and to obtain an adequate coefficient for the carbonation capacity of the initial CaO.

absoarbe mai mult CO₂, cu atât se precipită mai mult carbonat de calciu, conducând la o creștere de volum și masă. În urma procesului de carbonatare, pentru fiecare mol de CO₂ absorbit, se eliberează un mol de apă. Dioxidul de carbon, având o masă molară mai mare (44g/mol) decât cea a apei (18g/mol), care se evaporă, betonul crește în masă prin carbonatare [18]. Pe baza acestui principiu, determinările experimentale au presupus următoarele:

- cântărirea epruvetelor în stare necarbonată cu o balanță de mare precizie;
- încălzirea epruvetelor într-un cuptor, la o temperatură de 150°C, până ajung la o masă constantă, eliminându-se apa liberă;
- cântărirea epruvetelor uscate și introducerea lor în apă pentru facilitarea procesului de carbonatare;
- introducerea epruvetelor în incinte etanșe la o concentrație mare de CO₂ pentru carbonatare accelerată;
- re-uscarea și cântărirea epruvetelor după 30, 60 și 120 de zile de carbonatare accelerată, pentru a măsura creșterea masei;
- determinarea frontului carbonat;
- obținerea absorbției de CO₂ și a parametrului "a".

3.2. Materiale și tratarea epruvetelor

S-au preparat trei rețete de beton, cu rapoarte apă/ ciment de 0,6, 0,5 și 0,75. În tabelul 3 sunt prezentate caracteristicile principale ale betoanelor studiate.

Prepararea epruvetelor de beton s-a realizat în condiții de laborator, conform CP 012 /1: 2010 [19]. Agregatele spălate, uscate și sortate au fost amestecate cu cantitatea de ciment stabilită și apoi s-a adăugat apa până la obținerea unei paste omogene. Materialul obținut a fost introdus în tipare, care au fost compactate. La 24 de ore, epruvetele au fost decofrate și introduse în bazinul cu apă la 22±2°C pentru hidratare. După 7 zile de hidratare, epruvetele au fost înfoliate pentru a le asigura o continuare a hidratării, dar și pentru a le proteja de CO₂, până la începerea experimentelor.

3.3. Carbonatarea accelerată

În condiții normale de mediu (concentrație CO₂ între 0,03% - 0,1%), procesul de carbonatare, ar necesita o perioadă lungă de timp. Din acest

3. Experimental Program

3.1. Experimental procedure

The experimental program is based on the carbonation mechanism of concrete. When gaseous CO₂ reacts with the hydration products of the cement paste, calcium carbonate precipitates, which is a solid product, and water is unbounded, which can evaporate. The more carbonate ions are absorbed, the more calcium carbonate precipitates. Carbonation gives rise to volume and mass changes. During the carbonation of Ca(OH)₂ 1mol of water is liberated with every mol of absorbed carbon dioxide. Because the molar weight of carbon dioxide (44g/mol) is higher than the molar weight of water (18g/mol), which becomes evaporable, the concrete gains weight during carbonation [18]. Based on these principles, the experiment involves the following main steps:

- weighing of the samples in the initial phase with a high precision balance;
- drying of the samples in a furnace, at a temperature of 150°C, until they reach a constant mass, eliminating the free, unbounded water;
- weighing of the dried samples and introducing them in water to favor the carbonation process;
- introduction of the samples in a chamber with high CO₂ concentration for carbonation;
- redrying and reweighing of samples after 30, 60 and 120 days of accelerated carbonation in order to measure the increase of mass;
- determination of the carbonation profile;
- obtaining of the CO₂ uptake and of the coefficient "a".

3.2. Materials and sample pretreatment

Three basic concrete mixes, with a water-to-cement ratio of 0.6, 0.5 and 0.75, were prepared. Table 3 gives details of the mixt compositions and main characteristics of the studied materials.

The preparation of the concrete samples was conducted in laboratory conditions, according to CP 012 /1: 2010 [19]. The washed, dried and sorted aggregates were thoroughly mixed with the cement; then water was added gradually and mixed until a uniform paste was obtained. The paste was cast in lightly oiled moulds, and then put on a vibrating table and compacted. After 24 h the

Tabelul 3

Rețetele de beton și principalele caracteristici/ Mix compositions and main characteristics of the concretes

	Mix 1	Mix 2	Mix 3
Tipul de ciment/ <i>Cement type</i>	CEM II/A-LL-42.5R	CEM I - 42.5R	CEM I - 42.5R
Raport apă – ciment A/C / <i>Water to cement ratio W/C</i>	0.6	0.5	0.75
Ciment/ <i>Cement</i> [kg/m ³]	340	340	250
Densitate aparentă/ <i>Apparent density ρ</i> [kg/m ³]	2300	2270	2313
Rezistența la compresiune la 28 zile/ <i>Compressive strength at 28 days</i> [MPa]	35.35	38	31.5
Rezistența la întindere la 28 zile/ <i>Tensile strength</i> [MPa] at 28 days [MPa]	2.72	3.32	3.0

motiv s-a realizat un test de carbonatare accelerat. Standul experimental este prezentat în detaliu în [20].

