

Microbiologisch geïnduceerde carbonatatie van kalkmortels

Nathalie Wuytack

Promotor: prof. dr. Nele De Belie

Begeleider: Willem De Muynck

Scriptie ingediend tot het behalen van de academische graad van
Burgerlijk bouwkundig ingenieur

Vakgroep Bouwkundige constructies

Voorzitter: prof. dr. ir. Luc Taerwe

Faculteit Ingenieurswetenschappen

Academiejaar 2007-2008



Voorwoord

Toen ik vorig jaar na wijs beraad het onderwerp voor mijn scriptie vastlegde, had ik nooit gedacht dat ik 204 reeksen van telkens drie mortelbalkjes ging vervaardigen, 612 buigproeven, 1224 drukproeven en 3672 ultrasoonmetingen zou uitvoeren. Ondanks dit groot aantal proeven kan ik toch terugkijken op een boeiend onderzoek.

Ik heb deze scriptie individueel gemaakt en zie dit dan ook als de bekroning van mijn studies. Maar echt alleen was ik niet...

Graag wil ik mijn dank betuigen aan:

Mijn promotor, Prof. dr. ir. Nele De Belie, voor het uitschrijven van dit scriptie-onderwerp en de raad tijdens de besprekingen van de resultaten en het nalezen en corrigeren van de teksten;

Mijn begeleider, ir. Willem De Muynck, voor de ondersteuning, de uitleg, de bijstellingen bij de proeven en het nalezen en corrigeren van de teksten;

Maarten Van der Heggen en Frederik Van Herreweghe voor het “leveren” van de micro-organismen en de hulp bij het maken van de mortels en het beleven van vele leuke momenten;

De techniekers van Labo Magnel voor de antwoorden op al mijn praktische vragen en mijn nieuwe bijnaam, het “prismaatje”;

Mijn ouders voor de blijvende steun en de kansen die ze mij geven op alle vlakken;

En mijn vriend Kristof voor alles.

Nathalie.

Microbiologisch geïnduceerde carbonatatie van kalkmortels

door
Nathalie Wuytack

Promotor: prof. dr. Nele De Belie
Begeleider: Willem De Muynck

Scriptie ingediend tot het behalen van de academische graad van
Burgerlijk Bouwkundig ingenieur

Vakgroep Bouwkundige constructies
Voorzitter: prof. dr. ir. Luc Taerwe
Faculteit Ingenieurswetenschappen
Academiejaar 2007-2008

Samenvatting

Momenteel is er een hernieuwde interesse vanuit de restauratiesector voor het gebruik van kalkmortels. Deze mortels verharden door de reactie van het bindmiddel (kalk of $\text{Ca}(\text{OH})_2$) met atmosferische koolstofdioxide (carbonatatie). Deze verharding verloopt echter traag, waardoor deze mortels slechts een lage sterkte op korte termijn kunnen bekomen.

Om ervoor te zorgen dat deze mortels sneller verharden werd in dit eindwerk gebruik gemaakt van koolstofdioxideproductie met behulp van micro-organismen. Hiervoor werden 3 metabolische pathways onderzocht, namelijk 1) hydrolyse van ureum met behulp van de ureolytische bacteriën: *Bacillus sphaericus* en *Sporosarcina pasteurii*; 2) oxidatie van organische zuren met behulp van de alkalifiele bacteriën: *Bacillus alcalophilus* en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* en 3) oxidatie van glucose door middel van gisten.

Voor de toevoeging van de micro-organismen aan de kalkmortel werden 3 strategieën toegepast: 1) het toevoegen van de micro-organismen in hun groeimedium (CO_2 -productie buiten de mortel), 2) het toevoegen van de micro-organismen afgecentrifugeerd van hun medium (CO_2 -productie in de mortel) en 3) het toevoegen van de micro-organismen geïmmobiliseerd op geëxpandeerde klei of kalksteen-zand (CO_2 -productie in de mortel). Voor de ureolytische bacteriën werd de grootste toename van de sterkte bekomen bij de

afgecentrifugeerde toevoeging van *Bacillus sphaericus* met ureum. De druksterkte na 28 dagen bedroeg 1,75 N/mm², daar waar de referentie een druksterkte van 0,99 N/mm² had. Bij de alkalifiele bacteriën en de gisten werden de hoogste sterktes bereikt door de toevoeging van hun respectievelijke voedingsstof calciumacetaat en glucose: 4,57 N/mm² en 1,96 N/mm².

Sleutelwoorden: kalkmortel, versnelde carbonatatie, microbiële CO₂-productie.

De auteur en de promotor geven de toelating deze scriptie voor consultatie beschikbaar te stellen en delen ervan te kopiëren voor persoonlijk gebruik. Elk ander gebruik valt onder de beperkingen van het auteursrecht, in het bijzonder met betrekking tot de verplichting uitdrukkelijk de bron te vermelden bij het aanhalen van resultaten of bevindingen uit deze scriptie.

The author and promotor give permission to use this thesis for consultation and to copy parts of it for personal use. Every other use is subject to the copyright laws, more specifically the source must be extensively specified when using results and findings from this thesis.

6 juni 2008.

De promotor,

De auteur,

Prof. dr. ir. N. De Belie

Nathalie Wuytack

Microbial induced carbonation of non-hydraulic lime mortars

Nathalie Wuytack

Supervisor(s): Prof. dr. ir. Nele De Belie, ir. Willem De Muynck

Abstract: Recently there is a renewed interest from the restoration sector for the usage of lime mortars. These mortars set due to the reaction of the binder (lime or $\text{Ca}(\text{OH})_2$) with atmospheric carbon dioxide, a process known as carbonation. This setting occurs gradually, resulting in a low short term strength. In this study, the microbial CO_2 production by means of microorganisms was proposed as a way to obtain an accelerated carbonation and hardening of lime mortars.

Keywords: lime mortar, accelerated carbonation, microbial CO_2 production

I. INTRODUCTION

During the 19th century and the first half of the 20th century lime mortars were replaced by cement-based mortars which were seen as stronger, more consistent, quicker setting and therefore 'better'. Whereas modern construction might have benefited from cement mortars in terms of speed of construction and reliability, their use in historic structures proved to be extremely damaging [1]. Cement mortars are often more resistant to degradation processes, such as freeze/thaw and salt crystallization, than the historic substrate causing older material to fail preferentially under stress. Cement mortars have low porosity which results in a build up of water and soluble salts at the substrate-mortar interface. This build up encourages salt crystallization and freeze-thaw damage which can produce rapid deterioration in the substrate. Lime mortars, especially air lime mortars, do not produce these effects, and indeed can be used as sacrificial material eliminating unwanted water and salt accretions. Failed mortar can then be replaced at intervals with no damage to the surrounding historic material. In addition, due to the slow carbonation process, lime mortars retain plasticity for extended periods of time. This means that structures built with non-hydraulic lime mortar accommodate movement and better retain their integrity when subjected to stresses. It therefore became evident that lime mortars could make a significant contribution to the conservation and restoration of cultural heritage through their greater compatibility with historic materials. This compatibility is most evident with air limes and feebly and moderately hydraulic limes.

The setting of a hydraulic lime is a two-phase process. Initially there is a 'hydraulic set' resulting mainly from the formation of calcium silicate hydrates (C-S-H) and calcium aluminate hydrates (C-A-H).

By contrast, air lime mortars, following an initial hardening through drying, set entirely through carbonation. Carbonation is the process whereby slaked lime, or portlandite, $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ reacts in solution with atmospheric carbon dioxide (CO_2) to form calcium carbonate, or calcite, (CaCO_3) which is significantly stronger and less soluble than the portlandite it replaces. For carbonation to occur, the presence of water is

essential, since it requires the dissolution of CO_2 . $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is accessed by CO_2 in its dissolved state [2]. There are five stages involved:

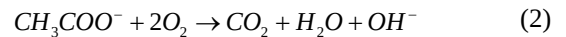
1. Diffusion of gaseous CO_2 through the pores of the mortar.
2. Dissolution of the CO_2 in the pore water.
3. Dissolution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pore water.
4. Solution reaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CO_2 .
5. Precipitation of solid CaCO_3 .

Especially the first stage is responsible for the slow hardening of air lime mortar. In this context, the aim of the present work is to accelerate the carbonation through CO_2 production by means of microorganisms. Therefore three metabolic pathways were followed:

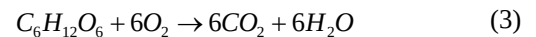
1. Hydrolysis of urea by ureolytic bacteria [3].



2. Oxidation of organic acids by alkaliphilic bacteria [4].



3. Oxidation of glucose by yeasts [5].



For the addition of the microorganisms to the lime mortar three strategies were examined: 1) addition of microorganisms in their growth medium (CO_2 production outside the mortar), 2) addition of microorganisms without their growth medium (CO_2 production inside the mortar) and 3) addition of microorganisms immobilized on aggregates (CO_2 production inside the mortar).

II. MATERIALS AND METHODS

A. Materials

A hydrated commercial lime powder (Supercalco 90) and limestone aggregates 0-2 mm, both supplied by Carmeuse, were used for the preparation of the mortar.

For the immobilization of the microorganisms two types of aggregates were selected: the limestone aggregates used for the preparation of the mortar and round expanded clay grains 0-2 mm (argex: AR 0/2).

The microorganisms used for the addition to the air lime mortar were evaluated upon their survival and activity at high pH values and CO_2 production. The bacteria were selected

from the 'Belgian co-ordinated collections of micro-organisms' (BCCM/LMG). Table 1 Gives an overview of the selected bacteria. For the oxidation of glucose *Saccharomyces cerevisiae* or just ordinary yeast for use in bread was used.

The nutrients necessary for the three metabolic pathways were respectively: 1) urea (U), 2) calcium acetate (CA) and 3) glucose (G).

Table 1: Overview of the selected bacteria.

Strain	Bacteria
LMG 7130	<i>Sporosarcina pasteurii</i> (SP) - ureolytic
LMG 22257	<i>Bacillus sphaericus</i> (BS) - ureolytic
LMG 7120	<i>Bacillus alcalophilus</i> – alkaliphilic
LMG 17943	<i>Alkalibacillus haloalkaliphilus</i> - alkaliphilic

B. Methods

The composition of the mortar is based on the bulk density of the limestone aggregates. The volume of the lime is calculated so that the lime would fill all the voids between the grains of the sand.

For the mixing a table model Hobart mixer was used. The mixing procedure consisted of 0,5 min mixing the dry aggregates and lime; 1 min mixing while adding the water or microorganisms; 0,5 min scraping and homogenizing, 2 min mixing. All mixing was done at low speed.

Furthermore, mortar prisms with dimension 40 x 40 x 160 mm³ were cast. These specimens were stored at 20°C and 65% RH, until the age of 28 days and were demoulded after 7 days. At the age of 28 days bending tensile tests and compressive tests have been realized according to the European Standard EN 1015-11 (1999).

III. RESULTS AND DISCUSSION

The most remarkable results concerning the compressive strength are shown in Figure 1 for the addition of microorganisms with or without their growth medium and in Figure 2 for the addition of microorganisms immobilized on aggregates.

For *Bacillus sphaericus* (BS) the addition without growth medium resulted in a higher compressive strength than the addition with growth medium. This is due to the presence of CO₃²⁻ ions present in the growth medium. They lead to a fast precipitation of small CaCO₃-crystals which do not contribute to the strength..

The highest compressive strength was obtained with the LMG 7120 –GM + CA. This was however mostly attributable to the presence of the 25% CA.

The compressive strength obtained by yeast in water + 25% G was not different from the compressive strength obtained by the addition of glucose without yeast. Probably the pH level in the mortar is to high for the yeast cells to survive.

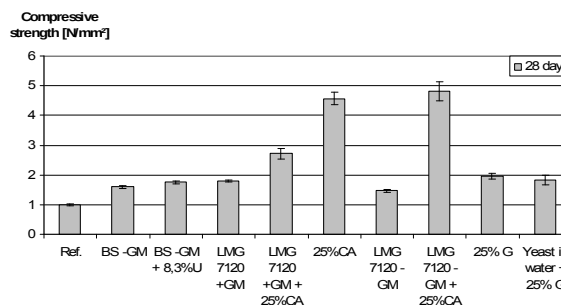


Figure 1: Compressive strength of the mortars with addition of the microorganisms with or without growth medium (+/- GM).

For the immobilization of the microorganisms on the limestone aggregates the best results were obtained by *Sporosarcina pasteurii* (SP) in combination with urea and for *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) with and without calcium acetate.

For the immobilization on argex the results of *Bacillus sphaericus* (BS) and yeast with and without nutrients are comparable.

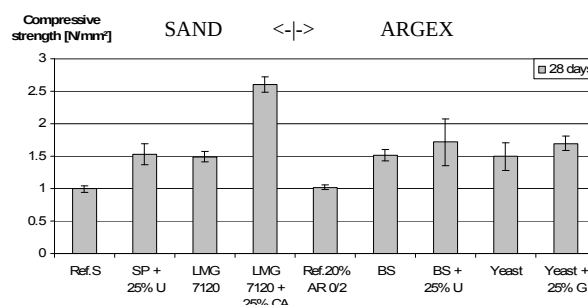


Figure 2: Compressive strength at the age of 28 days for the addition of microorganisms immobilized on sand and argex.

IV. CONCLUSION

The results are promising, but further research is necessary to make clear whether the increase in compressive strength is due to the activity of the bacteria.

ACKNOWLEDGEMENTS

Tests were carried out within the framework of a master's thesis at the faculty of civil engineering of Ghent University.

REFERENCES

- [1] M.L.P. Baccaro, S. Balzi, L. Del Chiaro, S. Vannucci, *The Effects of the Strong Use of Cements in Restoration: The Case of Barga Duomo (Northern Tuscany)*, Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. 2. Venice, 19-24 June 2000, vol. 2, 2000, p 3-12.
- [2] B. Johannesson, P. Utgenannt, *Microstructural changes cause by carbonation of cement mortar*, Cem. Concr. Res. 31, 2001, p 925-931.
- [3] R.A. Brune, Y.Y. Chen, *Bacterial ureases in infectious diseases*, Microbes and infection 2, 2000, p 533-542.
- [4] O. Braissant, E.P. Verrecchia, M. Aragno, *Is the contribution of bacteria to terrestrial carbon budget greatly underestimated?*, Naturwissenschaften 89(8), 2002, p 366-370.
- [5] J.S. Leyva, M. Manrique, *Regulation of fermentative CO₂ production the food spoilage yeast Zygosaccharomyces bailii*, Enzyme and microbial technology 24, 1999, p 270-275.

1	Literatuuronderzoek	6
1.1	<i>Inleiding.....</i>	6
1.2	<i>Het gebruik van kalk door de eeuwen heen.....</i>	7
1.3	<i>Soorten kalk</i>	9
1.3.1	Luchtkalk	10
1.3.2	Hydraulische kalk	10
1.4	<i>Kalk versus Portlandcement</i>	11
1.4.1	Voordelen kalk.....	11
1.4.2	Nadelen kalk.....	13
1.4.3	Voordelen Portlandcement.....	15
1.4.4	Nadelen Portlandcement.....	16
1.5	<i>Grondstoffen van kalkmortel</i>	16
1.5.1	Het bindmiddel kalk	17
1.5.1.1	Het ontstaan van kalksteen	17
1.5.1.2	De kalkcyclus	17
1.5.1.3	Het blussen van kalk	19
1.5.1.4	Keuze van het bindmiddel	20
1.5.2	Zand	22
1.5.2.1	Korrelvorm.....	22
1.5.2.2	Korrelgrootteverdeling	23
1.5.2.3	Mineralogische samenstelling	24
1.5.3	Water	26
1.5.4	Puzzolanen.....	27
1.6	<i>Mengverhoudingen</i>	28
1.7	<i>Bewaring</i>	30
1.8	<i>Verharding</i>	32
1.8.1	Carbonatatie of uitharding van luchtkalk	33
1.8.2	Hydratatie of uitharding van hydraulische kalk.....	37
1.8.3	Opvolging verharding met behulp van ultrasoonmetingen	37
1.8.4	Autogene verharding	39
1.9	<i>Microbiële CO₂-productie</i>	42
1.9.1	CaCO ₃ -precipitatie: 4 beïnvloedende factoren	42
1.9.2	Microbiologische invloed	43
1.9.2.1	Hydrolyse van ureum	44

1.9.2.2	Oxidatie van organische zuren	45
1.9.2.3	CO ₂ productie door middel van gisten	46
1.9.3	Toepassingen	46
1.10	Doelstellingen	49
2	Materialen en methoden	50
2.1	Materialen	50
2.1.1	Kant-en-klare mortels	50
2.1.1.1	Niet – hydraulische kalkmortels	50
2.1.1.2	Natuurlijk hydraulische kalkmortels	51
2.1.2	Zelf samengestelde mortels	52
2.1.2.1	Bindmiddel kalk	52
2.1.2.2	Zand	52
2.1.2.3	Argex	55
2.1.3	Micro-organismen	56
2.1.3.1	Keuze van de micro-organismen	57
2.1.3.2	Bewaring van de micro-organismen	58
2.1.3.3	Opkweek van de micro-organismen	58
2.1.3.4	Gisten	59
2.1.4	Additieven	60
2.1.4.1	Hydrolyse van ureum	60
2.1.4.2	Oxidatie van organische zuren	60
2.1.4.3	Oxidatie van glucose	61
2.1.4.4	Ammonificatie van aminozuren	61
2.1.4.5	Carbonaat bevattende additieven	62
2.1.4.6	Calciumchloride	64
2.2	Methoden	64
2.2.1	Mortel maken	64
2.2.2	Immobilisatie	66
2.2.3	Flow	67
2.2.4	Bewaring van de proefstukken	68
2.2.5	Ultrasoononderzoek	69
2.2.6	Buigproeven	71
2.2.7	Drukproeven	72
2.2.8	Bepalen carbonatatiediepte	73
3	Resultaten en Discussie	74

3.1	<i>Kant-en-klare kalkmortels</i>	74
3.1.1	Calcideco: niet-hydraulische kalk	74
3.1.1.1	Referentiemortel	74
3.1.1.2	Hydrolyse van ureum: enzymatisch	77
3.1.1.3	Ammonificatie van aminozuren	81
3.1.1.4	Oxidatie van organische zuren	83
3.1.1.5	Oxidatie van glucose	85
3.1.1.6	Overige additieven	86
3.1.1.7	Hydrolyse van ureum: microbiologisch	90
3.1.2	UNILIT 35: natuurlijk hydraulische kalk	92
3.1.2.1	Referentie mortel	92
3.1.2.2	Hydrolyse van ureum: enzymatisch	94
3.2	<i>Zelf samengestelde kalkmortels</i>	95
3.2.1	Referentie	96
3.2.1.1	Invloed van versnelde carbonatatie	97
3.2.1.2	Invloed van het type zand	98
3.2.1.3	Invloed van een gedeeltelijke vervanging van het zand door argex	101
3.2.2	Hydrolyse van ureum: enzymatisch	107
3.2.3	Hydrolyse van ureum: microbiologisch	111
3.2.3.1	Ureolytische micro-organismen in medium	112
3.2.3.2	Ureolytische micro-organismen afgecentrifugeerd	116
3.2.3.3	Ureolytische micro-organismen geïmmobiliseerd	124
	Immobilisatie op geëxpandeerde klei	124
	Immobilisatie op kalksteenzand	130
3.2.4	Oxidatie van organische zuren	133
3.2.4.1	Alkalifiele micro-organismen in medium	133
3.2.4.2	Alkalifiele micro-organismen afgecentrifugeerd	136
3.2.4.3	Alkalifiele micro-organismen geïmmobiliseerd	142
	Immobilisatie op geëxpandeerde klei	142
	Immobilisatie op kalksteenzand	149
3.2.4.4	Alternatieven voor calcium acetaat	152
3.2.5	Oxidatie van glucose	155
3.2.5.1	Gisten in medium en opgelost in water	155
3.2.5.2	Gisten geïmmobiliseerd	160
3.2.6	Versnelde carbonatatie met behulp van carbonaat bevattende additieven	163
4	Algemene discussie	167

4.1	<i>De verwerkbaarheid</i>	167
4.2	<i>Bewaring</i>	170
4.3	<i>Druksterkte</i>	170
4.4	<i>Carbonatatiediepte</i>	174
4.5	<i>Uitbloeiingen</i>	175
4.6	<i>Snelheid van verharding</i>	175
4.7	<i>Kostenbalans</i>	175
5	Besluit en verder onderzoek	177
6	Referenties	180

1 Literatuuronderzoek

1.1 Inleiding

In de huidige bouwpraktijk wordt voor het metselen en voegen vooral mortel gebruikt waarin portlandcement het enige of voornaamste bindmiddel is. Dit in tegenstelling tot vroeger, toen kalk het standaard bindmiddel was [1, 2]. Vanaf het einde van de negentiende eeuw hebben cementgebonden mortels steeds nadrukkelijker de plaats van kalkgebonden mortels ingenomen, waardoor veel kennis over kalkmortels verloren gegaan is [2, 3]. Voor deze omschakeling zijn meerdere redenen aan te wijzen. Dat een cementmortel veel sneller de eindsterkte bereikt is misschien wel de belangrijkste. De bouwpraktijk heeft zich moeten aanpassen aan een steeds groter wordende behoefte aan bouwwerken, zoals huizen, fabrieken, scholen en civieltechnische werken. Dit was vooral het gevolg van de bevolkingsaanwas en industrialisatie. De explosieve groei van de bouwproductie direct na de Tweede Wereldoorlog, waarbij herstel van oorlogsschade en lediging van een substantiële woningnood gelijktijdig moesten worden aangepakt, vormt daarin een mijlpaal. Snel bouwen was een noodzaak geworden en dat kon met cementgebonden mortels. [4] Momenteel is er echter sprake van een herontdekking van kalkgebonden mortels, met name voor de toepassing in de restauratie- en renovatiesector. Die toepassing is gestoeld op het compatibiliteitsprincipe [5]: restauratiemortels moeten goed samen kunnen gaan met de historische materialen. In de dagelijkse restauratiepraktijk wordt tegenwoordig nogal eens gewerkt met mortels die niet of onvoldoende compatibel zijn. Dit leidt tot minder duurzaam werk en kan op termijn tot schade leiden [6-8]. In veel gevallen zijn kalkmortels meer compatibel met historisch metselwerk dan de cementmortels uit de nieuwbouwpraktijk. Historische toepassingen van kalkmortel die vandaag nog in goede staat zijn tonen aan dat kalkmortel – indien ze de juiste samenstelling had en vakkundig was verwerkt – erg duurzaam kan zijn.

1.2 Het gebruik van kalk door de eeuwen heen

In Europa werd kalk als bindmiddel voor mortels waarschijnlijk voor het eerst gebruikt in **Griekenland** [9]. Daar werd het rond 600 v.Chr. vooral gebruikt voor het afwerken van in klei of leem opgetrokken metselwerk. Pas later, in de periode 200-100 v.Chr. werd het ook gebruikt als metselmortel. De mortel had soms hydraulische¹ eigenschappen doordat zand van vulkanische oorsprong of gemalen dakpanscherven werden gebruikt. De Grieken en later ook de Romeinen schijnen ook schelpen te hebben gebruikt als grondstof voor kalk.

De Romeinen hebben de kalkmorteltechnologie tot hoge ontwikkeling gebracht. Ze slaagden erin metselwerkstructuren en zelfs een soort beton te vervaardigen met kalk als bindmiddel. Hiermee bouwden ze koepels en bogen die lange tijd niet geëvenaard werden, zoals bijvoorbeeld de koepel van het Pantheon in Rome. In Romeinse geschriften zijn talrijke vermeldingen van het gebruik van kalkmortels terug te vinden. Vitruvius, een architect van de eerste eeuw, geeft de meest volledige beschrijving van de samenstellende delen van een kalkmortel en hun gebruik. In zijn Tien boeken over architectuur [10], die wellicht een goede weergave zijn van de gangbare bouwpraktijk, staan veel gegevens die de technologie van de kalkmortel in die tijd weergeven.

Na het blussen [van de kalk] moet men de mortel mengen, ingeval van grovezand: drie delen zand op een deel kalk; bij rivier- of zeezand: twee delen zand op een deel kalk. Zo wordt de juiste mengverhouding verkregen. Bij toepassing van rivier- of zeezand geeft ook toevoeging van een derde deel fijngestampte en gezeefde baksteen een speciemengsel dat beter is in het gebruik. [Vitruvius s.a. II, 5, 1.]

Vitruvius beschouwde het zeezand als minderwaardig omdat het gebruik ervan gevaar inhield van uitbloeien van het zout. Hij raadde het gebruik van zand uit de omgeving van de Vesuvius aan voor morteltoepassingen die met water in contact komen. Deze materialen noemt men nog steeds puzzolanen, een naam die afgeleid is van de ontginningsplaats te Puzzuoli, aan de voet van de Vesuvius.

Tijdens **de Middeleeuwen** vonden er geen wezenlijke veranderingen plaats in de ontwikkeling en het gebruik van kalk. Productnamen werden bepaald door de plaats van herkomst, de plaats waar het product werd vermalen of gekeurd en verhandeld. Dordrecht

¹ Hydraulisch: verhardend door een chemische reactie met water.

was een belangrijk handelscentrum voor kalk en tras. Luikse kalk werd beschouwd als een van de belangrijkste soorten steenkalk in Nederland en bleek geschikt voor alle soorten werk.

Vanaf de **18^e eeuw** vindt er een ommekeer plaats. Men gaat bewust, deels omdat men minder afhankelijk wil zijn van de steeds duurder wordende tras, op zoek naar hydraulische componenten om waterhardende mortels te maken. Zo laat in 1783 Adriaan de Booy het zogenaamde 'Amsterdams of Caziuscement' patenteren en dit gebeurt ook in 1796 met het 'Parkers of Roman cement' uit Engeland. De term cement wordt in die tijd gebruikt voor hydraulische kalkmortels en voor puzzolanen. Roman cement werd vervaardigd door kalksteen met een hoog percentage kleimineralen te branden waardoor een natuurlijk hydraulisch bindmiddel ontstond. Het heeft duidelijk overeenkomsten met het later ontwikkelde Portlandcement. In 1812 toonde Vicat aan dat de hydrauliteit het gevolg is van het samen branden van kalk en bestanddelen van klei. Onder invloed van de warmte is er eerst ontwatering van de klei, vervolgens een chemische ontbinding van de kalk en tenslotte een chemische binding tussen het calciumoxide en het siliciumoxide, ijzeroxide en aluminiumoxide uit de kleimineralen. Afhankelijk van het kleigehalte, de baktemperatuur en de duur van het branden loopt de reactie meer of minder ver door en dat bepaalt de graad van hydrauliteit.

In de **19^e eeuw** wordt voor de uitvoering van waterbouwkundige werken nog steeds het meest gebruik gemaakt van kalk en tras. Joseph Aspdin, een metselaar uit Wakefield, krijgt in 1824 een octrooi op een cement dat volgens hem zo hard werd als de steen van Portland. Zo ontstond Portlandcement. De samenstelling van dit Portlandcement is sindsdien sterk geëvolueerd. L.C. Johnson (1835) ontdekt dat de klinker die ontstaat door het sinteren (gedeeltelijk smelten) van de kalk en de kleiachtige bestanddelen, veel betere resultaten geeft, als deze maar fijn gemalen wordt. Wat nu bekend staat als Portlandcement is het product dat wordt verkregen door het malen van de klinker die ontstaat uit het verhitten tot 1450°C van de grondstoffen, waaraan gips – als bindingsvertrager – is toegevoegd. Sinds de 19^{de} eeuw zijn de basisprincipes van de productie van Portlandcement niet veranderd, maar wel zijn door verder wetenschappelijk onderzoek allerlei verfijningen en varianten van dit cement ontwikkeld.

Vanaf het begin van de **20^{ste} eeuw** ontwikkelt het gebruik van Portlandcement zich sterk. Langzaam verdringt het gebruik van cement dat van kalk, met als belangrijkste reden dat met cement veel sneller kan worden gebouwd. Het geloof in de grote sterkte en de snelle uitharding van Portlandcement heeft ertoe geleid dat veel architecten in het begin van de twintigste eeuw het aspect duurzaamheid uit het oog verloren.

De mortel werd **in de Verenigde Staten** in de periode 1915 – '30 steeds rijker aan cement. Kort daarop ontstond een epidemie van lekkend metselwerk in gebouwen die met zandcementmortels waren gebouwd [11]. Een nieuwe commerciële activiteit zag het daglicht: de waterafdichtingsfirma's. De brosheid, de grotere krimp en de minder goede verwerkbaarheid van deze (rijke) cementmortels leidden ertoe dat de hechting van de mortel aan de baksteen minder volledig was, waardoor er meer gevaar was voor waterdoorslag door het metselwerk. Daarop ging in de Verenigde Staten de slinger weer de andere kant op en werd weer meer kalk in de metselmortel gebruikt. Ook de chemische industrie sprong op de kar en ontwikkelde luchtbelvormers en superplastificeerders om de verwerkbaarheid van de cementmortels te verbeteren. Het gebruik van kalk en Portlandcement als bindmiddel blijft echter vrij courant in de Verenigde Staten.

In België is het gebruik van kalk in metselmortel eerder afgenomen. Met de opkomst van Portlandcement als bindmiddel van mortels is ook de kennis van kalkmortels en de vaardigheid om er mee om te gaan grotendeels verloren gegaan. Daardoor ontstaat de vicieuze cirkel, dat kalkmortels niet meer gekend zijn omdat ze niet meer worden toegepast en dat ze niet meer worden toegepast omdat ze niet meer gekend zijn. Maar de interesse in de restauratiesector tezamen met de aandacht voor duurzaam bouwen lijken de laatste jaren toch een kentering in de verminderde aandacht voor kalk te veroorzaken. [4]

1.3 Soorten kalk

Door het feit dat kalk als bindmiddel stilaan uit de vergetelheid raakt, komt ook aan het licht dat nogal wat verwarring heerst in het woordgebruik rond kalk. Daarom is het nuttig om een overzicht te geven van de verschillende soorten kalk. De Belgische norm NBN B13-001 (woordenlijst voor kalk) van 1976 legt volgende begrippen vast [12].

Kalk is de algemene term die slaat op alle fysische en chemische vormen waarin CaO kan voorkomen:

- hetzij in de min of meer zuivere toestand van calciumoxide (CaO)
- hetzij in de min of meer zuivere toestand van calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na reactie van CaO met water
- hetzij CaO in aanwezigheid van silicaten, aluminaten en silico-aluminaten van calcium, na omzetting binnen de voorgeschreven voorwaarden van temperatuur en van verhoudingen met materialen op basis van aluminiumoxide (Al_2O_3) en van silica (SiO_2)

1.3.1 Luchtkalk

Luchtkalk is een product dat grotendeels bestaat uit calciumoxide of uit calciumhydroxide en dat de eigenschappen bezit langzaam te verharden aan de lucht onder de gezamenlijke werking van atmosferische waterdamp en van atmosferische koolstofdioxide; het verhardt niet onder water en heeft bijgevolg geen hydraulische eigenschappen.

- **Ongebluste kalk¹** is luchtkalk die grotendeels bestaat uit calciumoxide en vertoont een min of meer intense en vlugge exotherme reactie in aanwezigheid van water.
 - o Ongebluste **mager** kalk: ongebluste kalk waarvan het conventioneel gehalte aan calciumoxide minder bedraagt dan 88%.
 - o Ongebluste **vette** kalk: ongebluste kalk waarvan het conventioneel gehalte aan calciumoxide gelijk is aan of meer bedraagt dan 88%.
- **Kalkhydraat** is luchtkalk die grotendeels bestaat uit calciumhydroxide bekomen door het blussen van de ongebluste kalk. Het geeft in aanwezigheid van water geen exotherme reactie en doet zich voor onder de vorm van een droog poeder. Kalkhydraat is ook gekend onder de benaming 'gebluste kalk'.
 - o **Mager** kalkhydraat: kalkhydraat waarvan het conventioneel gehalte aan calciumhydroxide minder bedraagt dan 92%.
 - o **Vet** kalkhydraat: kalkhydraat waarvan het conventioneel gehalte aan calciumhydroxide gelijk is aan of meer bedraagt dan 92%.
- **Kalkdeeg** is luchtkalk onder de vorm van deeg, hoofdzakelijk bestaande uit calciumhydroxide en water. Het wordt bekomen door blussen van ongebluste kalk met een overmaat van water of door menging van kalkhydraat met water.

1.3.2 Hydraulische kalk

Hydraulische kalk is een product dat een min of meer grote verhouding van silicaten, van aluminaten en van silico-aluminaten van calcium bevat, gevormd op basis van silico-aluminiumoxide, enerzijds, en van calciumoxide, anderzijds. Het bezit de eigenschap te binden en te verharden onder water, en is dus een hydraulisch bindmiddel.

¹ Blussen van kalk zie § 1.5.1.3

- **Natuurlijk hydraulische** kalk is het resultaat van het branden van natuurlijke kalksteen die min of meer silico-aluminiumoxide (klei) houdend is. De kalksteen bevat minstens 9 tot 12 % kleiachtige elementen [4].
- **Kunstmatig hydraulische** kalk is hydraulische kalk waarvan de essentiële actieve elementen bekomen worden door het branden tot gedeeltelijke smelting van een bepaald mengsel van kalksteen, silica, en in een geringe verhouding, van aluminiumoxide en ijzeroxide, met of zonder toevoeging van andere bestanddelen: slakken, puzzolanen¹, kalksteenfiller, kalkhydraat.

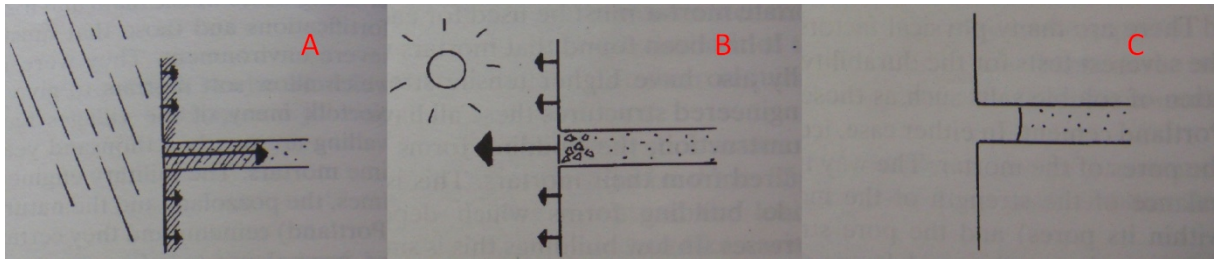
De huidige Europese norm EN 459-1 voorziet in de definitie van verschillende soorten luchtkalk en hydraulische kalk. Volgens het Kalkboek [4] zijn deze definities echter onvoldoende genuanceerd en wordt er onvoldoende onderscheid gemaakt tussen de verschillende soorten hydraulisch verhardende verbindingen. Het verschil tussen hydraulische kalk en cement wordt nu juist voor een belangrijk deel bepaald door verschillen tussen de hydraulisch verhardende verbindingen in deze bindmiddelen.

1.4 Kalk versus Portlandcement

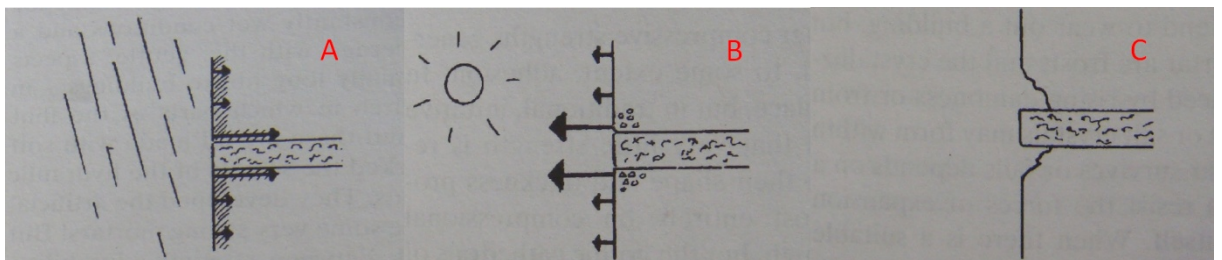
1.4.1 Voordelen kalk

Kalkmortels vertonen een **hoge plasticiteit** en daaraan gekoppeld een goede verwerkbaarheid. Doordat het kalkhydraat (het bindmiddel van de mortel) bestaat uit zeer fijne deeltjes houdt de specie het mortelwater goed vast. Door hun hoge waterretentiecapaciteit treedt het vochtverlies, ten gevolge van verdamping en opzuiging door aangrenzende materialen, gelijkmatig op [1]. Hun **hoge open porositeit** maakt kalkmortels doorlatend, waardoor ze de optimale weg vormen voor vochttransport dat eventueel schadelijke zouten bevat (Figuur 3) [1]. In metselwerk heeft dit tot gevolg dat de voeg aangetast wordt en de baksteen intact blijft. De kalkmortelvoeg **offert zichzelf op** voor de baksteen [13]. Dit concept wordt verduidelijkt in Figuur 1 en Figuur 2.

¹ Puzzolanen: Poedervormige stof die aan specie wordt toegevoegd en met de vrije kalk en water uit de specie reageert onder vorming van reactieproducten die een bijdrage leveren aan de sterkte en de waterdichtheid van de mortel. Genoemd naar het Italiaanse Puzzuoli aan de voet van de Vesuvius.



Figuur 1 - Muur gevoegd met kalkmortel. A: Regen dringt makkelijker binnen via de mortel dan via de steen. B: Bij uitdroging komen oplosbare zouten naar het oppervlak van de mortel en niet naar het oppervlak van de steen. C: De zoutkristallen beschadigen de mortel en niet de steen. [14]



Figuur 2 - Muur gevoegd met cementmortel. A: Regen dringt makkelijker binnen via de stenen dan via de mortel. B: Bij uitdroging komen oplosbare zouten naar het oppervlak de stenen. C: De zoutkristallen beschadigen de stenen en niet de mortel. [14]

Vanuit het standpunt van de restauratiesector is het beter een wat minder duurzame, zachte voeg aan te brengen die de oorspronkelijke steen beschermt, dan een dichtere, hardere en duurzamere voeg die mogelijk tot schade aan de oorspronkelijke steen kan leiden. Bovendien bevatten kalkmortels geen zouten die kunnen kristalliseren.



Figuur 3: Zoutuitbloei op in goede staat verkerend 19de eeuws kalkvoegwerk. Door de open structuur van de kalkmortel kunnen vocht en zouten vrij naar buiten treden zonder dat daarbij schade ontstaat. [15]

Het mechanisch gedrag van kalkmortels verschilt veel van het gedrag van cementmortels. Kalkmortels bezitten een hoge elasticiteit en vervormingscapaciteit [16] en zijn in staat om zich aan te passen aan vervormingen die het metselwerk ondergaat [17]. Deze vervormingen kunnen het gevolg zijn van zettingen van het metselwerk of het verschil in lineaire uitzettingscoëfficiënt tussen baksteen en mortel. Wanneer deze vervormingen langzaam verlopen zullen daarbij meestal geen scheuren ontstaan. Door de trage uitharding blijft het metselwerk gedurende lange tijd vervormbaar. Omdat de vervormbaarheid van de niet gecarbonateerde kalkmortel groter is dan van de gecarbonateerde kalkmortel behoudt de metselwerkstructuur aldus tot lang na zijn afwerking een zekere vervormbaarheid [3]. Naast zijn grotere vervormbaarheid bezit een kalkmortel ook een zeker zelfherstellend vermogen (self-healing) [1]. Dit gebeurt door het oplossen van nog niet gecarbonateerde luchtkalk in water waardoor een met calciumhydroxide verzadigd water ontstaat dat migreert naar de scheurtjes aan het oppervlak en daar opnieuw carbonateert.

Het feit dat kalkmortel zachter is dan portlandcementmortel zorgt voor een minder harde leefomgeving, met minder echo. Meer nog, door zijn grotere vervormbaarheid laat kalkmortel gebouwen 'ademen' waardoor condensatie binnen gebouwen verminderd wordt [18].

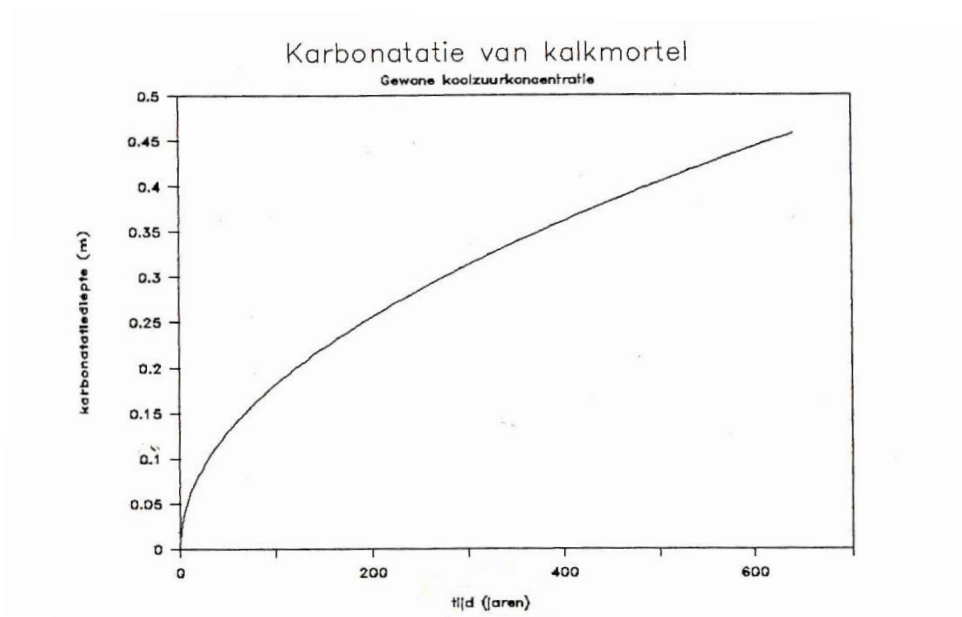
Bij drukbelasting wordt het gedrag van metselwerk vooral bepaald door de vervormbaarheid van de mortel en niet door de sterkte ervan. De druksterkte van metselwerk hangt vooral af van de treksterkte van de baksteen. Daarom heeft het gebruik van de wat zwakkere en vervormbare kalkmortel maar zelden een negatieve invloed op het mechanisch gedrag van metselwerk. [4]

Meestal zijn kalkmortels meer compatibel met historisch metselwerk dan de cementmortels uit de nieuwbouwpraktijk. Deze **compatibiliteit** wordt in verschillende aspecten weerspiegeld: de chemische compatibiliteit tussen de herstelmortel en de oorspronkelijke materialen; de fysische compatibiliteit, met speciale aandacht voor oplosbaarheid en vochttransport; structurele en mechanische compatibiliteit (de sterkte van de herstelmortel moet gelijkaardig zijn aan de sterkte van de oude stenen). [5]

1.4.2 Nadelen kalk

De trage verharding van kalkmortels is een van hun belangrijkste nadelen. Het principe van de uitharding van de luchtkalk is gebaseerd op een reactie van de kalk met het CO₂ uit de lucht (carbonatatie). Het carbonatatieproces treedt in eerste instantie op aan de buitenkant van de mortel, waar deze in contact is met de CO₂-houdende lucht en langzaam neemt de dikte van de gecarbonateerde buitenlaag van de mortel toe. De voortgang van deze carbonatatie wordt gestuurd door de mate waarin CO₂ door de gecarbonateerde mortellaag

kan diffunderen. Op Figuur 4 is het verloop van de carbonatatie diepte van kalkmortel bij een normale CO₂-concentratie (0,033 ± 0,001%(v/v) [19]) in de lucht weergegeven.



Figuur 4: Verloop van de carbonatatie diepte van kalkmortel bij een normale CO₂-concentratie in de lucht. [3]

Van Balen [3] toonde aan dat de carbonatatie de porositeit vermindert omdat de poriën met een kleine diameter door de kristallisatie van calciumcarbonaat 'dichtslibben'. Deze structuurverandering heeft nagenoeg geen invloed op de diffusieweerstand voor CO₂ of waterdamp omdat vooral de grotere poriën bepalend zijn voor deze weerstand. In tegenstelling tot wat vaak wordt beweerd, bleek uit deze studie dat de diffusieweerstand van kalkmortel niet toeneemt door de carbonatatie.

De diffusie van CO₂ in water is veel trager dan in lucht. De binaire diffusiecoëfficiënt in lucht is $1390 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; in water is dit $10^4 - 10^5$ keer minder [20]. Carbonatatie vertraagt dus wanneer het materiaal verzadigd is met water. Het optimale watergehalte voor carbonatatie is het watergehalte dat correspondeert met maximale absorptie op het oppervlak van de poriën voordat capillaire condensatie optreedt. Het watertransport bij droging kan opgesplitst worden in twee fasen, namelijk het capillaire water transport dat gevolgd wordt door waterdampdiffusie. Gedurende de eerste drogingsfase treedt nauwelijks carbonatatie op omdat de poriënstructuur niet voldoende open is om CO₂-diffusie toe te laten. Het watergehalte speelt dus een belangrijke rol in de diffusie van CO₂ in de kalkmortel [20].

Een eerste gevolg van de tragere uitharding is een grotere impact van de omgevingsfactoren zoals temperatuur, wind, slagregen, zon, oriëntatie,... Deze eigenschap heeft verstrekende gevolgen op het vlak van werfplanning en werfinrichting. Zo kan bijvoorbeeld het afzeilen van

de stelling zich in bepaalde omstandigheden opdringen. De trage binding verhoogt ook de kans dat een nog niet uitgeharde mortel in een vorstperiode terecht komt, zodat vorstschade kan optreden.

Kalkmortels bereiken op korte termijn een beduidend **lagere druksterkte** dan cementgebonden mortels. Uit de experimenten van Lanas [5] worden voor luchtkalkmortels met een binder granulaat verhouding van 1:1¹ na 1 jaar druksterktes bekomen tussen 2,30 en 5,36 N/mm² met een gemiddelde van 3,92 N/mm².