Carbonatarea accelerată s-a desfășurat în trei incinte separate, la o concentrație de CO₂ de 44%. Incintele au fost ținute în condiții de laborator, la o temperatură de 17°C±2°C și RH=55%±5%. Măsurarea concentrației de CO₂ din incinte s-a făcut zilnic de două ori, iar dacă a fost necesar, conținutul a fost completat, pentru a păstra un mediu constant. S-au efectuat teste la diferite perioade de expunere: 30, 60 și 120 de zile. La fiecare etapă, 12 epruvete au fost investigate conform procedurii prezentat anterior.

4. Rezultate experimentale și discuții

4.1. Uscarea

Procesul de uscare a implicat 5 faze. În prima fază s-au cântărit epruvetele. În a doua fază epruvetele au fost introduse într-un cuptor cu program setabil. Acest proces a implicat:

- încălzirea progresivă a epruvetelor la 150°C și menținerea constantă a acestei temperaturi;
- cântărirea epruvetelor.

Acest proces a fost repetat până s-a ajuns la o masă constantă.

La pasul trei, probele de beton au fost introduse în apă și ținute timp de 24 de ore, până au ajuns la masa inițială. Următorul pas a durat cel mai mult. Epruvetele au fost expuse timp de 30, 60 și 120 de zile la carbonatare accelerată.

Variația relativă de masă a epruvetelor cu raport A/C=0,6, în cele 5 faze, este prezentată în figura 1.

samples were demoulded and placed in a water tank for hydration at 22±2°C. After 7 days of water curing, the samples were covered in polythene foils. The aim of this pretreatment was first of all to obtain an internal hydration as uniform as possible and secondly to protect the concrete samples against atmospheric CO₂ until testing.

3.3. Accelerated carbonation test

In normal environmental conditions (CO₂ concentration of about 0.03% to 0.1%), the evolution of the carbonation depth, including the CO₂ – uptake, requires an extremely long period. Therefore an accelerated carbonation test was conducted. The setup and instrumentation are presented in detail in [20].

The accelerated carbonation took place in three separate chambers at a CO₂ content close to 44%. The chambers were kept in laboratory conditions, at a temperature of 17°C±2°C and RH=55%±5%. CO₂ concentration measurement has been performed two times a day. If necessary, the chambers were refilled with CO₂ in order to keep a constant environment. The tests were carried out at various exposure durations: 30, 60 and 120 days. At each date 12 specimens were tested according to the method described below.

4. Experimental results and discussions

4.1. Drying process

The entire procedure implied 5 phases. In the first phase the initial mass of the samples was registered. In the second phase the samples were placed in an electrical heated furnace, with resettable program modes. This process implied:

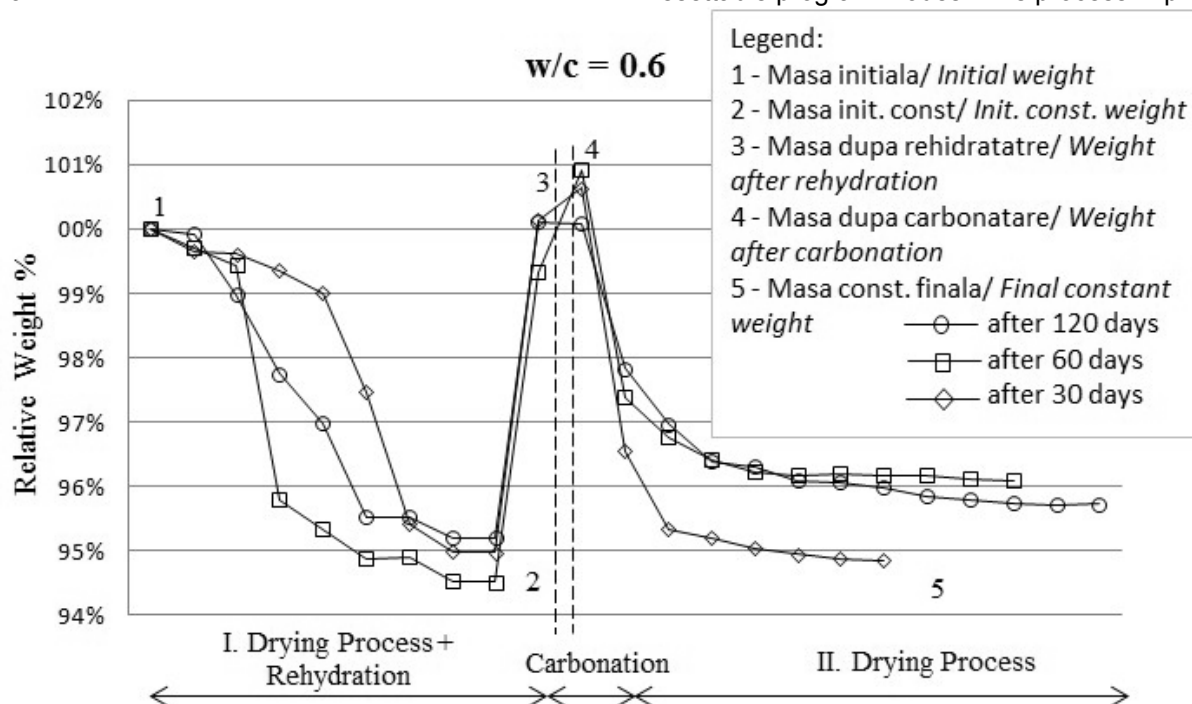


Fig. 1 - Schimbarea relativă de masă a epruvetelor în timpul experimentului/ Relative weight change of the samples during the experiment.

Se constată că masa constantă finală este mai mare decât masa inițială. Aceste date subliniază fenomenul care stă la baza experimentului și anume creșterea masei prin carbonatere. Considerând valorile absolute ale diferențelor de masă, se poate determina cantitatea de CO₂ absorbit.

În timpul perioadei de uscare s-a constatat un alt efect al carbonatării. În prima fază, betonul a avut o structură poroasă, care a permis evaporarea apei într-o perioadă relativ scurtă, timpul de uscare fiind de aproximativ 100 de ore.

După carbonatere, porii din betonul carbonat s-au închis parțial, structura devenind foarte densă și aproape impermeabilă [21]. Acest fenomen a mărit timpul de uscare, dar a condus și la creșterea rezistenței la compresiune cu 11% - 26%. Pentru a se realiza o masă constantă, timpul de uscare a epruvetelor a fost în funcție de durata de carbonatere astfel: 135 de ore pentru 30 zile de carbonatere și 190 ore pentru 120 de zile de carbonatere.

4.2. Adâncimea de carbonatere

Profilul de carbonatere a fost investigat în urma proceselor successive de uscare și de cântărire a epruvetelor carbonatate; procedurile de investigare au fost cu tradiționalul indicator de fenolftaleină și prin difracție cu raze X. Folosirea primului procedeu de măsurare a carbonatării, bazat pe testul cu fenolftaleină s-a făcut în concordanță cu standardul românesc SR CR 12793 [22]. Pentru efectuarea acestui test epruvetele cubice au fost, inițial, despicate cu ajutorul mașinii de încercare la compresiune, după care pe suprafețele rezultate prin despicare s-a pulverizat, uniform, o soluție alcoolică de fenolftaleină, 1%. Adâncimea de carbonatere a fost determinată prin măsurarea cu un șubler electronic, cu precizie de 0,5mm, a distanței de separare a culorilor în cinci puncte de pe fiecare

- warming up the samples progressively to 150°C and maintaining the temperature constant;
- weighing the samples.

The process has been repeated until the mass of the samples reached a constant value.

In the third phase the concrete specimens were introduced and kept in water for about 24 hours, to regain their initial mass. The next phase was the most time consuming. The samples were exposed to accelerated carbonation for 30, 60 and 120 days.

The relative weight changes of the samples, with a w/c=0.6, at the 5 phases, are represented in Fig. 1. It is visible that the final constant weights are higher than the initial ones. The data underlines the phenomena that represented the basis of the experiment, namely that during carbonation the concrete samples increase in mass. Considering the absolute values of the weights, the quantity of the absorbed CO₂ can be determined.

During the drying period there was another effect of carbonation that appeared. In the initial phase the concrete presented a porous structure, which permitted the evaporation of the free unbounded water relatively fast. Under the conditions presented above, the effective drying time of the first process was about 100 hours.

After carbonation, the pores in the carbonated area were partially closed, so the surface of the concrete became very dense and almost impermeable [21]. This phenomenon led to the extension of the drying time, but also to the increase of the compressive strength from 11 to 26%. While the samples exposed for 30 days of carbonation needed about 135 hours of drying, the ones exposed for 120 days it took about 190 hours to reach a constant mass.