Vanuit esthetisch oogpunt worden de mogelijke kalkuitbloeiingen vaak als nadelig beschouwd. Op metselwerk van bakstenen met een lage waterabsorptie kan uitspoeling en uitbloei van kalk optreden. De kalkuitbloei is zichtbaar als een witte afzetting op de mortelvoegen. Uitspoeling van kalk is zichtbaar als een witte afzetting op het zichtvlak van de stenen of als een smalle vlek onder de stootvoegen. Als het regent, worden de mortelvoegen overmatig belast als gevolg van de lage waterabsorptie van de stenen. Door deze vaak langdurige overbelasting van de poriën in de mortelvoegen wordt de toetreding van CO₂ uit de lucht verhinderd. Daardoor wordt carbonatatie van de 'vrije' kalk in de mortelvoeg vertraagd. Als gevolg van deze overbelasting met regenwater vindt tevens uitspoeling over het metselwerkoppervlak plaats, waarbij kalk uiteindelijk carbonateert door reactie met CO₂ uit de lucht en zo het witte calciumcarbonaat vormt.

1.4.3 Voordelen Portlandcement

Portlandcement bestaat voor minimaal 90% uit portlandklinker, voor maximaal 5% uit gips (waardoor de uithardingstijd bepaald wordt), en voor 5% uit andere toeslagstoffen. Portlandcement wordt bekomen door een nauwkeurig gedoseerd mengsel van grondstoffen (kalk en klei) te verhitten tot 1450°C (sinteren) en de aldus verkregen portlandcementklinker na koeling fijn te malen. In functie van een bepaalde maalfijnheid wordt een cement vervaardigd in de sterkteklassen 32,5 ; 42,5 of 52,5 MPa. De sterkteklasse van een cement bepaalt de minimale druksterkte gemeten na 28 dagen op normprisma's.

Cementgebonden mortels **verharden** veel **sneller** dan kalkmortels en bereiken ook een **hogere eindsterkte**. Hierdoor kan het metselwerk veel sneller opgetrokken worden.

¹ 1:1 is de volume verhouding die de hoogste druksterktes levert in 5. Lanas J. and Alvarez J. I., *Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behavior*, in *Cement and Concrete Research*. 2003. p. 1867-1876. het onderzoek van J. Lanas.

1.4.4 Nadelen Portlandcement

Cementgebonden reparatiemortels bevatten **oplosbare zouten** die een potentieel gevaar vormen voor de oorspronkelijke mortel die bij uitkristalliseren van de zouten schade kan oplopen. Ook zijn cementgebonden mortels **minder doorlatend** dan kalkmortels waardoor het vochttransport door de steen zal optreden in plaats van door de voeg. Indien het vochttransport zouten bevat of bij vorst kan dit tot schade aan de steen leiden die niet zo eenvoudig te vervangen is als een voeg. Door zijn hoger druksterkte is een cementgebonden mortel **minder flexibel** dan een kalkmortel waardoor hij niet is staat is zich aan te passen aan de bewegingen van het metselwerk. Hierdoor ontstaan spanningen die tot breuk kunnen leiden van het metselwerk. Dit alles maakt dat cementgebonden mortels niet compatibel zijn met historisch metselwerk. Het gebruik van Portlandcement voor restauratiemortels is geen duurzame oplossing en heeft in het verleden vaak tot schade aan authentieke gesteenten geleid.



Metselwerk dat is opgetrokken met kalkmortel en zachte rode baksteen. De relatief harde, later als reparatie aangebrachte cementvoeg werkt zich op veel plaatsen los en veroorzaakt schade aan de baksteen. [15]

1.5 Grondstoffen van kalkmortel

Een mortel komt tot stand door bindmiddel en toeslagmaterialen te mengen. Het grootste deel van een mortel bestaat meestal uit toeslagmateriaal (granulaat). Bij een metsel- of voegmortel is dat doorgaans zand. Het bindmiddel moet de korrels van het granulaat aan elkaar en aan de baksteen binden. Soms worden ook hulpstoffen toegevoegd. De aard en de verhoudingen van al deze bestanddelen zijn bepalend voor het uithardingsproces en de eigenschappen bij verwerking en na verharding.

1.5.1 Het bindmiddel kalk

Bij kalkmortels bestaat het bindmiddel uit luchtkalk (calciumhydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) of uit hydraulische kalk. Het **bindmiddel kalk**, verder kortweg kalk genoemd, kan worden gemaakt van kalksteen of van schelpen, die beide bestaan uit calciumcarbonaat.

1.5.1.1 Het ontstaan van kalksteen

De grondstof kalksteen is een gesteente, dat ontstaan is door verharding van carbonaatafzettingen (kalkafzettingen), die in water (in een zee of een meer) zijn gevormd door anorganische of organische processen. Door hun wijze van ontstaan, namelijk de opeenvolgende sedimentatie, of accumulatie van carbonaat, behoren de kalkstenen tot de sedimentaire gesteenten. Onder de anorganische processen worden alle vormen van neerslag van carbonaat verstaan, waarbij het carbonaat ten gevolge van oververzadiging uit het water neerslaat. Bij organische processen die het ontstaan van carbonaatafzettingen tot gevolg hebben is de kalk afkomstig uit de skeletjes van zeediertjes, zoals schelpen, koralen, kalkalgen en zeer kleine, in het water zwevende organismen. [4]

1.5.1.2 De kalkcyclus

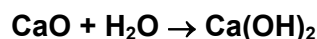
De kalksteen of schelpen worden in een kalkoven bij een temperatuur tussen 900 en 1100°C gebrand. Bij het branden wordt calciumcarbonaat (CaCO_3 of calciet) omgezet in calciumoxide (CaO , levende of ongebluste kalk). Hierbij ontsnapt CO_2 .

[bij 900°C]

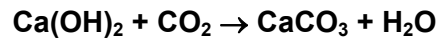


Indien het **branden van kalk** gebeurt bij een te hoge temperatuur krijgt men doodgebrande kalk die niet goed blust en niet goed bindt. Bij te lage temperatuur wordt de kalksteen onvolledig gecalcineerd en wordt dus in de mortel een gedeelte kalksteen (die niet aan de verhardingsreactie zal bijdragen) in plaats van (reactieve) kalk verwerkt.

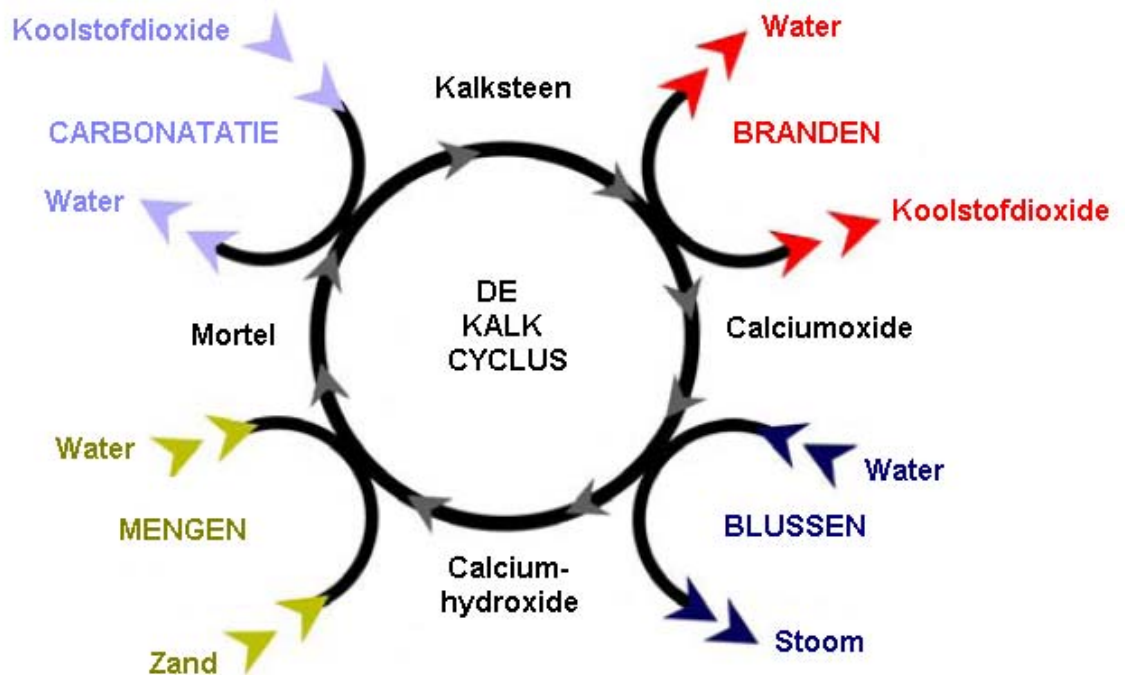
Door de ongebluste kalk (CaO) te laten reageren met water, het '**blussen**' van kalk, ontstaat calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, kalkhydraat, portlandiet of gebluste kalk).



Het calciumhydroxide, het feitelijke bindmiddel, kan reageren met kooldioxide (CO₂) uit de lucht tot calciumcarbonaat (kalksteen). Dit is de **carbonatatatie** van het kalkhydraat met CO₂.



Daarmee is de zogenaamde **kalkcyclus** rond. Immers de 'versteende' kalk heeft dezelfde chemische formule als de oorspronkelijke kalksteen.



Figuur 5: Schematische voorstelling van de kalkcyclus.

De eigenschappen van de kalksteen bepalen in sterke mate de eigenschappen van de daaruit vervaardigde **steen**kalk. Steenkalk, gebrand van een zuivere kalksteen, heeft luchthardende eigenschappen. Men noemt dat vette kalk. Onzuivere kalksteen, met kleiachtige elementen of organische componenten, geeft een zogenaamde magere kalk met waterhardende (hydraulische) eigenschappen.

De samenstelling van de grondstof, het branden en de wijze van blussen bepalen de eigenschappen van kalk. Kalk is onder te verdelen naar de wijze van uitharding: luchthardend of waterhardend, of naar de aard van de grondstof: kalksteen of schelpen. Luchthardende kalk wordt vaak luchtkalk genoemd en waterhardende kalk meestal hydraulische kalk of waterkalk.

Zuivere **schelp**kalk heeft luchthardende eigenschappen. Schelpkalk kan soms licht hydraulische eigenschappen hebben doordat het schelpenmengsel dat wordt gebrand niet

alleen uit schelpen bestaat, maar ook uit zand van de zeebodem dat tijdens de winning is meegekomen. Zowel zuivere kalksteen als schelpen bestaan chemisch gezien uit calciumcarbonaat. Steenkalk gemaakt van zuivere kalksteen en zuiver schelpkalk gedragen zich daardoor in de praktijk grotendeels hetzelfde.

1.5.1.3 Het blussen van kalk

Bij het blussen van kalk wordt de ongebluste kalk (CaO) gemengd met een zekere hoeveelheid water. De hoeveelheid water moet minstens voldoende zijn om alle CaO om te zetten in Ca(OH)_2 en om de verliezen door verdamping te compenseren. Het blussen van kalk is immers een exotherme reactie, wat wil zeggen dat er warmte vrijkomt bij het blussen. Een deel van het toegevoegde water zal daardoor verdampen. De blusreactie is een sterk expansieve reactie, wat verklaart waarom bij het blussen de kluiten ongebluste kalk uiteenvallen. Het eindproduct is een poeder of een deeg, afhankelijk van de hoeveelheid toegevoegd water. Wanneer er een overmaat water wordt toegevoegd en een kalkdeeg ontstaat, spreken we van nat blussen, wanneer er een poeder ontstaat dan spreken we van droog blussen.

1.5.1.3.1 Blussen van luchtkalk

Gebrande **schelpen** werden vroeger na het uit de oven halen direct warm geblust. De temperatuur heeft een grote invloed op het blussen. Per 10 graden temperatuursverhoging verdubbelt de snelheid waarmee de kalk wordt geblust (Viersen 1991). Schelpen werden vrijwel nooit ongeblust geleverd. Ongebluste schelpen zijn volumineus en vergruizen tijdens transport snel en ook is blussen van afgekoelde schelpen veel moeilijker. Schelpkalk wordt in principe altijd droog geblust.

Steenkalk werd, in tegenstelling tot schelpkalk, veelal ongeblust geleverd. Door het blussen nemen gewicht en volume sterk toe. Steenkalk kan, afhankelijk van de hydrauliciteit, nat of droog worden geblust.

Vroeger werd luchtkalk meestal **nat** geblust. Omdat noch bij het branden noch bij het blussen alle processen even homogeen in het materiaal verlopen en bij de verwerking van de kalk absoluut vermeden moest worden dat er nog calciumoxide in de mortel zat, raadden men aan het kalkdeeg lange tijd te laten liggen alvorens het te gebruiken. Om dezelfde reden was het goed doorenmengen van de kalk (vaak samen met het zand) zeer belangrijk. Dit gebeurde met een kalkhouw waarmee de kalkknollen en eventuele brokken calciumoxide konden worden verbrijzeld.

Het **in de rot zetten** van kalk, ook wel putten of inkuilen genoemd, is een bijzondere vorm van nat blussen. Hierbij laat men de ongebluste kalk zeer lange tijd, variërend van enkele maanden tot vele jaren, in een overmaat aan water liggen. Door deze werkwijze ontstaat een zeer fijn en homogeen kalkdeeg, de kalkhydroxide kristallen die ontstaan zijn fijner en meer plaatvormig. Hierdoor neemt het vermogen om water vast te houden toe en daarmee de verwerkbaarheid. In de rot zetten heeft alleen zin bij luchthardende kalk. Hydraulische kalk zou zijn waterhardende eigenschappen verliezen en daarmee een deel van zijn (uithardende) werking.

Traditioneel kan het **droog blussen** van kalk op verschillende manieren worden uitgevoerd. De meest bekende wellicht is het laten zakken van manden met kluiten gebrande (ongebliste) kalk in een waterbassin totdat de hevige exotherme reactie was afgelopen. Dit kon men zien aan het beëindigen van het bubbelen van het water. Dan worden de kluiten kalk verzameld en vermalen en vervolgens droog opgeslagen. In de moderne kalkfabrieken gebeurt het blussen van de kalk in een afgesloten mengmachine. Daar wordt net voldoende water voor de chemische reactie op de calciumoxide gesprengd. Uiteraard wordt daarbij rekening gehouden met het vochtverlies dat ontstaat door verdamping.

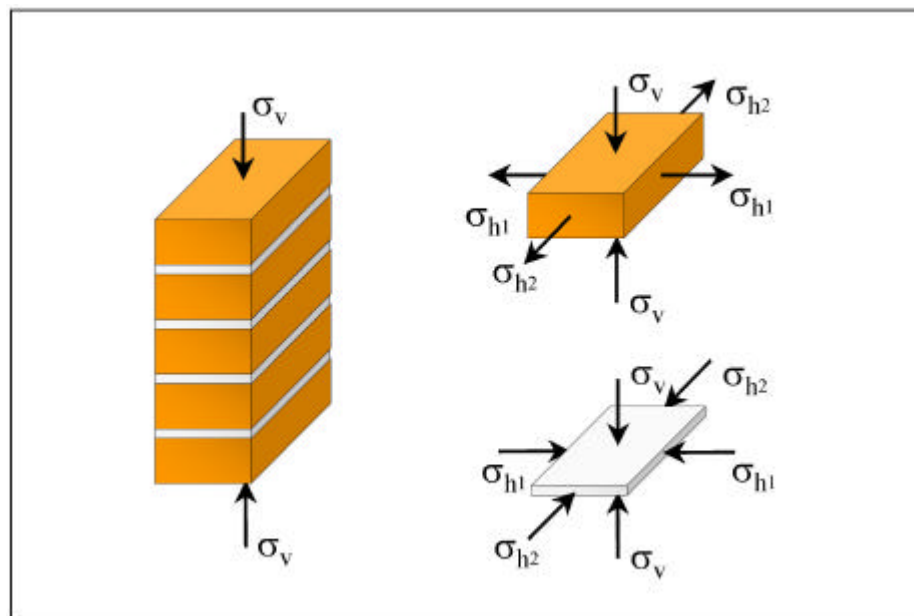
1.5.1.3.2 Blussen van hydraulisch kalk

Hydraulische kalk moet naargelang het aandeel vrije calciumoxide nog min of meer worden geblust. Omdat het eindproduct een hydraulisch bindmiddel is en dus met water verhardt, is duidelijk dat (gebluste) hydraulische kalk een droog poeder moet zijn dat pas gaat binden op het ogenblik dat men er water aan toevoegt bij het vervaardigen van mortel. Het blusprocédé moet ervoor zorgen dat alle CaO wordt omgezet in Ca(OH)_2 maar dat de hydraulische reactieve stoffen niet beginnen te hydrateren. De enige optie is daarom het droog blussen van de kalk.

1.5.1.4 Keuze van het bindmiddel

Bij de keuze van de aard van het bindmiddel kalk speelt niet alleen de mechanische belastbaarheid van het bindmiddel een belangrijke rol, maar ook de omstandigheden waaronder de mortel moet uitharden. Voor de uitharding van luchthardende kalk is het immers noodzakelijk dat CO_2 uit de lucht met de vrije kalk kan reageren. Daartoe moet de mortel nog enigszins vochtig zijn, maar vooral niet te nat. Als de relatieve luchtvochtigheid (in de poriën) meer dan 90% bedraagt, verloopt de carbonatatiereactie zo traag, dat de mortel nog maar nauwelijks verhardt. Voor de uitharding van hydraulische kalk is daarentegen juist water nodig.

Uit gestandaardiseerde proeven op de druksterkte van mortel blijkt dat hydraulische mortels over een hogere druksterkte beschikken dan niet hydraulische mortels. De reactieproducten van hydraulische componenten en van puzzolanen dragen bij tot de verhoging van de eindsterkte. Hydraulische kalkmortels worden mede om deze reden dan ook aangetroffen in mechanisch zwaar belaste gebouwdelen of in constructies die sneller mechanisch (moeten) worden belast. Echter bij de vervorming van het metselwerk als geheel is niet zo zeer de druksterkte van de mortel, maar wel de treksterkte van de baksteen of natuursteen bepalend voor de druksterkte van het metselwerk. De interactie tussen de baksteen en de mortel in het metselwerk maakt dat de mortel in de voeg horizontaal samengedrukt wordt. Hierdoor neemt de druksterkte van de mortel aanzienlijk toe en wijzigt tegelijkertijd het vervormingsgedrag van het metselwerk van een bros naar een plastisch materiaal. [21]



Figuur 6: Spanningsverdeling in metselwerk.

Bij bezwijken van metselwerk met cementgebonden mortel vervormt de mortel lineair elastisch. Kalkmortel daarentegen verandert in een visceus materiaal met een totale (triaxiaal) vervorming die waarden bereikt die 50 keer hoger zijn dan de uni-axiale waarden. Bijgevolg wordt de toename van de vervormbaarheid in verschillende types metselwerk niet verklaard door het verschil in elastische eigenschappen van de mortel, maar wel door het verschil in materiaalgedrag bij gebruik in metselwerk. Wat betreft de mechanische compatibiliteit van nieuwe materialen in historisch metselwerk mag niet gefocust worden op het maximaliseren van de sterkte van het nieuw materiaal, maar wel op het visceus materiaalgedrag in triaxiale samendrukking. [22]

Hydraulische mortels worden in de restauratiepraktijk gebruikt in toepassingen waar een verminderde porositeit en grotere sterkte voordelig zijn en waar een verminderde dampdoorlatendheid aanvaardbaar is. Deze toepassingen omvatten mortels en pleisters die blootgesteld worden aan de buitenomgeving of in agressieve milieus gebruikt worden. Bovendien is het risico op schade in de winter kleiner omdat ze sneller verharden en dus minder lang kwetsbaar zijn door vorst. Ze zijn duidelijk ook geschikt voor reparaties van harde mortels zoals 'Roman Cement', en ze zijn een betere oplossing dan cementgebonden mortels. Ze zijn zelden geschikt voor voegmortels of binnenpleisterwerk. [23]

1.5.2 Zand

Zand vormt de basis van bijna elke mortel. Volgens een classificatie in de geologie is zand een niet samenhangend materiaal dat bestaat uit losse korreltjes van mineralen en gesteenten met afmetingen tussen 64 μm en 2 mm. Als bouw materiaal komen korrelgroottes tot 4 mm voor in het zand. Het hoofdmineraal van zand is in Nederland en in België kwarts [24]. Kwarts is chemisch bijna niet reactief, in tegenstelling tot andere mineralen zoals veldspaat.

1.5.2.1 Korrelvorm

Verkleining van de kwartskorrels tijdens het transport vindt alleen plaats ten gevolge van het afslijten van de korrels, of doordat grotere kwartskorrels tijdens het transport in stukken breken. Door het afslijten bezitten zandkorrels uit rivierafzettingen een glad, gepolijst oppervlak, ofwel rivierzand heeft een goede afronding. Doordat de zandkorrels van duinzand daarentegen tijdens het transport tegen elkaar aan stuiten, ontstaan kleine beschadigingen in hun oppervlak. Duinzand heeft hierdoor een slechte tot matige afronding. Niet alleen de gladheid van het oppervlak van de zandkorreltjes wordt beïnvloed door het transport, maar ook de vorm van de korreltjes. Zo neigen kwartskorreltjes na langdurig transport door water steeds bolvormiger te worden. Uit het onderzoek van Lanas [5] blijkt dat de vorm van de granulen ook een invloed heeft op het mechanisch gedrag van de kalkmortel. Het gebruik van ronde granulen resulteert in een lagere sterkte ten opzichte van het gebruik van **hoekige** granulen. Als verklaring voor dit fenomeen wordt gesteld dat ronde granulen een geschikte samenhang en het bekomen van een gepakte structuur verhinderen, terwijl hoekige granulen wel zorgen voor een goede pakking. Jonathan Taylor [18] stelt eveneens dat best scherpe granulen gebruikt worden zodat de mortel stevig kan samengedrukt worden. Orton [13] gaat zonder meer uit van het gebruik van hoekige granulen.

Daartegenover stelt Mack [2] dat voor reparatiemortels rond of natuurlijk zand de voorkeur verdient om twee redenen: (i) het ronde zand is meestal gelijkaardig aan het zand in de historische mortel en het zorgt voor een betere visuele match; (ii) rond zand zorgt ook voor een betere verwerkbaarheid of plasticiteit van de mortel die dus gemakkelijk in de voeg kan aangebracht worden. Zo ontstaat een goed contact met de overblijvende historische mortel en het oppervlak van de aangrenzende stenen.

1.5.2.2 Korrelgrootteverdeling

De eigenschappen van het zand, met name de **korrelgrootteverdeling** zijn heel bepalend voor het gedrag van de specie tijdens de verwerking en de uiteindelijke mortel in het bouwwerk (duurzaamheid). De korrelgrootteverdeling is de verhouding tussen de verschillende korrelformaten die in het zand voorkomen.

De literatuur is het roerend eens over het feit dat de korrelgrootteverdeling van het zand voor het vervaardigen van een kalkmortel '**well graded**' moet zijn of met andere woorden het zand moet deeltjes bevatten van verschillende groottes en mag niet bestaan uit deeltjes met allemaal dezelfde korrelgrootte [13, 25]. De korrelgrootteverdeling speelt een heel belangrijke rol in de duurzaamheid en cohesieve eigenschappen van een mortel. Mortel moet een zeker percentage aan grote tot kleine deeltjesgroottes hebben om een optimale kwaliteit te bekomen. Aanvaardbare richtlijnen in verband met de korrelgrootteverdeling zijn terug te vinden in ASTM C 144. Aangezien de meeste zanden hiermee niet in overeenstemming zijn, is het meestal noodzakelijk om het zand te zeven [2].

Uit het onderzoek van Lanas [5] blijkt dat granulaten met een korrelgrootteverdeling zonder rotsfragmenten (grind > 2 mm) de hoogste buig- en druksterkte geven. Daarentegen gaan sommige auteurs ervan uit dat het zand een aantal grove deeltjes moet bevatten [13, 25]. Wye [25] geeft als reden hiervoor dat deeltjes tot 6 – 8 mm helpen om de krimp van de mortel tot een minimum te beperken. [13] vermeldt dat grovere zanden (tot 3 – 4 mm) gunstig zijn voor dikke mortelvoegen of onderlagen van pleisterwerken.

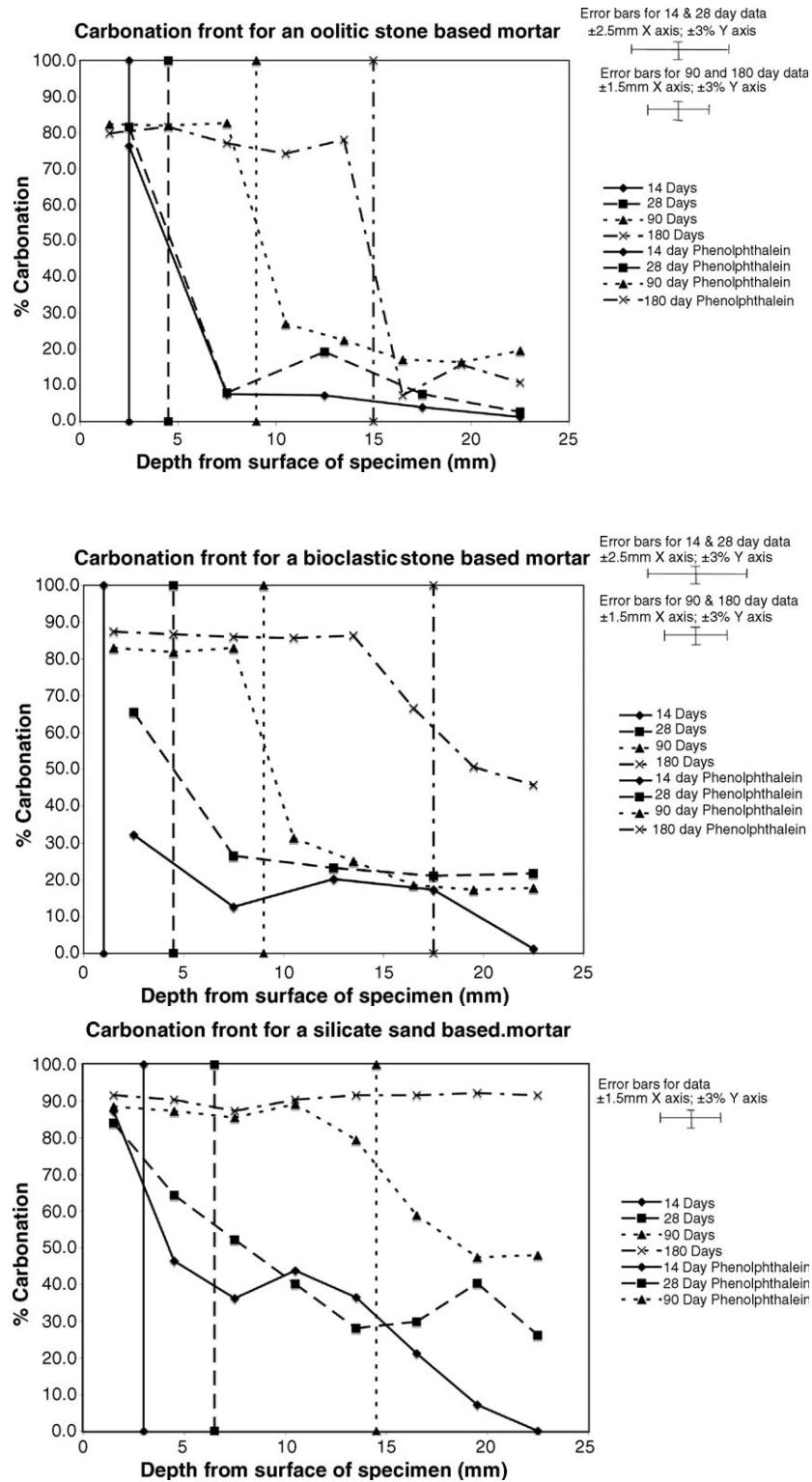
De Schutter [26] vermeldt dat de korrelgrootteverdeling van het zand in het algemeen als een belangrijke factor wordt beschouwd. Traditioneel leidt dit tot een ontwerp van mortelmengsels gebaseerd op het principe van een ideale korrelgrootteverdeling [27]. Momenteel wordt meer en meer van dit idee afgestapt. Mehta [28] raadt aan om voor praktische doeleinden korrelgrenzen te volgen die bijvoorbeeld door ASTM C33 worden gespecificeerd. Deze korrelgrenzen zijn ruim en daardoor dus economisch haalbaar. Bovendien zijn ze meer gebaseerd op praktische ervaring dan op theoretische beschouwingen.

1.5.2.3 Mineralogische samenstelling

Naast de korrelgrootteverdeling en de mate van afronding wordt ook de mineralogische samenstelling van zand bepaald door de transport- en afzettingsomstandigheden. De mineralogische samenstelling is bepalend voor de kleur van het zand en dat is weer van invloed op de kleur van de mortel.

In het onderzoek van Lanas [5] werden kalkmortels op basis van **kalksteenzand** vergeleken met kalkmortels op basis van **silica zand** (kwarts). Uit de experimenten bleek dat kalksteenzand een hogere sterkte gaf dan silica zand. Hiervoor worden twee mogelijke verklaringen aangereikt. De eerste verklaring stelt dat door het gebruik van kalksteenzand er geen discontinuïteit meer bestaat tussen granulaat en bindermatrix. Dit leidt tot een verhoging van de sterkte omdat er geen interfacezone aanwezig is met speciale microstructuur. Het mechanisch gedrag van mortels is immers gerelateerd met deze speciale microstructuurzones. Door de aanwezigheid van calciet in de granulaten kunnen deze fungeren als nucleatiekernen voor kristalgroei. Dit proces zou de sterkte van de binder/granulaat interface verhogen. Als tweede verklaring wordt naar voor gebracht dat silicaatgranulaten aanleiding geven tot poriën met een kleine straal die een adequate CO₂-stroom door de mortel hinderen. Hierdoor neemt de carbonatatie van de mortel af en bijgevolg ook de sterkte. Daarentegen doet het gebruik van kalksteengranulaten het aantal poriën met een gemiddelde en grote straal toenemen hetgeen de carbonatatie van de mortel bevordert en de mortelsterkte doet toenemen.

Lawrence [29] echter vermeldt dat het gebruik van silica zand aanleiding geeft tot een mortel waarvan 29,2% van de poriën groter zijn dan 10 µm, terwijl de twee gebruikte kalksteengranulaten (bioclastisch en oölitisch zand) een mortel geven waarvan slechts 13,3% en 2,9% van de poriën groter zijn dan 10 µm. Het zijn deze grotere poriën die de grootste toegang bieden aan de CO₂ uit de atmosfeer. Als gevolg hiervan carbonateert silica zand mortel sneller dan de kalksteenzand mortels (Figuur 7).



Figuur 7: Carbonatie berekeningen voor kalkmortels op basis van oölitisch zand (bovenaan), bioclastisch zand (midden) en silica zand (onderaan). [30]

Pavia [31] onderzocht de invloed van de kwaliteit van de granulaten op de fysische eigenschappen van zwak natuurlijk hydraulische kalkmortels (NHL 2)¹. Uit het onderzoek

¹ NHL: natural hydraulic lime

bleek dat, in tegenstelling tot bij luchtkalk, een verhoging van het calciumcarbonaatgehalte van de granulaten niet leidde tot een toename van de buig- en druksterkte van de mortel, maar tot een afname.

In sommige oude pleisters werden kalksteen deeltjes aangetroffen en het blijkt dat zij een positief effect hebben op de snelheid van de verharding. Door de poreuze aard van de kalksteen deeltjes kan het CO₂ uit de lucht verder in de mortel doordringen. Deze niet-reactieve deeltjes, welke de carbonatatie van de kalk helpen versnellen, zijn gekend als poreuze granulaten. Het moet wel gezegd dat pleisters gemaakt van enkel kalksteengranulaten in het algemeen als heel stijf en moeilijk verwerkbaar worden ervaren en ze kunnen excessief krimpen bij het drogen als ze 'poorly graded'¹ zijn. Daarom worden momenteel in het geval poreuze granulaten gebruikt worden, deze toegevoegd aan mengsels waarin zand het hoofdgranulaat is [13].

1.5.3 Water

Naast het bindmiddel en de granulaten is water het derde noodzakelijke onderdeel van een mortel. Naast het bindmiddel gehalte is ook de water-bindmiddel-verhouding een belangrijke parameter die de mechanische en fysische eigenschappen van de mortel beïnvloedt.

De flow van de mortel is heel gevoelig voor de water-bindmiddel-verhouding van het mengsel [19]. De flow neemt toe met toenemende water-bindmiddel-factor onafhankelijk van de korrelverdeling van het zand. Mortel met fijn zand vereist echter meer water om een gelijkaardige flow te bekomen als de mortels met natuurlijk en medium zand. De reden hiervoor is dat fijn zand een groter specifiek oppervlak heeft dat moet bevochtigd worden. [19, 26, 32]

Hendrickx [19] onderzocht de verwerkbaarheid van kalkmortels. Een panel van zes metselaars werd samengesteld en elke metselaar voegde tijdens het mixen van de mortel water toe totdat de mortel een voor hem optimale verwerkbaarheid had. Nadien bleek dat de variatie van de gekozen water-binder-verhouding tussen de verschillende metselaars klein was. Dit toont aan dat de overgang van een granulair materiaal naar een vloeibaar materiaal plaatsvindt rond een specifiek watergehalte. Kleine wijzigingen van het watergehalte ten opzichte van het watergehalte van het overgangspunt leiden tot zeer verschillende mortels met betrekking tot de verwerkbaarheid.

De Schutter [26] heeft aangetoond dat de bulkdensiteit een heel belangrijke parameter is voor de kwantificatie van de waterbehoefte van zand in mortel. De bulkdensiteit of de schijnbare droge dichtheid is de dichtheid van een niet gecompacteerd droog zandmonster

¹ Tegengestelde van 'well graded', 'poorly graded'= klein interval aan korrelgroottes

(gedroogd bij 105°C). De bulkdensiteit is een belangrijke parameter omdat deze zowel het effect van de korrelverdeling als van de korrelvorm omvat en bovendien ook gevoelig is voor de pakking van de deeltjes. Uit experimenten blijkt dat hoe groter de bulkdensiteit is, hoe lager de water-granulaat-verhouding moet zijn. Met andere woorden hoe groter de bulkdensiteit, hoe minder water nodig is voor eenzelfde hoeveelheid zand.

In de praktijk kan de benodigde hoeveelheid water variëren van zak tot zak (zand, kalk,...). Het is van belang om het water tot een minimum te beperken om twee redenen: (i) een drogere mortel is properder om mee te werken en kan nauwsluitend in de voegen geduwd worden, (ii) als er geen overmaat aan water is om te verdampen, verhardt de mortel zonder krimpscheuren [2]. Ook Orton [13] raadt voor een goed gebruik van de kalkmortel aan om de mix zo droog mogelijk te houden. Immers hoe meer water de mix bevat, hoe meer krimp zal optreden. Pleisterkalk moet natuurlijk heel wat natter gebruikt worden dan voegmortel, maar de verleiding om ze te nat te maken moet vermeden worden.

Arandigoyen [33] onderzocht de invloed van de hoeveelheid aanmaakwater op de poriënstructuur en de capillaire porositeit van kalkpasta's. Uit experimenten blijkt dat de porositeit van gecarbonateerde kalkpasta's toeneemt als de water-kalk-verhouding toeneemt. Dit wordt als volgt verklaard: gecarbonateerde kalkpasta's bestaan uit twee verschillende fasen, de calciumcarbonaatkristallen en de holtes tussen de kristallen. De verdamping van de overmaat aan aanmaakwater leidt tot het ontstaan van een poriënstructuur. Bijgevolg moet een toename van het aanmaakwater aanleiding geven tot een toename van de porositeit. Verder werd ook aangetoond dat bij toenemende water-kalk-verhouding de vaste fase onveranderd blijft, maar de poriënstructuur zwelt. Tot slot bleek dat kalkpasta's met een hogere water-kalk-verhouding meer water kunnen opnemen.

1.5.4 Puzzolanen

Puzzolanen zijn poedervormige stoffen die als toeslagmateriaal voor mortels kunnen worden gebruikt. Ze leveren in combinatie met kalk een bijdrage aan de sterkte en de waterdichtheid van een mortel. Een puzzolaan geeft aan de specie hydraulische eigenschappen en gedraagt zich, samen met kalk, als een hydraulisch bindmiddel: bij verharding worden ook gels gevormd. Zonder kalk gedraagt het zich als inert (niet reagerend) toeslagmateriaal. Afhankelijk van de grondstof die voor de productie wordt gebruikt, zijn puzzolanen onder te verdelen in natuurlijke en synthetische.

Natuurlijke puzzolanen bestaan uit gemalen steen of aardachtige materialen die van vulkanische oorsprong zijn. De bekendste soort in Nederland is tras: gemalen tufsteen uit de Duitse Eifel. De zogenaamde traskalk ontstaat door tufsteen (tras) en kalk te mengen en fijn

te malen. Daardoor zou een betere menging van beide componenten tot stand komen, die tot een betere uitharding zou leiden. Bovendien neemt de werking van het tras toe naarmate dit puzzolaan fijner gemalen is. In het algemeen bestaat de ene helft van het volume uit kalk en de andere helft uit tras.

Synthetische puzzolanen zijn gemalen producten die niet in de natuur zijn gevormd, maar die dezelfde puzzolane eigenschappen hebben als de natuurlijke puzzolanen, zoals die bekend zijn van tras. De grondstoffen voor de synthetische puzzolanen bestaan uit gebakken materialen, zoals baksteen en kolenas. Alle synthetische puzzolanen bevatten, zoals ook het geval is bij natuurlijke puzzolanen, een niet kristallijne, glasachtige component (amorf silica). Deze component reageert met de kalk. De glasachtige component is het gevolg van snelle afkoeling na gehele, of gedeeltelijke smelt, geheel vergelijkbaar met het ontstaan van de glasachtige component in natuurlijke puzzolanen, die van vulkanische oorsprong zijn.

Tegenwoordig wordt ook vliegashuis als puzzolaan verwerkt, voornamelijk in cement. Ook vliegashuis is een substantie die bestaat uit zeer fijne bolletjes van amorf, glasachtig materiaal. Het amorfe silicaproduct, silicafume, is eveneens een sterk puzzolaan materiaal. Door zijn zwarte kleur verkleurt het kalkmortels tot sterk grijs gekleurde mortels, hetgeen in de restauratiepraktijk veelal als een visueel gebrek wordt gezien. [4] Omdat hydraulische reacties in hydraulisch kalkmortels eveneens hun bijdrage leveren aan het verhardingsproces, worden puzzolanen met name toegevoegd aan bindmiddelen met geringe of afwezige hydraulische eigenschappen, zoals luchtkalk. Puzzolanen zijn dus geen bindmiddel op zichzelf, ze vormen een hydraulisch bindmiddel door de reactie met kalkhydraat. De toevoeging van 10% puzzolanen verbetert de duurzaamheid en sterkte en vermindert de porositeit en doorlatendheid een beetje. Puzzolanen worden toegevoegd aan kalkmortels als twijfel bestaat omtrent de duurzaamheid en de verminderde porositeit niet nadelig is. [23]

1.6 Mengverhoudingen

De eigenschappen van de mortel worden echter niet alleen bepaald door de eigenschappen van de stoffen waaruit deze is samengesteld, maar ook door de mengverhoudingen ervan. Verschillende mengverhoudingen en de keuze van het soort bindmiddel bepalen de uiteindelijke eigenschappen van de mortels.

Het **toeslagzand** bestaat uit min of meer bolvormige korrels van mineralen en gesteentefragmenten. In de onderstelling dat het zand droog is, bevindt zich tussen de opeengestapelde korrels lucht. Die hoeveelheid lucht wordt uitgedrukt als het luchtgevuld poriënvolume van het zand. Wanneer het volume aan toegevoegde kalkpasta gelijk is aan

het luchtgevuld poriënvolume van het zand, de kalkpasta zich als water gedraagt en de drogingskrimp van de kalkpasta buiten beschouwing gelaten wordt, dan bestaat deze mortel uit op elkaar gestapelde zandbolletjes, met daartussenin kalk (vette specie). Indien meer kalkpasta wordt toegevoegd dan het luchtgevuld poriënvolume, gaan de zandkorrels drijven in de pap (zeer vette specie). Wordt echter minder kalkpasta toegevoegd dan het luchtgevuld poriënvolume, dan kunnen niet alle poriën zich geheel met bindmiddel vullen en blijven open, luchtgevulde poriën over (schrale specie).

In werkelijkheid gedraagt de kalkpasta zich niet als water en wordt het bindmiddel intensief door het zand gemengd. Bovendien bepaalt niet alleen de hoeveelheid bindmiddel of het vochtgehalte daarvan de wijze waarop de korrels van het toeslagzand in de uiteindelijk uitgeharde mortel aanwezig zijn. Ook de wijze van mengen, de ruwheid van de zandkorrels en andere factoren zijn bepalend.

Het luchtgevuld poriënvolume van zand wordt niet bepaald door de korrelgrootte van het zand, maar vooral door de korrelgrootteverdeling, de korrelopbouw van het zand. Het luchtgevuld poriënvolume van zand waarin de korrels ongeveer even groot zijn (goed gesorteerd zand), is gelijk aan dat van bijvoorbeeld een berg erwten of voetballen en bedraagt in het geval van een driehoeksstapeling circa éénderde van het totale volume, bij vierkantstapeling is het poriënvolume zelfs 48%. In slecht gesorteerd zand (korrels van verschillende afmetingen) kunnen korreltjes aanwezig zijn die zo klein zijn dat zij passen in de poriën tussen de grote korrels, waardoor het luchtgevuld poriënvolume afneemt. De korrelopbouw van toeslagzand kan worden gemanipuleerd door het zand te zeven.

In de bouwpraktijk vertaalt bovenstaande redenering zich naar één volumedeel kalkpasta ten opzichte van twee volumedelen zand. Dit gaat alleen op voor een zand dat uit exact even grote ronde zandkorrels bestaat (een zeer goed gesorteerd zand met zeer hoge sfericiteit). Ook geldt het alleen wanneer er een kalkpasta wordt gebruikt en niet, zoals tegenwoordig gebruikelijk is, een droog kalkpoeder. Omdat de korrelgrootte van het toeslagzand niet gelijk is en de zandkorrels geen ideale bolvorm hebben ligt de bindmiddel-zandverhouding van een vette mortel in de bouwpraktijk meestal tussen 1 : 2 en 1 : 3, afhankelijk van het soort zand. De precieze verhouding hangt onder andere af van de zeefkromme van het zand. Bij een continue zeefkromme, die voldoet aan een ideaal verloop, passen kleinere zandkorreltjes precies in de ruimten die tussen de grotere zijn overgebleven. Als er daarbij voldoende zeer fijne korreltjes aanwezig zijn, is er nauwelijks meer ruimte voor een kalkpasta tussen de korrels aanwezig. [4]

In de meeste bronnen wordt de standaard 1:3 binder-granulaat-verhouding vermeld [13, 34]. Orton [13] vermeldt wel dat de standaard 1:3 kalk-zand-verhouding enkel een richtlijn is en gebaseerd is op de veronderstelling dat een grof, scherp zand is gebruikt en dat het volume van de holtes ongeveer 1/3 van het volume zand is. De kalk die toegevoegd wordt moet de

holtes opvullen zonder het volume van het zand te doen toenemen om zo de krimp van de binder tot een minimum beperken.

Uit experimenten van Lanas [5] volgt dat de mengsels met een 1:1¹ binder-granulaat-verhouding na 1 jaar de hoogste sterkte vertoonden. In het algemeen leidt een daling van de binder in de mortel tot een afname van de sterkte. Dus kalkgebonden mortels ontwikkelen de hoogste sterkte met grote binder hoeveelheden. Maar er is een grens, als de binder-granulaat-verhouding groter wordt dan 2:1 dan blijkt uit de experimenten dat een sterke reductie van de sterkte optreedt. Deze terugval van de sterkte wordt verklaard door het feit dat door de lagere hoeveelheid granulaten interne en oppervlakte scheuren ontstaan ten gevolge van de krimp van de binder. De mortel moet dus een zekere hoeveelheid granulaat bevatten om een adequaat mechanisch metselwerk tussen binder en granulaat te verzekeren. Dit is in tegenstelling met de standaard 1:3 binder-granulaat-verhouding en het onderzoek van Moropoulou [35] waarin de standaard 1:3 verhouding het meest geschikte mengsel bleek voor herstelmortels omdat die de grootste sterkte gaf bij de uitgevoerde experimenten. Ook de resultaten van het onderzoek van Cazalla [36] zijn in tegenspraak met Lanas omdat uit dat onderzoek is gebleken dat krimpscheuren ontstaan als de binder granulaat verhouding van 1:3 overschreden wordt.

1.7 Bewaring

Volgens de norm EN 1015-11:1999 moet in het geval van luchtkalk de bewaring van de proefstukken tot aan het uitvoeren van de buig- en drukproeven op 28 of 56 dagen als volgt verlopen. Gedurende de eerste vijf dagen moeten de proefstukken in de mallen bewaard worden bij een relatieve vochtigheid van $95\% \pm 5\%$. Na deze vijf dagen moeten de proefstukken ontkist worden en nog twee dagen bij $95\% \pm 5\%$ relatieve vochtigheid bewaard worden. Hierna moeten de proefstukken nog gedurende 21 of 49 dagen bij een relatieve vochtigheid van $65\% \pm 5\%$ bewaard worden. Dit alles bij een temperatuur van $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Maar het kalkboek [4] stelt dat als de relatieve luchtvochtigheid (in de poriën) meer dan 90% bedraagt, de carbonatatiereactie dan zo traag verloopt, dat de mortel nog maar nauwelijks verhardt. Dit impliceert dat indien gewerkt wordt volgens de norm, de mortel gedurende de eerste zeven dagen nauwelijks zal verharden.