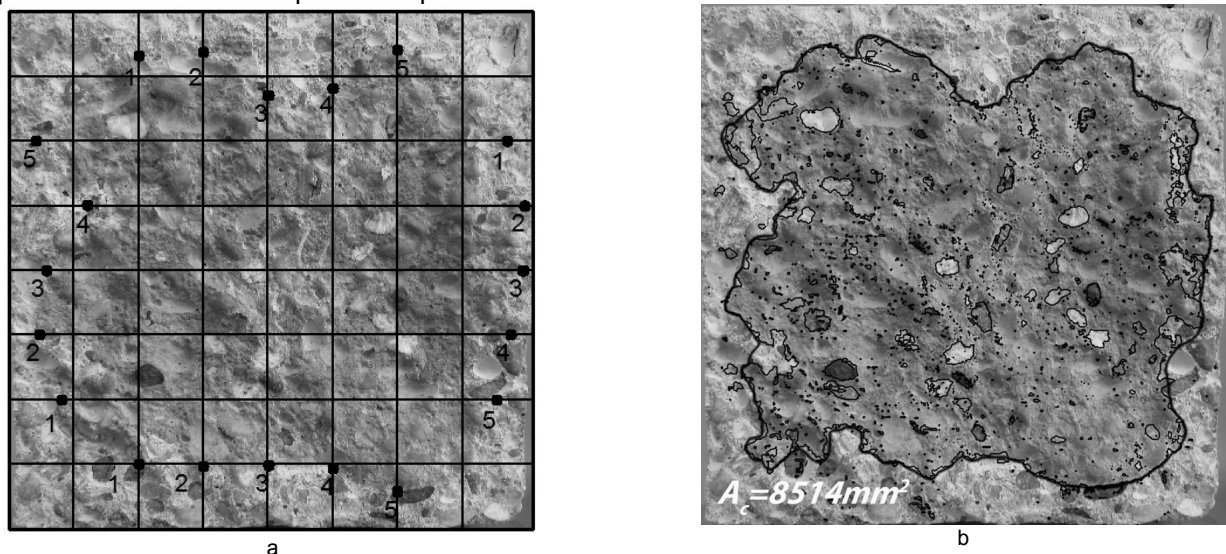


Fig. 2 - Măsurarea adâncimii de carbonatere utilizând metoda tradițională și cea prin procesarea de imagine / Measurement of the carbonation depth using traditional method and image processing.

latură a suprafeței cercetate, fiind făcută media aritmetică a celor 20 de măsurători (fig. 2a). Pentru a determina aria de carbonatare cu o precizie mai ridicată, s-a folosit o altă procedură mai performantă, procesare de imagine a suprafeței carbonatate. Utilizând un program de editare de imagine, s-a detectat fiecare "pixel" de aceeași culoare, s-a tras conturul de margine a zonei carbonatate și s-a calculat aria zonei carbonatate pe baza numărului de "pixeli" detectați în funcție de numărul lor total (fig. 2b). Pentru calculul volumului de beton carbonatat, s-a considerat aceeași adâncime de carbonatare și pe direcția perpendiculară în raport cu fețele despicate.

În scopul confirmării rezultatelor obținute prin determinările cu testul de fenolphthaleină, probe sub formă de praf de beton au fost prelevate din epruvetele cercetate, prin sfredelire de la diferite adâncimi și au fost supuse analizei cu raze X. Rezultatele acestor analize sunt ilustrate în figura 3, din care se constată prezența a patru faze cristaline principale: cuarțul (SiO₂), feldspatul, Ca(OH)₂ și CaCO₃. Întrucât cuarțul și feldspatul sunt proprii agregatelor, ele sunt prezente în fiecare epruvetă. Pe de altă parte, Ca(OH)₂ și CaCO₃ variază în funcție de adâncimea de carbonatare. Se constată prezența Ca(OH)₂ în zonele ne carbonatate (fig. 3a), în timp ce prezența CaCO₃ este limitată, el fiind adus în principal, de calcarul din ciment. Pe de altă parte, în zonele carbonatate, lipsește Ca(OH)₂, care a fost în totalitate consumat prin carbonatare și transformat în CaCO₃ care a fost decelat în cantitate cu mult sporită (fig. 3b).

Rezultatele adâncimii de carbonatare funcție de perioada de expunere pentru cele trei serii de epruvete din beton sunt redate în figura 4. Se constată că există o concordanță mulțumitoare între valorile experimentale și datele teoretice, calculate cu formula (2), conform tabelelor 1 și 2.