Bovendien schrijft de norm voor om boven- en onderaan de mal te voorzien van 2 katoenen gazen met daarop een glazen plaat. Velosa en Veiga [37] trekken het in twijfel of de bereidingswijze en bewaaromstandigheden die in de norm EN 1015-11 beschreven staan

¹ 1:1 is een volume verhouding

wel geschikt zijn voor kalkmortels omdat de norm vooral gebaseerd is op ervaringen met cementmortels. De schrijvers zien twee grote problemen: (1) het omdraaien van de mal met boven- en onderaan een glasplaat zorgt voor praktische moeilijkheden; (2) het werd aangetoond dat de mortels onvoldoende verhard waren op het moment dat ontkist moest worden zodat de proefstukken gemakkelijk braken of inzakten tijdens het ontkisten. Bovendien is de hoge relatieve vochtigheid geschikt voor hydraulische mortels, maar zeer ongunstig voor niet-hydraulische mortels.

Velosa en Veiga stelden een proefprogramma op waarbij drie verschillende bewaarmethoden getest werden op kalkmortels met puzzolane toevoegingen.

- Methode 1: 7 dagen in de mal bij $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en $50\% \pm 5\%$ relatieve vochtigheid.
- Methode 2: 7 dagen met een filterpapier aan beide zijden van de mal bij $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en $50\% \pm 5\%$ relatieve vochtigheid.
- Methode 3: elke dag besproeien met 22 cc water (vanaf het ontkisten tot de testdag) bij $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en $50\% \pm 5\%$ relatieve vochtigheid.

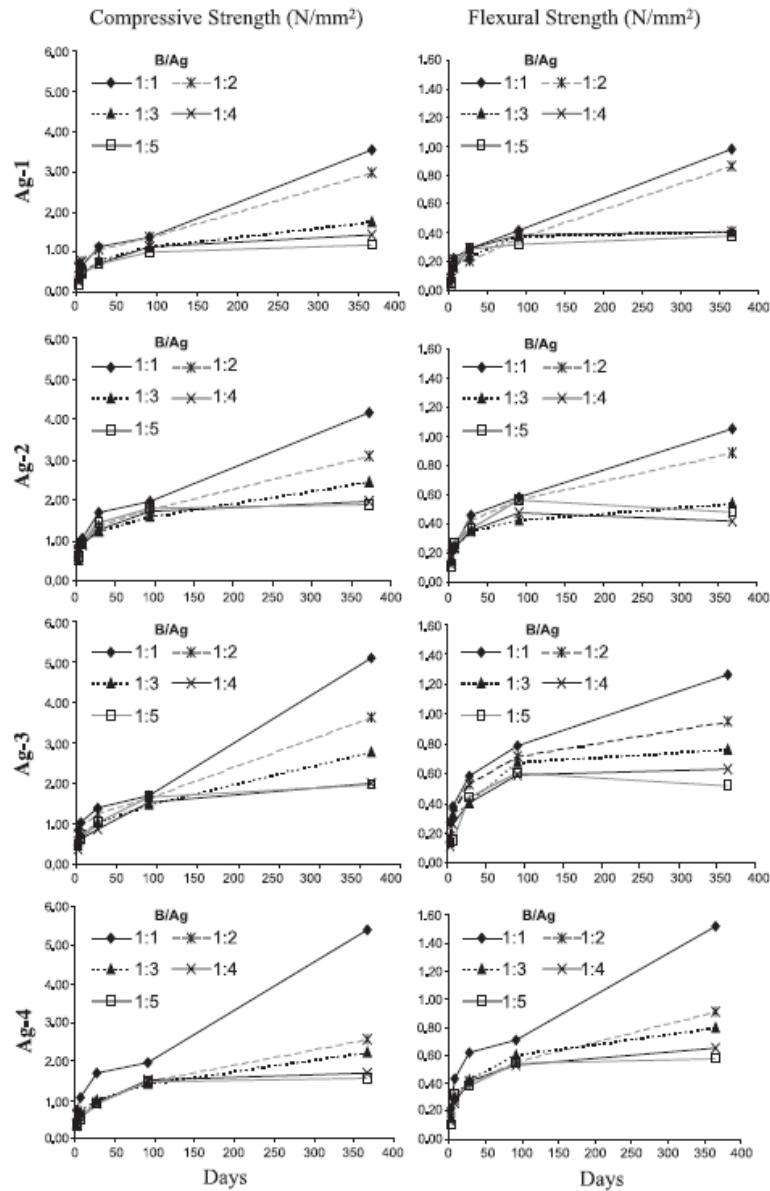
Uit de resultaten bleek dat het gebruik van filterpapier aanleiding gaf tot een afname van de carbonatatiesnelheid en een toename van de waterabsorptiecoëfficiënt. Het besproeien met water resulteerde in een hogere carbonatatiesnelheid en een lagere waterabsorptiecoëfficiënt.

Lanas [5] stelt de ouderdom waarop de proefstukken beproefd worden in vraag. Door het verharderen van de binder neemt de mechanische sterkte toe met de bewaringstermijn. De leeftijd op de welke kalkmortels hun maximale sterkte bereiken is onbekend. Degryse [6] zegt dat sommige auteurs beweren dat de moderne kopieën van de Romeinse kalkmortels het meeste van hun sterkte door carbonatatie bereiken na 28 dagen afhankelijk van het type granulaat. En dat is ook de ouderdom die de norm voorstelt om te beproeven. Maar de resultaten uit het onderzoek van Lanas [5] tonen nog een grote toename in sterkte tussen 28 en 365 dagen van bewaring en dit onafhankelijk van het granulaat type en de dosering. En deze toename is des te groter voor grotere binder-granulaat-verhoudingen (1:1 en 1:2) (Figuur 8).

Lanas besluit dat uit de sterktes die op jonge leeftijd (28d) bepaald worden niets kan afgeleid worden omdat deze sterk beïnvloed worden door het watergehalte van het mengsel. Dit werd gestaafd doordat de meeste mortels op 28d nog steeds water verloren en ook doordat de graad van carbonatatie op 28d verwaarloosbaar was ten opzichte van de hoeveelheid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ welke lichtjes veranderde (TGA resultaten). [5]

Lawrence [30] duidt op het feit dat voor het testen van niet-hydraulische kalkmortels geen gestandaardiseerd tijdsschema bestaat. Lanas en Alvarez [5] testen op 3, 7, 28, 91, 182 en

365 dagen; Bromblet opteert voor 7, 28, 90 en 120 dagen; Stewart et al. testen op 60 en 120 dagen; Baronio et al. gebruiken 28, 90, 180, 360 en 720 dagen. Zelf opteert Lawrence voor 14, 28, 90 en 180 dagen. De keuze van de start op 14 dagen is gebaseerd op het feit dat het carbonatatieproces pas kan beginnen eens dat de overmaat aan poriënwater verdampt is, bijgevolg zal er slechts weinig carbonatatie optreden gedurende de eerste 14 dagen.[30]



Figuur 8: Sterkte resultaten van experimenten uit het onderzoek van Lanas. [5]

1.8 Verharding

Een eerste verharding van de mortel bestaat uit verstarring door het uisdrogen van de verse mortel. Een deel van het water wordt als damp aan de buitenlucht afgegeven, een ander

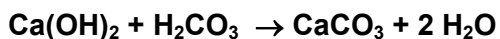
deel wordt door de baksteen opgezogen. Het verdwijnen van het water leidt tot een zekere herschikking van de kalkdeeltjes (compactie). Hiermee nemen de capillaire krachten toe en compactie en capillaire krachten zorgen voor een zekere cohesie van het materiaal. Daarna start gewoonlijk de chemische binding. Kalk kan chemisch uitharden door carbonatatie (luchtkalk) of door carbonatatie en hydratatie (meer of minder hydraulische kalk).

1.8.1 Carbonatatie of uitharding van luchtkalk

Het principe van de uitharding van de luchtkalk is gebaseerd op een reactie van de kalk met het CO₂ uit de lucht. Deze reactie noemt men carbonatatie. Carbonatatie is dus het proces waarbij gebluste kalk of portlandiet (Ca(OH)₂) reageert in oplossing met CO₂ uit de atmosfeer (CO₂) om calciumcarbonaat of calciet (CaCO₃) te vormen, wat veel sterker en minder oplosbaar is dan portlandiet. In een droge omgeving zal de carbonatatiereactie zeer traag verlopen. Water treedt bij carbonatatie op als katalysator [12]. De aanwezigheid van water is noodzakelijk omdat carbonatatie de oplossing van CO₂ in water vereist [20, 29]:



Pas als het CO₂ opgelost is in water kan de kalk (Ca(OH)₂) reageren met het CO₂:



De oplosbaarheid van CO₂ en kalkhydraat in water neemt af met de temperatuur. Chemische reacties gaan in het algemeen sneller bij hogere temperatuur. Zo komt het dat rond 20°C een maximale reactiesnelheid wordt bereikt [12].

Carbonatatie kan in vijf fazen worden samengevat:

1. Diffusie van CO₂ (gas) door de poriën van de mortel.
2. Oplossing van CO₂ in het poriënwater.
3. Oplossing van Ca(OH)₂ in het poriënwater.
4. Reactie in oplossing tussen Ca(OH)₂ en CO₂.
5. Precipitatie van vast CaCO₃

De diffusiviteit van mortel voor CO₂ (gas) uit de lucht hangt af van de openheid van de poriënstructuur en bijgevolg van de aanwezigheid van water in de poriën. Diffusie van CO₂ in water is ongeveer 10 000 keer trager dan in lucht, waardoor het bijna uitgesloten is dat water

als transport medium kan optreden om CO_2 naar het reactiefront te brengen [38]. Uit experimenten van Van Balen [38] blijkt dat de diffusiecoëfficiënt bijna lineair afneemt tussen de droge mortel en het capillaire watergehalte. Dit lijkt aan te tonen dat wanneer een poreus materiaal droogt tot aan het capillaire watergehalte (= einde van de beweging van het capillaire water) het watersysteem continu genoeg is om de diffusie van CO_2 -gas te verhinderen. Als het materiaal verder droogt, neemt de diffusiecoëfficiënt geleidelijk aan toe tot de diffusiecoëfficiënt bereikt wordt die correspondeert met de aard van het poriënsysteem van het volledig droog materiaal. Voor de carbonatatie is dat watergehalte van het materiaal optimaal dat voor een voldoende bevochtiging van de poriënwanden zorgt en toch geen obstructie van de poriën veroorzaakt, dit treedt dus op bij de maximale absorptie. Het vochtgehalte in de materialen speelt dus een belangrijke rol. Het bepaalt immers de mate waarin de poriënstructuur voor het CO_2 toegankelijk is [12].

Aangezien de carbonatatie, die de sterkte van de mortel bepaalt, afhankelijk is van de diffusie van CO_2 , die op haar beurt afhangt van de poriënstructuur, zal de sterkte van de mortel ook afhankelijk zijn van de porositeit. Het is reeds duidelijk aangetoond dat de porositeit de sterkte van cementgebonden mortels beïnvloedt [39]. Bij cementgebonden mortels veroorzaakt een vermindering van de porositeit een toename van de sterkte. Daarentegen blijkt uit het onderzoek van Lanas [5] dat bij kalkgebonden mortels de proefstukken met de hoogste porositeit ook de hoogste sterkte vertonen. Grotere hoeveelheden kalk veroorzaken een toename van de porositeit omdat kalk een zeer poreus materiaal is. Deze toename van de porositeit heeft twee tegengestelde effecten op het mechanisch gedrag van de mortel: (i) een toename van de poriën zou tot een reductie van de sterkte leiden, maar (ii) een toename van de porositeit in kalkmortels laat een snellere en vollediger carbonatatie toe [40, 41]. Beide effecten zullen convergeren in de tijd omdat de carbonatatie door de volumetoename verbonden aan de omzetting van portlandiet in calciëet een afname van de porositeit bewerkstelligt. De vermindering van de porositeit hindert de CO_2 stroom zodat carbonatatie een zelfbegrenzend proces is [41].

Lawrence [29] onderzocht de verandering van de poriëngrootteverdeling in luchtkalk als gevolg van carbonatatie. Door een eenvoudig experiment werd visueel aangetoond dat niet-gecarbonateerd materiaal poreuzer is dan gecarbonateerd materiaal. Wanneer calcium hydroxide carbonateert, verliest het zijn alkaliteit en zal het geen verkleuring meer geven in contact met fenolftaleïne. In de rechtse foto van Figuur 9 is duidelijk te zien dat de buitenste zone gecarbonateerd is en de centrale paarse zone nog niet. Op de middelste foto bevat de donkerdere zone in de verzadigde mortel meer water dan de omliggende zone, wat wijst op een hogere porositeit.



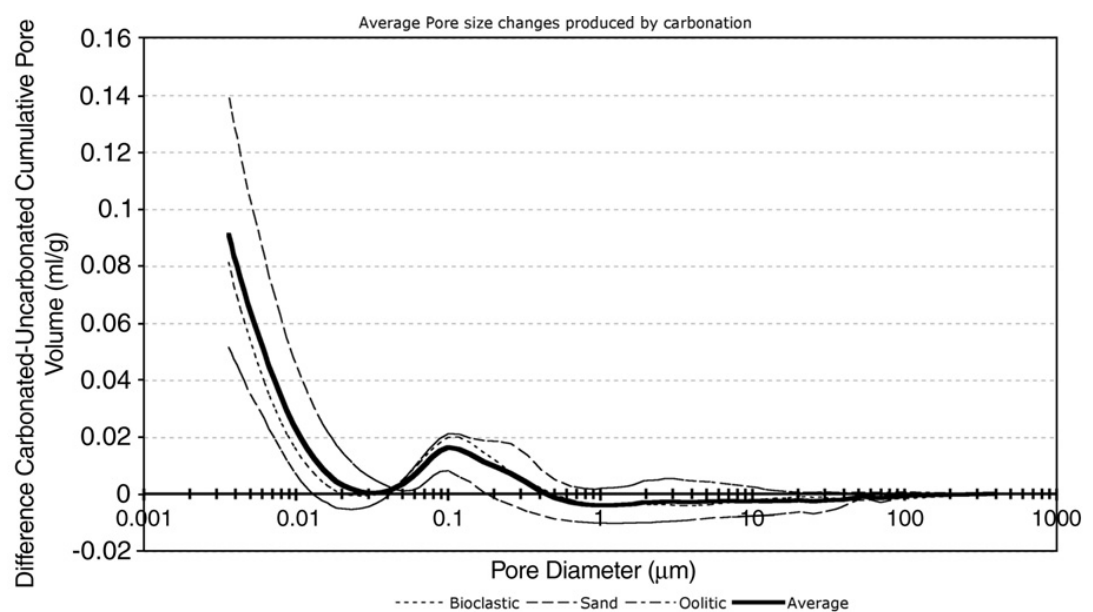
Droge mortel

Verzadigde mortel

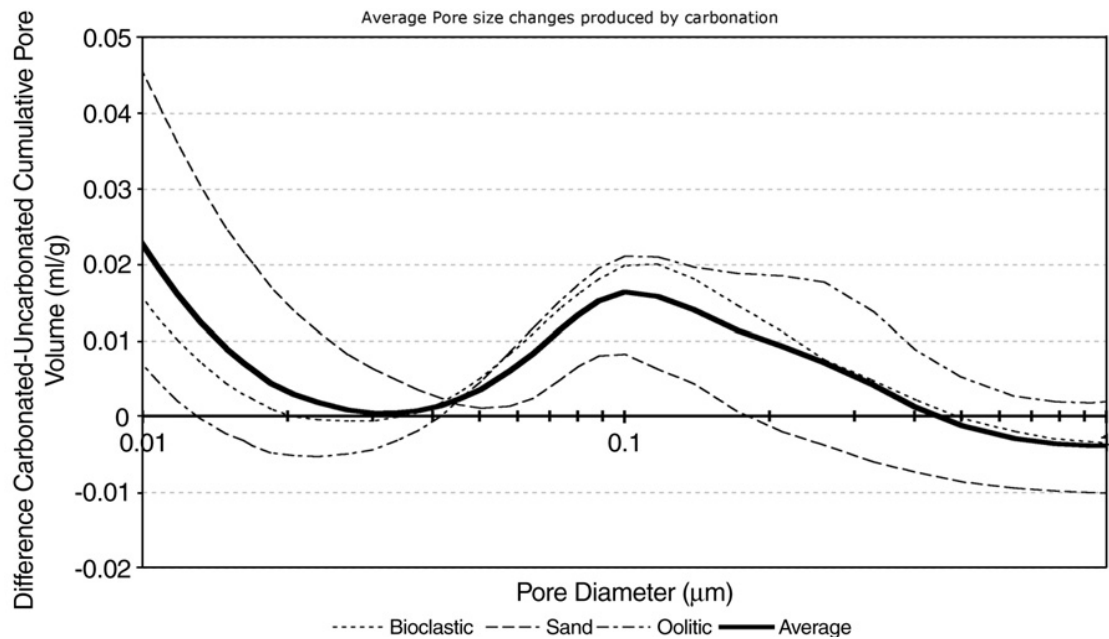
Fenolftaleïne verkleurde mortel

Figuur 9: Visueel experiment: gecarbonateerde mortel is poreuzer. [29]

Uit de experimenten van Lawrence [29] blijkt dat er een toename is van de poriën met een diameter van $0,1 \mu\text{m}$ (Figuur 11). Deze toename is volgens Lawrence te wijten aan de omzetting van portlandiet (Ca(OH)_2) in calciumcarbonaat (CaCO_3). Ook wordt een toename van de poriën kleiner dan $0,3 \mu\text{m}$ vast gesteld en dit monotoon met afnemende poriëngrootte (Figuur 10). Deze toename zou volgens de auteurs geassocieerd kunnen worden met de aanhechting van calciumcarbonaat kristallen aan het oppervlak van granulaat deeltjes en occasioneel ook aan het oppervlak van portlandiet kristallen (poriën kleiner dan $0,3 \mu\text{m}$ komen niet voor in kalkpasta's [33]).



Figuur 10: Verschil in poriëngrootte tussen gecarbonateerde en niet-gecarbonateerde mortels. [29]



Figuur 11: Uitvergroting van Figuur 7 tussen 1,0 μm en 0,01 μm . [29]

Beide fenomenen brengen de reductie van de poriën groter dan 0,1 μm met zich mee. Doordat poriën kleiner dan 0,1 μm niet betrokken worden in het carbonatieproces zal de carbonatie afnemen (zelfbegrenzend proces). Dit zou volgens de auteurs een verklaring kunnen zijn waarom de carbonatie van kalkmortels voor velen jaren kan doorgaan.

Van Balen [3] stelt dat carbonatie de porositeit vermindert omdat de poriën met een kleine diameter door de kristallisatie van calciumcarbonaat 'dichtslibben'. Deze structuurverandering zou nagenoeg geen invloed hebben op de diffusieweerstand voor CO_2 of waterdamp omdat vooral de grotere poriën bepalend zijn voor deze weerstand. De meeste bronnen zijn het dus eens dat door carbonatie de porositeit afneemt, over de wijze waarop de porositeit afneemt bestaat geen eenduidige verklaring.

Van Balen [3] bestudeerde ook de verandering van de druksterkte, de buigsterkte, de elasticiteitsmodulus en de plastische vervormbaarheid als gevolg van carbonatie. Hieruit bleek dat de carbonatie een belangrijke invloed heeft op deze materiaaleigenschappen. Wanneer de materiaaleigenschappen van niet gecarbonateerde en volledig gecarbonateerde kalkmortels werden vergeleken is vastgesteld dat de druksterkte, de (buig)-treksterkte en de elasticiteitsmodulus door de carbonatie toenemen met een factor 5 tot 10. De kalkmortel wordt ook brosser door de carbonatie. Toch blijft de kalkmortel, zelfs volledig gecarbonateerd, elastischer en vervormbaarder dan kalkcementmortels en cementmortels.

De carbonatiesnelheid is afhankelijk van de vochtigheid, de temperatuur en de windsnelheid, samen met andere klimaatfactoren. De snelheid vermindert naarmate het carbonatiefront zich verder van het buitenoppervlak verwijderd. Bij gemiddelde weersomstandigheden zou na vier weken (28 dagen) de carbonatie over een diepte van

tenminste 5 mm¹ moeten zijn opgetreden. In heel natte weersomstandigheden kan de carbonatatiesnelheid lager zijn. [13]

1.8.2 Hydratatie of uitharding van hydraulische kalk

Kalk gemaakt van kalksteen (steenkalk) bestaat, afhankelijk van de mineralogische samenstelling van de grondstof, soms behalve uit kalk ook uit zogenaamde hydraulische nevenbestanddelen. Die reageren met water en kalk tot verhardende gels. Die gels zorgen voor de primaire verharding van het bindmiddel. Indien er na deze primaire verharding nog vrije kalk (calciumhydroxide) in de mortel aanwezig is, vindt na deze primaire verharding ook nog een verharding plaats door de reactie van deze calciumhydroxide met CO₂ (tenminste, wanneer de constructie niet van de lucht is afgesloten, bijvoorbeeld doordat deze zich onder water bevindt). Die laatste reactie komt dus overeen met de verharding van luchtkalk. Deze steenkalk kan dus gezien worden als een mengsel van een hydraulische component en luchtkalk. Het eerste verhardt relatief snel en ook onder water, het tweede relatief langzaam en alleen wanneer CO₂ uit de lucht de kalk kan bereiken. De mate waarin het een en het ander aanwezig is, bepaalt of de kalk sterk of weinig hydraulisch is.

Bij afwezigheid van (voldoende) hydraulische componenten, kunnen ter verhoging van de hydrauliciteit en de eindsterkte van de kalkmortel puzzolane componenten aan de kalkspecie worden toegevoegd. Kalk kan samen met deze puzzolane componenten op ongeveer dezelfde wijze verharden als de hydraulische kalk. De puzzolanen kunnen gemalen natuurlijke materialen zijn – zoals tras – of kunstmatige producten zoals gemalen dakpannen of andere zwak gebrande keramische materialen.

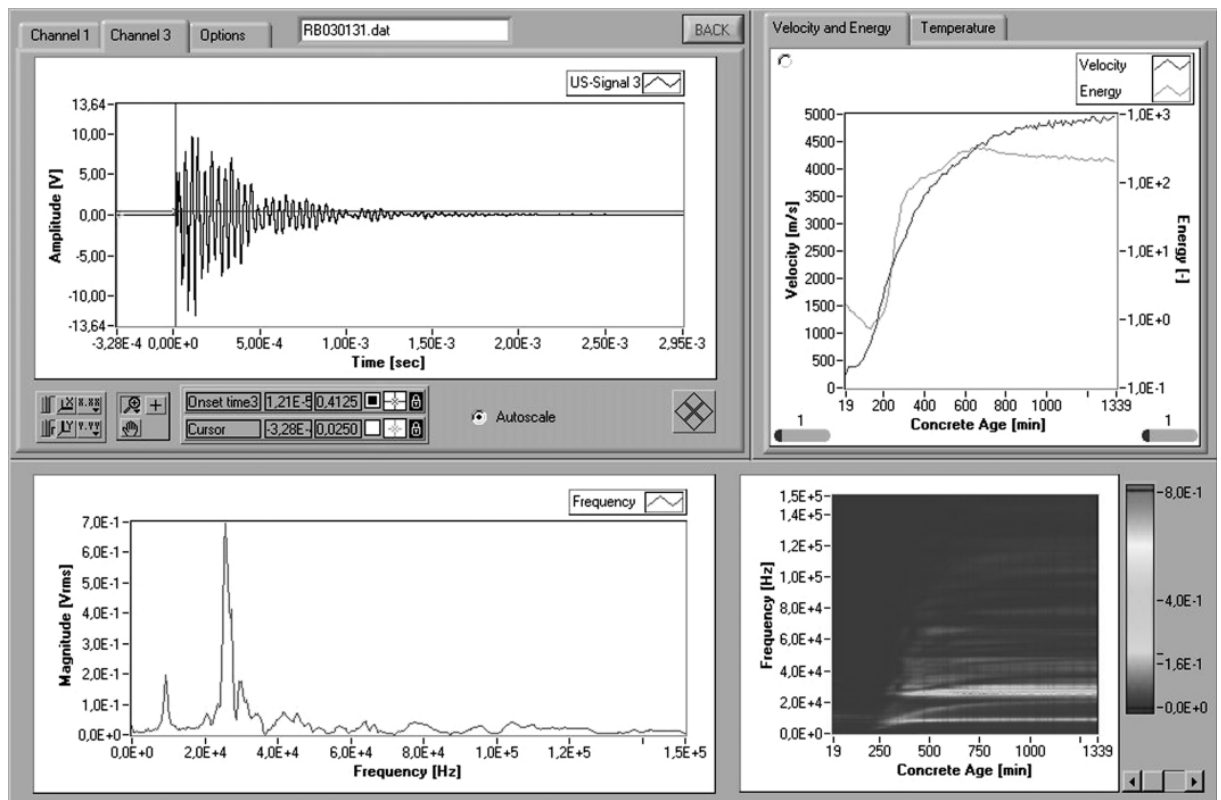
1.8.3 Opvolging verharding met behulp van ultrasoonmetingen

Omdat de verharding van kalkmortel relatief traag verloopt, is het niet mogelijk om de verharding op te volgen met bijvoorbeeld de test van Vicat. Daarom heeft Reinhardt de verharding van kalkmortel onderzocht met behulp van ultrasoonmetingen [42]. De methode werd ontwikkeld voor beton, maar kan ook voor andere materialen gebruikt worden zoals gips, kalk, zetmeel en andere opstijvende materialen. De golfvoortplanting methode die beschouwd wordt is de transmissie methode. Hierbij wordt een puls gegenereerd en door het materiaal gestuurd. Wanneer de puls van de ene kant van het materiaal naar de ander verplaatst gedurende de tijd Δt , dan wordt de snelheid gegeven door:

¹ Te bepalen met behulp van bv: fenolftaleïne kleuring

$$v = d/\Delta t$$

met d de dikte van het materiaal. Het is heel belangrijk om de tijd Δt zeer nauwkeurig te meten. De universiteit van Stuttgart ontwikkelde de software genaamd FRESHCON2 die het mogelijk maakt om online gegevensanalyse te doen tijdens het experiment en zodanig dat de uitvoerder nog steeds enige controle heeft over de testen. Figuur 12 geeft een beeldscherm weer van de software op het einde van een experiment. Niet enkel de tijd Δt en de daaruit volgende snelheid van de ultrasoongolf wordt geregistreerd, maar ook de frequentie-inhoud en de relatieve energie worden opgetekend.



Figuur 12: Beeldscherm van de Freshcon2 software.

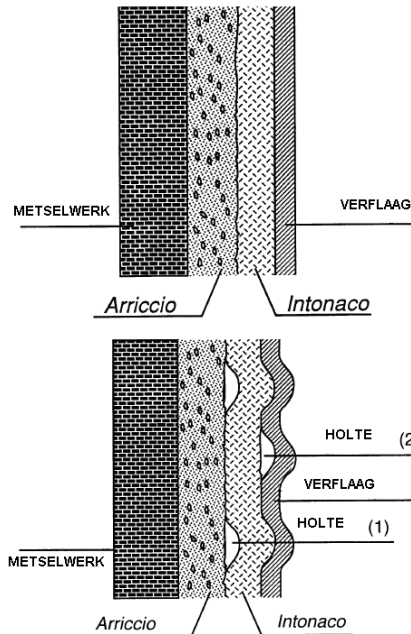
Cazalla [43] haalt enkele voordelen aan van de ultrasoonmetingen: het is een niet destructieve techniek die gemakkelijk toe te passen en te interpreteren is; bovendien kan een groot aantal metingen uitgevoerd worden in een korte periode zonder veel moeite, hetgeen een betere evaluatie van de resultaten toelaat. In het artikel werd de techniek gebruikt om de carbonatatie van kalkmortels op te volgen in de tijd. Het carbonatatieproces in kalkmortels wordt gekarakteriseerd door een toename van de snelheid van de longitudinale ultrasoon golven in een positieve correlatie met de graad van compactheid. Hoe groter de longitudinale snelheid, hoe groter de afname van de anisotropie. Er bestaat dus een verband tussen het carbonatatieproces en de variatie in anisotropie. Carbonatatie

geeft dus aanleiding tot een afname van de anisotropie als gevolg van de omzetting van kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) in CaCO_3 door diffusie van CO_2 door het poriënsysteem van de kalkmortel. Cazalla beschouwde drie factoren die de carbonatatie kunnen beïnvloeden: de samenstelling van de kalk (calciet versus dolomiet), de vorm waaronder de kalk wordt toegevoegd (poeder versus putty) en de tijd. Met behulp van een three-way ANOVA analyse werd het effect van deze verschillende factoren op de anisotropie onderzocht. Het doel van de experimenten was om de mortel te bepalen die aanleiding gaf tot de laagste graad van anisotropie. De mortel waarbij lime putty werd gebruikt op basis van dolomiet kalk gaf de beste resultaten.

1.8.4 Autogene verharding

Baglioni [44] onderzocht de mogelijkheid tot autogene verharding van grouts op basis van kalk die gebruikt worden bij de restauratie van muurschilderingen op kalkpleisters (fresco's). Figuur 13 geeft een schematische voorstelling van de opbouw van zo'n muurschildering. De eerste laag is een grove mortel die over het oppervlak dat geschilderd moet worden wordt uitgespreid. Dit oppervlak is vaak een stenen muur in een kerk. Deze eerste ruwe laag, ook wel de arriccio genoemd, bestaat uit een mengsel van gebluste kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en grote zanddeeltjes in een verhouding van 1 deel kalk op 3 delen zand. Nadat deze onderlaag is uitgehard, wordt een tweede laag aangebracht, de intonaco. De mortel voor de intonaco is rijker aan kalk en bevat fijner zand, zodat het beter verwerkbaar is met het truweel en het kan glad gestreken worden voor het aanbrengen van de verflaag. De verflaag wordt aangebracht terwijl de intonaco nog nat is, zodat de pigmenten, opgelost in water, gefixeerd worden tijdens het drogen van de kalkpleister.

Door deze opbouw is het mogelijk dat de verschillende lagen loskomen van elkaar. Variaties in temperatuur, relatieve vochtigheid en andere factoren veroorzaken mechanische en fysische spanningen die verantwoordelijk kunnen zijn voor de volledige of gedeeltelijke delaminatie of het loskomen van deze lagen. Dit kan hersteld worden door een nieuw hechtmiddel te injecteren tussen de lagen. Wanneer dit hechtmiddel ook de functie heeft eventuele holtes op te vullen, dan wordt het hechtmiddel een grout genoemd en de uitvoering grouting.



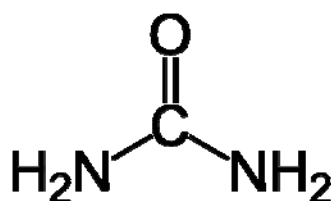
Figuur 13: Schematische voorstelling van de stratigrafie van een typische muurschildering. Bovenaan: oorspronkelijke laagstructuur. Onderaan: delaminatie met vervorming van de lagen en het ontstaan van holtes tussen de arriccio en de intonaco (1) en tussen de intonaco en de verflaag (2).

Het is gewenst dat de binder in de groutmengsels dezelfde is als de oorspronkelijke binder, in dit geval kalk dus. Maar in dit specifieke geval stelt zich het probleem dat tussen de onthechte lagen over het algemeen onvoldoende CO_2 aanwezig is voor de verharding van de kalkmortel. En voor een grouting is het belangrijk dat de mortel gemakkelijk kan geïnjecteerd worden en dat hij verhardt in een relatief korte periode. Een langdurige verharding kan voor problemen zorgen, zo kan segregatie optreden of kan de binder reageren met andere materialen aanwezig in de holte.

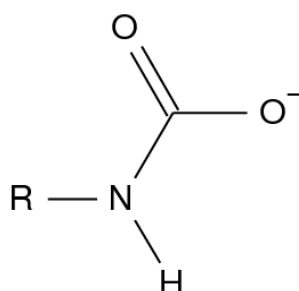
Een mogelijke oplossing voor het tekort aan CO_2 is de directe inbrenging ervan in de mortel. Baglioni testte het toevoegen van met CO_2 verzadigd water aan de mortel. Maar dit was niet succesvol omdat de hoge oplosbaarheidscoëfficiënt van CO_2 in water de pH deed dalen van de oplossing. En deze zure oplossing reageert zeer snel met het alkalische calciumhydroxide in oplossing. Hierdoor krijgen de kristallen geen tijd om te groeien en worden te kleine CaCO_3 -kristallen gevormd die geen bijdrage leveren tot de sterkte. Hierdoor ontstaat een poeder in plaats van een coherente massa.

De ideale toevoegstof zou traag CO_2 moeten produceren in een alkalisch milieu. Bovendien moet deze stof oplosbaar zijn in water en hydrolyseren zonder de vorming van bijproducten die de verharding hinderen of de muurschildering kunnen schaden. Baglioni noemt deze stoffen autogene additieven. Uit de experimenten van Baglioni blijkt dat ethylcarbamaat (EC)

$\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ voor een autogene verharding kan zorgen van de grout in afwezigheid van CO_2 uit de lucht. Het nadeel was dat de grout niet vloeibaar genoeg was om te injecteren. Bovendien is ethylcarbamaat kankerverwekkend (risico zin R45). Ammoniumcarbamaat (AC) $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ zorgde eveneens voor een autogene verharding in afwezigheid van CO_2 uit de lucht en deed bovendien de vloeibaarheid van de grout toenemen. Het is bekend dat vele additieven die gebruikt worden voor de vloeibaarheid van cementen zich gedragen als “waterbrekers” door de vorming van intermoleculaire waterstofbindingen. Een van de sterkste “waterbrekers” is ureum. Omwille van de gelijkenis tussen de moleculaire structuur van ureum (Figuur 14) en ammoniumcarbamaat (Figuur 15) is het logisch dat ook ammoniumcarbamaat de verwerkbaarheid doet toenemen.

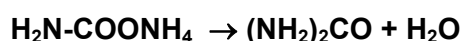


Figuur 14: Moleculaire structuur van ureum.

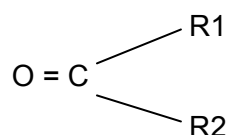


Figuur 15: Moleculaire structuur van een carbamaat.

Bovendien wordt ureum gemaakt uit ammoniak en CO_2 , hetgeen in twee fasen gebeurt en bij de eerste fase wordt ammoniumcarbamaat gevormd.



Baglioni nam in 1990 een patent [45] op een mengsel van additieven met een structuurformule (Figuur 16) volgens de formule van carbamaten.



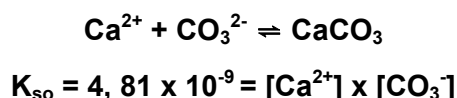
Figuur 16: Structuurformule van de additieven van het patent van Baglioni, met R1 en R2 –OR₃, –N (R₄)₂, of –SR₅, R₃ en R₅ werden geselecteerd uit waterstof, ammonium, alkali en aardalkali metalen, aryl en acyl radicalen en R₄ werd geselecteerd uit waterstof, alkyl, aryl of acyl radicalen.

1.9 Microbiële CO₂-productie

Uit het voorgaande blijkt dat de trage verharding van kalkmortel vooral te wijten is aan het feit dat de diffusie van CO₂ in de mortel traag verloopt. Als het probleem bij de toevoer van CO₂ ligt, dan zou een logische oplossing zijn om ervoor te zorgen dat in de mortel een soort CO₂-fabriekjes aanwezig zijn die binnenin de mortel CO₂ produceren. Dit lijkt op het eerste zicht een utopie, maar uit het onderzoek van Baglioni blijkt dat het mogelijk is. Tal van microbiële species uit verschillende milieus werden reeds geassocieerd met de productie van CO₂ en de daaruit voortvloeiende precipitatie van CaCO₃. Toch heerst nog veel controverse rond de eigenlijke rol die micro-organismen spelen in dit proces. [46, 47]

1.9.1 CaCO₃-precipitatie: 4 beïnvloedende factoren

Calcium ionen zijn algemeen aanwezig in de natuur, de aardkorst bestaat voor 4,25% uit calcium en in bijna alle bodems, oppervlaktewaters en grondwaters zijn concentraties van 0 tot 50 ppm aanwezig. Hogere concentraties tot 2000 ppm zijn ondermeer te vinden in oceanen, zoutmeren en zoute bodems [48] maar ook in afvalwater, afkomstig van bijvoorbeeld papier recyclerende industrieën [49]. Calciumcarbonaat precipitatie is een relatief eenvoudig chemisch proces. Het zal optreden als het oplosbaarheidsproduct van Ca²⁺ en CO₃²⁻ de temperatuurafhankelijke oplosbaarheidsconstante overschrijdt.



Aangezien de speciatie van opgeloste anorganische koolstof (H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻) sterk afhankelijk is van de pH zal dit ook zijn weerslag hebben op de vorming van CaCO₃.

Calciumcarbonaat kan voorkomen onder vijf polymorfe vormen, waarvan calciet en aragoniet de meest voorkomende zijn [50].

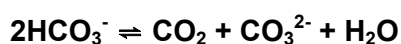
Samengevat herleidt de basischemie van deze CaCO_3 -precipitatie zich tot vier sleutelementen:

- de concentratie aan Ca^{2+} -ionen;
- de concentratie opgeloste anorganische koolstof;
- de zuurtegraad of pH-waarde;
- de ontwikkeling van kristalnucleatiekernen.

Bacteriën kunnen alle parameters in het calcificatieproces beïnvloeden [51], in een natuurlijke omgeving kunnen ze als nucleatiekern dienst doen [52] en via hun metabolisme kunnen ze zowel de concentraties van de reagentia als de pH en de polymorfe vorm van de kristallen beïnvloeden.

1.9.2 Microbiologische invloed

Autotroof CO_2 -verbruik wordt beschouwd als de meest voorkomende oorzaak van bacteriële calcificatie. Dit proces komt voor bij zowel methanogene archaeebacteria, paarse/groene zwavel/niet-zwavel fotosynthetiserende bacteriën en cyanobacteriën. Autotrofe organismen gaan CaCO_3 -precipitatie induceren omdat ze CO_2 uit het medium verbruiken voor de productie van biomassa. Dit verhoogt de pH omdat het verbruik van CO_2 het reactie-evenwicht in de richting van CO_3^{2-} drijft [53, 54]. In dergelijke omstandigheden kan CaCO_3 precipitatie optreden indien de concentratie aan Ca^{++} -ionen voldoende hoog is.

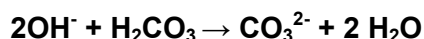
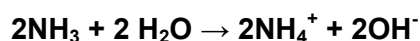
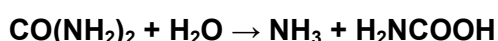


Heterotrofe micro-organismen kunnen eveneens aan CaCO_3 precipitatie doen. Dit gebeurt voornamelijk door organismen uit de stikstof- en zwavelcyclus. In de stikstofcyclus kan dit op drie verschillende manieren, namelijk door de aerobe ammonificatie van aminozuren, de aerobe metabolisatie van ureum of urinezuur en de anaerobe assimilatie van nitraat, telkens in de aanwezigheid van organische materie en calcium. Bij deze drie metabolische pathways wordt telkens naast carbonaat en bicarbonaat ionen ook ammonium geproduceerd, wat zorgt voor een verhoging van de pH [51]. In een natuurlijke omgeving zullen vaak organismen met deze verschillende metabolische pathways naast elkaar voorkomen, waarbij ze elk een bijdrage leveren aan de vorming van CaCO_3 [51, 55].

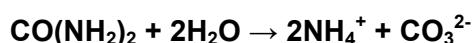
De actieve rol die de bacteriën zelf spelen in de depositie van CaCO_3 staat nog ter discussie. Sommige auteurs stellen dat de bacteriën enkel dienst doen als nucleatiekern en dat de precipitatie op zich niet gereguleerd is door de bacteriën. Hun enige functie is dan te voorzien in metabolische OH^- en CO_2 [56]. Castanier [51] beschrijven een mogelijke actieve rol voor de bacterie: excretie van Ca^{2+} -ionen door ionuitwisselingskanaaltjes in de celmembraan, gekoppeld aan de carbonaat-ion productie. Actieve excretie van Ca^{2+} -ionen in combinatie met fotosynthetisch geïnduceerde CaCO_3 -precipitatie zou protonen genereren die cyanobacteriën helpen bij de opname van nutriënten en bicarbonaat [54]. Andere mogelijke voordelen voor cyanobacteriën zijn het pH-bufferend effect van CaCO_3 precipitatie, mogelijke bescherming tegen UV-licht door de kristallaag en opheffing van de inhibitie van de carbonaatpomp in de celwand door CO_3^{2-} [57].

1.9.2.1 Hydrolyse van ureum

Eén van de processen in de stikstofcyclus die aanleiding kan geven tot de precipitatie van calciumcarbonaat, is de hydrolyse van ureum. Met behulp van het urease enzym wordt ureum $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ afgebroken tot CO_2 en NH_3 die vervolgens vrij komen in het milieu waarin de bacteriën zich bevinden. Het CO_2 reageert met de OH^- -ionen en dit resulteert in de vorming van carbonaat- en bicarbonaationen. Het NH_3 reageert op zijn beurt met water en hierdoor wordt ammonium gevormd dat een alkalisch micro-milieu rond de cel kan creëren. Dit is voorgesteld in onderstaande vergelijkingen [55]:



Wanneer reactievergelijkingen gecombineerd worden, wordt volgende vergelijking bekomen [55]:



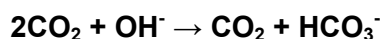
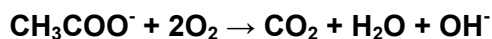
De hydrolyse van ureum via het urease enzym is een eenvoudige methode om tegelijkertijd de pH te verhogen en CO_3^{2-} -ionen te produceren, dit concept wordt dan ook vaak gebruikt in biotechnologische toepassingen van microbiële CaCO_3 -precipitatie. Een grote variatie aan micro-organismen die het urease gen produceren werden reeds geassocieerd met CaCO_3 -precipitatie, waaronder *Pseudomonas sp.* en *Variovax sp.* [58]. Ook een aantal *Bacillus*

species en aanverwanten, zoals *Bacillus lentus*, *Bacillus sphaericus* en *Sporosarcina pasteurii* zijn in staat om calciëet neer te slaan in de cel en in de micro- omgeving rond de cel. In een calciumrijke omgeving zal deze bacteriële degradatie van ureum de microbiële depositie van calciumcarbonaat stimuleren [51]. Door Dick [59] werd onderzocht welke eigenschappen van *Bacillus* species voor een optimale biologische CaCO_3 -precipitatie zorgen en welke factoren eenvoudig te onderzoeken en snel te screenen zijn. Dit gebeurde door één *Bacillus lentus* en vijf *Bacillus sphaericus* stammen, die geïsoleerd werden uit een biokatalytische ureolytische reactor, te selecteren aan de hand van de volgende parameters: calciëet productie op agar platen, EPS productie, biofilm vorming, ζ -potentiaal, adhesie van de nieuwgevormde calciëetlaag aan het steenoppervlak, productie van dense calciëetkristallen op kalksteen, waterabsorptie van de behandelde kalksteen oppervlakken, calcium verwijdering uit het medium en ureum degradatie capaciteit. Er werd geconcludeerd dat bacteriën met een zeer negatieve ζ -potentiaal, een hoge initiële ureum afbraak en een continue vorming van dense calciumcarbonaatkristallen het meest geschikt zijn voor de productie van coherente calciumcarbonaatkristallen op verweerde kalksteen. Al na twee dagen kon met *Bacillus sphaericus* een vermindering in de capillaire waterabsorptie van kalksteen bekomen worden, wat belangrijk is om de kalksteen te beschermen tegen kort maar intens contact met water.

Naast *Bacillus sphaericus* is ook *Sporosarcina pasteurii* een erg performante ureolytische bacterie. Whiffin [60] onderzocht hoe de urease-activiteit van *Sporosarcina pasteurii* geoptimaliseerd kan worden.

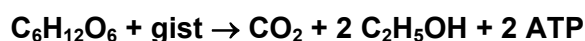
1.9.2.2 Oxidatie van organische zuren

Het verbruik van organische zuren leidt tot een toename van zowel de pH als van de concentratie aan opgeloste anorganische koolstof. Bij aanwezigheid van Ca^{2+} -ionen kan dit tot precipitatie leiden. Een voorbeeld van een organisch zuur is azijnzuur ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{acetaat} (\text{CH}_3\text{COO}^-) + \text{H}^+$) en het reactieschema is in onderstaande vergelijkingen voorgesteld [61]:



1.9.2.3 CO₂ productie door middel van gisten

Gist is de naam voor een aantal eukaryote soorten (ca 700-1000) micro-organismen waarvan de gewone biergist of bakkersgist (*Saccharomyces cerevisiae*) een bekende vertegenwoordiger is. Gisten onderscheiden zich van bacteriën door het bezit van een celkern en ze zijn ook significant groter. *Saccharomyces* gisten zijn in staat om glucose te ontleden en om te zetten in alcohol en CO₂. Gist is een facultatief anaeroob organisme wat betekent dat ze zowel met als zonder zuurstof kunnen overleven. Onder anaerobe omstandigheden is de alcoholproductie maximaal, onder aerobe de groei en de vermenigvuldiging. De eerste vergelijking geeft de anaerobe reactie van gist met glucose en de tweede vergelijking geeft de oxidatie van glucose.



Hieruit blijkt dat onder aerobe omstandigheden meer CO₂ en ATP geproduceerd wordt. Uit de literatuur is bekend dat bakkersgist een sterke CO₂-productie kan leveren [62].

1.9.3 Toepassingen

Een van de eerste toepassingen van CaCO₃-precipitatie met behulp van micro-organismen was de depositie van een calcietlaagje op natuursteen [63]. Deze techniek werd ontwikkeld door het 'Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques' in samenwerking met de firma Calcite Bioconcept. Uit een collectie met een 100-tal calcifiërende bacteriestammen werd *Bacillus cereus* weerhouden als de meest performante bacterie die tevens geschikt is voor industriële toepassing. De behandeling van Calcite Bioconcept duurt 5 dagen. Vooraleer te starten wordt de te behandelen steen op een niet chemische manier gereinigd, bijvoorbeeld door zandstralen of hogedrukreinigen. Hierna wordt een mengsel van bacteriën en medium op het steenoppervlak aangebracht. De bacteriën bevinden zich preferentieel in de exponentiële groeifase en bij een concentratie van 10¹⁰ à 10¹² cellen per liter. Vervolgens brengt men gedurende vier dagen een medium aan dat nutriënten, een calciumzout en een fungicide bevat. Na een week is er duidelijk een calciumcarbonaatsluier te zien met een dikte van 4 à 5 µm, het gevormde calciet is echter nog sterk gehydrateerd en heeft een paar dagen nodig om te drogen en verharden. Dit procedé werd in de praktijk uitgetest op de kerk van Thouars (Frankrijk) die in tufsteen is gebouwd. [63]

Rodriguez-Navarro [64] beschreef als nadelen van deze techniek dat er praktisch geen consolidatie is in de diepte en dat er een film achterblijft die bestaat uit bacteriële resten en

EPS. Deze film blokkeert de poriën en verhindert verdere consolidatie [65]. Het is aangewezen dat de steen een bepaalde porositeit behoudt zodat het transport van dampen mogelijk blijft. Een bijkomend nadeel van het gebruik van *Bacillus* species is het feit dat er zich sporen vormen die op de steen achterblijven en later mogelijk kunnen ontkiemen. Dit kan voor een ongecontroleerde bacteriële groei en biofilmvorming zorgen.

In het onderzoek beschreven in Rodriguez-Navarro [64] werd gebruik gemaakt van een ander organisme, *Myxococcus xanthus*. Dit is een niet pathogeen, gram negatief bodemorganisme dat onder omstandigheden van uithongering vruchtlichaampjes vormt [66]. *Myxococcus xanthus* precipiteert net zoals *Bacillus cereus* CaCO_3 tengevolge van ammonificatie van proteïnen. Met dit organisme wordt een cementatiediepte van 500 μm bereikt op een tijd van 30 dagen, waarbij de poriën niet volledig afgesloten worden. De calcië- en vaterietkristallen zijn sterk gebonden aan de poriewand wat een beschermend en consoliderend effect verzekert. Dit calcië is minder oplosbaar [67] dan inorganisch geproduceerd calcië en beter bestand tegen mechanische stress zoals sonicatie [64], dankzij de incorporatie van organische moleculen in de kristallen.

Aansluitend op het onderzoek van de biodepositie techniek als oppervlaktebehandeling werd onderzoek gevoerd naar het herstel van scheuren in steen. Tot voor kort konden monumenten die in kalksteen opgetrokken zijn enkel hersteld worden met behulp van een uitvlakmortel die bestaat uit bindmiddelen, granulaten, toeslagstoffen en water. Deze mortels zijn vaak incompatibel met de steen op chemisch, petrofysisch of mechanisch vlak [68].

Orial [69] beschrijven een biologische mortel die bestaat uit kalksteenpoeder, bacteriën en voedingsmedium dat de nodige elementen bevat om carbonaat te produceren. Hierbij was het de bedoeling een biologische mortel te bekomen die dezelfde kleur en textuur had als de steen die hersteld werd. Zo nodig kan de kleur van de originele steen benaderd worden met behulp van pigmenten of door nadien een gekleurde calciëthuid aan te brengen volgens de hierboven vermelde methode van de firma Calcite bioconcept. Men toonde aan dat de optimale doseringswijze voor bacteriën een geconcentreerde bacteriële crème van verse cellen is en dat de ideale korrelgrootte van het kalksteenpoeder tussen de 40 en 160 μm ligt. De volledige carbonatogenese duurt vier weken en na deze periode is de mortel perfect geïntegreerd in het groter geheel. Het concept werd getest op de zuidelijke kant van de kerk van Argenton-Château die gebouwd is in 'tuffeau', een zachte kalksteen.

Day [70] beschreef biologische mortels voor de behandeling van scheuren in beton. In voorgaande studies [71, 72] werd al aangetoond dat scheuren in graniet effectief behandeld kunnen worden met behulp van microbiële calciëprecipitatie, waarbij gebruik gemaakt wordt van een vulmateriaal zoals silica fume of zand. In tegenstelling tot natuursteen heeft het poriënwater van beton echter een zeer hoge pH (> 12.5). Om de bacteriën te beschermen

tegen die hoge pH werden ze geïmmobiliseerd in een polyurethaan polymeer (PU), kalkpoeder, silica fume of vliegias. Uit de resultaten blijkt dat er goede CaCO_3 precipitatie is dicht bij het oppervlak van de behandelde scheuren. Het gebrek aan CaCO_3 precipitatie in de diepte is volgens de auteur te wijten is aan zuurstofbeperkingen. *S. pasteurii* is facultatief anaeroob en groeit beter in aanwezigheid van zuurstof. De beste resultaten werden bekomen met bacteriën die geïmmobiliseerd werden in polyurethaanschuim.

Whiffin [60] ontwikkelde een methode om zandkolommen te consolideren met behulp van microbiële calciëtprecipitatie (biocementatie). Voor de microbiële calciëtprecipitatie werd gebruik gemaakt van de hydrolyse van ureum. In de eerste stap van het onderzoek werd de meest geschikte microbiële bron van urease nagegaan, hierbij werd uitgegaan van twee bacteriën, namelijk *Proteus vulgaris* en *Sporosarcina pasteurii*. De drie belangrijkste vereisten in het kader van biocementatie zijn (1) hoge urease activiteit ($10 \text{ mM ureum} \cdot \text{min}^{-1}$); (2) het moet economisch haalbaar blijven en (3) de urease activiteit moet gehaald kunnen worden in niet-steriele omstandigheden. Uiteindelijk werd *S. pasteurii* geselecteerd, aangezien deze soort op de drie criteria beter scoorde dan *P. vulgaris*.

Een logische tweede stap van het onderzoek was de optimalisatie van de urease productie door *S. pasteurii*, dit is nodig aangezien de urease productie gereguleerd wordt. In het onderzoek naar het regulatorisch mechanisme kwam men tot de conclusie dat het een zeer ingewikkeld mechanisme betreft, waarvoor verder onderzoek nog noodzakelijk is. Voor biocementatie echter was er zonder optimalisatie reeds een voldoende urease activiteit, zodat het organisme als dusdanig kon gebruikt worden. Het was ook noodzakelijk om na te gaan hoe het gevormde urease presteert onder de condities tijdens biocementatie. Samengevat werd geconcludeerd dat het urease, geproduceerd door *S. pasteurii*, geschikt is voor gebruik onder biocementatie condities. Het enzym is functioneel tot op een temperatuur van 80°C en het tolereert ureum tot een concentratie van 3 M en calcium tot een concentratie van 2 M.

De laatste stap van het onderzoek bestond uit de effectieve biocementatieproeven. De auteur was in staat een 170 mm hoge cilindrische kolom met zand in drie behandelingen volledig te verdichten, waarbij de schuifsterkte 8 à 9 keer verhoogd werd tot 1.8 MPa en de stijfheid drie maal verbeterd werd tot 275 MPa. Dit wijst erop dat er een sterke adhesie bestaat tussen het microbiële geproduceerde calciëet en het zand. Een belangrijk probleem bij het gebruik van *Sporosarcina pasteurii* is echter de grote variabiliteit in urease activiteit, waarvan de onderliggende regulatie nog niet voldoende gekend is. Een analoge methode wordt eveneens beschreven in De Jong [73].

1.10 Doelstellingen

Dit eindwerk had tot doelstelling de verharding van kalkmortels te bespoedigen door middel van een microbiële CO₂ productie. Hierbij werden 2 strategieën onderzocht, nl. de in-situ en ex-situ productie van opgeloste anorganische koolstof. Voorts werden voor deze CO₂ productie 3 metabolische pathways onderzocht.

In het eerste luik van dit werk werd de invloed van diverse chemicaliën en nutriënten op de karakteristieken van kalkmortels nagegaan. Hierbij werden zowel kant-en-klare als zelf ontwikkelde mortelsamenstellingen onderzocht.

In het tweede luik van dit werk werd de invloed van de additie van diverse micro-organismen op de verharding van kalkmortels nagegaan.

In eerste instantie werd hierbij de CO₂ productie uitgaande van de microbiële hydrolyse van ureum onder de loep genomen. Hiervoor werd de performantie van 2 ureolytische microorganismen, nl. *Bacillus sphaericus* en *Sporosarcina pasteurii* onderzocht.

In tweede instantie werd de carbonaatproductie door middel van de oxidatie van organische zuren aangewend. Voor deze toepassing werd gewerkt met alkalifiele microorganismen.

Tot slot werd de CO₂ productie uitgaande van de aerobe oxidatie van glucose d.m.v. gisten beschouwd. Hiervoor werd de performantie van *Saccharomyces cerevisiae* onderzocht.

Voor de ex-situ productie van CO₂ werd een medium geformuleerd dat resulteerde in een hoge concentratie aan carbonaationen. Dit medium werd dan aan de mortel toegevoegd ter vervanging van het normale aanmaakwater.

Voor de in-situ productie van CO₂ werd een medium geformuleerd dat resulteerde in een groot aantal cellen met hoge activiteit. Voorts werd het beschermende effect van de immobilizatie van de microorganismen op de granulaten, tegenover de alkalische condities in de kalkmortel van naderbij bekeken.

2 Materialen en methoden

2.1 Materialen

In dit eindwerk werd gebruik gemaakt van zowel kant-en-klare mortels als van zelf samengestelde mortels. Bij de kant-en-klare mortels werden niet-hydraulische en natuurlijk hydraulische kalkmortels beschouwd. Naar aanleiding van de resultaten van de natuurlijk hydraulische kalkmortels werden bij de zelf samengestelde mortels enkel niet-hydraulische kalkmortels onderzocht.

2.1.1 Kant-en-klare mortels

Kant-en-klare mortels zijn mengsels die door een fabrikant op de markt werden gebracht en waaraan enkel water toegevoegd dient te worden. De granulaten in deze mengsels variëren in grootte van 0 tot 3 mm. Deze mortels zijn dan ook vooral bedoeld voor pleisterwerk. Ze zijn niet onmiddellijk geschikt voor metselwerk.

2.1.1.1 Niet – hydraulische kalkmortels

De in dit eindwerk gebruikte niet-hydraulische of luchthardende kalkmix werd geleverd door de firma Parexlanko en staat bekend onder de merknaam **Calcideco** (een ready-to-use mix gebaseerd op $\text{Ca}(\text{OH})_2$). De samenstelling van de kant-en-klare mix is als volgt: als bindmiddel wordt 100% gebluste kalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, gebruikt zonder toevoeging van hydraulische kalk of puzzolanen; voor het zand wordt zowel kalksteenzand als silicaatzand aangewend; de organische additieven blijven beperkt tot 1,5% en tot slot bevat de mix ook nog minerale pigmenten. Wat de korrelgrootteverdeling van de mix betreft, gaan alle deeltjes door de zeef van 1,25 mm en 80% van de deeltjes door die van 0,4 mm. Calcideco is geschikt voor de decoratie van gevels en wordt meestal gebruikt als afwerkingslaag (zie Figuur 17). De fabrikant garandeert een druksterkte van 1,8 MPa, de leeftijd waarop deze sterkte bereikt zou moeten worden, wordt niet vermeld op de technische fiche.



Figuur 17: Calcideco is een luchtkalk voor gevelafwerking.

2.1.1.2 Natuurlijk hydraulische kalkmortels

De in dit eindwerk gebruikte natuurlijk hydraulische kalkmix werd geleverd door de firma Arteconstructo en staat bekend onder de merknaam **UNILIT 35 (TD 13 N)**. UNILIT 35 is een droog voorgemengde minerale en traditionele mortel op basis van natuurlijk hydraulische kalk, met toevoeging van passende toeslagstoffen. De mortel wordt gekenmerkt door een hoge plasticiteit, een trage maar sterke hechting en een perfecte dampdoorlatendheid.



Figuur 18: UNILIT 35 wordt gebruikt als grondlaag bij pleisterwerken.

UNILIT 35 is omwille van zijn goede dampdoorlatendheid geschikt als grondlaag (Figuur 18) bij pleisterwerken en dit zowel voor binnen- als buitenmuren, voor zover 1) de vochtigheidsgraad niet te hoog is, 2) geen zouten aanwezig zijn en 3) de onderlaag in goede

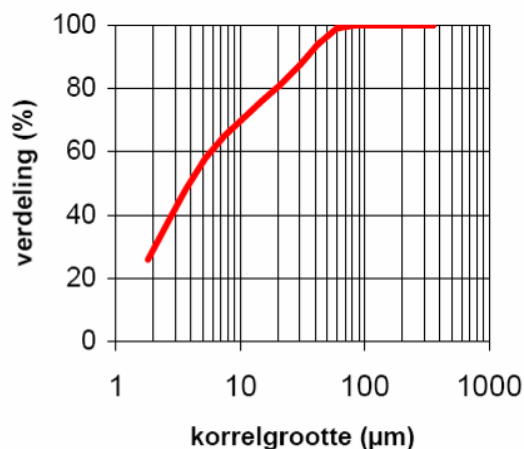
staat is. Bij buitengebruik is het aangewezen een afwerklaag te voorzien. UNILIT 35 wordt in het bijzonder aangeraden voor toepassingen in oude, traditionele gebouwen.

De meest relevante technische eigenschappen van UNILIT 35 zijn de korrelgrootte van 0 tot 3 mm, de buigtreksterkte van 3 N/mm² en de druksterkte die volgens de fabrikant 9 N/mm² bedraagt na 60 dagen en 10 N/mm² na 90 dagen.

2.1.2 Zelf samengestelde mortels

2.1.2.1 Bindmiddel kalk

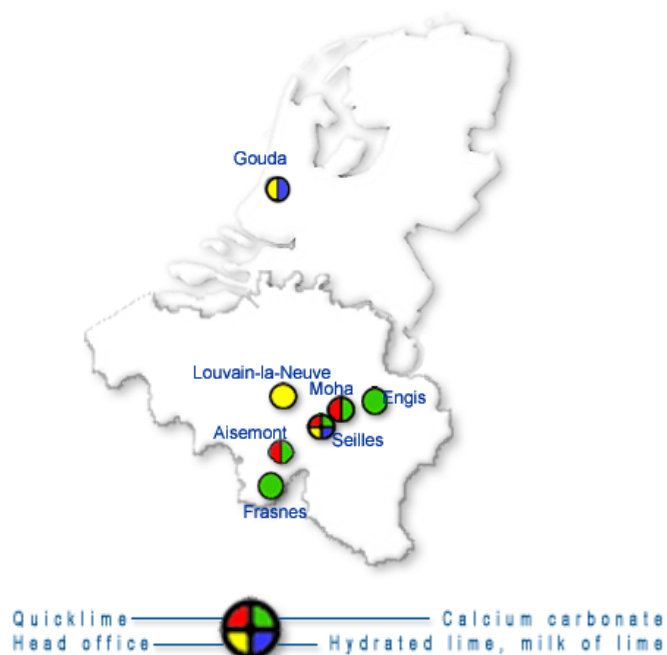
Voor het bindmiddel kalk werd gebruik gemaakt van **Supercalco 90**, dat geleverd werd door de firma Carmeuse. Supercalco 90 is gebluste kalk, Ca(OH)_2 , en wordt verkocht onder de vorm van een fijn wit poeder. Figuur 19 geeft de korrelverdeling van Supercalco 90. Hieruit en uit de gegevens van de technische fiche blijkt dat 99,5% van de deeltjes kleiner is dan 200 μm en dat 96,0% van de deeltjes kleiner is dan 90 μm . De chemische analyse toont aan dat Supercalco 90 voor 95% bestaat uit Ca(OH)_2 waarvan 93% beschikbare of vrije kalk is.



Figuur 19: Korrelverdeling van Supercalco 90.

2.1.2.2 Zand

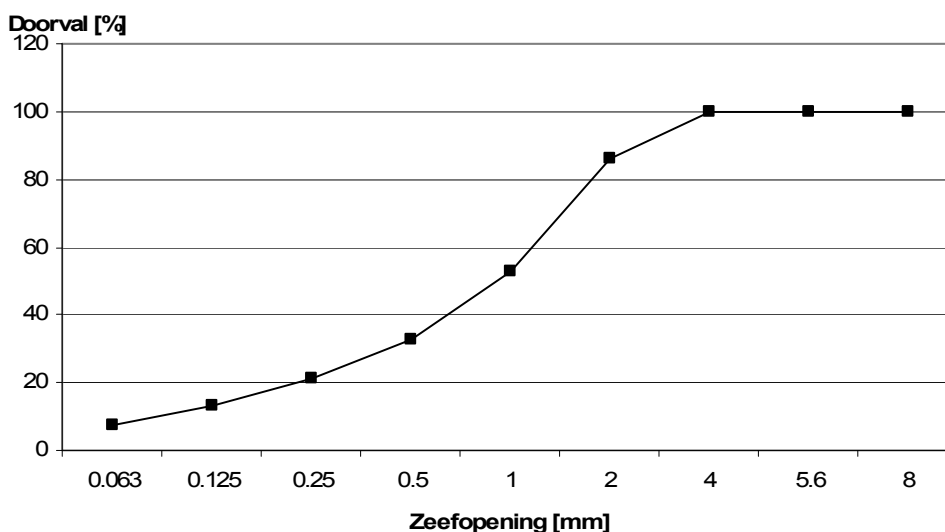
In § 1.5.2.3. werd duidelijk dat het gebruik van kalksteenzand resulteerde in hogere sterktes dan kwartzand (of silicaatzand). Voor de zelf samengestelde kalkmortels werd dan ook geopteerd om kalksteenzand te gebruiken. Het kalksteenzand werd eveneens ter beschikking gesteld door de firma Carmeuse. Het betreft hier kalksteenzand 0-4 mm Frasnés. Frasnés duidt op de plaats waar de kalkgroeve zich bevindt (zie Figuur 20).



Figuur 20: Locatie van de kalkgroeve Frasnes.

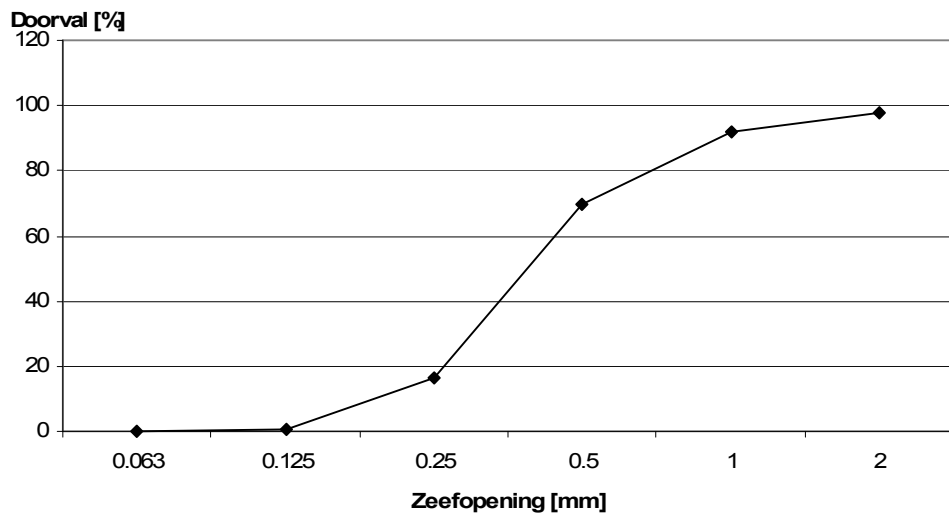
Volgens de technische fiche bestaat het kalksteenzand voor 97,96% uit carbonaten (CaCO_3 en MgCO_3). De korrelverdeling van het gebruikte kalksteenzand wordt weergegeven in Figuur 21.

Het kalksteenzand bevat dus deeltjes van 0 tot 4 mm, terwijl in § 5.2.2. gesteld wordt dat granulaten met een korrelgrootteverdeling zonder rotsfragmenten (grind > 2 mm) de hoogste buig- en druksterkte geven. Aangezien het kalksteenzand 0 tot 2 mm commercieel niet beschikbaar was, werd geopteerd om de fractie 2 tot 4 mm af te zeven. Alle zelf samengestelde mortels werden gemaakt op basis van het gezeefde kalksteenzand 0 tot 2 mm. Voor de volledigheid werd ook een mortelmengsel op basis van het oorspronkelijke kalksteenzand 0 tot 4 mm vervaardigd.



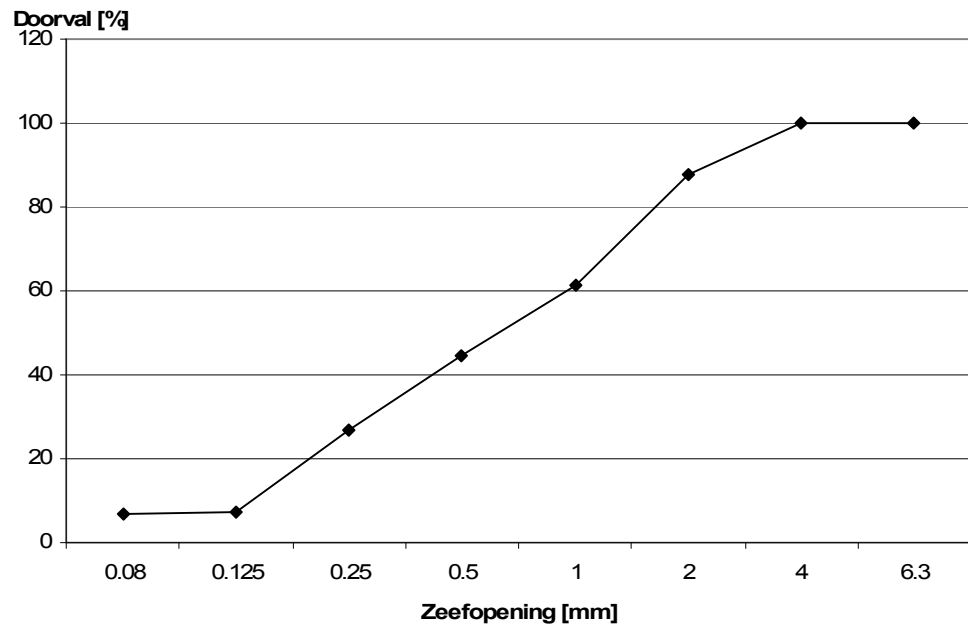
Figuur 21: Korrelverdeling kalksteenzand 0-4 mm Frasnes.

Om de invloed van het type zand op de druksterkte na te gaan, werd ook een mengsel op basis van kwartzand 0 tot 2 mm gemaakt (zie Figuur 22).



Figuur 22: Korrelverdeling kwartzand 0/2 mm.

Door een vergissing werden ook enkele mengsels met granietzand gemaakt. Omdat het over een voldoende aantal mengsels gaat om besluiten te kunnen trekken, werd besloten deze mengsels ook op te nemen in dit eindwerk. Figuur 23 geeft de korrelverdeling van het aangewende granietzand.



Figuur 23: Korrelverdeling granietzand.

2.1.2.3 Argex

Om de micro-organismen te beschermen tegen de alkalische condities in de kalkmortel werden ze geïmmobiliseerd op granulaten. Enerzijds werden de micro-organismen geïncorporeerd op het kalksteenzand, anderzijds werd ook gebruik gemaakt van argex-korrels. Hierbij werd dan een volumepercentage van het kalksteenzand vervangen door argex-korrels.

Argex is een licht en natuurlijk granulaat van geëxpandeerde Boomse klei. Het wordt vervaardigd door het bakken van klei die expandeert in een draaioven bij een temperatuur van 1100°C. De argex-korrels (Figuur 24) zijn rond en vertonen een stroef oppervlak. Ze bestaan uit een roodbruine microporeuze schaal en een zwarte kern met celvormige structuur.

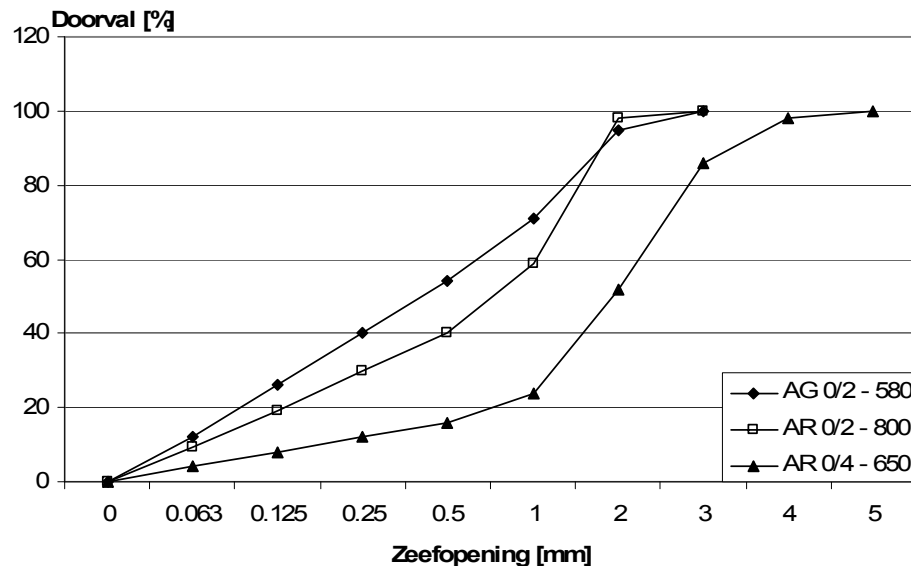


Figuur 24: Argex-korrels.

De keuze voor argex-korrels werd gemaakt omdat ze dankzij hun poreuze structuur een ideaal oppervlak vormen waarop de micro-organismen geïmmobiliseerd kunnen worden. In de experimenten werden drie soorten argex-korrels gebruikt: AG 0/2 – 580, AR 0/2 – 800 en AR 0/4 – 650. Tabel 1 bevat de karakteristieken en Figuur 25 geeft de korrelverdeling van deze drie soorten argex-korrels.

Tabel 1: Karakteristieken van de gebruikte argex-korrels.

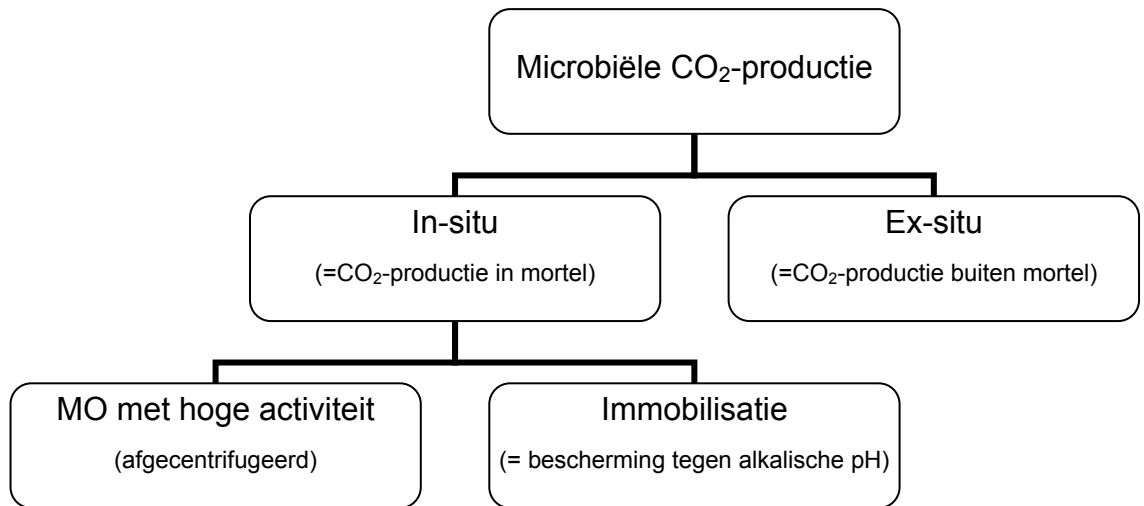
Benaming	Vorm van de deeltjes	Korrelgrootte [mm]	$\rho_{\text{schijnbaar}}$ [kg/m ³]
AG 0/2 -580	gebroken	0-2	567
AR 0/2 - 800	rond	0-2	801
AR 0/2 - 650	rond	0-4	664



Figuur 25: Korrelverdeling van de gebruikte argex-korrels.

2.1.3 Micro-organismen

Zoals reeds eerder vermeld, werd is het doel van dit eindwerk het bespoedigen van de verharding van kalkmortels door middel van microbiële CO₂-productie. Hierbij werd zowel in-situ als ex-situ productie van opgeloste anorganische koolstof beschouwd (Figuur 26). Bij in-situ vindt de microbiële CO₂-productie plaats in de mortel. Ex-situ betekent dat de verhoging van de opgeloste anorganische koolstof buiten de mortel gebeurt. Hierbij worden de micro-organismen in hun medium toegevoegd als vervanging voor het aanmaakwater. Bij in-situ productie van opgeloste anorganische koolstof zullen in eerste instantie micro-organismen (MO) met een hoge activiteit worden toegevoegd aan de mortel in plaats van het aanmaakwater. Hiervoor zullen de MO afgecentrifugeerd worden van hun medium. Maar omdat mortel initieel een pH-waarde van ongeveer 12 heeft, zullen de micro-organismen in alkalische omstandigheden terecht komen waarin zij normaal gezien niet kunnen overleven. Om ze te beschermen tegen deze alkalische condities werden de micro-organismen geïmmobiliseerd op granulaten.



Figuur 26: Overzicht van de aangewende strategieën voor de versnelde carbonatatie van kalkmortels met behulp van MO.

Bovenstaande strategieën werden voor drie metabolische pathways onderzocht:

- CO₂-productie uitgaande van de microbiële **hydrolyse van ureum** met behulp van **ureolytische micro-organismen**.
- Carbonaatproductie door middel van **oxidatie van organische zuren** met behulp van **alkalifiele micro-organismen**.
- CO₂-productie uitgaande van aerobe **oxidatie van glucose** door middel van **gisten**.

In wat volgt zal dieper ingegaan worden op de aangewende materialen nodig voor deze drie metabolische pathways.

2.1.3.1 Keuze van de micro-organismen

Uit de literatuur blijkt dat *Bacillus sphaericus* (Bs) en *Sporosarcina pasteurii* (Sp) erg performante ureolytische bacteriën zijn [59, 60]. Als uitgangsmateriaal werden twee bacteriestammen uit de 'Belgian co-ordinated collections of micro-organisms'⁹ (BCCM/LMG). genomen. Voor *Sporosarcina pasteurii* werd stamnummer LMG 7130 gekozen en voor *Bacillus sphaericus* werd LMG 22257 geselecteerd. Deze keuze werd gebaseerd op de hoge specifieke urease-activiteit die aan beide stammen wordt toegeschreven.

⁹ Deze stammen kunnen teruggevonden worden op <http://bccm.belspo.be>

Omdat in een kalkmortel een hoge pH heerst, is het van belang bacteriën aan te wenden die kunnen overleven, en zelfs nog actief zijn, onder deze alkalische omstandigheden. Alkalifiele micro-organismen zijn organismen die kunnen overleven bij hoge alkaliniteit. De bacteriële stammen die voor dit eindwerk gebruikt werden zijn net als de geselecteerde ureolytische bacteriën afkomstig uit de 'Belgian co-ordinated collections of micro-organisms' (BCCM/LMG). Uit deze collectie werden twee alkalifiele stammen gebruikt: *Bacillus alcalophilus*, stam LMG 7120 en *Alkalibacillus haloalkaliphilus*, stam LMG 17943.

Tabel 2: Overzicht van de gebruikte micro-organismen.

Stam	Bacterie	Medium	Temperatuur
LMG 7130	<i>Sporosarcina pasteurii</i>	Medium 139	30°C
LMG 22257	<i>Bacillus Sphaericus</i>	Medium 66	28°C
LMG 7120	<i>Bacillus alcalophilus</i>	Medium 53	37°C
LMG 17943	<i>Alkalibacillus haloalkaliphilus</i>	Medium 254	28°C

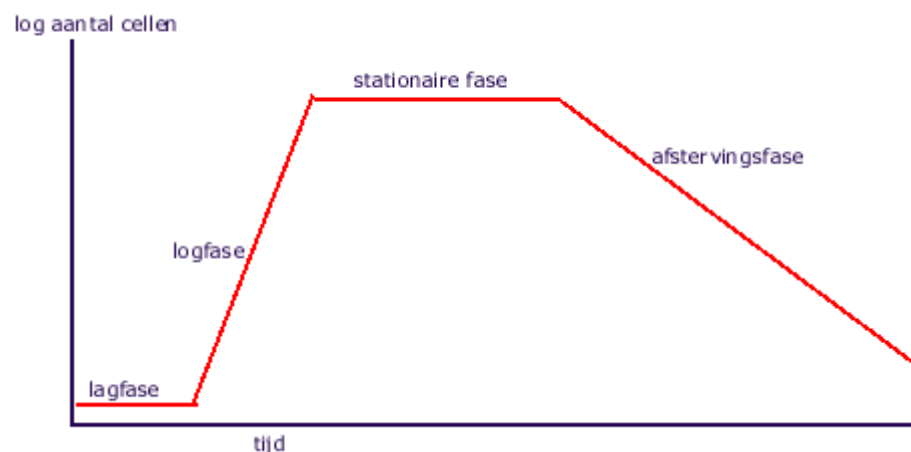
2.1.3.2 Bewaring van de micro-organismen

Voor een bewaring op lange termijn werden de culturen bewaard in een 40% glyceroloplossing bij -80 °C (New Brunswick Scientific U57085 Classic, Rotselaar, België). De culturen werden hiervoor in een 'vial' gebracht en 1:1 verdund met 40% glyceroloplossing. Voor een bewaring op kortere termijn (maximaal 4 weken) werden de culturen uitgeplaat op agar van het groeimedium vooropgesteld door het BCCM/LMG in petri platen die bewaard werden bij 4 °C.

2.1.3.3 Opkweek van de micro-organismen

Het opgroeien van de culturen gebeurde door middel van twee overentingen, een eerste van plaatcultuur naar falcon tube van 50 ml (TPP AG, Trasadingen, Switzerland). Hierbij werd met behulp van een entnaald een voldoende hoeveelheid van de plaatcultuur overgebracht in de falcon tube die 30 ml medium bevatte. Deze pre-cultuur werd gedurende 19 uur geschud aan 100 tpm, bij de vooropgestelde temperatuur. Bij de tweede overenting werd 1 ml van deze cultuur overgebracht naar een erlenmeyer van 250 ml met 100 ml medium. De cultuur werd eveneens gedurende 19 uur geschud aan 100 tpm, bij de correcte temperatuur. Het was de bedoeling een cultuur te bekomen die zich bevond in het einde van de log-fase. Wanneer een bacteriecel in een vloeibare voedingsbodem wordt gebracht waarin zij zich kan vermeerderen, dan zal de vermeerdering zich voltrekken in 4 fasen (Figuur 27):

- Lag-fase: de periode die verloopt vooraleer de vermeerdering van de bacteriën begint.
- Log-fase of logaritmische fase: de periode waarin de eigenlijke groei plaatsvindt, hierbij verdubbelt het aantal bacteriën zich elke generatietijd (= tijd die een cel nodig heeft om zich te delen)
- Stationaire fase: de periode waarin het aantal levende cellen per ml constant blijft.
- Afsterfingsfase: de periode waarin het aantal levende cellen per ml afneemt.



Figuur 27: Bacteriegroei: 4 fasen.

2.1.3.4 Gisten

Als uitgangsmateriaal werd gebruik gemaakt van droge bakkersgist of *Saccharomyces cerevisiae*. Deze gist werd gekocht in een reguliere supermarkt, het betreft hier bakkersgist van het merk Bruggeman (vacuüm verpakt per 500g).

Voor de opkweek werd 1mg droge gist onder niet-steriele omstandigheden gemengd bij het gewenste medium (100 ml) in een erlenmeyer. Het recipiënt werd afgedekt met watten van cellulosekatoen om contaminatie uit te lucht tegen te gaan, maar tegelijk toch zuurstofdiffusie toe te laten. De opkweek gebeurde steeds in een erlenmeyer op een schudder (100 toeren per minuut) bij 28° C. Bewaring, enten en opkweek gebeurden in niet-steriele omstandigheden.

De experimenten beschreven in paragraaf 1.3. werden uitgevoerd aan de faculteit bio-ingenieurswetenschappen in het Laboratorium voor Microbiële Ecologie en Technologie (LabMET).

2.1.4 Additieven

In dit werk werd de invloed van verschillende chemicaliën en nutriënten op de karakteristieken van kalkmortels nagegaan. Dit zowel voor de kant-en-klare als voor de zelf samengestelde mortelsamenstellingen. De additieven werden gekozen in functie van de drie metabolische pathways die hierboven beschreven werden. Ze werden in verschillende concentraties toegevoegd.

2.1.4.1 Hydrolyse van ureum

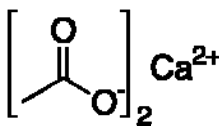
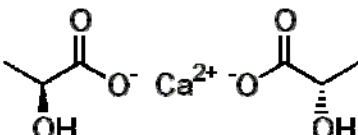
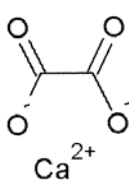
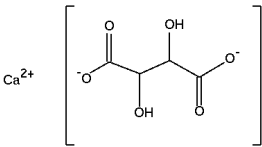
Ureum en Jack Bean Meal werden toegevoegd aan Calcideco, UNILIT en de zelfontwikkelde mortel. Deze stoffen werden toegevoegd met het oog op de enzymatische hydrolyse van ureum. Jack Bean Meal is een plantaardige bron van het urease-enzym dat verantwoordelijk is voor de hydrolyse van ureum.

2.1.4.2 Oxidatie van organische zuren

Bij de oxidatie van organische zuren worden deze afgebroken tot CO_2 . Door het toevoegen van organische zuren is het de bedoeling om CO_2 te produceren in de mortel met behulp van alkalifiele micro-organismen om zo de carbonatatie te versnellen (zie Tabel 3). Hiervoor werd vooral gebruik gemaakt van **calcium acetaat** (VWR), $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Calcium acetaat wordt onder andere gebruikt als voedingsadditief, bijvoorbeeld als zuurteregelaar of conserveringsmiddel in brood.

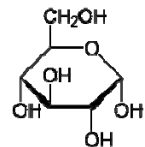
Bijkomend werden ook nog enkel mengsels gemaakt met calcium lactaat, calcium oxalaat en calcium tartraat. **Calcium lactaat** (Merck) is net als calcium acetaat een voedingsadditief dat voorkomt uit de reactie van melkzuur ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) met CaCO_3 . **Calcium oxalaat** (BDH) is een binding tussen calcium en het oxalaat-ion. Oxalaat is het tweewaardig anion van oxaalzuur ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) dat onder meer voorkomt in de bladeren van rabarber, maar ook aanwezig is in nierstenen. **Calcium tartraat** (Sigma) is een bijproduct van de wijnproductie en wordt bereid uit het bezinksel van de gisting van de wijn. Het wordt eveneens gebruikt als conserveringsmiddel.

Tabel 3: Overzicht van de gebruikte organische zuren.

Naam	Structuurformule	Molecuul-formule	Molaire massa	Oplosbaarheid
Calcium acetaat		C ₄ H ₆ O ₄ Ca	158,17 g/mol	400 g/L
Calcium lactaat		C ₆ H ₁₀ CaO ₆	308,30 g/mol	90 g/L (25°C)
Calcium oxalaat		CaC ₂ O ₄	146,12 g/mol	0,0067g/L (20°C)
Calcium tartraat		CaC ₄ H ₄ O ₆	188,15 g/mol	0,37 g/L (0°C)

2.1.4.3 Oxidatie van glucose

Voor het principe van de CO₂-productie door middel van gisten wordt verwezen naar hoofdstuk 1, paragraaf 9.2.3. Onderstaande tabel bevat de eigenschappen van de **glucose** (sigma) die in dit werk werd gebruikt.

structuurformule	molecuulformule	molaire massa	oplosbaarheid in water
	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16 g/mol	470 g/L

2.1.4.4 Ammonificatie van aminozuren

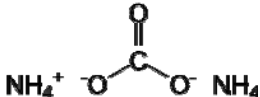
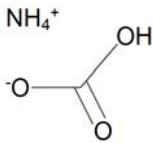
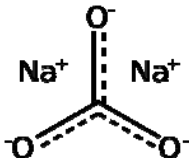
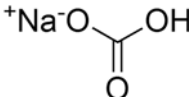
Casein hydrolysate en **Casein Technical** werden toegevoegd aan de kant-en-klare mortels. Beiden worden gebruikt als medium bij de ammonificatie van aminozuren door micro-

organismen. Ammonificatie van aminozuren is naast de hydrolyse van ureum en de oxidatie van organische zuren een ander mogelijk metabolisme voor de vorming van koolstofdioxide. Zoals is af te leiden uit het woord ammonificatie wordt bij dit proces ammonium (NH_4^+) gevormd uit aminozuren.

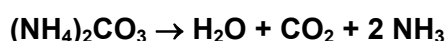
2.1.4.5 Carbonaat bevattende additieven

Door toevoeging van bepaalde chemische stoffen werd eveneens een versnelling van de CaCO_3 -precipitatie beoogd. Voor dit eindwerk werden een aantal stoffen geselecteerd die louter chemisch gezien deze versnelling zouden kunnen realiseren (zie Tabel 4).

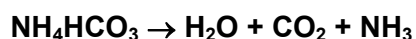
Tabel 4: Overzicht van de gebruikte carbonaat bevattende additieven.

Naam	Structuurformule	Molecuul-formule	Molaire massa	Oplosbaarheid
Ammoniumcarbonaat		$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	96,09 g/mol	320 g/L
Ammoniumwaterstof-carbonaat		NH_4HCO_3	79,06 g/mol	220 g/L
Natriumcarbonaat		Na_2CO_3	105,99 g/mol	300 g/L
Natriumwaterstof-carbonaat		NaHCO_3	84,01 g/mol	100 g/L

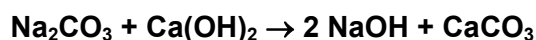
Ammoniumcarbonaat (Acros) vormt in contact met de lucht of bij verwarming water, CO_2 en ammoniak. De vorming van CO_2 zou in combinatie met de Ca^{2+} -ionen en het water in de kalkmortel de carbonatatie moeten versnellen. Het nadeel is wel dat ook ammoniak gevormd wordt, hetgeen giftig is en schadelijk voor het milieu.



Om de hoeveelheid ammoniak die door ammoniumcarbonaat gevormd wordt te halveren werd ook gebruikt gemaakt van **ammoniumwaterstofcarbonaat** (Fluka).



Een andere carbonaatverbinding die getest werd, is **Natriumcarbonaat**. Het is een zout dat gevormd wordt uit de reactie van natrium en koolzuur (H_2CO_3). Natriumcarbonaat wordt voornamelijk gebruikt bij de productie van glas. Als natriumcarbonaat samen met zand (SiO_2) en CaCO_3 verhit wordt tot op een heel hoge temperatuur en dan snel wordt afgekoeld ontstaat glas.

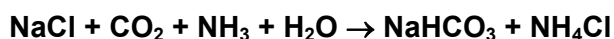


Het Belgische bedrijf Solvay is wereldwijd één van de belangrijkste producenten van natriumcarbonaat. Het Solvayproces bestaat uit volgende stappen:

- Uit kalksteen gewonnen CaCO_3 wordt onder invloed van warmte omgezet in ongebluste kalk en CO_2 :



- CO_2 wordt samen met ammoniak door een geconcentreerde natriumchloride-oplossing geleid. Hierbij reageert ammonium met chloride tot salmiak (NH_4Cl) en natriumwaterstofcarbonaat (NaHCO_3) volgens:



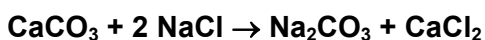
- Het NaHCO_3 wordt verhit tot ongeveer 2000°C , waardoor water en CO_2 afgesplitst worden. Wat overblijft is soda of Na_2CO_3 . Dit proces wordt calcinatie of calcineren genoemd.



- In een laatste stap wordt ammoniak teruggewonnen en naar de tweede stap teruggevoerd:



Samengevat wordt dit:

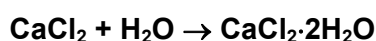


Aangezien het calciumchloride wordt verkocht als bijproduct, het ammonium hergebruikt wordt in het proces en netto geen CO_2 verbruik of productie is, wordt enkel natriumchloride en calciumcarbonaat verbruikt tijdens het proces.

In navolging van voorgaande paragraaf werd ook het effect van **natriumwaterstofcarbonaat** (VWR) nagegaan.

2.1.4.6 Calciumchloride

Tot slot werd ook de invloed van **calciumchloride** op de kant-en-klare mortels na onderzocht. Het opzet was op de pH van de kalkmortel te verlagen met het oog op de bescherming van de bacteriën. Calciumchloride kan rechtstreeks geproduceerd worden uit kalksteen, maar grote hoeveelheden worden ook geproduceerd als bijproduct van het Solvayproces. Het wordt ondermeer gebruikt als voedingsverbeteraar (bv. zuurteregelaar), vervanger van keukenzout,... Vroeger werd calciumchloride ook als bindingsversneller toegevoegd aan beton, maar omdat de chloride-ionen echter betonrot kunnen veroorzaken, werd het gebruik van calciumchloride in beton verboden. Calciumchloride is een vochtvreter en reageert met water(damp) uit de lucht:



molecuulformule	molaire massa	oplosbaarheid in water
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147,02 g/mol	745 g/L

2.2 Methoden

2.2.1 Mortel maken

Het maken van de mortel gebeurde met behulp van een Hobart mortelmixer (Figuur 28). Voor de kant-en-klare mortels werd eerst het benodigde water in de pot gedaan en vervolgens de bijhorende hoeveelheid Calcideco of UNILIT 35 en eventuele additieven. Het mengen verliep steeds volgens een vaste procedure. Gedurende 1 minuut werd alles gemengd op de laagste stand, namelijk stand 1, dit om te vermijden dat bij de start van het mengen een deel van het mengsel uit de pot geslingerd werd. Na 1 minuut werd de snelheid van het mengen verhoogd naar stand 2 en dit gedurende 2 minuten. Hierna werd het mengen even onderbroken om eventuele resten van de bodem van de pot te schrappen zodat alles goed gemengd kon worden. Tot slot werd de mortel nog eens 3 minuten gemengd op stand 2.