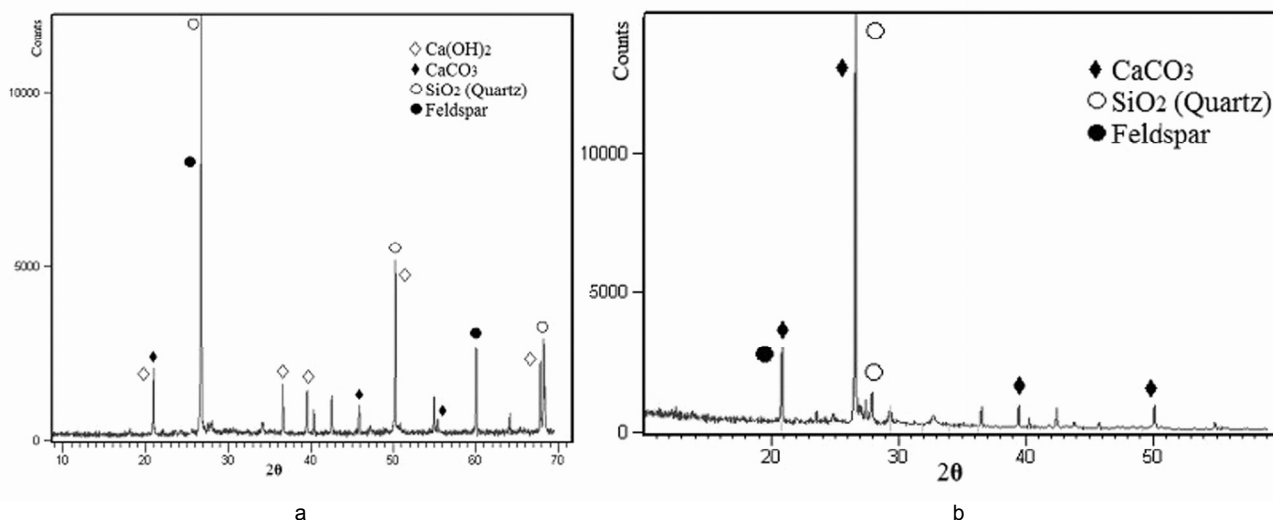


Fig.3 - Rezultatul analizei prin difracție de raze X/ Result of XRD analysis: 3a Înainte de carbonatare/ Before carbonation, 3b După carbonatare/ After carbonation.

4.2. Carbonation depth

Following the drying process and weighting of the carbonated samples, the carbonation profiles were investigated. For this procedure there were two experimental methods that have been used: the traditional phenolphthalein indicator and the X-Ray diffraction.

The measurement of the carbonation depth using the phenolphthalein indicator has been performed according to SR CR 12793 [22]. The cubic specimens were loaded through round steel bars in a compression testing machine, in a manner similar to that when conducting an indirect tensile splitting test. A solution of 1% phenolphthalein was sprayed uniformly on the freshly broken surface. The carbonation depth has been measured on five points on each side, with a precision of 0.5mm, using an electronic sliding gauge. The average carbonation depth was the arithmetical average of the 20 individual values, rounded at the nearest 0.5mm (Fig. 2a).

To determine the carbonated area with a high accuracy the image of each concrete surface was scaled and edited. Using adequate image editor software, each pixel with the same colour range has been detected. The outline of the carbonated zone has been drawn and so the carbonated area was calculated, based on the number of detected vs. the total number of pixels (Fig. 2b). To obtain the volume of carbonated concrete, the average carbonation depth was considered in the perpendicular direction.

In order to confirm the results obtained with the above presented method, concrete powdery samples have been drawled from each mixture from different depths and then analysed by using XRD.

As shown in Fig. 3, the X-ray test results indicate four main crystalline structures in the concrete samples: Quartz (SiO₂), Feldspar, Ca(OH)₂ and CaCO₃. The Quartz and the feldspar