Voor de zelf samengestelde mortels werd afgestapt van de hierboven beschreven mengprocedure. Zoals in [19] vermeld wordt, bestaat voor kalkmortels geen gestandaardiseerde mengprocedure. Bijgevolg werd een eigen mengprocedure ontwikkeld. In [2] wordt aangeraden om de droge ingrediënten nauwkeurig af te wegen en te mengen zonder enige toevoeging van water. Om het opstuiven van het kalkpoeder of het zand te vermijden, werd toch een kleine hoeveelheid water gebruikt bij het mengen van de ingrediënten. Het vullen van de pot gebeurde als volgt: eerst een weinig water, dan de helft van de granulaten, daarna de binder en eventuele additieven en tot slot de andere helft van de granulaten [19]. De mixprocedure was analoog aan deze toegepast in het onderzoek van R.Hendrickx [19]: 1,5 minuten mixen; 0,5 min schrapen en homogeniseren; 2 minuten mixen. Gedurende de eerste 1,5 minuten en na 0,5 minuten werd het overige water toegevoegd. Het mixen werd uitgevoerd met de laagste snelheid, stand 1.



Figuur 28: Hobart mortelmixer.

Na het mengen werd telkens de flow of de uitspreiding van het mortelmengsel bepaald met behulp van de schoktafel (zie § 2.2.3). Vervolgens werden de proefstukken voor de buig- en drukproeven gemaakt. Hiervoor werd een stalen mal bevestigd op een triltafel. Deze mal werd eerst half gevuld waarna het geheel 25 keer getrild werd. Vervolgens werd de mal volledig gevuld en nogmaals 25 keer getrild. Figuur 29 geeft een beeld van een mal bevestigd op de triltafel. Het trillen wordt veroorzaakt door het draaien van een wiel voorzien van een nok. Overtollige mortel werd afgestreken zodat de proefstukken gelijk kwamen met de bovenkant van de mal. Elke mal leverde 3 balkjes van 4 x 4 x 16 cm.



Figuur 29: Stalen mal bevestigd op een triltafel.

2.2.2 Immobilisatie

Immobilisatie is het hechten van een organisme aan een structuur zodat het geen vrijlevende vorm meer is. Micro-organismen kunnen zich hechten aan een oppervlak, maar ze kunnen ook ingesloten worden in een poreus matrixmateriaal. Dragermaterialen met een poreuze structuur zijn uitermate geschikt voor immobilisatie omdat ze gekenmerkt worden door een zeer groot specifiek oppervlak waarop veel cellen geïmmobiliseerd kunnen worden. Zoals in Figuur 26 wordt aangegeven werd immobilisatie in dit eindwerk toegepast om de bacteriën te beschermen tegen de alkalische pH in de kalkmortel. Hiervoor werden twee dragermaterialen gebruikt: kalksteenzand en argex AR 0/2.

Bij de immobilisatie op kalksteenzand werd de volledige hoeveelheid zand nodig voor het vervaardigen van de mortel 24u verzadigd met 0,5 L micro-organismen in hun medium. In het geval van argex AR 0/2 werd hetzij 20%, hetzij 40% van het volume zand vervangen door argex. De berekende hoeveelheid argex werd dan eveneens 24u verzadigd met 0,5 L bacteriën in hun medium (Figuur 30).



Figuur 30: 24u verzadigen van de granulaten met MO in medium.

Na 24u verzadiging werden de micro-organismen en hun medium afgegoten van de dragermaterialen, die op hun beurt afgedept werden om het overtollige vocht te verwijderen (Figuur 31). Door het wegen van de verzadigde granulaten en de kennis van hun droge gewicht, kon de hoeveelheid vloeistof in de granulaten berekend worden. Hiermee werd dan rekening gehouden bij het bepalen van de hoeveelheid aanmaakwater die nog diende toegevoegd te worden.



Figuur 31: Granulaten na afgieten van MO in hun medium (bovenaan) + afdeppen (onderaan).

2.2.3 Flow

De uitspreiding of de flow van de verse mortel werd gemeten door de mortel te laten uitspreiden op een schoktafel (zie Figuur 32). De te volgen werkwijze wordt beschreven in EN 459-2 (2001). De tafel bestaat uit een glazen plaat met een diameter van 300 mm. Deze tafel is verbonden met een verticale as die aangedreven wordt door een as waarop een nok bevestigd is. Hierdoor ondergaat de tafel verticale schokken die met een vrije val van 10 mm overeenstemmen. Voor het bepalen van de flow moesten eerst de glazen plaat en de binnenkant van de vorm, een afgeknotte kegelmantel, gereinigd en bevochtigd worden. Na het centreren van de vorm werd deze gevuld door middel van een truweel in twee lagen. Elke laag werd 10 maal aangestampt met een stamper. Vervolgens werd de mortel afgestreken zonder druk uit te oefenen op de mortel. De vorm werd na 10 tot 15 seconden verwijderd door hem traag, verticaal en zonder schokken op te heffen. Dan werden door

middel van een regelmatige beweging 15 schokken aan de tafel gegeven op ongeveer 15 seconden. Tot slot werden de twee loodrechte diameters d_1 en d_2 gemeten. De uitspreiding van de mortel wordt dan gegeven door:

$$\frac{d_1 + d_2}{2},$$

Met d_1 en d_2 in mm.



Figuur 32: Schoktafel + vorm + stamper.

2.2.4 Bewaring van de proefstukken

De kant-en-klare mortels werden bewaard volgens de norm EN 1015-11:1999, dit houdt het volgende in:

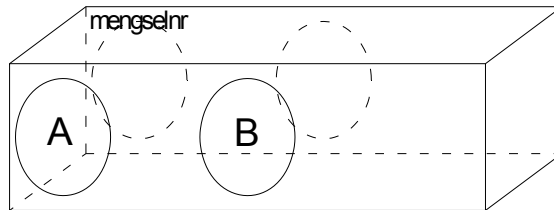
- De eerste 5 dagen werden de mortelproefstukken in de mal bewaard bij een relatieve vochtigheid van $95\% \pm 5\%$ en een temperatuur van $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
- Na 5 dagen werden de proefstukken ontkist
- De ontkiste mortelbalkjes werden dan nog 2 dagen bewaard in de kamer met relatieve vochtigheid van $95\% \pm 5\%$ en een temperatuur van $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
- Dan werden ze voor de resterende 21 of 49 dagen tot aan de drukproef overgebracht naar de klimaatzaal waar een relatieve vochtigheid van $65\% \pm 5\%$ heerst en een temperatuur van $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

Omwille van de problemen bij het ontkisten, omdat de proefstukken gedurende de eerste dagen onvoldoende konden verharden wegens een te hoge relatieve vochtigheid, werd voor de zelf samengestelde kalkmortels overgeschakeld op een andere bewaarmethode. In plaats van de proefstukken gedurende de eerste zeven dagen bij een relatieve vochtigheid van $95\% \pm 5\%$ te bewaren, werden ze onmiddellijk in de klimaatzaal geplaatst. Dit vereenvoudigde het ontkisten en leidde ook tot balkjes met vlakke zijanten hetgeen niet onbelangrijk is bij het uitvoeren van de buig- en drukproeven.

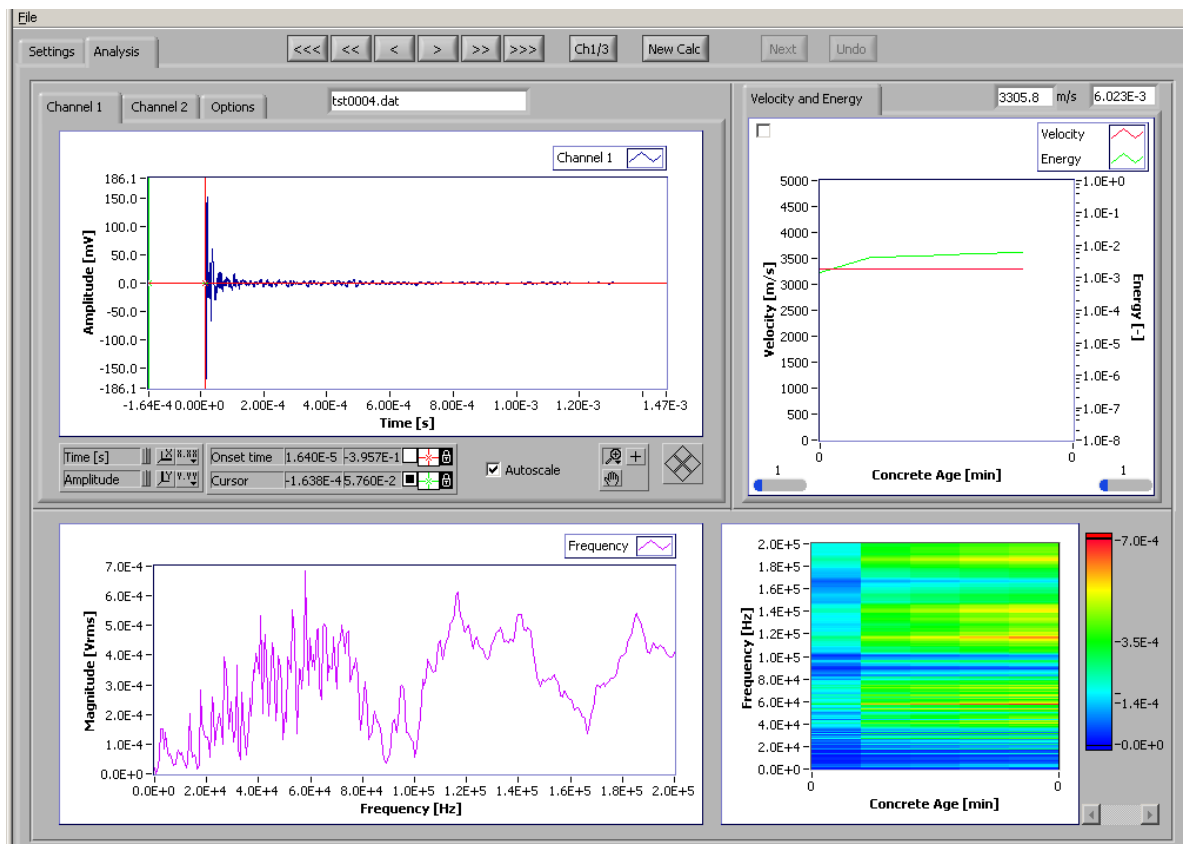
2.2.5 Ultrasoononderzoek

De verharding van de proefstukken werd opgevolgd met behulp van ultrasoonmetingen. Hiervoor werd gebruik gemaakt van de Freshcon2 software ontwikkeld aan de universiteit van Stuttgart. In [42] staat dat het carbonatatieproces in kalkmortels wordt gekarakteriseerd door een toename van de snelheid van de longitudinale ultrasoon golven. Dus door de verharding van de mortel wekelijks op te volgen kon uit de toename van de snelheid afgeleid worden of carbonatatie vooral in het begin sterk toenam of vooral naar het einde toe (de dagen net voor het uitvoeren van de drukproef). Zo kon ook nagegaan worden of bepaalde toevoegingen al vanaf het begin een effect hadden, of dat dit effect pas na een bepaalde periode duidelijk werd.

Bij de opstart van de metingen moet een voltage ingesteld worden, alle metingen werden uitgevoerd bij 450 Volt. Na het opstarten van de Freshcon2 software en het instellen van een eigen meetconfiguratie werden de sensoren tegen het proefstuk geplaatst (Figuur 33). Om een goed contact tussen de sensor en het mortelprisma te garanderen werd voor elke meting een druppel glycerine op de sensor aangebracht. De meetconfiguratie werd zo ingesteld dat na het aanbrengen van de sensoren 5 keer de snelheid werd opgemeten. Figuur 34 geeft een voorbeeld van een beeldscherm tijdens een ultrasoonmeting, waarbij rechts bovenaan de snelheid van de ultrasoongolf in m/s kan afgelezen worden. Per proefstuk werd een meting op het uiteinde en een in het midden van het proefstuk uitgevoerd. De meting op het uiteinde zal in wat volgt de meting op positie A genoemd worden en de meting in het midden die op positie B (Figuur 33). Links bovenaan op het afstrijkvlak werd elk mortelbalkje ook voorzien van nummer, bijvoorbeeld het tweede balkje van mengsel 50 werd aangeduid met 50 – 2. Door dit nummer werd de meting op positie A ook steeds aan hetzelfde uiteinde uitgevoerd.



Figuur 33: Plaatsing van de sensoren.



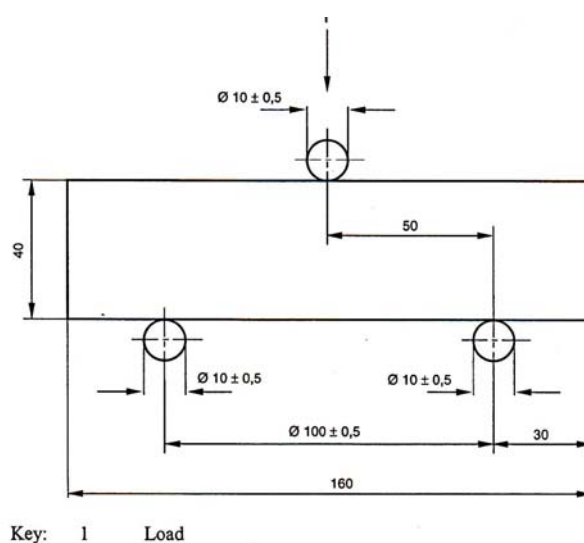
Figuur 34: Beeldscherm van een ultrasoonmeting.



Figuur 35: Ultrasoonmetingen op het uiteinde en in het midden van het proefstuk.

2.2.6 Buigproeven

Na 28 of 56 dagen werd op de proefstukken een buigproef uitgevoerd volgens de norm EN 1015-11:1999. Figuur 36 geeft de machine weer waarmee de buigproeven werden uitgevoerd (OFFICINE GALILEO N° 14486). Volgens de norm moet het toestel beschikken over 2 rolondersteuning met een lengte tussen 45 en 50 mm en een diameter van $10 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ die op $100,0 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ van elkaar geplaatst staan, en een derde ronde stalen staaf met dezelfde lengte en diameter die zich centraal tussen de 2 rolondersteuning bevindt.



Figuur 36: Toestel voor uitvoeren van een driepuntsbuigproef.

De prisma's werden met het afstrijkvlak naar links (als je kijkt zoals op Figuur 36) op de rolondersteuning geplaatst zodat het meestal vlakkere bekistingsvlak in contact is met de ondersteuning en een uniforme belasting kan aangebracht worden. De belasting werd zonder schokken met een constante snelheid binnen het interval van 10 N/s tot 50 N/s aangebracht. De belasting die tot breuk leidde kon afgelezen worden tot op 0,02 kN nauwkeurig op de schaal die aangebracht is op het toestel.

Uit de waarde van de buigbelasting F in N kon dan de buigsterkte in N/mm^2 van het mortelprisma berekend worden aan de hand van onderstaande formule:

$$f = 1,5 \frac{Fl}{bd^2}$$

Waarbij b en d de breedte en de hoogte van het proefstuk zijn die met behulp van een schuifmaat werden opgemeten en l de afstand is tussen de assen van de rolondersteuning in mm.

2.2.7 Drukproeven

De drukproeven werden eveneens uitgevoerd volgens de norm EN 1015-11:1999. Na het buigen waren de prisma's in twee delen gebroken en van elk deel werd de druksterkte bepaald. Het gebruikte toestel, type Amsler 46/59 (Figuur 37) voldoet aan de eisen die beschreven staan in de norm, zo bijvoorbeeld is het draagvlak van de houder waarin het prisma geplaatst wordt 40 mm breed. Zoals bij de buigproeven werden de prisma's steeds met het afstrijkvlak naar links geplaatst zodat het meestal vlakkere bekistingsvlak belast werd en een uniforme belasting in het prisma werd geleid. De breukbelasting kon digitaal afgelezen worden tot op 0,01 kN nauwkeurig. De druksterkte werd berekend uit de breukbelasting door deze te delen door de oppervlakte van het contactvlak. Per mengsel werden telkens 6 drukproeven uitgevoerd, in het hoofdstuk resultaten werd telkens de gemiddelde waarde van deze 6 proeven weergegeven met de standaardafwijking.



Figuur 37: Toestel waarmee de drukproeven werden uitgevoerd.

2.2.8 Bepalen carbonatatiediepte

De carbonatatiediepte kan bepaald worden met behulp van fenolftaleïne (fft). Immers wanneer kalk carbonateert wordt het minder alkalisch en deze afname in alkaliniteit kan gedetecteerd worden door het gebruik van fenolftaleïne dat paars verkleurt (bij pH 9 à 10) als de kalk nog niet gecarbonateerd is en niet verkleurt indien de kalk wel gecarbonateerd is (Figuur 38). De carbonatatiediepte werd langs elke zijde van het proefstuk gemeten telkens om de cm. De waarde die in het deel Resultaten is weergegeven is een gemiddelde waarde.



Figuur 38: Fenolftaleïne-kleuring ter bepaling van de carbonatatiediepte.

3 Resultaten en Discussie

3.1 Kant-en-klare kalkmortels

Bij de kant-en-klare mortels werd een niet-hydraulische kalkmortel (Calcideco) en een natuurlijk hydraulische kalkmortel onderzocht (UNILIT 35). De experimenten met de kant-en-klare mortels werden uitgevoerd in afwachting van de levering van de benodigde grondstoffen voor de experimenten met de zelf samengestelde mortels, namelijk het kalksteenzand en de niet-hydraulische kalk, Supercalco 90. Zo kon reeds ervaring opgedaan worden met betrekking tot de bewaring, de mengprocedures, de verwerkbaarheid en de druksterkte van kalkmortels. Ook werd de invloed van bepaalde componenten op de carbonatatie van de kalkmortels onderzocht, zodat de hierdoor opgedane kennis kon geïmplementeerd worden voor de zelf samengestelde mortels.

Bij de experimenten werd telkens uitgegaan van een referentiemengsel. In dit eindwerk is geopteerd voor het behoud van de referentiesamenstelling en om het effect na te gaan van verschillende toevoegingen aan die referentiesamenstelling. Enkel indien de flow dermate hoog was zodat geen sprake meer was van een mortel, werd de hoeveelheid water verminderd.

3.1.1 Calcideco: niet-hydraulische kalk

3.1.1.1 Referentiemortel

Samenstelling

De fabrikant, Parexlanko, raadt aan om 7 à 7,5 liter water te gebruiken op een zak van 30 kg Calcideco. De hoeveelheid Calcideco die per mengsel gebruikt moest worden is gebaseerd op de samenstelling van een normaal mortel. Deze bestaat uit 1350 g zand en 450 g cement (verhouding 1/3), samen geeft dit 1800 g. Voor 1800 g Calcideco komt 7 liter water op 30 kg neer op 420 g water (Tabel 5).

Tabel 5: Samenstelling van de referentiemortel.

Samenstelling	
Calcideco	1800 g
Water	420 g

Verwerkbaarheid

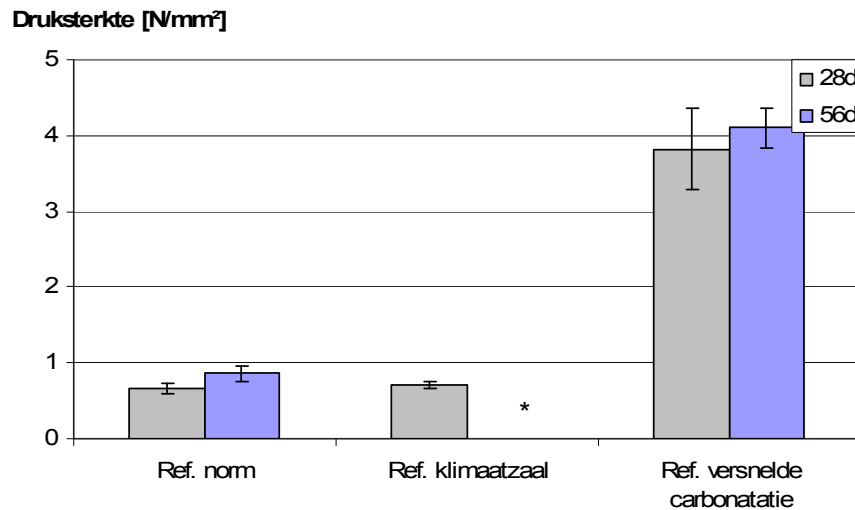
In totaal werd deze referentie 12 keer gemaakt op verschillende tijdstippen. De flow-waarden van de eerst gemaakte mortels schommelen rond 171 mm, terwijl de flow van de mortels die na 14 december 2007 gemaakt werden varieert tussen 145,5 mm en 153 mm. Dit is een verschil van ongeveer 20 mm. Aangezien de flow veranderd is na 14 december 2007 en voor die datum reeds 26 Calcideco-mortels gemaakt werden, hetgeen overeen komt met een Calcideco verbruik van meer dan 46 kg ($26 \times 1800 \text{ g} = 46\,800 \text{ g}$) en de Calcideco mix in zakken van 30 kg geleverd werd, lijkt de enige mogelijke verklaring dat het verschil in flow te wijten is aan het openen van een nieuwe zak. Met een zak van 30 kg kunnen 16 mortelmengsels gemaakt worden, daarom zullen in wat volgt de eerste 16 mengsels vergeleken worden ten opzichte van de referentie met een flow van 171 mm en al de daarop volgende mengsels ten opzichte van de referentie met een flow van 150 mm.

Druksterkte

De referentie werd in drie verschillende omstandigheden bewaard:

- Volgens de norm: 7 dagen bij een relatieve vochtigheid van $95 \% \pm 5 \%$ en 21 dagen bij een relatieve vochtigheid van $65 \% \pm 5 \%$, zoals al de andere Calcideco-mortels.
- 28 dagen in de klimaatzaal bij een relatieve vochtigheid van $65 \% \pm 5 \%$.
- 7 dagen bij een relatieve vochtigheid van $95 \% \pm 5 \%$ dagen (volgens de norm), maar daarna werden de prisma's 21 dagen bewaard in de CO₂-kast (10 % CO₂ en 50 % relatieve vochtigheid, overeenkomstig pr EN 839) met het oog op een versnelde carbonatatie.

Voor deze drie bewaaromstandigheden werden volgende drukresultaten bekomen:



Figuur 39: Invloed van de bewaring op de druksterkte na 28 en 56 dagen (*: niet bepaald).

Uit Figuur 39 volgt dat er geen significante verschillen waren in de druksterkte tussen proefstukken die bewaard werden volgens de norm of deze die rechtstreeks naar de klimaatzaal gebracht werden. Het rechtstreeks overbrengen van de mengsels naar de klimaatzaal had echter een gunstige invloed op het ontkisten. Dit is te wijten aan het feit dat de verharding van kalkmortels initieel verloopt via uitdroging [20]. Proefstukken die gedurende de eerste week in de natte kast (95 % $\pm$ 5 % relatieve vochtigheid) bewaard werden, kregen geen kans tot uitdrogen. Dit resulteerde in een beperkte verharding en moeilijkheden bij het ontkisten, doordat heel wat materiaal aan de mallen bleef kleven, hetgeen op zijn beurt dan weer problemen voor het uitvoeren van de drukproeven met zich meebracht (zie verder). Zoals reeds vermeld in het hoofdstuk Materiaal en Methoden werden de proefstukken in het luik rond de zelf samengestelde mortels dan ook direct naar de klimaatzaal overgebracht. De druksterkte na 28 dagen is echter verschillend van de waarde, 1,8 MPa, die door de fabrikant vooropgesteld werd. De fabrikant vermeldt geen ouderdom waarop deze druksterkte is bepaald.

Uit Figuur 39 volgt verder dat de druksterkte van de proefstukken die bewaard werden in de CO₂-kast 5,8 keer groter was dan de referentie die volgens de norm bewaard werd. Deze grote sterkte is te wijten aan de versnelde carbonatatie als gevolg van de hoge CO₂-concentraties in deze CO₂-kast. Na 28 dagen versnelde carbonatatie werd de theoretisch maximale druksterkte reeds behaald, daar geen significante toename in de druksterkte zichtbaar was na 56 dagen in de CO₂-kast. Deze maximum haalbare druksterkte diende verder als maatstaf om de efficiëntie van een behandeling te evalueren.

3.1.1.2 Hydrolyse van ureum: enzymatisch

Samenstelling

Dit experiment had tot doel een versnelde carbonatatie te verkrijgen met behulp van de enzymatische hydrolyse van ureum. Hiertoe werd ureum en Jack Bean meal (JBM) aan de samenstelling van het referentiemengsel toegevoegd. De invloed van verschillende doseringen van ureum en JBM op de verwerkbaarheid en de druksterkte werd onderzocht. Onderstaande tabel geeft een overzicht van de verschillende mengsels die met ureum en JBM gemaakt werden¹⁰.

Tabel 6: Overzicht van de mengsels met verschillende doseringen van ureum en JBM.

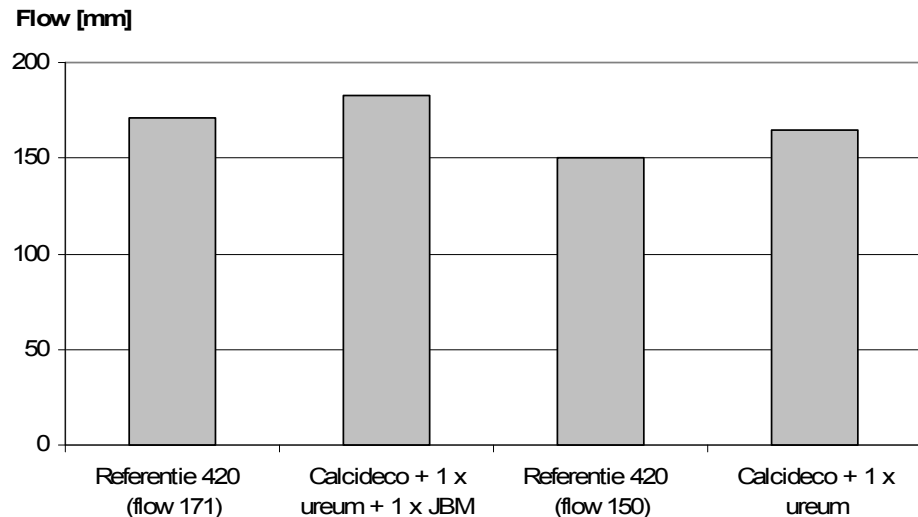
Benaming	Ureum [g] [g]	JBM [g]	Water [g] [g]
Referentie 420 (flow 171)			420
Calcideco + 1 x ureum + 1 x JBM	25,22	5	420
Referentie 420 (flow 150)			420
Calcideco + 1 x ureum	25,22		420
Referentie 360			360
Calcideco + 4 x JBM		20	360
Calcideco + 1 x ureum + 4 x JBM	25,22	20	360
Calcideco + 2 x ureum + 2 x JBM	50,44	10	360
Calcideco + 2 x ureum + 4 x JBM	50,44	20	320
Calcideco + 4 x ureum + 4 x JBM	100,88	20	320
Calcideco + 2 x ureum + 4 x JBM	50,44	20	280

Verwerkbaarheid

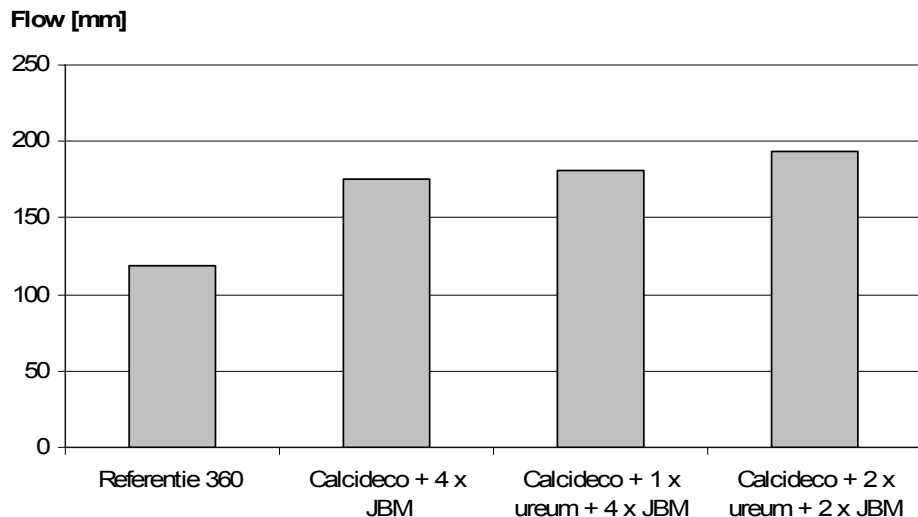
Zoals Tabel 6 aangeeft, werd de hoeveelheid water verminderd als meer ureum of JBM werd toegevoegd. Deze vermindering is het gevolg van het feit dat door de aanwezigheid van ureum en/of JBM de flow toeneemt. Deze toename wordt weergegeven in Figuur 40 voor de mengsels met 420 g water en in Figuur 41 voor de mengsels met 360 g water. Hoe groter de concentratie ureum en/of JBM, hoe groter de flow wordt.

¹⁰ 1 x ureum = 1 N ureum = 0,420 L x 1N(=mol/L) x 60,06 g/mol (=molaire massa van ureum) = 25,22 g.

1 x JBM = 1/5 van de hoeveelheid ureum = 5 g.



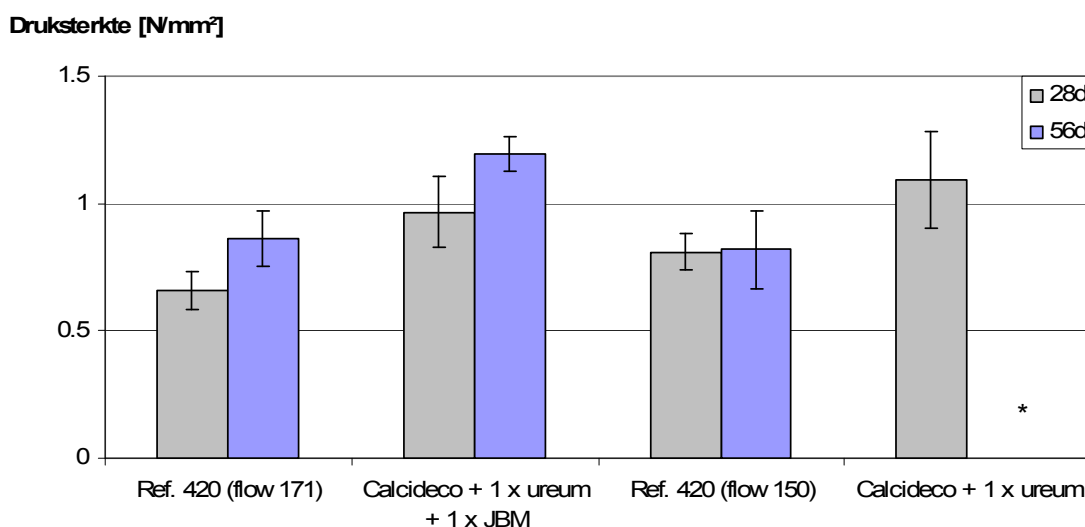
Figuur 40: Toename van de verwerkbaarheid door toevoeging van ureum/JBM (420 g water).



Figuur 41: Toename van de verwerkbaarheid door toevoeging van ureum/JBM (360 g water).

Druksterkte

Figuur 42 en Figuur 43 geven de druksterkte na 28 en 56 dagen voor de mengsels met verschillende ureum- en JBM-concentraties, respectievelijk voor 420 g en 360 g water. Voor bepaalde mengsels is de standaardafwijking vrij groot, dit komt doordat de bekistingsvlakken niet altijd even vlak waren. Dit laatste is te wijten aan de problemen bij het ontkisten van de mengsels die bewaard werden bij $95\% \pm 5\%$ relatieve vochtigheid (zie eerder).



Figuur 42: Druksterkte na 28 en 56 dagen voor verschillende ureum/JBM doseringen (420 g water; *: niet bepaald).

Uit Figuur 42 kunnen volgende besluiten getrokken worden:

- De toevoeging van ureum en JBM levert een sterktoename na 28 dagen van $46,5 \pm 26,8$ % ten opzichte van de referentie.
- Ureum alleen geeft na 28 dagen aanleiding tot een toename van de sterkte met $35,1 \pm 26,4$ % ten opzichte van de referentie.

Hieruit volgt dat het grootste deel van de sterktoename te wijten is aan de toevoeging van ureum.

Wat betreft de mengsels op basis van 360 g water (Figuur 43), wordt het volgende waargenomen:

- Een toevoeging van 4 keer JBM geeft na 28 dagen geen aanleiding tot een significante toename of afname in sterkte.
- 4 keer JBM in combinatie met ureum levert na 28 dagen wel een significant verschil op ten opzichte van de referentie met 360 g water. Het gaat hier om een toename van $37,1 \pm 14$ %.
- Het mengsel met 2 keer JBM en 2 keer ureum is niet significant verschillend van de referentie met betrekking tot de druksterkte na 28 dagen.

Uit de eerste twee waarnemingen kan opnieuw afgeleid worden dat de grootste sterktoename te wijten is aan ureum. Maar wanneer de hoeveelheid ureum wordt

verdubbeld blijft de druksterkte gelijkaardig aan die van de referentie. Dit kan wijzen op het bestaan van een kritische hoeveelheid ureum die wanneer ze overschreden wordt voor een negatief effect op de druksterkte zorgt.

Voor de mengsels met een watergehalte van 320 g kan het volgende uit Figuur 43 afgeleid worden:

- Een toevoeging van 2 keer ureum en 4 keer JBM leidt na 28 dagen ondanks een daling van de waterhoeveelheid niet tot een toename van de druksterkte ten opzicht van de referentie met 360 g water¹¹.
- Wordt de hoeveelheid ureum nogmaals verdubbeld, dus 4 keer ureum en 4 keer JBM, dan neemt de druksterkte na 28 dagen significant af met $74,9 \pm 4$ % ten opzichte van de referentie met 360 g water.

De tweede waarneming bevestigt het vermoeden van een kritische hoeveelheid ureum, hoe meer deze waarde overschreden wordt, hoe groter het negatief effect wordt.

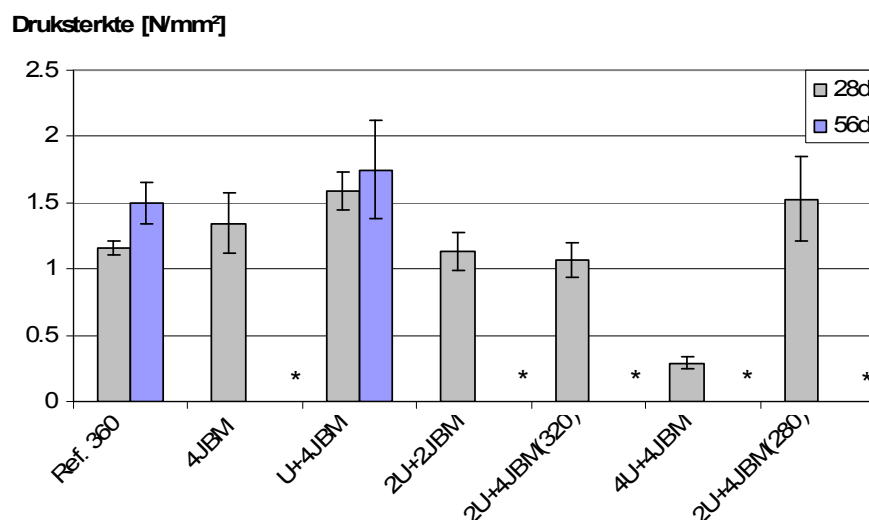
Wat betreft het mengsel met 280 g water kan het volgende besloten worden:

- Een toevoeging van 2 keer ureum en 4 keer JBM met een verdere verlaging van de waterhoeveelheid geeft na 28 dagen aanleiding tot een toename in druksterkte van $34 \pm 32,9$ % ten opzichte van de referentie met 360 g water¹².

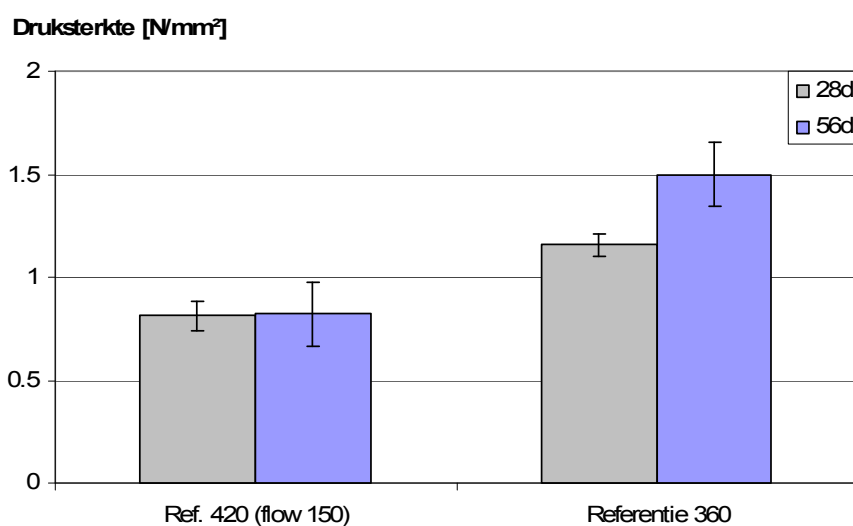
Het feit dat een toevoeging van 2 keer ureum en 4 keer JBM nu wel aanleiding geeft tot een sterktoename, wijst erop dat de sterkte beïnvloed wordt door de combinatie van de hoeveelheid water en de hoeveelheid ureum. Dit bevestigt de resultaten van [74]. Bovendien heeft de hoeveelheid water alleen een grote invloed op de druksterkte (Figuur 44).

¹¹ De vergelijking wordt gemaakt ten opzicht van de referentie met 360 g water omdat een referentie met 320 g water niet mogelijk was, 320 g water was onvoldoende om een mortel te bekomen.

¹²



Figuur 43: Druksterkte na 28 en 56 dagen voor verschillende ureum en JBM concentraties (360 of 320 g water; *: niet bepaald).



Figuur 44: Invloed van de waterhoeveelheid op de druksterkte.

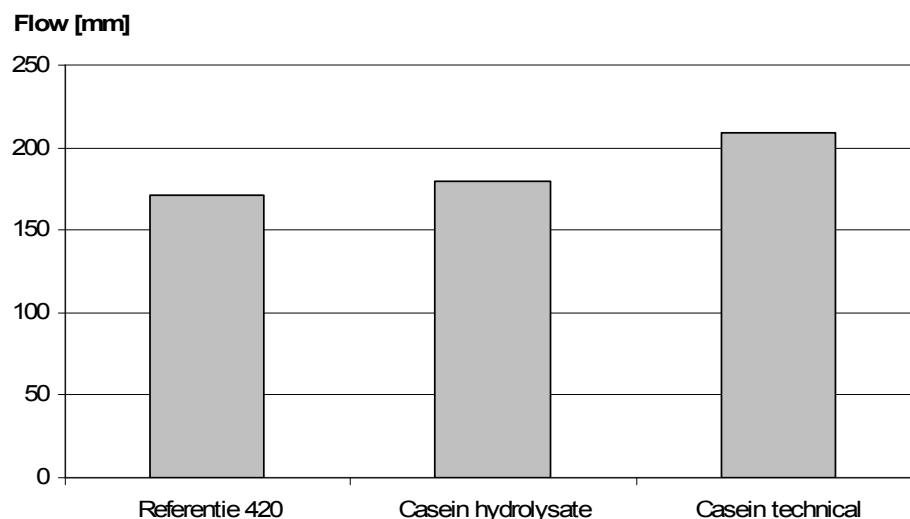
3.1.1.3 Ammonificatie van aminozuren

Samenstelling

Casein hydrolysate en Casein technical from bovine milk werden aangewend met het oog op de ammonificatie van aminozuren waarbij zij als medium gebruikt worden. Bovendien stelde Castellani [75] bij het onderzoek naar de hechtmiddelen die gebruikt werden bij de voorbereiding van het paneel van het schilderij “Pala of Saint Bernardino” van Piero della Francesca vast dat Casein de basis was voor de oorspronkelijke lijm (bereid uit kaas en kalk).

Beide stoffen werden in een concentratie van 22 g per liter aanmaakwater toegevoegd aan de referentiesamenstelling. Dit komt neer op 9,24 g per mengsel ($0,420 \text{ g} \times 22 \text{ g/L}$).

Verwerkbaarheid

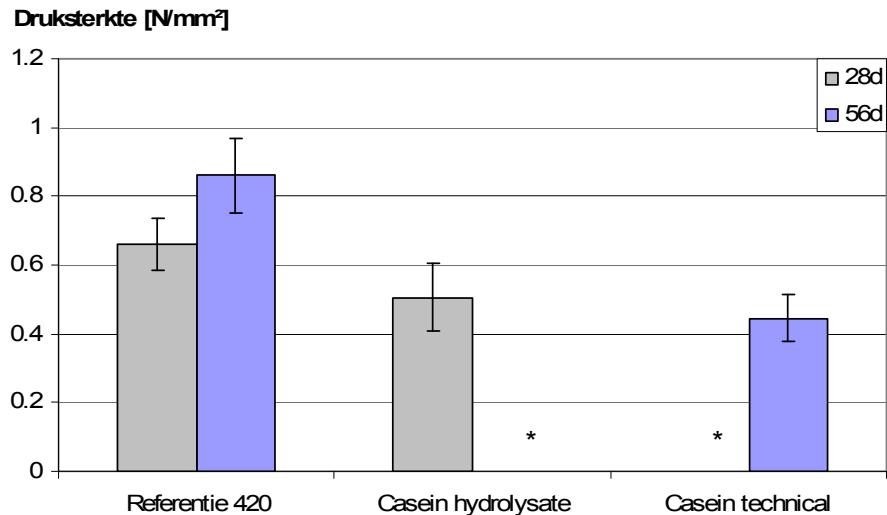


Figuur 45: Toename van de verwerkbaarheid door toevoeging van Casein.

Casein technical geeft aanleiding tot een grotere stijging van de flow dan Casein hydrolysate. Echter een flow van meer dan 200 mm is te groot, de norm EN 459-2:2001 vermeldt dat een standaardmortel in overeenstemming met EN 196-1:1994 correspondeert met een flow van $185 \pm 3 \text{ mm}$. Om aan deze waarde te voldoen zou dus de hoeveelheid aanmaakwater moeten verminderd worden, maar dit werd niet gedaan omwille van de reden die in § 3.1 vermeld wordt.

Druksterkte

Figuur 46 geeft het effect van de Casein toevoegingen op de druksterkte. Het mengsel met Casein hydrolysate werd getest op een ouderdom van 28 dagen, terwijl de mortel met de Casein technical toevoeging na 56 dagen beproefd werd. De drukproeven voor Casein technical werden allemaal uitgevoerd op het afstrijkvlak in plaats van op het bekistingsvlak en dit omdat de prisma's te veel uitsteeksels vertoonden op de bekistingsvlakken (cfr. § 3.1.1.1.).



Figuur 46: Afname van de druksterkte ten gevolge van de toevoeging van Casein (*: niet bepaald).

Uit de resultaten kan het volgende geconcludeerd worden:

- De toevoeging van Casein hydrolysate geeft na 28 dagen aanleiding tot een afname van de druksterkte met $23,1 \pm 9,8$ % ten opzichte van de referentie op basis van 420 g water.
- Na 56 dagen leidt Casein technical tot een sterkteafname van $48,2 \pm 10$ % ten opzichte van de referentie op basis van 420 g water.

3.1.1.4 Oxidatie van organische zuren

Samenstelling

Met het oog op de versnelde carbonatatie door middel van de oxidatie van organische zuren met behulp van alkalifiele micro-organismen, werd de invloed van calcium acetaat op de referentiesamenstelling onderzocht.

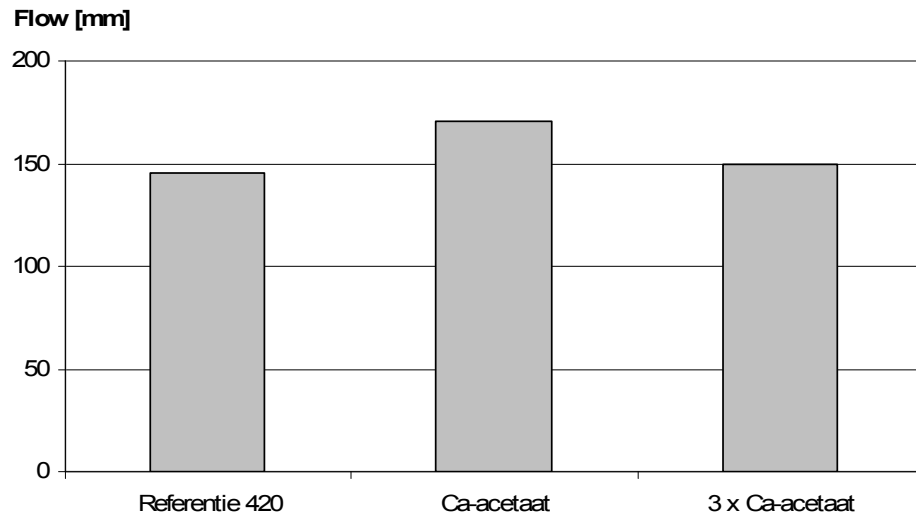
Tabel 7: Samenstelling van het mengsel met calcium acetaat

Samenstelling	
Calcideco	1800 g
Water	420 g
Ca-acetaat	21 g

Verwerkbaarheid

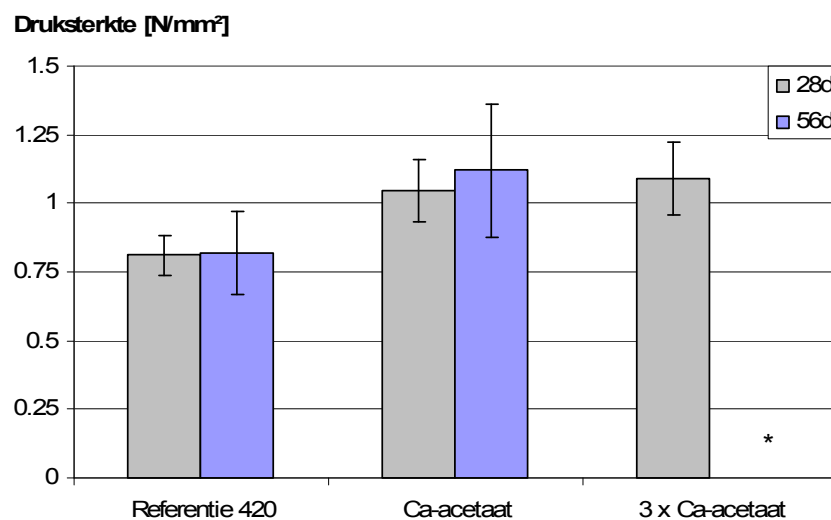
Uit Figuur 47 blijkt dat de toevoeging van calcium acetaat een toename van de flow veroorzaakt van ongeveer 25 mm. Wordt daarentegen de concentratie calcium acetaat verdrievoudigd, dan wordt de toename van de flow sterk gereduceerd. De reden hiervoor ligt

waarschijnlijk bij het feit dat bij drievoudige dosering meer water gebruikt wordt voor het oplossen van het calcium acetaat en minder voor de bevochtiging van de zand- en kalkdeeltjes.



Figuur 47: Invloed van de concentratie van calcium acetaat op de verwerkbaarheid.

Druksterkte



Figuur 48: Invloed van de concentratie van calcium acetaat op de drukresultaten (*: niet bepaald).

Aangaande de invloed van calcium acetaat op de druksterkte wordt het volgende waargenomen (Figuur 48):

- Na 28 dagen zorgt calcium acetaat voor een sterktoename van $29,1 \pm 18 \%$. Na 56 dagen stijgt deze toename tot $36,5 \pm 39,2 \%$.
- Wordt de concentratie aan calcium acetaat verdrievoudigd, dan bedraagt de sterktoename na 28 dagen $34,6 \pm 20,2 \%$.

3.1.1.5 Oxidatie van glucose

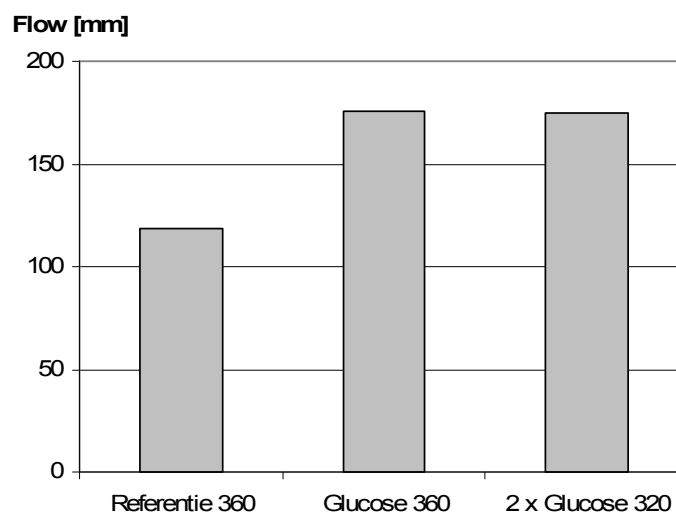
Samenstelling

Dit experiment had tot doel de carbonatatie te versnellen door middel van de CO₂-productie bij de oxidatie van glucose. Het effect van de toevoeging van glucose en een verdubbeling van deze toevoeging werd onderzocht.

Tabel 8: Samenstelling van het mengsel met glucose.

Samenstelling	
Calcideco	1800 g
Water	360 g
Glucose	21,59 g

Verwerkbaarheid



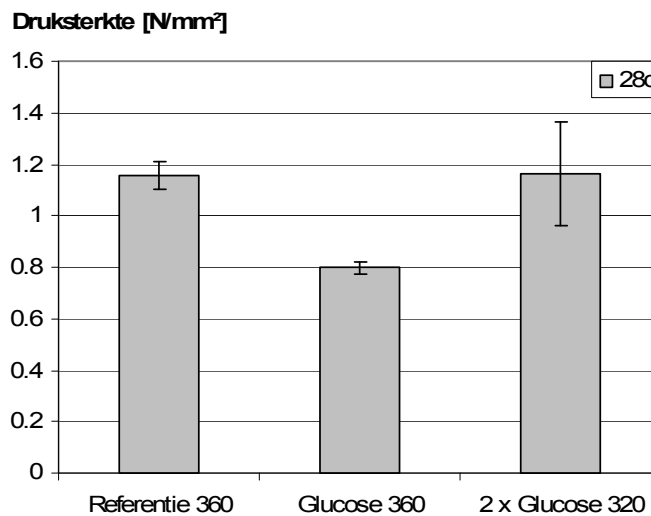
Figuur 49: Invloed van de concentratie glucose op de verwerkbaarheid.

Uit Figuur 49 kan afgeleid worden dat de toevoeging van glucose voor een toename van de flow zorgt met 58 mm. Omdat glucose zo'n groot effect heeft op de verwerkbaarheid werd uitgegaan van een referentiemortel op basis van 360 g water. Voor de toevoeging van 2 keer glucose moest de hoeveelheid aanmaakwater nog verlaagd worden tot 320 g. Ondanks deze

verlaging wordt ongeveer dezelfde flow bekomen als bij 1 keer glucose. Dit wijst op het feit dat hoe meer glucose wordt toegevoegd, hoe groter de flow wordt.

Druksterkte

Zoals reeds eerder vermeld werd, is het onmogelijk om een referentiemortel te maken met 320 g water. Daarom zal de druksterkte voor de toevoeging van 2 keer glucose ook vergeleken worden ten opzichte van de referentie met 360 g water.



Figuur 50: Invloed van glucose op de druksterkte.

Uit de drukresultaten weergegeven in Figuur 50 kan besloten worden dat:

- Een toevoeging van glucose een sterkteafname van $31,1 \pm 3,7$ % tot gevolg heeft.
- Bij 2 keer glucose en een verlaging van de hoeveelheid aanmaakwater tot 320 g is de bekomen druksterkte even groot als bij de referentie met 360 g water. Aangezien een vermindering van de waterhoeveelheid normaal tot een toename van de sterkte leidt, volgt hieruit dat glucose een negatief effect heeft op de druksterkte.

3.1.1.6 Overige additieven

Samenstelling

Omdat bacteriën beschermd moeten worden tegen de hoge pH die in een kalkmortel heerst, werd calcium chloride toegevoegd met de bedoeling om de pH te doen dalen. Immers het oplosbaarheidsproduct van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is een constante, dus als concentratie aan Ca^{2+} -ionen stijgt (door toevoeging van $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zal de concentratie aan OH^- -ionen moeten dalen.

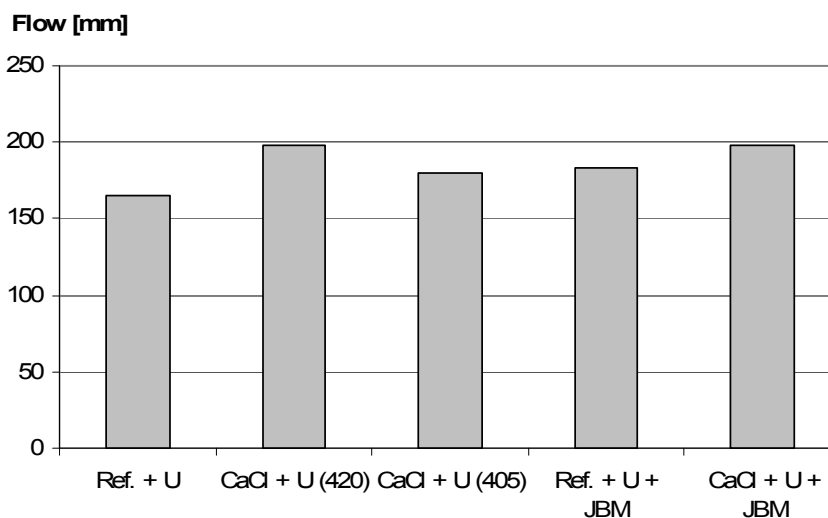
En het is net die concentratie aan OH^- -ionen die de pH bepaalt. Er werd $1\text{N CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹³ toegevoegd in combinatie met ureum en met ureum en JBM.

Tabel 9: Overzicht van de mengsels met toevoeging van calcium chloride.

Benaming	Ureum [g]	JBM [g]	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [g]	Water [g]
Referentie + ureum	25,22			420
Calcium chloride + ureum (420)	25,22		61,74	420
Calcium chloride + ureum (405)	25,22		61,74	405
Referentie + ureum + JBM	25,22	5		420
Calcium chloride + ureum + JBM	25,22	5	61,74	405

Bij de eerste toevoeging van $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werd geen rekening gehouden met de hoeveelheid water die hierdoor extra in de mortel gebracht werd. Die hoeveelheid extra water bedraagt ongeveer 15 g ¹⁴. De daaropvolgende mengsels werden dan ook gemaakt op basis van 405 g aanmaakwater in plaats van 420 g.

Verwerkbaarheid



Figuur 51: Invloed van calcium chloride op de verwerkbaarheid.

Uit Figuur 51 volgt dat door het toevoegen van calcium chloride de flow toeneemt (ref + U versus CaCl + U (420)). Het mengsel met calcium chloride en ureum op basis van 405 g water geeft nog steeds een kleine toename van de flow ten opzichte van het mengsel met ureum en 420 g water (= ref + U). Ook bij de referentiemortel met ureum en JBM is er een toename van de flow ten gevolge van de toevoeging van calcium chloride.

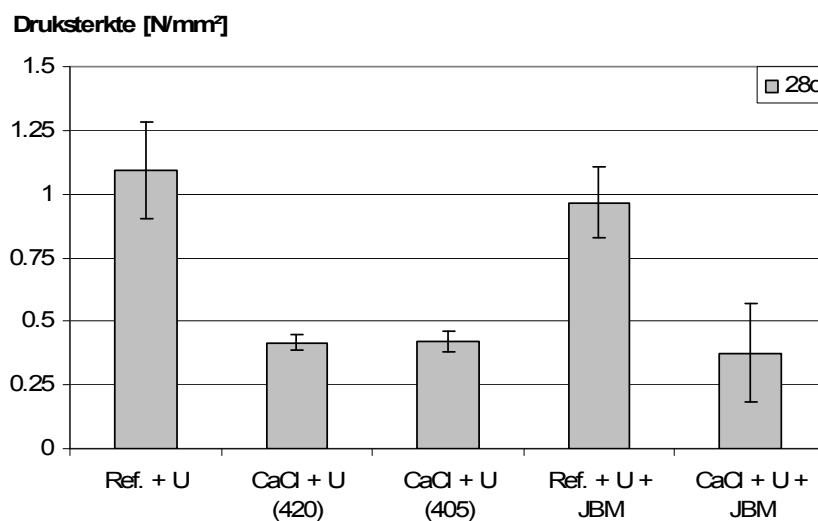
¹³ $1\text{N CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,420\text{ L} \times 1\text{ N (=mol/L)} \times 147,02\text{ g/mol (=molaire massa CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O)} = 61,74\text{ g}$.

¹⁴ $61,74\text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,42\text{ mol} \Rightarrow \text{bevat } 2 \times 0,42\text{ mol H}_2\text{O} = 2 \times 0,42 \times 18\text{ g/mol} = 15,12\text{g H}_2\text{O}$.

Druksterkte

Het is duidelijk dat calcium chloride een sterk negatief effect heeft op de druksterkte (Figuur 52):

- De toevoeging van calcium chloride aan de referentie mortel met ureum zorgt na 28 dagen voor een sterkteafname van $61,9 \pm 7,3$ %.
- Wanneer aan de referentie, met ureum en JBM, calcium chloride wordt toegevoegd dan daalt de druksterkte met $61,2 \pm 20,7$ % na 28 dagen.



Figuur 52: Invloed van calcium chloride op de druksterkte.

Samenstelling

Naast calcium chloride werd ook de invloed van ammoniumcarbonaat (geeft een gelijkaardige reactie als de hydrolyse van ureum), natriumcarbonaat en natriumwaterstofcarbonaat onderzocht. Deze chemische stoffen werden toegevoegd om met behulp van chemische reacties de carbonatatie te versnellen. Aan de referentiemortel werd telkens 1 N¹⁵ van de stof toegevoegd.

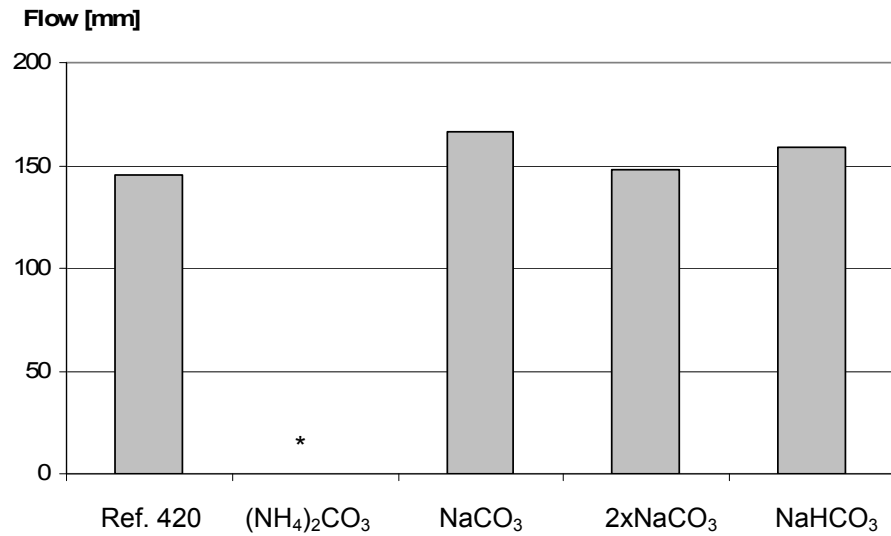
Tabel 10: Overzicht van de mengsels met carbonaat bevattende additieven.

Benaming	Calcideco [g]	Water [g]	chemische stof [g]
referentie 420	1800	420	
Calcideco + (NH ₄) ₂ CO ₃	1800	420	40,36
Calcideco + NaCO ₃	1800	420	44,52
Calcideco + 2 x NaCO ₃	1800	420	89,04
Calcideco + NaHCO ₃	1800	420	35,28

¹⁵ 1 N (normaal) = 0,420 L x 1 mol/L x molaire massa van de stof (zie materiaal en methoden) = X g.

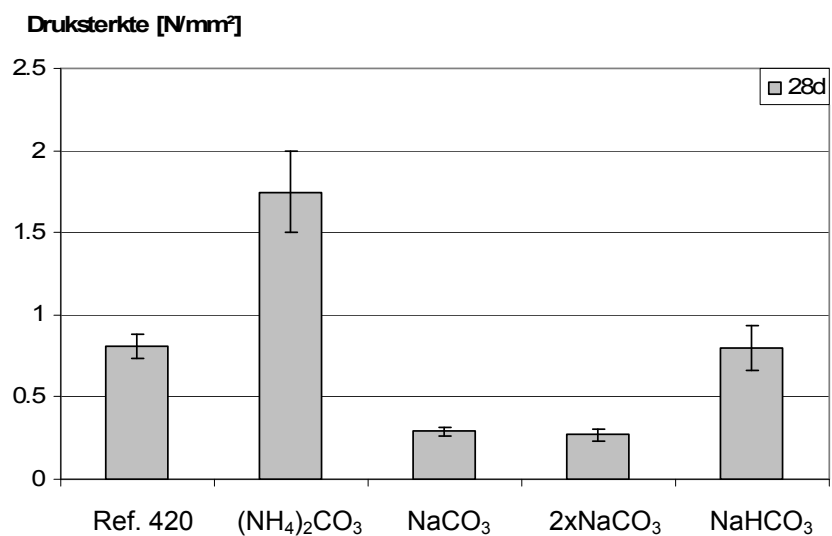
Verwerkbaarheid

De verwerkbaarheid voor het mengsel met ammoniumcarbonaat kon niet bepaald worden omdat het mengsel onmiddellijk na het mengen zeer kleverig werd en niet meer uitspreidde. Bij de toevoeging van NaCO_3 neemt de flow toe ten opzichte van de referentie. Als de concentratie NaCO_3 verdubbeld wordt, blijft de flow gelijkaardig aan de flow van de referentie. NaHCO_3 zorgt ook voor een toename van de flow, maar deze is minder groot dan bij NaCO_3 .



Figuur 53: Invloed van carbonaatverbindingen op de verwerkbaarheid (*: niet bepaald).

Druksterkte



Figuur 54: Invloed van carbonaatverbindingen op de druksterkte.

Uit Figuur 54 kan het volgende afgeleid worden:

- Ammoniumcarbonaat geeft aanleiding tot een verdubbeling van de druksterkte na 28 dagen. De toename bedraagt $115,6 \pm 35,4$ %.
- Natriumcarbonaat daarentegen halveert de druksterkte na 28 dagen. Het gaat om een afname met $64,3 \pm 4,6$ %.
- Ook het verdubbelen van de concentratie natriumcarbonaat geeft aanleiding tot een afname van $50,7 \pm 11,6$ %.
- Natriumwaterstofcarbonaat geeft betere resultaten, maar levert geen structurele bijdrage aan de druksterkte. De afname bedraagt $1,4 \pm 19,2$ %.

Ammoniumcarbonaat geeft een sterke toename van de druksterkte, praktisch gezien is dit echter niet haalbaar omdat de mortel vrijwel onmiddellijk na het mengen zeer kleverig wordt en een sterke ammoniakgeur vrijkomt tijdens het mengen.

3.1.1.7 Hydrolyse van ureum: microbiologisch

Samenstelling

De hydrolyse van ureum kan ook microbiologisch geïnduceerd worden. De *Sporosarcina pasteurii* bacterie bevat het urease enzym en is dus in staat om ureum af te breken tot CO₂ en NH₃. Het aanmaakwater van de mortel werd vervangen door de bacteriëncultuur. Het medium waarin de bacteriën zijn opgekweekt bevat 20 g/L gist extract en 2 g/L ureum. De concentratie van ureum werd bewust laag gehouden om vroegtijdig CaCO₃-precipitatie te vermijden. Het effect van de bacteriën en van de bacteriën met hun voedingsstof ureum op de eigenschappen van de mortel werden onderzocht.

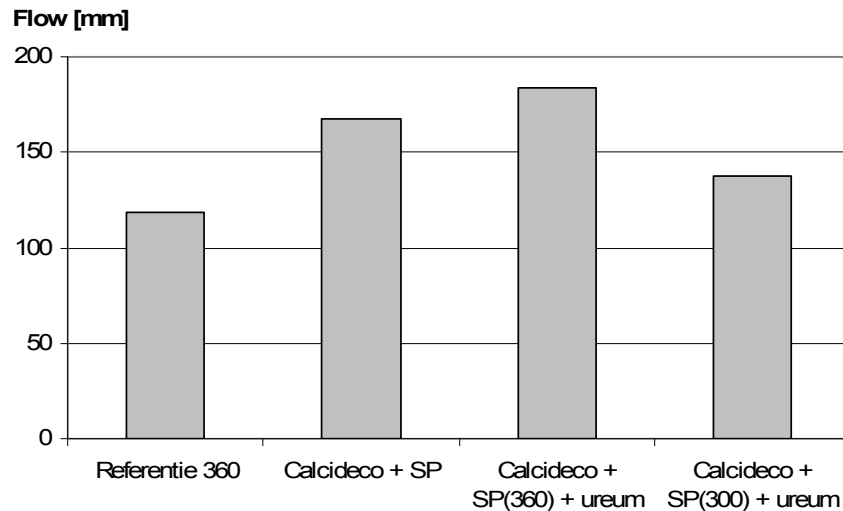
Tabel 11: Overzicht van de mengsels met *Sporosarcina pasteurii* (SP).

Benaming	Calcideco [g]	SP [g]	Ureum [g]
referentie 360	1800	360	
Calcideco + SP	1800	360	
Calcideco + SP(360) + ureum	1800	360	25,22
Calcideco + SP(300) + ureum	1800	300	25,22

Verwerkbaarheid

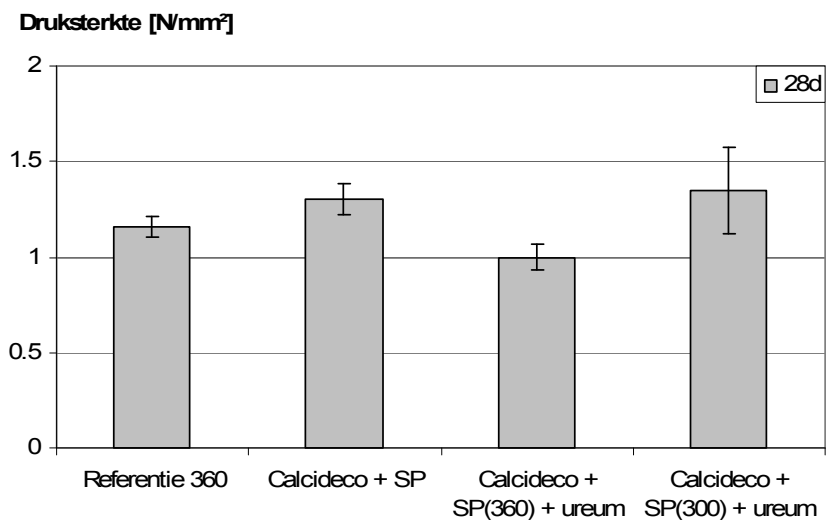
De vervanging van het aanmaakwater door de bacteriëncultuur geeft aanleiding tot een toename van de flow (Figuur 55), hetgeen erop wijst dat het medium stoffen bevat die de

flow doen toenemen. Als ook de voedingsstof ureum toegevoegd wordt, dan neemt de flow nog meer toe. Indien de hoeveelheid bacteriëncultuur verminderd wordt tot 300 g neemt de toename van de flow logischerwijs af.



Figuur 55: Invloed van *Sporosarcina pasteurii* (SP) op de verwerkbaarheid.

Druksterkte



Figuur 56: Invloed van *Sporosarcina pasteurii* (SP) op de druksterkte.

Uit Figuur 56 volgt:

- De vervanging van het aanmaakwater door de bacteriëncultuur zorgt voor een toename in druksterkte van $12,4 \pm 8,8$ % ten opzichte van de referentie met 360 g water.

- Echter het toevoegen van de combinatie van ureum en de bacteriëncultuur leidt tot een afname van de druksterkte met $13,6 \pm 7,1$ % ten opzichte van de referentie.
- Wordt bij het mengsel calcideco + SP + ureum de hoeveelheid bacteriëncultuur verminderd tot 300 g dan wordt een druksterkte bekomen gelijkaardig aan die van de referentie.

De afname van de druksterkte door toevoegen van ureum wijst opnieuw in de richting van de kritische waarde voor de hoeveelheid ureum.

3.1.2 UNILIT 35: natuurlijk hydraulische kalk

3.1.2.1 Referentie mortel

Samenstelling

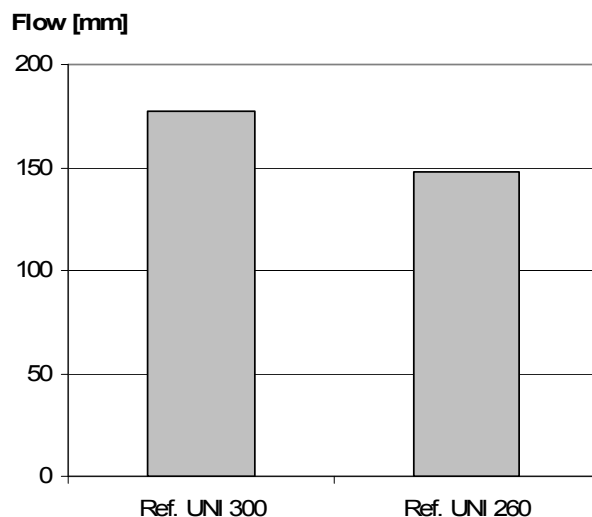
De producent van UNILIT 35 raadt aan om per zak van 30 kg 5 à 7 liter water te gebruiken. Bij 6 en 7 liter water op 30 kg UNILIT 35 was de bekomen mortel veel te vloeibaar. Bij 5 liter water op 30 kg UNILIT 35, of 300 g water op 1800 g UNILIT 35, was de flow aanvaardbaar. Maar op basis van de resultaten met de luchtkalk, waarbij een toevoeging van ureum aanleiding gaf tot een toename van de flow, werd voor de referentiemortel gestreefd naar een flow van 150 mm. Dit objectief werd bekomen met volgende samenstelling:

Tabel 12: Samenstelling referentie mortel met flow 150 mm.

Samenstelling	
UNILIT 35	1800 g
Water	260 g

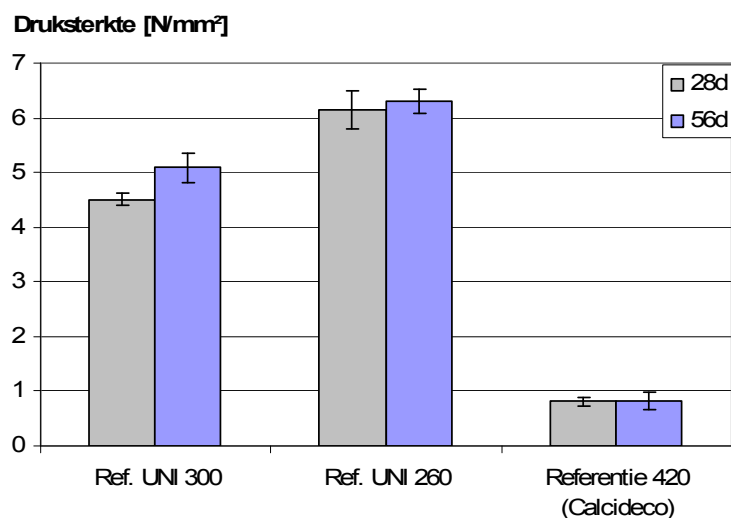
Verwerkbaarheid

Logischerwijs geeft een vermindering van de hoeveelheid water aanleiding tot een daling van de flow (Figuur 57). De afname bedraagt 29 mm.



Figuur 57: Invloed van de waterhoeveelheid op de verwerkbaarheid.

Druksterkte



Figuur 58: Invloed van de waterhoeveelheid op de druksterkte.

Zoals algemeen bekend is, leidt een daling van de hoeveelheid aanmaakwater tot een toename van de druksterkte (Figuur 58). Na 28 dagen bedraagt deze toename $36,1 \pm 8,3 \%$ en na 56 dagen $24,1 \pm 7,7 \%$. De druksterkte van een natuurlijk hydraulische kalkmortel is duidelijk groter dan die van een niet-hydraulische kalkmortel.

3.1.2.2 Hydrolyse van ureum: enzymatisch

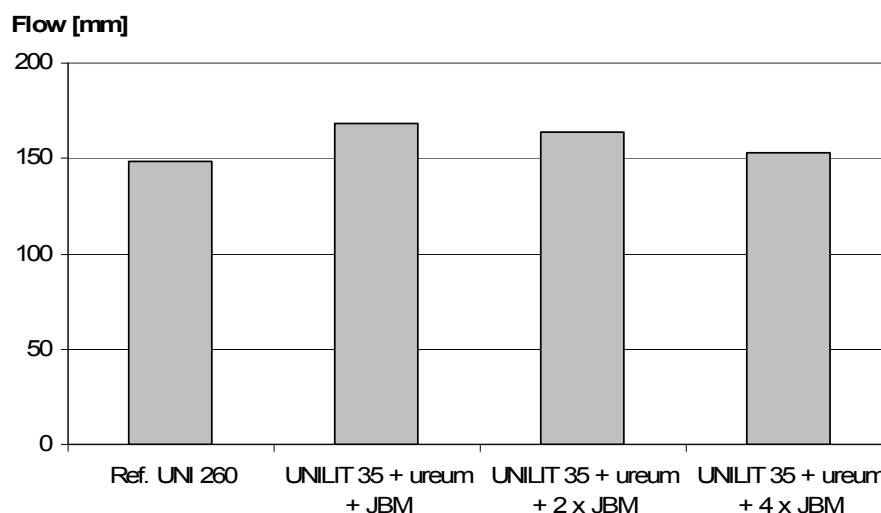
Samenstelling

Analoog als bij de niet-hydraulische kalk, Calcideco, werden ureum en JBM toegevoegd met het oog op de enzymatische hydrolyse van ureum. Ook hier wordt 1 N ureum toegevoegd en 1/5 van de hoeveelheid ureum JBM. Bij de experimenten werd de hoeveelheid ureum constant gehouden omdat uit ervaring met eerdere toevoegingen van ureum bleek dat er een kritische hoeveelheid ureum bestaat, die wanneer ze overschreden wordt voor een negatief effect op de druksterkte zorgt. De invloed van verschillende concentraties JBM werd wel onderzocht.

Tabel 13: Overzicht van de mengsel met verschillende doseringen ureum en JBM.

Benaming	Ureum [g] [g]	JBM [g]	Water [g] [g]
Ref. UNI 260			260
UNILIT 35 + ureum + JBM	25,22	5	260
UNILIT 35 + ureum + 2 x JBM	25,22	10	260
UNILIT 35 + ureum + 4 x JBM	25,22	20	260

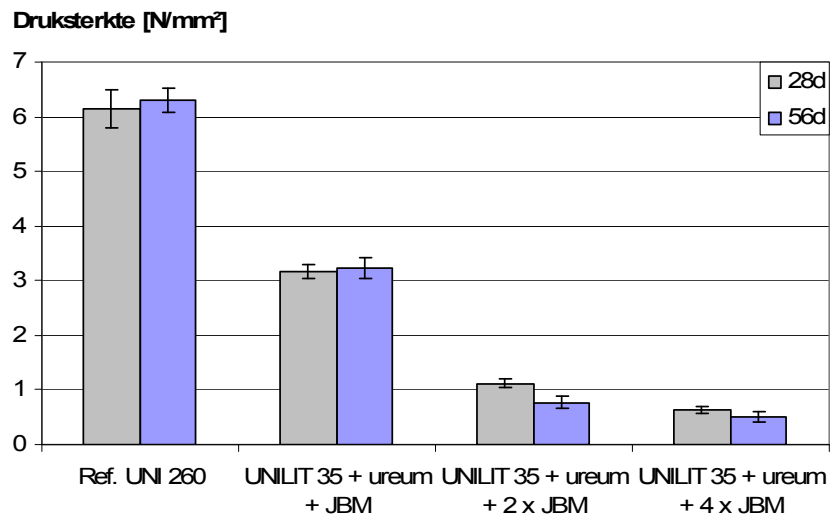
Verwerkbaarheid



Figuur 59: Invloed van ureum en verschillende concentraties JBM op de verwerkbaarheid.

Uit Figuur 59 blijkt dat de toevoeging van ureum en JBM voor een sterke toename van de flow zorgt. Het gaat hier om een toename van iets meer dan 20 mm. Echter hoe groter de concentratie JBM wordt, hoe kleiner deze toename wordt. Bij een dubbele hoeveelheid JBM bedraagt de toename nog ongeveer 15 mm en bij 4 keer JBM is dit nog slechts 5 mm.

Druksterkte



Figuur 60: Invloed van ureum en verschillende concentraties JBM op de druksterkte.

Uit Figuur 60 met de drukresultaten kan het volgende afgeleid worden:

- De toevoeging van ureum en JBM heeft een negatief effect op de druksterkte. Na 28 dagen gaat het om een afname van $29,8 \pm 3,4$ % en na 56 dagen neemt de afname zelfs nog toe tot $36,4 \pm 4,9$ %.
- Wordt de hoeveelheid JBM verdubbeld, dan vergroot de afname na 28 dagen tot $75,2$ % ± 2 en na 56 dagen tot $84,8 \pm 2,2$ %.
- Bij een concentratie van 4 keer JBM wordt de druksterkte gereduceerd tot op ongeveer 10 % van de referentiedruksterkte: na 28 dagen bedraagt de afname $86,1 \pm 1,5$ % en na 56 dagen $90,3 \pm 1,9$ %.

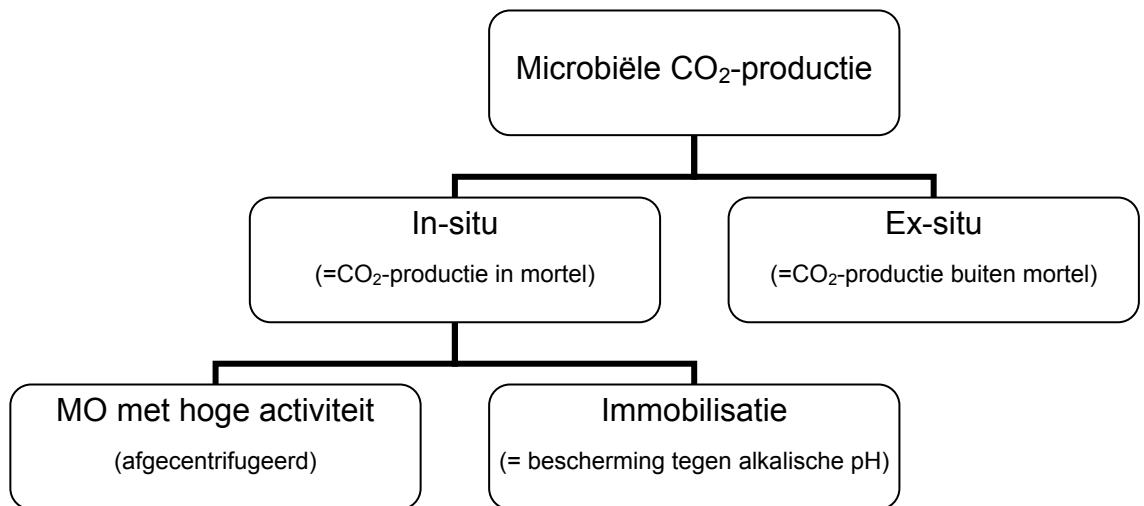
3.2 Zelf samengestelde kalkmortels

Bij de zelf samengestelde kalkmortels werd enkel de niet-hydraulische kalkmortel (Supercalco 90) onderzocht. Ook hier werd geopteerd voor het samenstellen van een referentiemortel en om uitgaande van deze referentie het effect na te gaan van verschillende toevoegingen. Enkel indien de flow dermate hoog was zodat geen sprake meer was van een mortel, werd de hoeveelheid water verminderd.

Uit de experimenten met de kant-en-klare kalkmortels bleek dat bepaalde toevoegingen zoals calcium chloride en Casein een ongunstig effect hadden op de druksterkte. Hier gevolg

aan gevend werden deze toevoegingen dan ook niet meer verder onderzocht in het kader van de zelf samengestelde kalkmortels.

De nadruk bij de zelf samengestelde kalkmortels ligt vooral op de versnelde carbonatatie van kalkmortels met behulp van micro-organismen. De strategieën die hiervoor aangewend werden, werden reeds in het hoofdstuk materiaal en methoden uiteengezet en worden in Figuur 61 nog eens schematisch weergegeven:



Figuur 61: Overzicht van de aangewende strategieën voor de versnelde carbonatatie van kalkmortels met behulp van MO.

Bovenstaande strategieën werden voor drie metabolische pathways onderzocht 1) hydrolyse van ureum, 2) oxidatie van organische zuren en 3) oxidatie van glucose.

3.2.1 Referentie

De samenstelling van de referentiemortel werd bepaald op basis van de bulkdensiteit van het zand. Het is de bedoeling om met de kalk de holtes tussen de zandkorrels op te vullen (§ 1.6). Uitgaande van de werkelijke volumemassa van het zand en de bulkdensiteit (of de schijnbare volumemassa) kon de volumefractie holten bepaald worden. Door deze volumefractie te vermenigvuldigen met de bulkdensiteit van de kalk (Supercalco 90) wordt het aantal kg kalk bekomen nodig voor 1 m³ mortel. Uit de bulkdensiteit is geweten hoeveel kg zand nodig is voor 1 m³ mortel. Hieruit kan de massaverhouding van de binder op het zand gehaald worden. Voor het kalksteenzand bedraagt deze massaverhouding 0,13. R. Hendrickx [19] gaat in zijn experimenten op dezelfde manier te werk. Voor de water-binder-verhouding werd 2 genomen.

De bulkdensiteit van het kalksteenzand bedraagt 1639 kg/m³. Voor 1 m³ mortel is dus 1639 kg kalksteenzand nodig en rekening houdende met de binder-granulaatverhouding van 0,13 volgt hieruit dat voor 1 m³ mortel 213,1 kg Supercalco vereist is. De W/B = 2 leidt dan tot een hoeveelheid van 426,2 kg aanmaakwater.

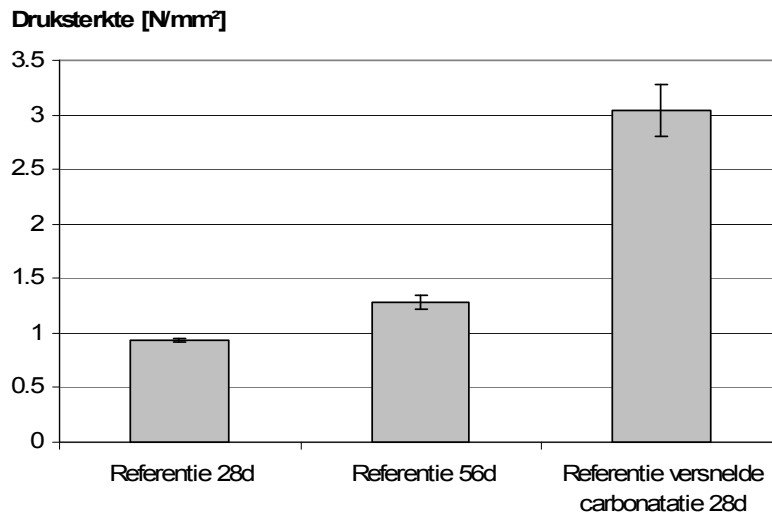
Aangezien een mal bestaat uit 3 balkjes van 4 x 4 x 16 cm, bedraagt de theoretisch benodigde hoeveelheid mortel om de mal te kunnen vullen 768 cm³. Afgerond zal 1 dm³ mortel volstaan om de mal te vullen. Dit heeft tot gevolg dat de getalwaarden voor de samenstelling van 1 m³ mortel behouden kunnen worden, immers 1 kg/m³ is gelijk aan 1 g/dm³.

Tabel 14: Samenstelling van de zelf samengestelde referentiemortel.

Samenstelling	
Kalksteenzand	1639 g
Supercalco	213,1 g
Water	426,2 g

3.2.1.1 Invloed van versnelde carbonatatie

Dit experiment had tot doel de druksterkte bij volledige carbonatatie te bepalen. De referentie werd in drievoud gemaakt. Twee reeksen werden bewaard in de klimaatzaal bij een relatieve vochtigheid van $65 \pm 5 \%$, waarbij de druksterkte van de ene reeks na 28 dagen bepaald werd en van de andere reeks na 56 dagen. De prisma's van de derde reeks werden gedurende de eerste 7 dagen eveneens in de klimaatzaal bewaard, maar daarna werden ze nog 21 dagen in de CO₂-kast bewaard. Ten gevolge van de hoge CO₂-concentratie (10%) die in de CO₂-kast heerst, ondergingen deze prisma's een versnelde carbonatatie. Na 28 dagen bleek de druksterkte van de prisma's die de versnelde carbonatatie ondergaan hadden 3,28 keer groter te zijn dan de referentiemonsters die 28 dagen in de klimaatzaal bewaard werden (Figuur 62). Aangezien bij de calcideco mortels geen significante toename van de druksterkte zichtbaar was tussen 28 dagen en 56 dagen in de CO₂-kast, wordt aangenomen dat de druksterkte na 28 dagen versnelde carbonatatie de theoretisch maximaal haalbare druksterkte is. Deze maximum haalbare druksterkte diende verder als maatstaf om de efficiëntie van een behandeling te evalueren.



Figuur 62: Invloed van de versnelde carbonatie op de druksterkte.

3.2.1.2 Invloed van het type zand

Samenstelling

Uit de literatuur blijkt dat kalksteenzand aanleiding geeft tot een grotere sterkte dan kwartzand. Hierop voortbouwend werd de invloed van 3 verschillende types zand op de verwerkbaarheid en de druksterkte onderzocht. Ook werd nagegaan of het afzeven van de fractie 2 tot 4 mm bij het kalksteenzand een wezenlijke invloed had. Voor de samenstelling van de mortels werd de massaverhouding van binder op granulaat van 0,13 behouden. De reden hiervoor is dat in het onderzoek van G. De Schutter [26] ook gewerkt werd met dezelfde massaverhouding voor het maken van mortels op basis van negen verschillende zanden.

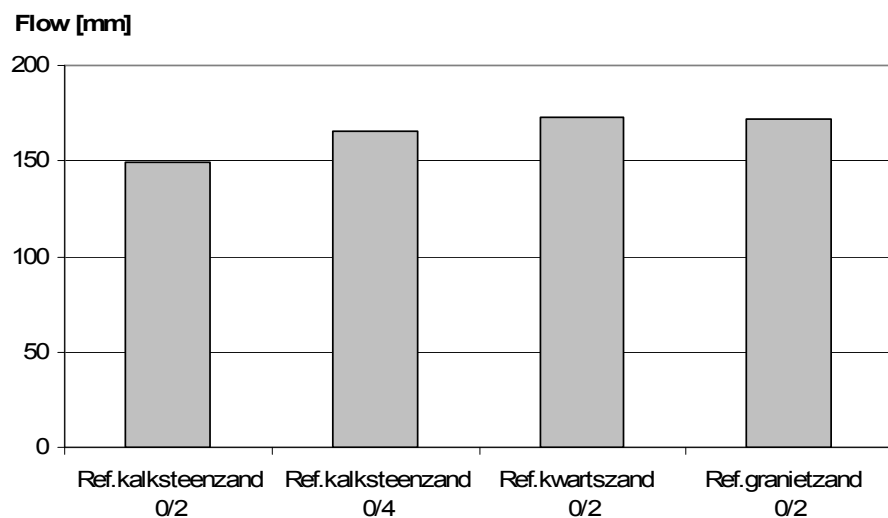
Tabel 15: Samenstelling van de referentiemengsels op basis van verschillende types zand.

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]
Ref.kalksteenzand 0/2	1639	213,1	426,2
Ref.kalksteenzand 0/4	1510	196,3	392,6
Ref.kwartzand 0/2	1560,6	202,9	405,8
Ref.granietzand 0/2	1527,3	198,5	397,1

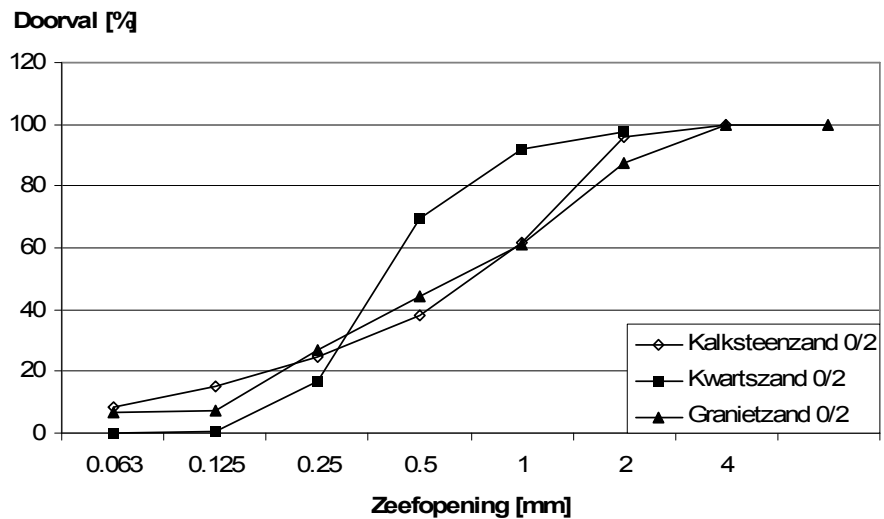
Zoals blijkt uit Tabel 15 geeft deze manier van werken aanleiding tot kleine verschillen in de hoeveelheid binder voor een zelfde volume aan mengsel. Minder cement resulteert in een lagere sterkte, maar omdat de verschillen hier klein zijn, zullen deze niet tot noemenswaardige sterkte verschillen leiden.

Verwerkbaarheid

Het mengsel met kalksteenzand 0/4 vertoonde een hogere flow ten opzichte van kalksteenzand 0/2. Dit is te verklaren door het feit dat kalksteenzand 0/2 een groter aandeel kleine zandkorreltjes bevat dan kalksteenzand 0/4. En een mortel met fijn zand vereist meer water om een gelijkaardige flow te bekomen als mortels met grover zand. De reden hiervoor is dat fijn zand een groter specifiek oppervalk heeft dat bevochtigd moet worden [19, 26]. De referentie met het kwartzand 0/2 en het granietzand 0/2 hebben beide een hogere flow ten opzichte van de referentie met kalksteenzand 0/2. Opnieuw kan dit verklaard worden door het feit dat kalksteenzand een grotere fractie kleine deeltjes bevat dan het kwartzand en het granietzand. Dit wordt verduidelijkt in Figuur 64 waar de korrelverdeling van de drie types zand in één grafiek zijn weergegeven. Het is duidelijk dat de curve van het kalksteenzand voor de deeltjes met een diameter van 0 mm tot 0,25 mm beduidend hoger ligt ten opzichte van de twee andere curves. Dit toont aan dat kalksteenzand 0/2 meer kleine deeltjes heeft en dus meer water nodig heeft om deze te bevochtigen, hetgeen resulteert in een lagere flow.