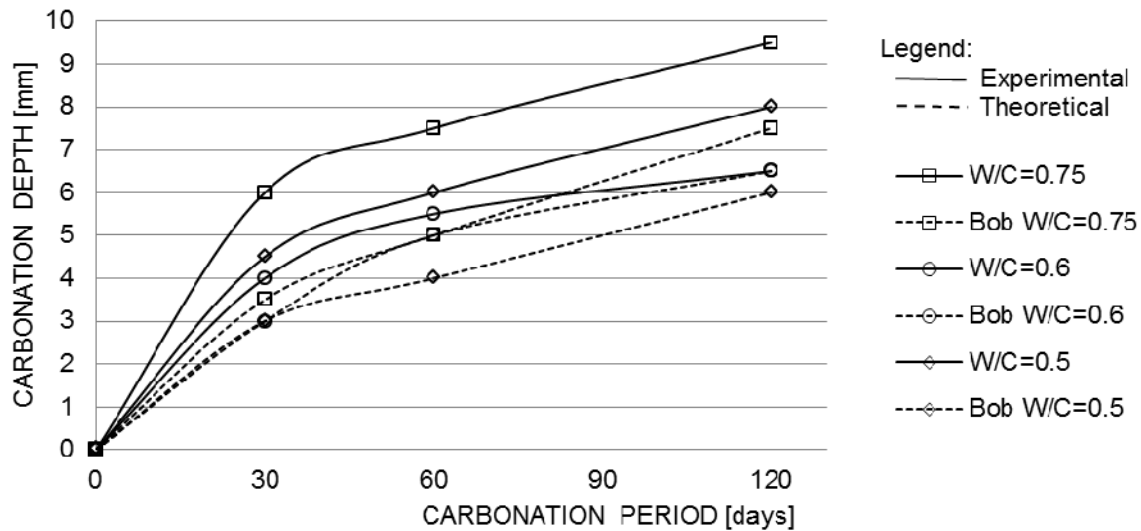


Fig. 4 - Adâncimea de carbonatare, experimentală și teoretică, funcție de timpul de expunere / *Experimental and theoretical carbonation depth vs. exposure time.*

Epruvetele având un raport apă/ ciment mai mare prezintă un front superior de carbonatare față de epruvetele cu un raport A/C mai mic și rezistențele la compresiune similare, care au o carbonatare inferioară.

4.3. Absorbția dioxidului de carbon

Faza finală a programului experimental este rezervată determinării de CO₂ absorbit de beton și propunerii unei valori proprii a parametrului "a" din formula (3).

În literatura de specialitate nu există, până la această dată, rezultate pentru stabilirea directă a absorbției de CO₂; numai prin aplicarea relației (3) a fost posibil a se compara rezultatele experimentale cu cele teoretice. Datele experimentale obținute de autori sunt prezentate în figura 5, în care pe axa y s-a luat absorbția de CO₂ iar pe axa x s-a reprezentat produsul

that came from the aggregates are present in every sample. However, the presence of Ca(OH)₂ and CaCO₃ varies depending on the carbonation depth. In the noncarbonated zone (Fig. 3a), the presence of Ca(OH)₂ is visible, although there is also a low content of CaCO₃ which results from the addition of limestone in the cement. In the carbonated zone, Ca(OH)₂ have been fully consumed and converted to CaCO₃ (Fig. 3b).

The results of the carbonation depth versus carbonation period for the three batches of concrete mixes are represented in Figure 4. The experimental results show similar behaviour to the theoretical values, obtained by using Eq.2 and the values from Table 1 and 2. As expected, the samples with the highest w/c ratio showed the best carbonation profile, while the other two mixes, with similar compressive strength were set under these values.

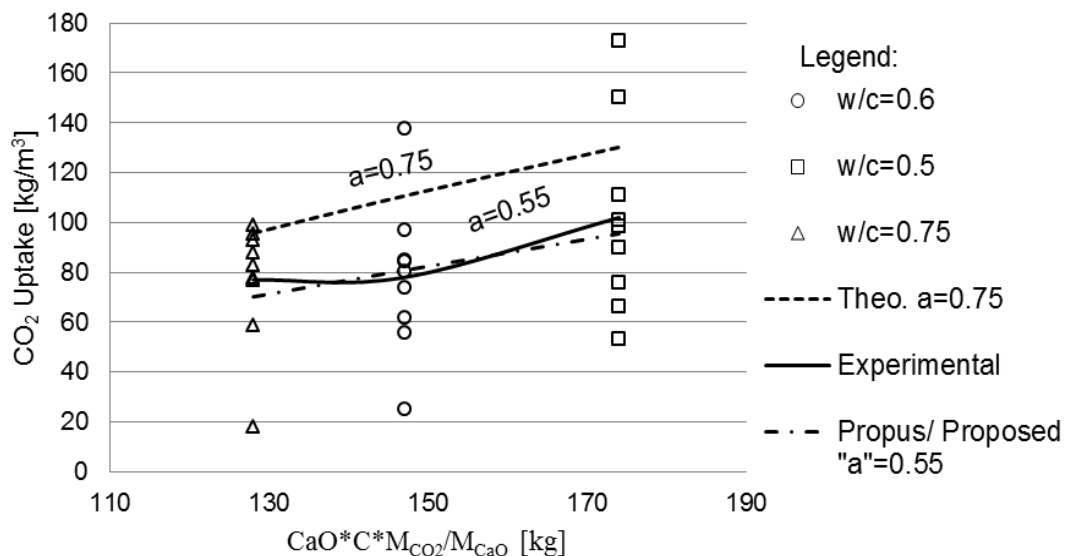


Fig. 5 - Valori teoretice și experimentale ale absorbției de CO₂ / *Theoretical and experimental values of the CO₂ uptake.*

$CaO \cdot C \cdot M_{CO_2} / M_{CaO}$ în vederea reprezentării parametrului "a". Din figură se constată că valoarea parametrului, rezultată experimental, este $a=0,55$, mai mică decât cea teoretică $a=0,75$ [8], dar care este similară cu cea dedusă de alți autori folosind calcule teoretice sau determinări experimentale. Noi date experimentale pot conduce la modificarea variației și valorii parametrului studiat.