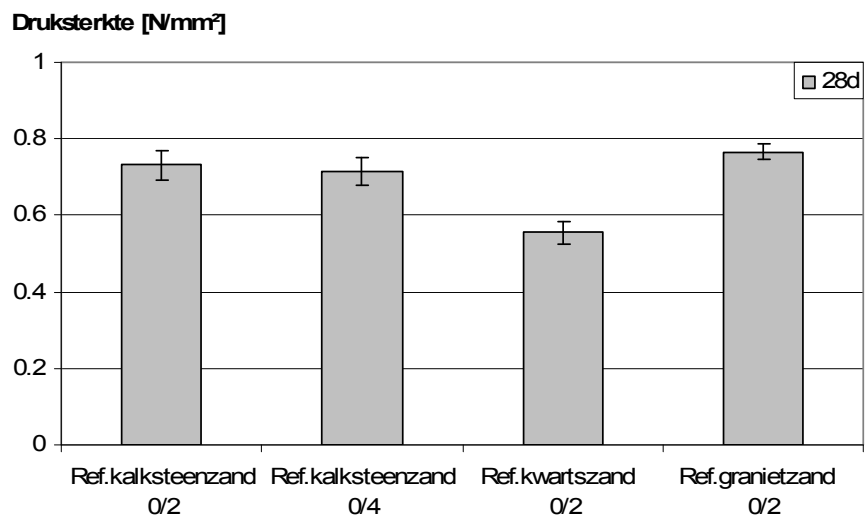
Figuur 63: Invloed van de verschillende types zand op de verwerkbaarheid.



Figuur 64: Vergelijking tussen de korrelverdeling van kalksteenzand 0/2, kwartszand 0/2 en granietzand 0/2.

Druksterke

Uit Figuur 65 blijkt dat het verschil in druksterkte tussen kalksteenzand 0/2 en kalksteenzand 0/4 minimaal, om niet te zeggen onbestaande, is. Het gebruik van kwartszand daarentegen leidt tot een duidelijke afname van de druksterkte met $24,1 \pm 5,6$ %. Deze bevinding wordt bevestigd door de experimenten van Lanas [5]. Het granietzand 0/2 geeft aanleiding tot een iets hogere druksterkte, maar verschilt niet significant van het kalksteenzand 0/2.



Figuur 65: Invloed van het type zand op de druksterkte na 28 dagen.

3.2.1.3 Invloed van een gedeeltelijke vervanging van het zand door argex

Samenstelling

Voor de immobilisatie van de micro-organismen werd in dit werk gebruik gemaakt van twee dragermaterialen: enerzijds zand en anderzijds argex. Aangezien uit de literatuur blijkt dat argex de druksterkte van beton vermindert [76], werd de invloed van een gedeeltelijke vervanging van het zand door argex nagegaan. En dit zowel wat de verwerkbaarheid betreft als de druksterkte. Hiervoor werden mengsels gemaakt waarbij 20 % en 40 % van het volume van het zand werd vervangen door argex. Dit werd gedaan voor drie verschillende soorten argex: AR 0/2, AR 0/4 en AG 0/2 (§ 2.1.2.3) Deze experimenten werden uitgevoerd met kalksteenzand en granietzand.

Zoals reeds vermeld, werd de argex verzadigd toegevoegd en de hoeveelheid water in onderstaande tabellen is het geheel van het water opgenomen door de argex na 24 u verzadiging en het aanmaakwater (§ 2.1.2.3).

Voor de samenstellingen werd eveneens met een binder op granulaat massaverhouding van 0,13 gerekend. Maar aangezien argex door zijn poreuze structuur een veel lagere bulkdensiteit heeft dan het kalksteenzand dat het vervangt, leidt dit tot vrij grote verschillen in de hoeveelheid binder die aan de mengsels werd toegevoegd. En omdat geldt dat hoe minder kalk, hoe lager de sterkte, zou het hier misschien meer aangewezen geweest zijn om met volumeverhoudingen te werken in plaats van met massaverhoudingen. Lanas [5] heeft in zijn onderzoek aan getoond dat een binder-granulaat-verhouding in volume van 1:1 aanleiding geeft tot de hoogste sterkte na 1 jaar. Verder toont hij ook aan dat de verschillen in druksterkte na een jaar tussen de mengsels met binder-granulaat-verhouding 1:3, 1:4 en 1:5 veel kleiner zijn dan tussen 1:1 en 1:2. Uit de grafieken die de drukresultaten van zijn experimenten weergeven blijkt duidelijk dat er gedurende de eerste 50 dagen nauwelijks verschil is tussen de druksterktes voor de mengsels met binder-granulaat-verhouding 1:2, 1:3, 1:4 en 1:5 en dat enkel de mengsels met een 1:1 verhouding een hogere druksterkte geven. Hieruit volgt dat het verschil in binder-granulaat-verhouding pas na een veel langere periode dan 28 dagen tot uiting komt. En aangezien de volumeverhoudingen voor de binder-granulaat-verhouding voor de argexmengsels schommelt tussen 1:2,75 en 1:3,55 kunnen de gemaakte mengsels met argexvervanging vergeleken worden ten opzichte van elkaar met betrekking tot de druksterkte na 28 dagen. Om 100% zeker te zijn dat de lagere hoeveelheid binder werkelijk geen effect heeft op de druksterkte na 28 dagen zouden bijkomende experimenten uitgevoerd moeten worden op basis van volumeverhoudingen.

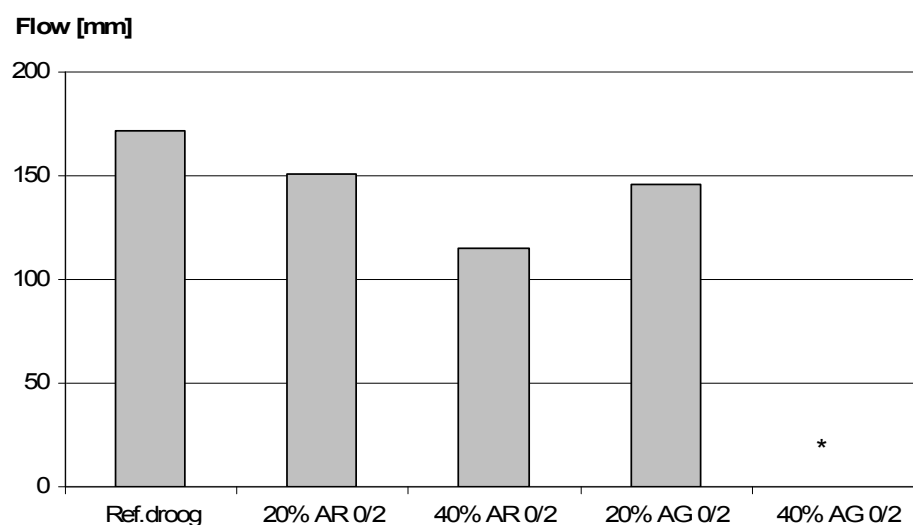
Tabel 16: Overzicht van de mengsels met argex en granietzand.

Benaming	Zand [g]	Argex [g]	Supercalco [g]	Water [g]
Ref.granietzand 0/2 droog	1527,3		198,5	397,1
Ref. 20% AR 0/2	1221,8	175,9	181,7	363,4
Ref. 40% AR 0/2	916,4	351,8	164,8	329,7
Ref. 20% AG 0/2	1221,8	114,4	173,7	347,4
Ref. 40% AG 0/2	916,4	228,8	148,8	297,7

Tabel 17: Overzicht van de mengsels met argex en kalksteenzand

Benaming	Zand [g]	Argex [g]	Supercalco [g]	Water [g]
Ref.kalksteenzand 0/2 droog	1639,0		213,1	426,2
Ref. 20% AR 0/2	1311,4	175,9	193,4	386,7
Ref. 40% AR 0/2	983,6	351,8	173,6	347,2
Ref. 20% AG 0/2	1311,4	114,4	185,4	370,7
Ref. 40% AG 0/2	983,6	228,8	157,6	315,2
Ref.kalksteenzand 0/4 droog	1510,0		196,3	392,6
Ref. 20% AR 0/4	1208,0	138,3	175,0	350,0
Ref. 40% AR 0/4	906,0	276,6	153,7	307,5

Verwerkbaarheid

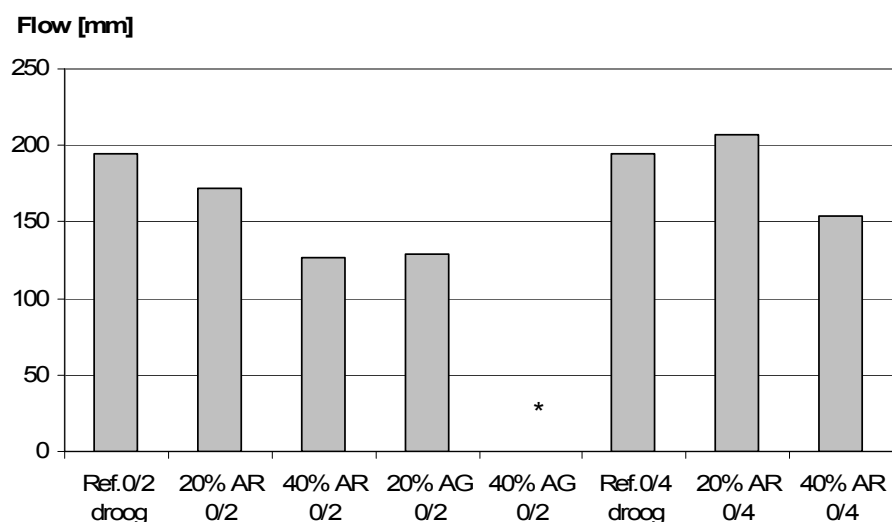


Figuur 66: Invloed van de argexvervanging bij granietzand op de verwerkbaarheid (*: niet bepaald).

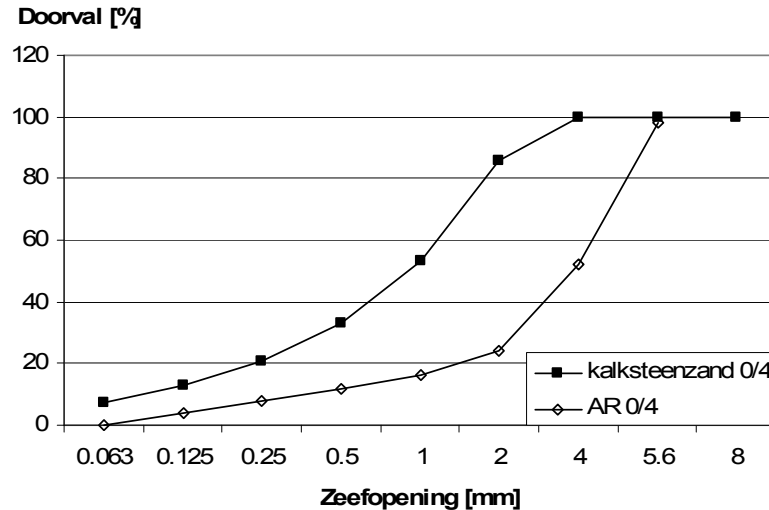
Uit Figuur 66 volgt, zoals verwacht kon worden, dat hoe meer granietzand door argex vervangen wordt, hoe meer de verwerkbaarheid daalt. Dit is te wijten aan het feit dat argex een poreus materiaal is dat water absorbeert. Een deel van het water zit dus als het ware gevangen in de argex-korrels, waardoor minder water overblijft voor het bevochtigen van de kalk- en zanddeeltjes. Verder kan opgemerkt worden dat AG 0/2 aanleiding geeft tot een iets grotere daling van de flow dan AR 0/2. Bij 40% AG 0/2 was de reductie zelfs zo groot dat de

flow niet meer kon bepaald worden omdat het mengsel te droog was. Dit kan verklaard worden door de korrelverdeling van AR 0/2 te vergelijken ten opzichte van die van AG 0/2. Uit Figuur 25 volgt dat het korrelverdelingsdiagram van AG 0/2 boven dat van AR 0/2 gelegen is, wat wijst op het feit dat AG 0/2 meer kleine deeltjes bevat dan AR 0/2. En hoe meer fijne deeltjes, hoe meer water nodig is om al de deeltjes te bevochtigen.

Uit Figuur 67 kunnen dezelfde besluiten getrokken worden als voor granietzand. Hoe meer kalksteenzand 0/2 vervangen wordt door argex, hoe meer de verwerkbaarheid daalt. En de reductie van de flow is groter bij AG 0/2 dan bij AR 0/2 omdat, zoals in voorgaande paragraaf werd aangetoond, AG 0/2 meer fijne deeltjes bevat dan AR 0/2. Wat het kalksteenzand 0/4 betreft is er ook een daling van de flow bij 40% AR 0/4, maar bij een vervanging van 20% AR 0/4 wordt de flow groter dan bij de referentie. Dit lijkt op het eerste zicht onlogisch, maar wanneer de korrelverdelingen van het kalksteenzand 0/4 en AR 0/4 onderling worden vergeleken (Figuur 68), wordt duidelijk dat kalksteenzand een veel groter aandeel kleine deeltjes bevat dan AR 0/4. Door de argexvervanging zou enerzijds de verwerkbaarheid moeten afnemen omdat argex water absorbeert, anderzijds zou de verwerkbaarheid moeten toenemen omdat AR 0/4 minder kleine deeltjes bevat, waardoor dus minder water nodig is voor de bevochtiging. Uit de resultaten blijkt dat wanneer het een vervanging van 20% betreft de verwerkbaarheid toeneemt en dus het effect van de bevochtiging het haalt op het effect van de waterabsorptie, terwijl bij de vervanging van 40% het effect van de waterabsorptie bepalend is omdat het hier om een grotere hoeveelheid argex gaat die water kan opnemen.



Figuur 67: Invloed van de argexvervanging bij kalksteenzand op de verwerkbaarheid
(*: niet bepaald).



Figuur 68: Vergelijking tussen de korrelverdeling van kalksteenzand 0/4 en AR 0/4.

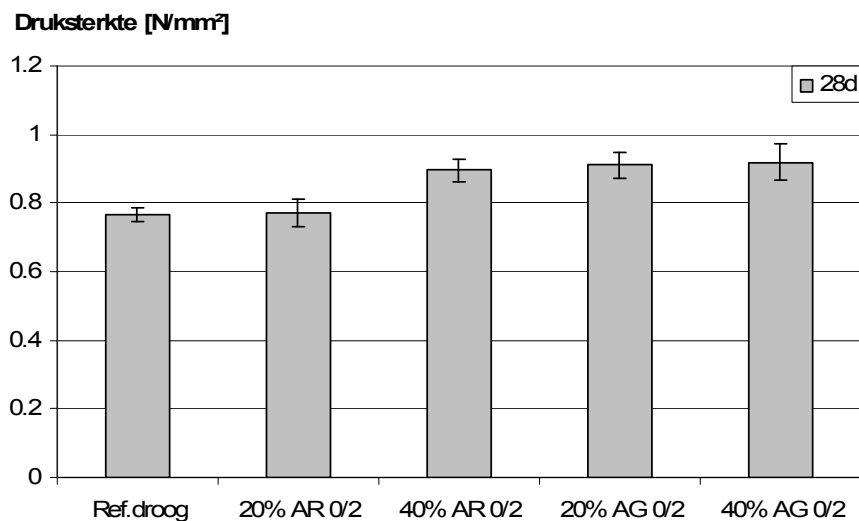
Maar het mag niet uit het oog verloren worden dat door de verschillen in bindmiddelhoeveelheid ook verschillen in watergehalte ontstaan zijn. Want als de binder hoeveelheid daalt en de W/B-verhouding wordt constant gehouden, dan daalt ook de waterhoeveelheid. En wanneer minder water aanwezig is om de deeltjes te bevochtigen, daalt de verwerkbaarheid.

Druksterkte

Wat betreft de invloed van de argexvervanging bij granietzand op de druksterkte kan het volgende geconcludeerd worden (Figuur 69):

- Een vervanging van 20% van het granietzand door AR 0/2 heeft geen invloed op de druksterkte na 28 dagen.
- Een vervanging van 40% van het granietzand door AR 0/2 daarentegen heeft wel effect; de druksterkte na 28 dagen neemt toe met $16,9 \pm 5,3$ % ten opzichte van de referentie.
- Een vervanging van 20% van het granietzand door AG 0/2 geeft in tegenstelling tot 20% AR 0/2 aanleiding tot een toename van de druksterkte na 28 dagen van $19 \pm 5,8$ %.
- Bij een vervanging van 40% van het granietzand door AG 0/2 is de toename van de druksterkte gelijkaardig aan die van de vervanging van 20% AG 0/2, namelijk $20,1 \pm 7,3$ %.

De reden waarom 20% AR 0/2 geen toename van de druksterkte veroorzaakt en 20% AG 0/2 wel, moet waarschijnlijk gezocht worden bij het feit dat hoekige granulaten aanleiding geven tot een hogere druksterkte dan ronde [5]. Bovendien bevat het mengsel met 20% AG iets minder water dan het mengsel 20% AR 0/2. En waarom 40% AR 0/2 wel een effect heeft op de druksterkte en 20% AR 0/2 niet, kan verklaard worden door het poreuze karakter van argex waardoor de CO₂-toevoer vergemakkelijkt wordt en het feit dat 20% vervangen te weinig is om de CO₂-toevoer wezenlijk te veranderen, maar dat 40% vervanging wel voldoende is om de CO₂-toevoer werkelijk te vergroten. Dat de toename van de druksterkte bij 20% AG 0/2 en 40% AG 0/2 ongeveer even groot is, komt waarschijnlijk doordat bij 20% AG 0/2 de sterkte toename vooral te wijten is aan het hoekige karakter van AG 0/2 en bij 40% AG 0/2 aan een combinatie van het hoekige karakter en de verbeterde CO₂-toevoer.



Figuur 69: Invloed van de argexvervanging bij granietzand op de druksterkte na 28 dagen.

Uit Figuur 70 volgt dat de gedeeltelijke vervangingen van het kalksteenzand 0/2 door AR 0/2 en AG 0/2 geen significante verschillen opleveren ten opzichte van de referentie. Onderling zijn de vervangingen AR 0/2 (zowel 20% als 40%) wel significant verschillend ten opzichte van de vervangingen AG 0/2 (zowel 20% als 40%).

- 20% AR 0/2 levert een druksterkte na 28 dagen die $12,2 \pm 5,1$ % groter is dan de druksterkte van 20% AG 0/2.
- De druksterkte van 40% AR 0/2 is na 28 dagen $8,2 \pm 4,2$ % groter dan die van 40% AG 0/2.

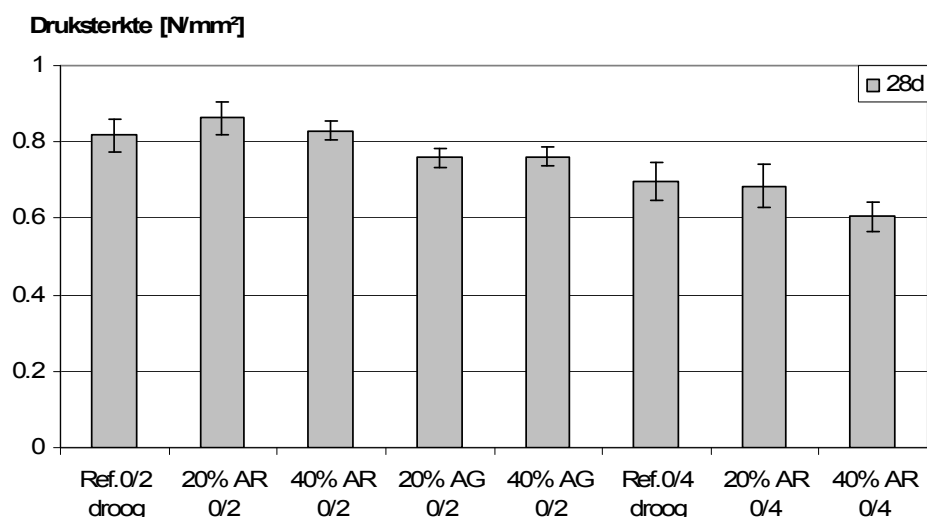
Hieruit volgt dat AR 0/2 aanleiding geeft tot een grotere sterkte dan AG 0/2 en dit in tegenstelling tot de argexvervangingen bij granietzand. De reden hiervoor is niet meteen

duidelijk, maar zou kunnen gezocht worden in het feit dat gebroken, hoekige korrels leiden tot een dichtere pakking dan ronde korrels, zodat de ronde korrels voor een meer open structuur zorgen, hetgeen de CO₂-toevoer vereenvoudigt.

Deze resultaten zijn in strijd met de resultaten van de argexvervanging bij het granietzand, waar 20% AG 0/2 resulteerde in een grotere sterkte dan 20% AR 0/2. En waarbij 40% AG 0/2 en 40% AR 0/2 onderling niet significant verschillend zijn.

Volledigheidshalve werd ook het effect van een gedeeltelijke argexvervanging bij kalksteenzand 0/4 onderzocht. Uit Figuur 70 blijkt dat:

- 20% AR 0/4 niet significant verschilt van de referentie kalksteenzand 0/4 met betrekking tot de druksterkte na 28 dagen.
- 40% AR 0/4 de druksterkte reduceert van de referentie na 28 dagen met $13,1 \pm 8,4 \%$.



Figuur 70: Invloed van de argexvervanging bij kalksteenzand op de druksterkte na 28 dagen.

Hieruit volgt dat argex, indien een voldoende grote hoeveelheid zand erdoor vervangen wordt, aanleiding geeft tot een afname van de druksterkte (bij granietzand). Proeven op basis van een constante volumeverhouding voor de binder-granulaat-verhouding zouden uitsluitsel kunnen geven of deze afname te wijten is aan het lagere bindmiddelgehalte.

Uit het voorgaande wordt duidelijk dat het onmogelijk is om een éénduidige lijn te trekken in de bekomen resultaten. En aangezien de focus vooral gericht was op het gebruik van kalksteenzand 0/2 en de argexvervangingen daar geen aanleiding gaven tot significante verschillen in druksterkte, werd geopteerd om voor de immobilisatie van de micro-

organismen AR 0/2 te gebruiken omdat hiervoor een betere verwerkbaarheid werd bekomen dan voor AG 0/2.

Carbonatatiediepte

Wat betreft de carbonatatiediepte na 28 dagen bij de argexvervanging bij granietzand geldt dat deze voor de referentie gemiddeld genomen 5 mm bedraagt. Voor de gedeeltelijke vervanging van het granietzand door AR 0/2 werd eveneens een carbonatatiediepte van 5 mm vastgesteld. Bij de gedeeltelijke vervanging door AG 0/2 bevond het carbonatatiefront zich gemiddeld op 6 mm van het buitenoppervlak.

Tabel 18: Gemiddelde carbonatatiediepte na 28 dagen voor argexvervangingen bij kalksteenzand.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Ref.0/2 droog	6
20% AR 0/2	8
40% AR 0/2	7
20% AG 0/2	5
40% AG 0/2	7
Ref.0/4 droog	6
20% AR 0/4	7
40% AR 0/4	7

Uit Tabel 18 volgt dat voor de gedeeltelijke vervangingen van het kalksteenzand door argex de gemiddelde carbonatatiediepte toeneemt met ongeveer 1 mm. Een verband tussen de carbonatatiediepte en de druksterkte na 28 dagen kan niet gevonden worden.

3.2.2 Hydrolyse van ureum: enzymatisch

Samenstelling

Dit experiment had tot doel een versnelde carbonatatie te verkrijgen met behulp van de enzymatische hydrolyse van ureum. Hiertoe werd ureum en JBM aan de referentiesamenstelling toegevoegd. Omdat nu de exacte hoeveelheid Ca(OH)_2 gekend is, kan de exacte hoeveelheid ureum, nodig om al de aanwezige kalk om te zetten in CaCO_3 , berekend worden. Ureum bevat 1 koolstof-atoom, dus om 1 mol Ca(OH)_2 om te zetten in CaCO_3 moet 1 mol ureum toegevoegd worden. Er werd geopteerd om die hoeveelheid ureum toe te voegen die nodig is om 25% en 50% van de aanwezige kalk om te zetten in

CaCO_3 ¹⁶. Wat de hoeveelheid JBM betreft, werd 1/5 van de bepaalde hoeveelheid ureum toegevoegd. Omdat uit de experimenten met de Calcideco-mortels gebleken is dat door toevoeging van ureum en JBM de verwerkbaarheid toeneemt, werd geopteerd om een W/B-verhouding van 1,5 toe te passen. Hierdoor vermindert de hoeveelheid water van 426,2 g naar 319,6 g per mengsel. Tabel 19 geeft de hoeveelheden ureum en/of Jack Bean Meal (JBM) die aan de referentiesamenstelling werden toegevoegd met het oog op de enzymatische hydrolyse van ureum.

Tabel 19: Overzicht van de toevoegingen aan het referentiemengsel met het oog op de enzymatische hydrolyse van ureum.

Benaming	Ureum [g]	JBM [g]
Ref.kalksteenzand 0/2		
1/5 JBM		8,64
25% ureum	43,19	
25% ureum + 1/5 JBM	43,19	8,64
50% ureum + 1/5 JBM	86,38	17,28

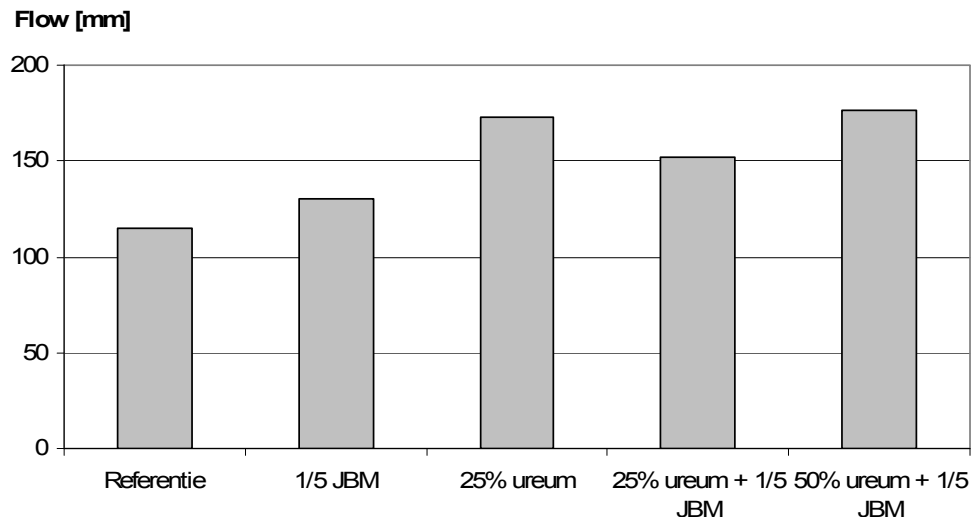
Verwerkbaarheid

Figuur 71 toont aan dat net zoals bij de Calcideco-mortels de toevoeging van ureum en JBM aanleiding geeft tot een toename van de flow.

- De additie van Jack Bean Meal leidt tot een toename van de flow met 16 mm.
- Bij 25% ureum bedraagt de toename van de flow 58 mm.
- De toevoeging van ureum en Jack Bean Meal doet de flow toenemen met 37,5 mm ten opzichte van de referentie.
- Een verdubbeling van de concentratie ureum en JBM zorgt voor een toename van de flow met 62 mm ten opzichte van de referentie.

Het is vreemd dat de toename van de flow bij 25% ureum groter is dan bij 25% ureum + 1/5 JBM, omdat zowel 1/5 JBM als 25% ureum elk afzonderlijk aanleiding geven tot een toename van de flow. Het is onlogisch dat de toename die 25% ureum veroorzaakt zou dalen door de toevoeging van 1/5 JBM, terwijl 1/5 JBM alleen aanleiding geeft tot een toename van de flow.

¹⁶ $213,1 \text{ g Ca(OH)}_2 = 2,876 \text{ mol}$ (delen door molaire massa van $\text{Ca(OH)}_2 = 74,09 \text{ g/mol}$
 25% hiervan = $0,719 \text{ mol} \times 60,06 \text{ g/mol}$ (=molaire massa van ureum) = 43,19 g ureum



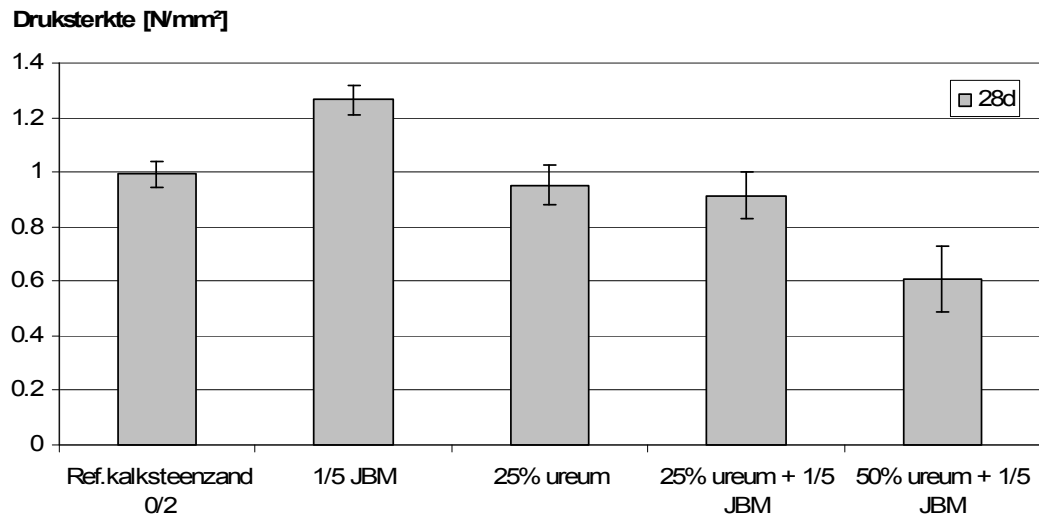
Figuur 71: Invloed van de toevoeging van ureum en JBM op de verwerkbaarheid.

Druksterkte

Uit Figuur 72 volgt dat de toevoeging van ureum en JBM een negatief effect heeft op de druksterkte.

- De additie van Jack Bean Meal leidt tot een toename van de druksterkte na 28 dagen met $27,1 \pm 8,3 \%$.
- Wordt aan het mengsel met Jack Bean meal 25% ureum toegevoegd, dan daalt de druksterkte met $27,6 \pm 7,6 \%$ ten opzichte van het mengsel met enkel Jack Bean Meal. De druksterkte van het mengsel 25% ureum + 1/5 JBM is gelijkaardig aan de druksterkte van het mengsel met 25% ureum en beiden zijn niet significant verschillend van de referentie met betrekking tot de druksterkte.
- 50% ureum + 1/5 JBM geeft duidelijk aanleiding tot een afname van de druksterkte na 28 dagen. De afname bedraagt $38,9 \pm 12,4 \%$ ten opzichte van de referentie.

Hieruit kan besloten worden dat de afname van de druksterkte te wijten is aan de hoeveelheid toegevoegd ureum en niet aan het toevoegen van JBM. En hoe meer ureum wordt toegevoegd, hoe groter het negatief effect op de druksterkte wordt.



Figuur 72: Invloed van de toevoeging van ureum en JBM op de druksterkte na 28 dagen.

Carbonatatiediepte

Tabel 20 geeft aan dat de carbonatatiediepte evenredig afneemt met de concentratie van ureum ten opzichte van de referentie. En dat ze bij 1/5 JBM toeneemt ten opzichte van de referentie. Deze bevindingen zijn in overeenstemming met de bekomen drukresultaten: een toename van de druksterkte komt overeen met een toename van de carbonatatiediepte en een afname van de druksterkte correspondeert met een afname van de carbonatatiediepte.

Tabel 20: Gemiddelde carbonatatiediepte na 28 dagen bij toevoeging van ureum en JBM.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Ref.kalksteenzand 0/2	5
1/5 JBM	7
25% ureum	2
25% ureum + 1/5 JBM	3
50% ureum + 1/5 JBM	1

Uitbloeiingen

De toevoeging van ureum heeft niet alleen een negatief effect op de druksterkte, maar zorgt ook voor haarvormige uitbloeiingen, hetgeen als een negatieve bijwerking beschouwd kan worden. Het vreemde is dat bij 25% ureum + 1/5 JBM de uitbloeiingen vooral bovenaan de prisma's waarneembaar zijn en bij 50% ureum + 1/5 JBM vooral op de bekistingsvlakken, waarbij dan nog een bepaalde zone helemaal geen uitbloei vertoont en vlak er naast wel.



Figuur 73: Uitbloei bij 25% ureum (links) en geen uitbloei bij 1/5 JBM (rechts).



Figuur 74: Uitbloeiingen ten gevolge van de toevoeging van 25% ureum en 1/5 JBM.



Figuur 75: Uitbloeiingen ten gevolge van de toevoeging van 50% ureum en 1/5 JBM.

3.2.3 Hydrolyse van ureum: microbiologisch

Deze experimenten hadden tot doel met behulp van de microbiologische hydrolyse van ureum de carbonatatie te versnellen. Hiervoor werd de performantie van 2 ureolytische micro-organismen, nl. *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) onderzocht. De micro-organismen werden op 3 verschillende manieren aan de mortel toegevoegd: 1) in hun groeimedium, 2) afgecentrifugeerd van hun medium, 3) geïmmobiliseerd (op argex AR

0/2 en op kalksteenzand). In wat volgt worden de resultaten besproken voor deze drie toevoegingswijzen.

3.2.3.1 Ureolytische micro-organismen in medium

Samenstelling

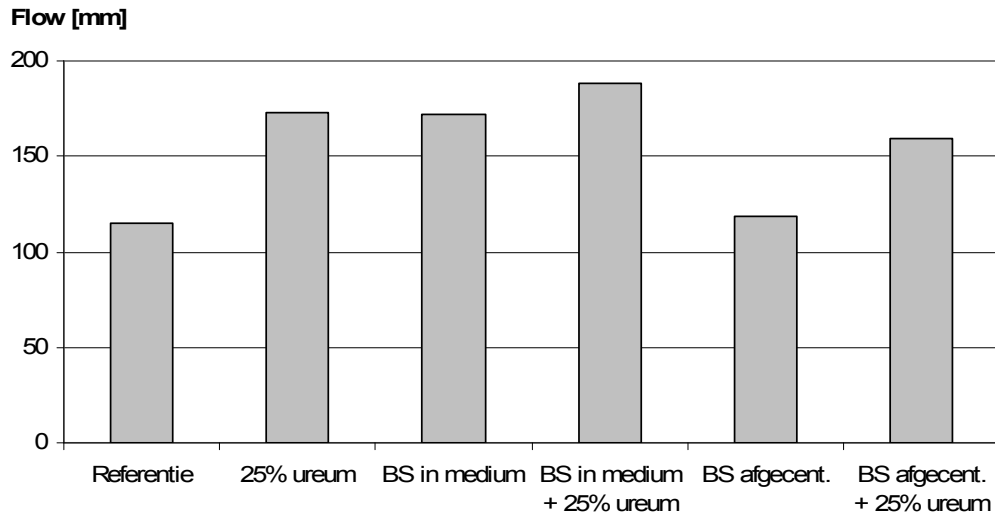
Bij dit experiment werd *Bacillus sphaericus* (BS) toegevoegd in zijn groeimedium ter vervanging van het aanmaakwater. Het effect van de bacteriën, van het ureum en van de bacteriën in combinatie met ureum werd onderzocht. Ook werd de invloed van de CO_3^{2-} ionen in het medium nagegaan en dit door de bacteriën toe te voegen met medium en afgecentrifugeerd van hun medium. (Tabel 21)

Tabel 21: Overzicht van mengsels met toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) in medium en afgecentrifugeerd.

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ureum [g]
Referentie	1639	213,1	319,6		
25% ureum	1639	213,1	319,6		43,19
BS in medium	1639	213,1		319,6	
BS in medium + 25% ureum	1639	213,1		319,6	43,19
BS afgecent.	1639	213,1		319,6	
BS afgecent. + 25% ureum	1639	213,1		319,6	43,19

Verwerkbaarheid

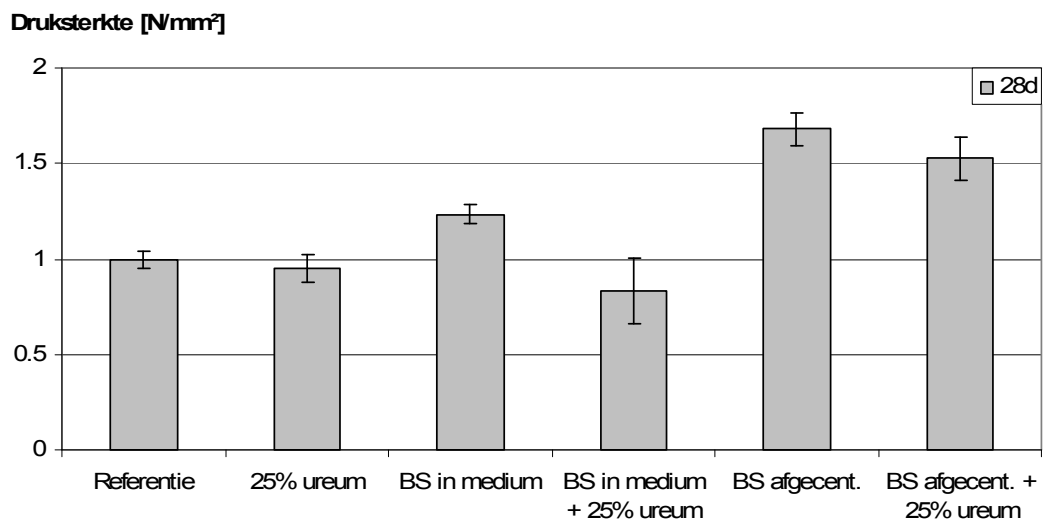
Figuur 76 toont aan dat de toevoeging van *Bacillus sphaericus* in medium en de toevoeging van 25% ureum beiden resulteren in een toename van de flow met ongeveer 58 mm. Worden beiden samen toegevoegd dan is er nog een supplementaire toename van de flow met 16 mm, hetgeen het verschil met de referentie op 74 mm brengt. Verder blijkt dat het toevoegen van *Bacillus sphaericus* in medium aanleiding geeft tot een grotere toename van de flow dan wanneer *Bacillus sphaericus* afgecentrifugeerd wordt toegevoegd. Dit is wijst op het feit dat de afbraakstoffen van het ureum en het gist extract die zich in het medium bevinden voor deze toename van de flow verantwoordelijk zijn. Zoals blijkt uit de grafiek geeft ureum zowel bij de bacteriën in medium als afgecentrifugeerd aanleiding tot een toename van de flow. Net als in § 3.2.2. is het eigenaardig dat de flow bij 25% ureum groter is dan bij BS afgecentrifugeerd + 25% ureum. De reden hiervoor is niet meteen duidelijk.



Figuur 76: Invloed van een toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) in medium en afgecentrifugeerd op de verwerkbaarheid.

Druksterkte

Uit Figuur 77 volgt dat het toevoegen van een cultuur van *Bacillus sphaericus* een positief effect heeft op de druksterkte na 28 dagen. De toename bedraagt $24,1 \pm 7,9$ % ten opzichte van de referentie. Wordt echter ureum toegevoegd aan het mengsel met *Bacillus sphaericus*, dan doet dit de sterkte dalen met $32,3 \pm 14,2$ %. De reden voor de grote standaardafwijking bij het mengsel BS + 25% ureum is te wijten aan het feit dat één van de drie balkje sterker was dan de andere twee.



Figuur 77: Invloed van een toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) in medium en afgecentrifugeerd op de druksterkte.

Verder toont Figuur 77 aan dat de wijze van toevoeging wel degelijk een invloed heeft op de druksterkte na 28 dagen:

- Wanneer *Bacillus sphaericus* afgecentrifugeerd toegevoegd wordt dan neemt de druksterkte na 28 dagen toe met $68,9 \pm 12$ % ten opzichte van de referentie. Het verschil in druksterkte tussen *Bacillus sphaericus* toegevoegd in medium en afgecentrifugeerd bedraagt $36,2 \pm 9,2$ %.
- Opnieuw kan opgemerkt worden dat het toevoegen van 25% ureum een negatief effect heeft op de druksterkte. Wel is de afname ten gevolge van de toevoeging van 25% ureum bij de toevoeging in medium groter dan bij de afgecentrifugeerde toevoeging: respectievelijk $32,3 \pm 14,2$ % ten opzichte van $9,1 \pm 8,2$ %.
- Ondanks de afname ten gevolge van ureum, bereikt BS afgecentrifugeerd + 25% ureum een veel hogere druksterkte na 28 dagen dan BS in medium + 25% ureum; het verschil bedraagt $82,8 \pm 39,8$ %.

Het is dus duidelijk dat het afgecentrifugeerd toevoegen van de bacteriën resulteert in een hogere druksterkte dan wanneer de bacteriën in hun medium worden toegevoegd. Dit verschil in druksterkte is te verklaren door het feit dat wanneer *Bacillus sphaericus* in medium wordt toegevoegd ook CO_3^{2-} -ionen worden toegevoegd (= gevolg van de afbraak van ureum). Hierdoor ontstaat supersaturatie en start de CaCO_3 -precipitatie. Maar de kristallen die dan gevormd worden zijn klein en leveren geen bijdrage tot de sterkte. Bij het toevoegen van de afgecentrifugeerde bacteriën worden geen CO_3^{2-} -ionen toegevoegd en treedt geen supersaturatie op.

Carbonatatiediepte

Tabel 22 toont dat de toename van de druksterkte bij *Bacillus sphaericus* in medium bevestigd wordt door een toename van de carbonatatiediepte met 4 mm ten opzichte van de referentie. Verder blijkt dat de toevoeging van ureum aanleiding geeft tot een daling van de gemiddelde carbonatatiediepte, hetgeen in overeenstemming is met de bekomen drukresultaten. De toevoeging van *Bacillus sphaericus* in medium correspondeerde met een grotere carbonatatiediepte dan de afgecentrifugeerde toevoeging, terwijl deze laatste toch een hogere druksterkte had. Dit is opnieuw te verklaren door de CO_3^{2-} -ionen in oplossing in het medium, waardoor supersaturatie ontstaat en kleine carbonaatkristallen gevormd worden die geen bijdrage leveren tot de sterkte. Hieruit volgt dat een grotere carbonatatiediepte niet noodzakelijk aanleiding geeft tot een grotere druksterkte en dat de bepaling van de carbonatatiediepte enkel als extra controle kan gebruikt worden [30].

Tabel 22: Invloed van een toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) in medium en afgecentrifugeerd op de gemiddelde carbonatatiediepte

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Referentie	5
25% ureum	2
BS in medium	9
BS in medium + 25% ureum	4
BS afgecent.	6
BS afgecent. + 25% ureum	3

Uitbloeiingen



Figuur 78: Bij BS + 25% ureum was een lichte uitbloei zichtbaar.

Ook bij het afgecentrifugeerd toevoegen van de bacteriën zorgt een toevoeging van ureum voor haarvormige uitbloei vooral op de bekistingsvlakken.



Figuur 79: *Bacillus sphaericus* (BS) afgecentrifugeerd zonder uitbloei (links) - *Bacillus sphaericus* (BS) afgecentrifugeerd. + 25% ureum met uitbloei (rechts).

3.2.3.2 Ureolytische micro-organismen afgecentrifugeerd

Samenstelling

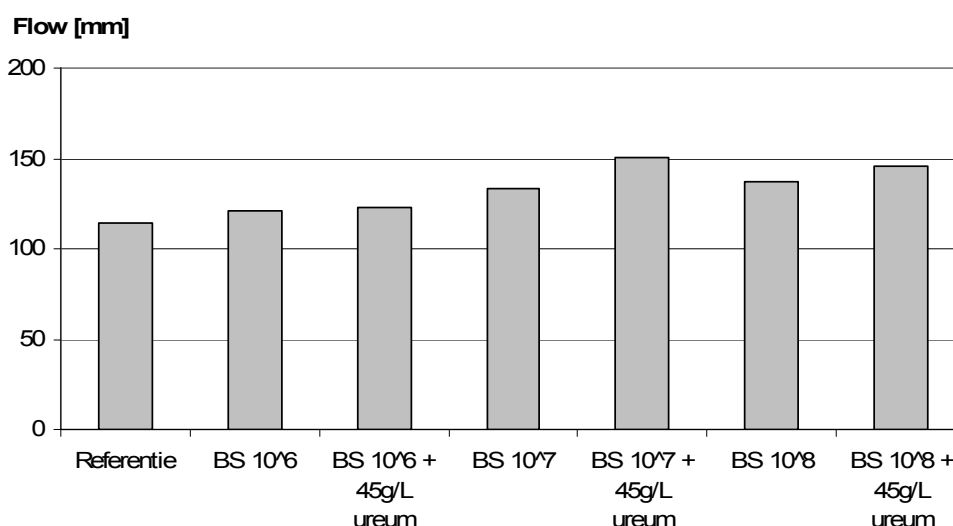
Dit experiment had tot doel na te gaan of het aantal vrij levende cellen dat werd toegevoegd een invloed had op de druksterkte. Op het eerste zicht zou een groter aantal vrij levende cellen aanleiding moeten geven tot een grotere carbonaatproductie en dus een snellere verharding. Het aantal cellen wordt telkens weergegeven als 10^x cellen/ml (met x een getal).

Tabel 23: Overzicht van de mengsels met afgecentrifugeerde BS voor verschillende aantallen vrij levende cellen.