5. Concluzii

Din studiile teoretice și determinările experimentale a fost stabilită abilitatea betonului de a "recupera" o parte din CO₂ emis în timpul fabricării cimentului. Legarea de dioxid de carbon depinde de condițiile de expunere și de caracteristicile betonului. Pentru stabilirea absorbției de CO₂ sunt necesare rezolvarea a două probleme: adâncimea de carbonatare și cantitatea de oxid calciu care se carbonatează (parametrul "a"). Numeroase cercetări au fost dedicate adâncimii de carbonatare dar numai câteva abordează al doilea aspect.

Lucrarea de față are ca obiect important studii teoretice și determinări experimentale privind carbonatarea și legarea de CO₂. Următoarele concluzii pot fi subliniate:

1. Este prezentat un model original pentru calculul adâncimii de carbonatare. Modelul poate fi util pentru ingineri întrucât este introdusă rezistența la compresiune a betonului și dă posibilitatea folosirii unor factori de corecție pentru o concentrație superioară a CO₂. Rezultatele experimentale obținute în condiții de carbonatare accelerate arată o corelație bună cu modelul teoretic. Adâncimea de carbonatare a fost determinată prin testul cu fenolftaleină și cu difracție de raze X.
2. Legarea dioxidului de carbon s-a determinat direct prin folosirea unei metode experimentale neconvenționale și originale: epruvetele au fost uscate și cântărite până la masă constantă, înainte și după carbonatare. Profilul de carbonatare a fost stabilit în urma testului cu fenolftaleină prin procesarea imaginii obținute prin acest test. Rezultatele experimentale privind absorbția CO₂ sunt în concordanță cu studiile teoretice, subliniind astfel eficiența și valabilitatea procedurii experimentale propuse.
3. Valoarea experimentală a gradului de carbonatare a fost obținută, ca o contribuție importantă la acest subiect.

Mulțumiri

Această lucrare a fost realizată cu sprijin parțial din grantul strategic POSDRU/88/1.5/S/50783, Proiect ID50783 (2009), cofinanțat din Fondul Social European "Investește în oameni", în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltare Resurse Umane 2007-2013";

4.3. CO₂ uptake

The final phase of the experimental program represented the determination of the CO₂ uptake of concrete and the proposal of an adequate coefficient "a".

In the specialized literature, no experimental values have been available for direct CO₂ uptake. Only by applying Eq. (3) was it possible to compare the experimental result with the theoretical consideration. Representing the experimental results of the authors on a diagram (Fig.6), where the y axis represents the CO₂ uptake, and the x axis is the product of $CaO \cdot C \cdot M_{CO_2} / M_{CaO}$, the near value of the parameter "a" can be obtained. The experimental value of the coefficient, $a=0.55$, is smaller than the theoretical one, $a=0.75$ [8]. Similar conclusions were established by other authors using theoretical calculations or experimental determinations. It is possible to obtain new variation and values of the studied parameter from new experimental data.

5. Conclusions

From the theoretical studies and experimental determinations, the ability of concrete, to recover a part of the CO₂ emitted during the manufacturing of cement, has been established. /Both the theoretical studies and the experimental determinations shown that the ability of concrete to recover a part of the CO₂ emitted during the manufacturing of cement has been established. The CO₂ uptake depends on the exposure conditions and on the concrete characteristics. To obtain the CO₂ uptake two problems /issues need to be solved: the carbonation depth and the amount of the initial CaO that can be converted into CaCO₃ during carbonation (coefficient "a"). Several researches have been dedicated to the carbonation depth, but only a few to the secondary aspect.

The present /current paper presented the important theoretical studies and experimental determinations regarding carbonation and CO₂ uptake. Thus the following conclusions can be underlined:

1. An original model for the calculation of the carbonation depth has been presented. The model may be useful for engineers, because of the fact that it introduces the compressive strength of the concrete and offers a correction factor for high CO₂ concentrations. The experimental results under accelerated carbonation conditions showed a good correlation to the theoretical model. The phenolphthalein indicator and the XRD procedures were used to determine the carbonation depth.
2. The CO₂ uptake has been determined directly, using an unconventional and original experimental method. Samples have

Programul experimental a fost efectuat, parțial, la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Timișoara, România. Autorii le mulțumesc pentru ajutorul acordat. Mulțumiri deosebite și domnului Conf.dr.ing. Gh. Făgădar pentru sfaturile foarte utile. Lucrările experimentale au fost realizate cu cimenturi oferite de Holcim România.

REFERENCES

1. A.M. Neville, Properties of Concrete, 4th Edition, Technical Publishing House, Bucharest, 2003, 523 (In Romanian).
2. L. J. Parrott, Carbonation, moisture and empty pores, Adv. Cem. Res. 1991/92, **4** (15), 111.
3. A. Ali, and A. Dunster, Durability of Reinforced Concrete: Effects of Concrete Composition and Curing on Carbonation under Different Exposure Conditions, BRE 360, Garston, Watford, 1998, 60.
4. R. Duval, La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, La durabilité des bétons, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1992, 492.
5. D. Georgescu, A. Apostu, and R. Pascu, Experimental research for the determination of some parameters needed for the calculation of life-cycle CO₂ emission of reinforced concrete buildings, Proceedings of the 11th WSEAS International Conference on Sustainability in Science Engineering, Timișoara, 2009.
6. C. Bob, A theoretical model of reinforcement corrosion, Proceedings of the Symposium: New requirements for structures and their reliability, Prague, 1994, 85.
7. C. Bob, and O. Abri, An Experimental Study on the Concrete Durability, IABSE Symposium, Weimar: Improving Infrastructure Worldwide, 2007, **23** (7), 17.
8. B. Lagerblad, Carbon Dioxide Uptake During Concrete Life Cycle, State of the Art, Swedish Cement and Concrete Research Institute—CBI, www.cbi.se, ISBN 91-976070-0-2, 2005, 48.
9. K. O. Kjellsen, M. Guimaraes, and A. Nilsson, The CO₂ Balance of Concrete in a Life Cycle Perspective; Danish Technological Institute, DTI: Taastrup, Denmark, 2005; ISBN: 87-7756-758-7, p 34.
10. K. Pommer, C. Pade, Guideline - Uptake of Carbon Dioxide in the Life Cycle Inventory of Concrete, Danish Technological Institute: Taastrup, Denmark, 2005; ISBN: 87-7756-757-9, p 82.
11. C. Pade, and M. Guimaraes, The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective, Cem. Concr. Res. 2007, **37**, 1348.
12. H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, 2nd edition, Thomas Telford Publishing, London, 1997, 439.
13. C.D. Lawrence, The constitution and specification of Portland cements, in: P.C. Hewlett (Ed.), LEA's Chemistry of Cement and Concrete, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, 131.
14. J. Gajda, and F.M. Miller, Concrete as a Sink for Atmospheric Carbon Dioxide: a Literature Review and Estimation of CO₂ Absorption by Portland Cement Concrete, PCA, Chicago, R&D Serial no. 2255, 2000, p 30.
15. J. Gajda, Absorption of Atmospheric Carbon Dioxide by Portland Cement, PCA, R&D, Chicago, Serial no. 2255a, 2001, p. 30.
16. S. Jacobsen, and P. Jahren, Binding of CO₂ by Carbonation of Norwegian OPC Concrete, Third CANMET/ACI Symposium on Sustainable development in the Cement and Concrete Industry, San Francisco September, Supplementary papers. 2001, p. 329-338.
17. I. Galan, C. Andrade, P. Mora, and M. A. Sanjuan, Sequestration of CO₂ by Concrete Carbonation, Environ. Sci. Technol, 2010, **44**, 3181.
18. G. J. Verbeck, Carbonation of Hydrated Portland Cement, Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association, Research Department, Bulletin 87, Development Department, Chicago, Illinois, U.S.A. 1958, p 21.
19. xxx, CP 012 /1: 2010 – Code of practice for the manufacturing of concrete, Ministry of Regional Development and Housing, Bucharest, 2009, p 170.
20. C. Bob, T. Dencsak, and I. Balcu, Sustainability of RC structures, Proceeding of the fib Symposium „Concrete engineering for excellence and efficiency”, Prague, 2011 pp 1033-1037.
21. M. Muntean, N. Noica, L. Radu, I. Ropotă, A. Ionescu, O. Muntean, Concrete carbonation and its durability, Romanian Journal of Materials, 2008, **38** (4), 284.
22. xxx, SR CR 12793, Measurement of the carbonation depth of hardened concrete, Romanian Standards Association, Bucharest, 2002, p 67.

Acknowledgements

This work was partially supported by the strategic grant POSDRU/88/1.5/S/50783, Project ID50783 (2009), co-financed by the European Social Fund – Investing in People, within the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007 – 2013.

The experimental work was partially carried out in the laboratory of the National Institute of Research and Development for Electrochemistry and Condensed Matter – INCDEMC, Timișoara, Romania. The authors gratefully acknowledge the assistance. Many thanks / Greetings also to Asoc. Prof. dr. Gh. Făgădar for his kindly / kind advice. The experimental work was carried out with cement offered by Holcim.