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ureum [g]
Referentie	1639	213,1	319,6		
BS 10^6	1639	213,1		319,6	
BS 10^6 + 45g/L ureum	1639	213,1		319,6	14,38
BS 10^7	1639	213,1		319,6	
BS 10^7 + 45g/L ureum	1639	213,1		319,6	14,38
BS 10^8	1639	213,1		319,6	
BS 10^8 + 45g/L ureum	1639	213,1		319,6	14,38

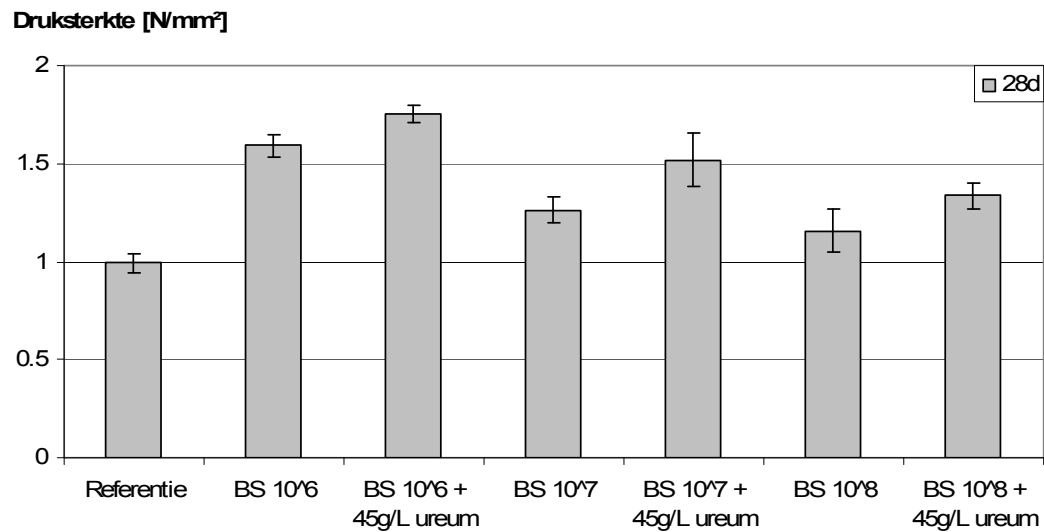
Verwerkbaarheid

Uit Figuur 80 volgt opnieuw dat door toevoeging van ureum de flow toeneemt, maar niet spectaculair omdat de hoeveelheid ureum die werd toegevoegd, gereduceerd werd van 43,19 g (25%) naar 14,38 g (45 g/L). Verder blijkt ook dat hoe meer vrij levende cellen werden toegevoegd, hoe groter de flow werd. Het waarom hiervan is niet meteen duidelijk.



Figuur 80: Invloed van het aantal levende cellen op de verwerkbaarheid.

Druksterkte



Figuur 81: Invloed van het aantal vrij levende cellen op de druksterkte na 28 dagen.

Uit Figuur 81 blijkt dat hoe meer vrij levende cellen worden toegevoegd, hoe kleiner de toename in druksterkte ten opzichte van de referentie wordt. Dit wijst mogelijks in de richting van het feit dat bij een bepaalde hoeveelheid kalk een bepaald aantal bacteriën hoort en als er te veel bacteriën worden toegevoegd dit geen aanleiding meer geeft tot een toename van de sterkte en eventueel zelfs tot een daling kan leiden. Een opvallende tendens is wel dat de toevoeging van ureum die gereduceerd werd van 43,19 g (25%) naar 14,38 g (45 g/L) dit keer wel tot een toename van de druksterkte leidde. Deze bevinding wijst opnieuw in de richting van het bestaan van een kritische hoeveelheid ureum, die wanneer ze overschreden wordt een negatief effect heeft in plaats van een positief effect.

Meer in detail geeft dit:

- BS 10⁶ zorgt voor een toename van de druksterkte na 28 dagen met $60,2 \pm 9,6 \%$ ten opzichte van de referentie. Toevoeging van 45 g/L ureum aan BS 10⁶ doet de druksterkte verder toenemen met $10 \pm 4,8 \%$.
- BS 10⁷ zorgt voor een toename van de druksterkte na 28 dagen met $27 \pm 9 \%$ ten opzichte van de referentie. Toevoeging van 45 g/L ureum aan BS 10⁷ doet de druksterkte verder toenemen met $20,2 \pm 12,6 \%$.
- BS 10⁸ zorgt voor een toename van de druksterkte na 28 dagen met $16,5 \pm 12,1 \%$ ten opzichte van de referentie. Toevoeging van 45 g/L ureum aan BS 10⁸ doet de druksterkte verder toenemen met $15,4 \pm 12 \%$.

Carbonatatiediepte

Bij deze experimenten bestaat er geen duidelijk verband tussen de carbonatatiediepte en de toename van de druksterkte na 28 dagen.

Tabel 24: Gemiddelde carbonatatiediepte bij toevoeging van verschillende aantallen vrij levende cellen.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Referentie	5
BS 10 ⁶	3
BS 10 ⁶ + 45g/L ureum	5
BS 10 ⁷	3
BS 10 ⁷ + 45g/L ureum	4
BS 10 ⁸	4
BS 10 ⁸ + 45g/L ureum	5

Uitbloeiingen

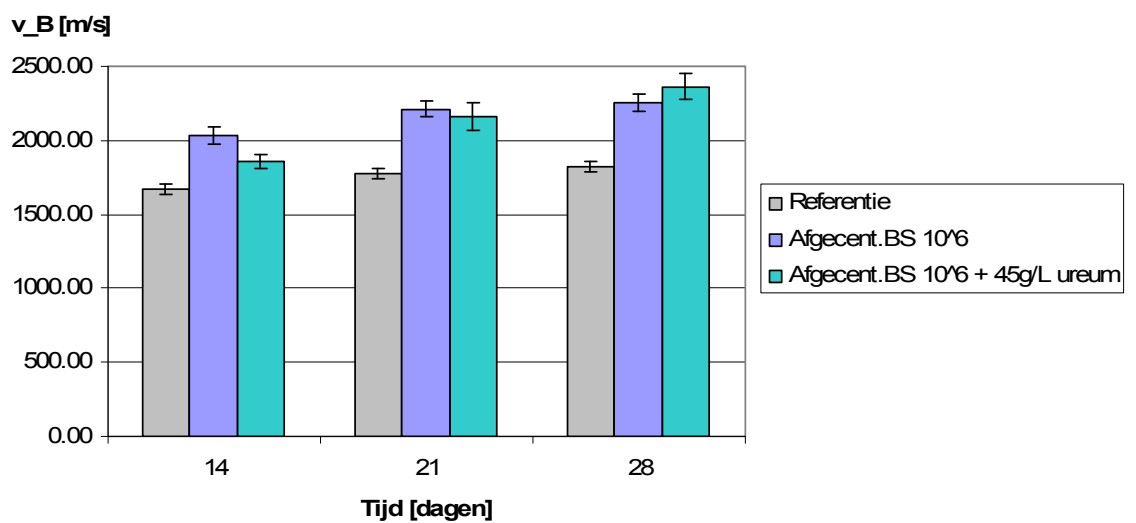
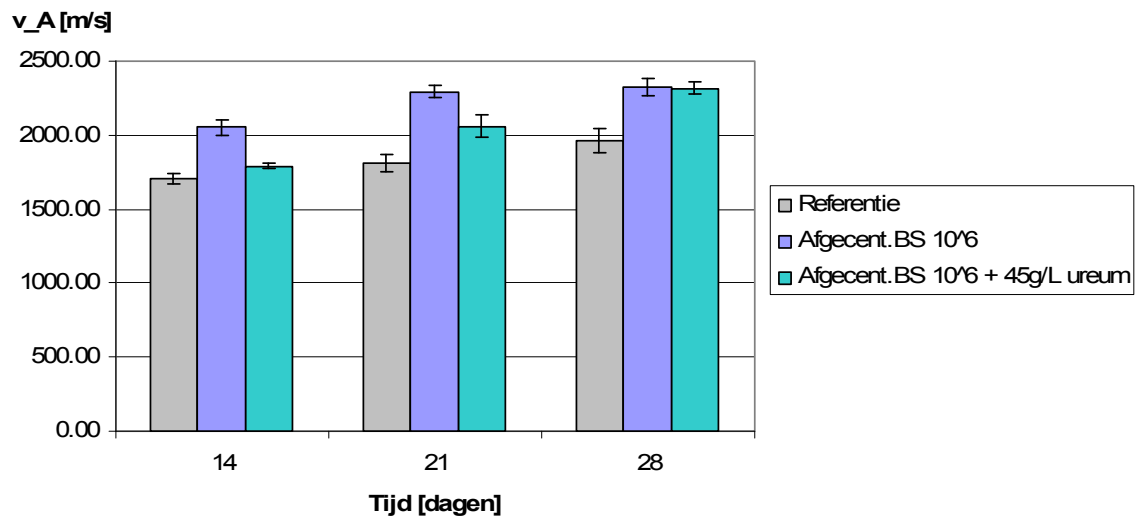
Nadat de toevoeging van ureum gereduceerd werd van 43,19 g (25%) naar 14,38 g (45 g/L) werden geen uitbloeiingen meer waargenomen op de prisma's. Dit wijst op het feit dat de uitbloeiingen enkel optreden als een te grote hoeveelheid ureum wordt toegevoegd.

Ultrasoon

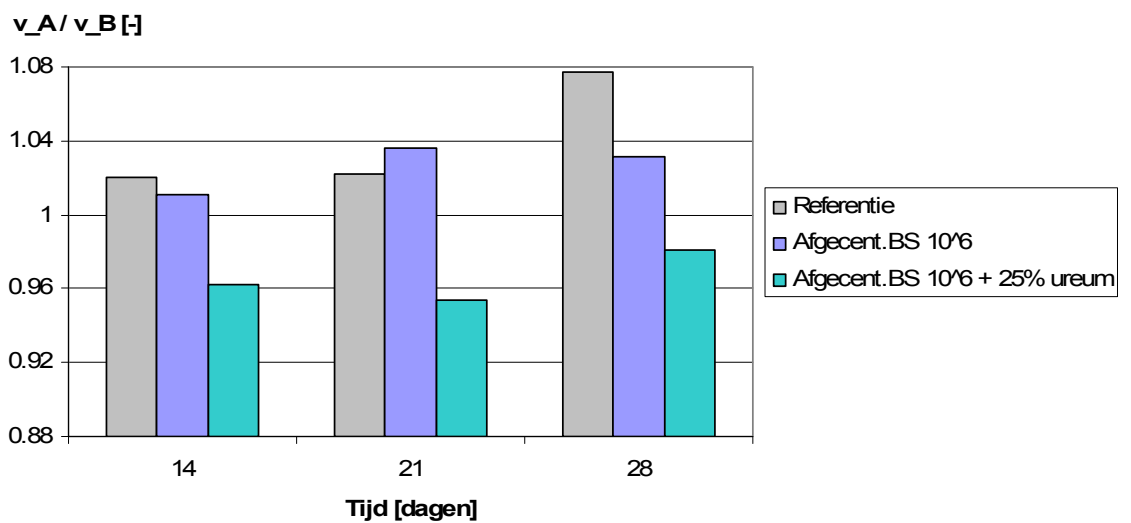
Uit Figuur 82 volgt dat voor de referentie de snelheid op positie A steeds nipt significant verschillend is tussen de opeenvolgende metingen. Terwijl voor de snelheid op positie B dit niet het geval is, daar is geen significant verschil in snelheid meer tussen de meting op 21 dagen en die op 28 dagen.

Voor het mengsel met afgecentrifugeerde *Bacillus sphaericus* (BS) 10⁶ bestaat een significant verschil tussen de snelheid gemeten op 14 dagen en op 21 dagen en dit zowel voor de snelheid op positie A als B. Maar in de periode tussen 21 dagen en 28 dagen treedt geen significante toename van de snelheid meer op op positie A en B. Dit toont aan dat de werking van de bacteriën vooral de eerste drie weken een effect heeft. Dit is logisch: eens de voedingsstof op is, sterven de bacteriën af.

Voor *Bacillus sphaericus* (BS) 10⁶ in combinatie met 25% ureum geldt zowel voor de snelheid op positie A als B dat tussen de drie meettijdstippen een significante toename van de snelheid optreedt. Initieel is de snelheid voor *Bacillus sphaericus* (BS) 10⁶ in combinatie met 25% ureum lager dan voor *Bacillus sphaericus* (BS) 10⁶ alleen, maar er is duidelijk een inhaalbeweging gebeurd.



Figuur 82: Opvolging van de verharding bij afgecentrifugeerde *Bacillus sphaericus* (BS) 10⁶ m.b.v. ultrasoonmetingen op positie A (bovenaan) en positie B (onderaan).



Figuur 83: Verhouding van de ultrasoonsnelheid op positie A tot B bij afgecentrifugeerde *Bacillus sphaericus* (BS) 10⁶.

Wanneer de verhouding van de ultrasoonsnelheid op positie A tot die op positie B groter is dan de eenheid, duidt dit op een niet-homogene verharding die van buiten naar binnen toe verloopt. Is die verhouding daarentegen kleiner dan de eenheid, dan verloopt de niet-homogene verharding van binnen naar buiten toe. En als die verhouding gelijk is aan de eenheid, dan gebeurt de verharding homogeen.

Uit Figuur 83 kan dan besloten worden dat bij de referentie de verharding zoals verwacht van buiten naar binnen toe verloopt, maar dat bij de afgecentrifugeerde *Bacillus sphaericus* (BS) 10^6 in combinatie met 25% ureum de verharding van binnen naar buiten verloopt. Dit kan wijzen op bacteriële activiteit.

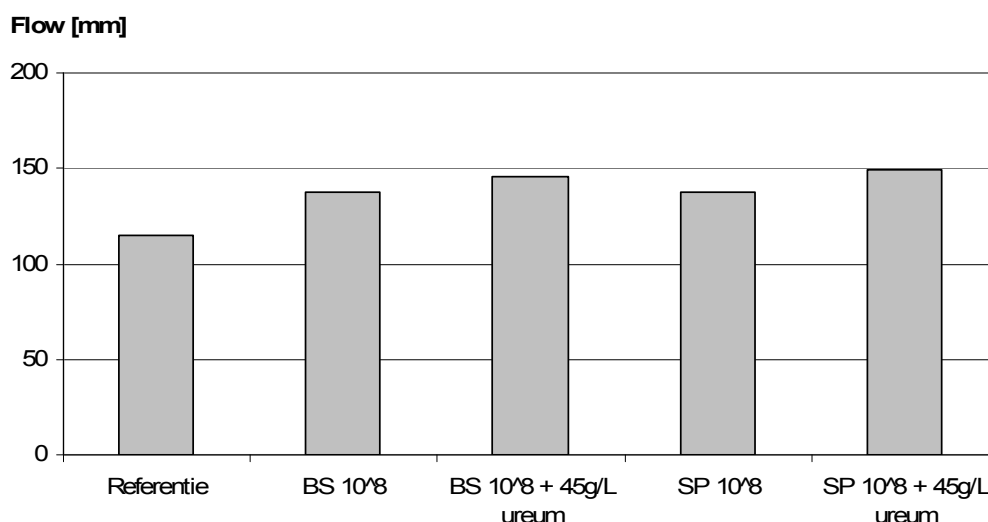
Samenstelling

Naast *Bacillus sphaericus* (BS) werd ook de performantie van *Sporosarcina pasteurii* (SP) onderzocht. Het doel was om na te gaan welk van beide ureolytische bacteriën de beste invloed had op de referentie.

Tabel 25: Overzicht van de mengsels met toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP).

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ureum [g]
Referentie	1639	213,1	319,6		
BS 10^8	1639	213,1		319,6	
BS 10^8 + 45g/L ureum	1639	213,1		319,6	14,38
SP 10^8	1639	213,1		319,6	
SP 10^8 + 45g/L ureum	1639	213,1		319,6	14,38

Verwerkbaarheid



Figuur 84: Invloed van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) op de verwerkbaarheid.

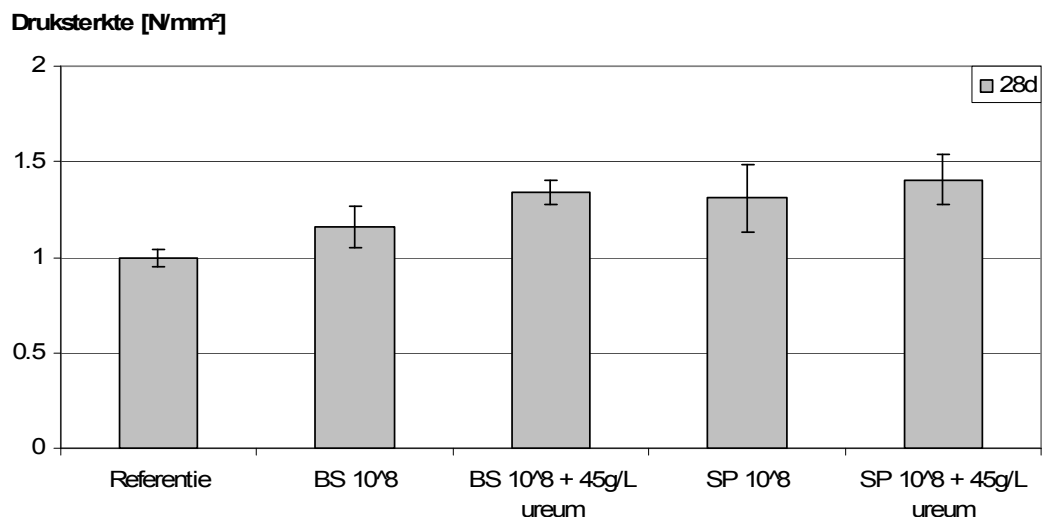
Uit Figuur 84 blijkt dat *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) een gelijkaardige invloed hebben op de verwerkbaarheid. Zonder toevoeging van ureum leiden beiden tot exact dezelfde flow en met toevoeging van ureum bedraagt het verschil slechts 4 mm. Dit kan wijzen op het feit dat de soort bacteriën geen invloed heeft op de verwerkbaarheid indien ze met dezelfde celconcentratie worden toegevoegd.

Druksterkte

Uit Figuur 85 kan het volgende geconcludeerd worden:

- Toevoeging van *Sporosarcina pasteurii* (SP) geeft aanleiding tot een toename van de druksterkte met $31,6 \pm 19,2$ % ten opzichte van de referentie. Wordt aan dit mengsel 45 g/L ureum toegevoegd, dan zorgt dit niet voor een bijkomende significant verschil met betrekking tot de druksterkte.
- *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) zijn niet significant verschillend met betrekking tot de druksterkte na 28 dagen.
- Ook met toevoeging van 45 g/L ureum is er geen significant verschil tussen *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) wat betreft de druksterkte na 28 dagen.

Wat wel opgemerkt kan worden is dat de gemiddelde waarde van de druksterkte bij SP iets hoger ligt dan bij BS. Om echt uitsluitsel te kunnen geven welk van beide bacteriën het meest performant is, zijn verdere experimenten nodig.



Figuur 85: Invloed van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) op de druksterkte na 28 dagen.

Carbonatatiediepte

Uit de waarden voor de gemiddelde carbonatatiediepte kunnen geen éénduidige besluiten getrokken worden.

Tabel 26: Invloed van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) op de gemiddelde carbonatatiediepte.

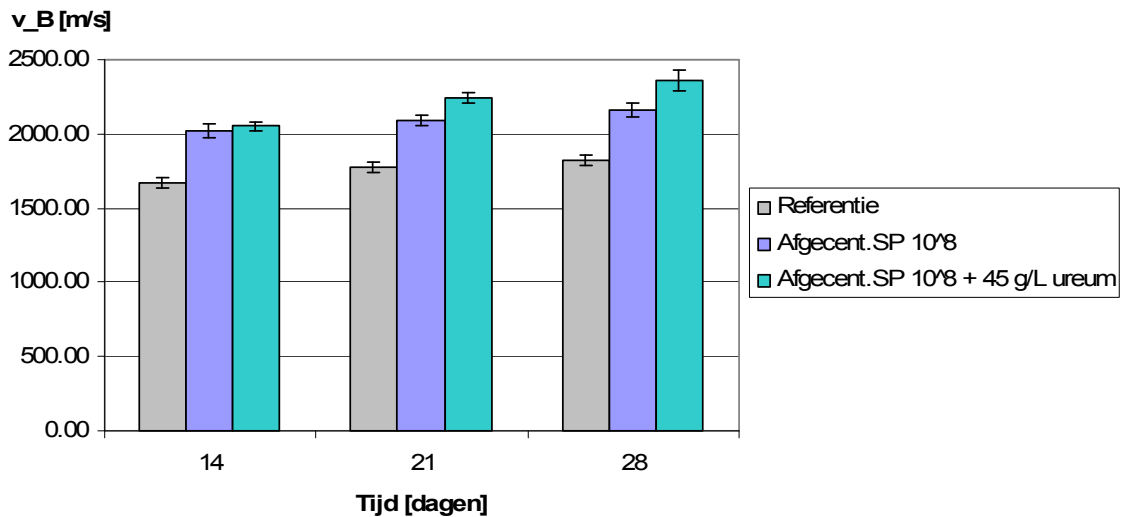
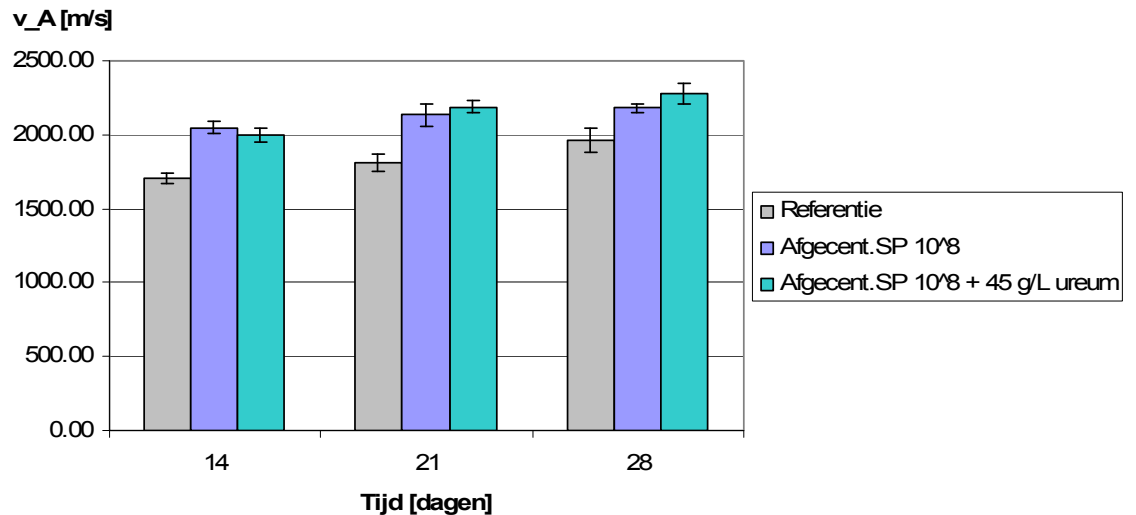
Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Referentie	5
BS 10 ⁸	4
BS 10 ⁸ + 45g/L ureum	5
SP 10 ⁸	3
SP 10 ⁸ + 45g/L ureum	2

Ultrasoon

Figuur 86 toont dat voor de referentie de ultrasoonsnelheid op positie A een significante toename vertoont tussen de meettijden 14 dagen en 21 dagen en tussen 21 dagen en 28 dagen. Op positie B is dit enkel het geval voor de snelheid tussen de meting op 14 dagen en 21 dagen, maar tussen 21 en 28 dagen is geen significante toename van de ultrasoonsnelheid meer waarneembaar. Hetgeen aantoont dat de carbonatatie aan de uiteinden iets sneller verloopt dan in het midden van het proefstuk.

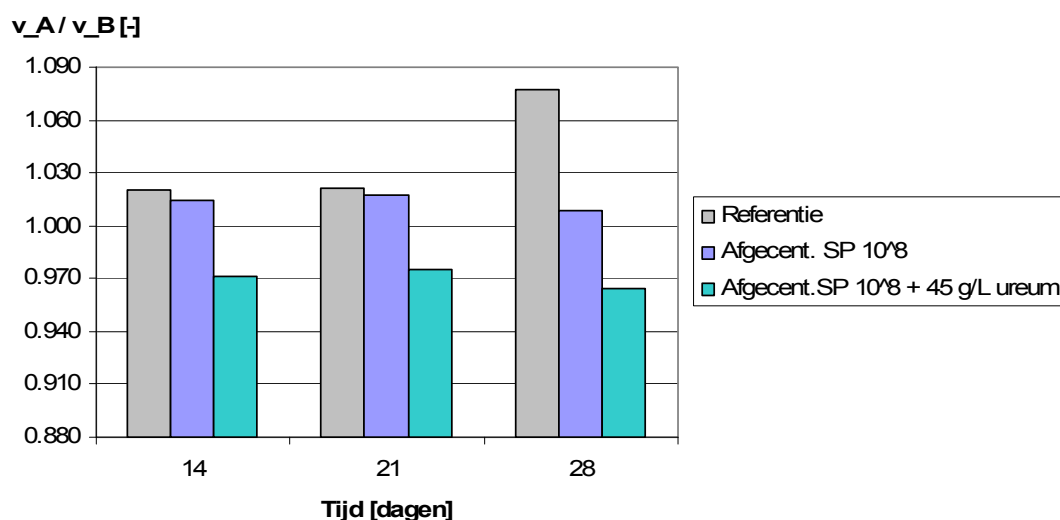
Voor het mengsel met afgecentrifugeerde *Sporosarcina pasteurii* (SP) 10⁸ treedt zowel voor positie A als B geen significante toename van de ultrasoonsnelheid op tussen de drie meettijdstoppen.

Wanneer aan afgecentrifugeerde *Sporosarcina pasteurii* (SP) 10⁸ 45 g/L ureum wordt toegevoegd, bestaat voor positie A een significant verschil tussen de meting op 14 dagen en die op 21 dagen, maar niet meer daarna. Voor positie B is tussen de drie meettijdstoppen een significante toename van de snelheid waar te nemen. Dit toont aan dat de verharding op positie B sneller verloopt dan op positie A (zie ook Figuur 87).



Figuur 86: Opvolging van de verharding bij *Sporosarcina pasteurii* (SP) 10^8 m.b.v. ultrasoonmetingen op positie A (bovenaan) en positie B (onderaan).

Uit Figuur 87 wordt duidelijk dat voor de referentie na 28 dagen de verharding op positie A reeds verder gevorderd is dan op positie B. Bij het mengsel met afgecentrifugeerde *Sporosarcina pasteurii* (SP) 10^8 verloopt de verharding min of meer gelijkmatig over het hele proefstuk, terwijl in aanwezigheid van ureum *Sporosarcina pasteurii* zorgt voor een verharding die van binnen naar buiten verloopt. Dit kan betekenen dat *Sporosarcina pasteurii* toch bacterieel actief geweest is.



Figuur 87: Verhouding van de ultrasoonsnelheid op positie A tot B bij *Sporosarcina pasteurii* (SP) 10⁸.

3.2.3.3 Ureolytische micro-organismen geïmmobiliseerd

Immobilisatie op geëxpandeerde klei

Samenstelling

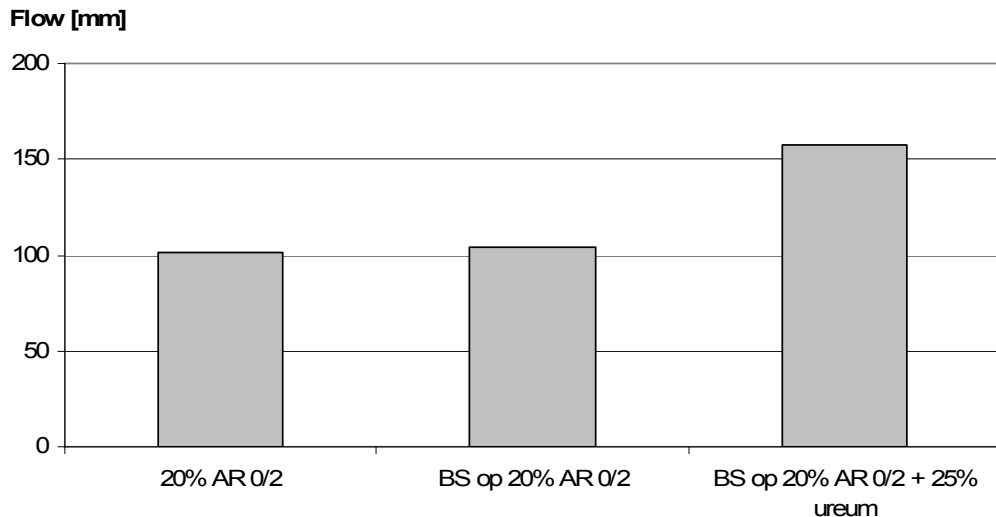
In dit experiment werd 20% van het volume zand vervangen door argex AR 0/2. Het doel was om na te gaan of de bacteriën door ze te immobiliseren op argex, beschermd werden tegen de hoge pH in de mortel en aanleiding gaven tot een grotere procentuele toename van de druksterkte in vergelijking met de toevoegingen in medium en afgecentrifugeerd.

Tabel 27: Overzicht van de mengsels met toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2.

Benaming	Zand [g]	Argex [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ureum [g]
20% AR 0/2	1311,4	175,9	193,4	290,0		
BS op 20% AR 0/2	1311,4	175,9	193,4	225,7	64,3	
BS op 20% AR 0/2 + 25% ureum	1311,4	175,9	193,4	237,4	52,6	39,18

Verwerkbaarheid

Uit Figuur 88 blijkt dat 20% AR 0/2 en BS op 20% AR 0/2 dezelfde verwerkbaarheid hebben. Zoals reeds verschillende malen waargenomen kon worden, zorgt de toevoeging van ureum voor een toename van de flow; het gaat hier om een toename van 53 mm.

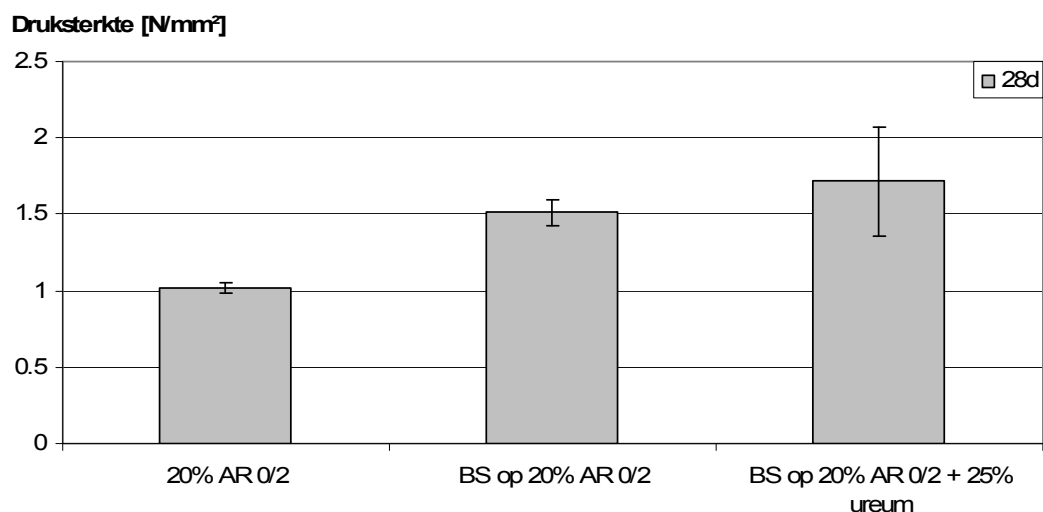


Figuur 88: Invloed van de toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 op de verwerkbaarheid.

Druksterkte

Uit Figuur 89 volgt dat:

- de toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 aanleiding geeft tot een toename van de druksterkte met $47,9 \pm 10,1$ % ten opzichte van de referentie. Dit is ongeveer het dubbele van de procentuele toename die bekomen werd door toevoeging van BS in medium (24,1%). Dit komt door de slechte invloed van de CO_3^{2-} -ionen in het medium. Enkel wanneer *Bacillus sphaericus* afgecentrifugeerd werd toegevoegd met 10^6 vrij levende cellen werd reeds een grotere toename van de druksterkte waargenomen (60,2%). De lagere procentuele toename van de druksterkte bij de geïmmobiliseerde bacteriën ten opzichte van de afgecentrifugeerde bacteriën is waarschijnlijk te wijten aan het kleiner aantal micro-organismen dat weerhouden werd op de argex-korrels ten opzichte van het aantal micro-organismen dat afgecentrifugeerd werd toegevoegd.
- Toevoeging van 25% ureum zorgt niet voor een significante toename van de druksterkte. De reden voor de grote standaardafwijking ligt bij de individuele drukresultaten die nogal sterk van elkaar verschillen, maar niet in die mate dat bepaalde resultaten kunnen weggelaten worden omdat ze echt te veel afwijken van de anderen.



Figuur 89: Invloed van de toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 op de druksterkte na 28 dagen.

Carbonatatiediepte

Uit Tabel 28 volgt dat de grootste carbonatatiediepte correspondeert met de laagste druksterkte, hetgeen aantoont dat hier de bepaling van de carbonatatie diepte niet representatief is voor de bekomen druksterktes.

Tabel 28: Invloed van de toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 op de gemiddelde carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
20% AR 0/2	7
BS op 20% AR 0/2	5
BS op 20% AR 0/2 + 25% ureum	4

Uitbloeiingen

Ook bij de immobilisatie op argex zijn uitbloeiingen waar te nemen door het toevoegen van ureum.



Figuur 90: Lichte uitbloei door toevoeging van 25% ureum aan *Bacillus sphaericus* (BS) op 20% AR 0/2.

Samenstelling

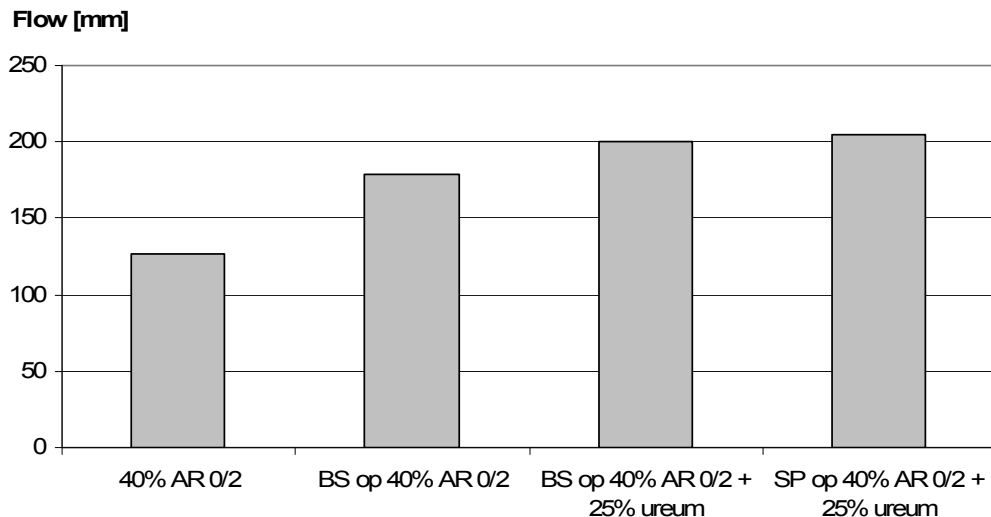
Dit experiment had tot doel om het effect van de grootte van de argexvervanging na te gaan. In plaats van 20% werd 40% van het zand vervangen door AR 0/2. De vraag is of een grotere vervanging van het zand door argex, waarop bacteriën geïmmobiliseerd zijn, aanleiding geeft tot een grotere procentuele toename van de druksterkte.

Tabel 29: Overzicht van de toevoegingen van BS en SP geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2.

Benaming	Zand [g]	Argex [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ureum [g]
40% AR 0/2	983,6	351,8	173,6	347,2		
BS op 40% AR 0/2	983,6	351,8	173,6	207,8	139,4	
BS op 40% AR 0/2 + 25% ureum	983,6	351,8	173,6	216,4	130,8	35,18
SP op 40% AR 0/2 + 25% ureum	983,6	351,8	173,6	227,6	119,6	35,18

Verwerkbaarheid

Uit Figuur 91 blijkt dat er nu wel een verschil in verwerkbaarheid is tussen 40% AR 0/2 en BS op 40% AR 0/2. Dat 40% wel een verschil geeft en 20% niet, kan verklaard worden door het feit dat bij 20% slechts een goeie 25% van de hoeveelheid aanmaakvloeistof uit bacteriën bestaat, terwijl dit bij 40% meer dan 60% is (zie Tabel 27 en Tabel 29, het aandeel MO ten opzichte van het aandeel water). Het toevoegen van ureum leidt opnieuw tot een toename van de verwerkbaarheid.



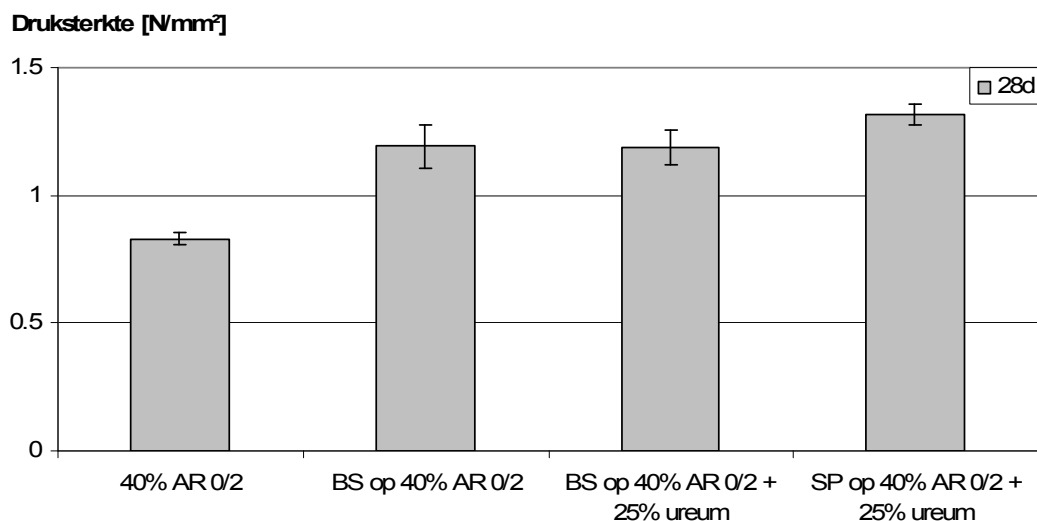
Figuur 91: Invloed van de toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 op de verwerkbaarheid.

Druksterkte

Uit Figuur 92 blijkt dat:

- De toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 aanleiding geeft tot een toename van de druksterkte met $43,7 \pm 11$ % ten opzichte van de referentie. Dit percentage is van dezelfde grootteorde als bij 20% AR 0/2.
- Net als bij de 20% AR 0/2 - mengsels zorgt de toevoeging van 25% ureum aan BS op 40% AR 0/2 niet voor een significant verschil met betrekking tot de druksterkte.
- *Sporosarcina pasteurii* (SP) op 40% AR 0/2 presteert iets beter dan *Bacillus sphaericus* (BS) op 40% AR 0/2, het verschil in druksterkte bedraagt $10,9 \pm 7,4$ %.

Hieruit volgt dus dat indien een grotere hoeveelheid zand vervangen wordt door argex waarop bacteriën geïmmobiliseerd zijn, de procentuele toename van de druksterkte niet significant verandert, terwijl bij 40% wel meer bacteriën toegevoegd worden dan bij 20%.



Figuur 92: Invloed van de toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 op de druksterkte na 28 dagen.

Carbonatatiediepte

Ook nu is het weer niet mogelijk om gefundeerde conclusies te trekken uit de waarden van de gemiddelde carbonatatiediepte. Het lijkt wel een trend dat de toevoeging van ureum systematisch lagere carbonatatiedieptes oplevert.

Tabel 30: Invloed van toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 op de gemiddelde carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
40% AR 0/2	7
BS op 40% AR 0/2	8
BS op 40% AR 0/2 + 25% ureum	4
SP op 40% AR 0/2 + 25% ureum	6

Uitbloeiingen

De toevoeging van ureum zorgt ook hier voor uitbloei op de proefstukken.



Figuur 93: Uitbloei ten gevolge van de toevoeging van ureum aan *Bacillus sphaericus* (BS) op 40% AR 0/2.

Immobilisatie op kalksteenzand

Samenstelling

Bij deze experimenten werd eveneens onderzocht of de bacteriën door immobilisatie konden beschermd worden tegen de hoge pH in de mortel en ze bijgevolg een aanleiding gaven tot een grotere procentuele toename van de druksterkte in vergelijking met de toevoeging in medium of afgecentrifugeerd. Het dragermateriaal was bij deze experimenten kalksteenzand in plaats van argex.

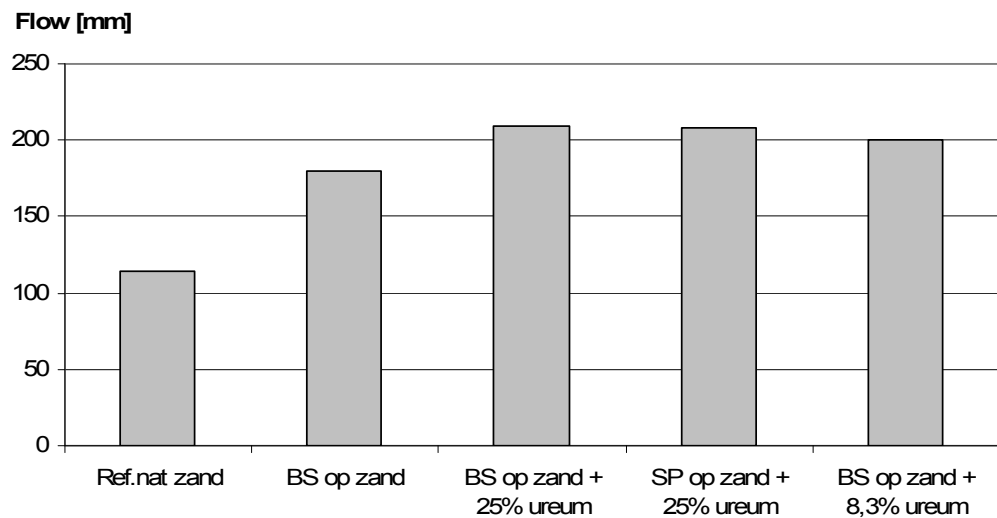
Tabel 31: Overzicht van de mengsels met *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2.

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ureum [g]
Ref.nat zand	1639	213,1	319,6		
BS op zand	1639	213,1	89,7	229,9	
BS op zand + 25% ureum	1639	213,1	58,3	261,3	43,19
SP op zand + 25% ureum	1639	213,1	95,5	224,1	43,19
BS op zand + 8,3% ureum	1639	213,1	59	260,6	14,38

Verwerkbaarheid

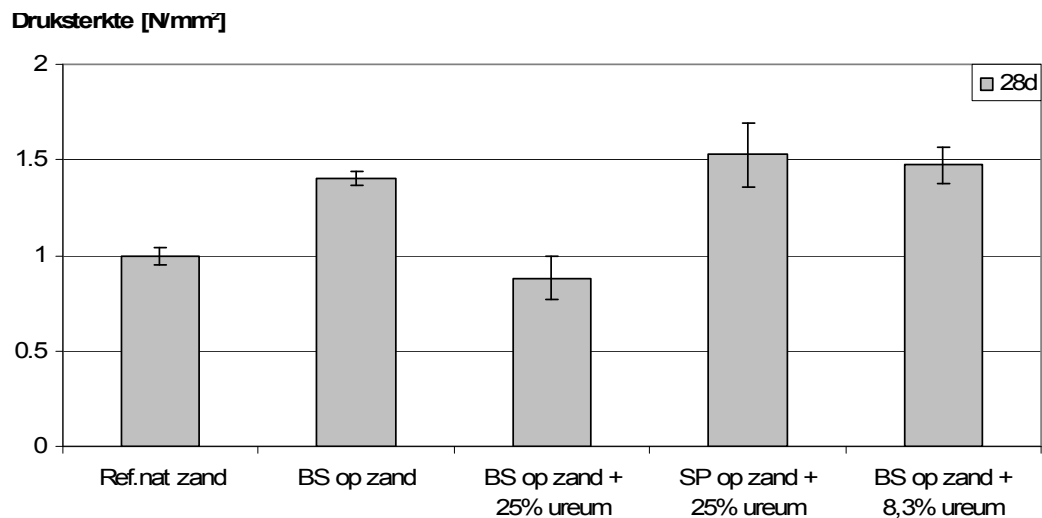
Figuur 94 toont aan dat *Bacillus sphaericus* (BS) op zand een grotere verwerkbaarheid heeft dan de referentie. Dit komt omdat de vloeistof die toegevoegd werd door het verzadigde zand *Bacillus sphaericus* (BS) in medium was in plaats van water bij de referentie. Zowel het medium als de bacteriën (zie toename van de flow door het toevoegen van afgecentrifugeerde bacteriën) geven aanleiding tot een toename van de flow. Het toevoegen van ureum geeft opnieuw aanleiding tot een supplementaire toename van de flow, deze

toename is iets kleiner voor 45 g/L ureum. Dus hoe meer ureum, hoe groter de toename van de flow. Dit werd reeds eerder vastgesteld.



Figuur 94: Invloed van de toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) geïmmobiliseerd op kalksteenzand op de verwerkbaarheid.

Druksterkte



Figuur 95: Invloed van de toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) geïmmobiliseerd op kalksteenzand op de druksterkte na 28 dagen.

Figuur 95 toont aan dat:

- *Bacillus sphaericus* (BS) geïmmobiliseerd op kalksteenzand aanleiding geeft tot een toename van de druksterkte met $41,3 \pm 7,8$ % ten opzichte van de referentie. Deze procentuele toename ligt nog steeds in de lijn van de procentuele toenames die bij de

immobilisatie op argex werden bekomen. Dit is dus beduidend meer dan de procentuele toename van de druksterkte bij toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) in medium (24,1%). Enkel wanneer *Bacillus sphaericus* (BS) afgecentrifugeerd werd toegevoegd met 10^6 vrij levende cellen werd reeds een grotere toename van de druksterkte waargenomen (60,2%). Maar hier kan opnieuw opgemerkt worden dat bij de afgecentrifugeerde toevoeging meer bacteriën worden toegevoegd dan bij immobilisatie.

- De toevoeging van 25% ureum een daling van de druksterkte met $37,3 \pm 8,2$ % met zich meebrengt. Dit werd ook waargenomen bij de toevoeging in medium (zie § 3.2.3.1.). In vergelijking met de immobilisatie op argex had het toevoegen van ureum daar nauwelijks invloed op de druksterkte.
- Wordt de hoeveelheid ureum verminderd tot 8,3% (of 45 g/L), dan stijgt de druksterkte opnieuw met $67,6 \pm 24$ % ten opzichte van *Bacillus sphaericus* (BS) op zand + 25% ureum. Hierdoor wordt een druksterkte bekomen gelijkaardig aan *Bacillus sphaericus* (BS) op zand en dus kan besloten worden dat het toevoegen van ureum geen bijdrage levert tot de sterkte.
- Het eigenaardige is dat bij *Sporosarcina pasteurii* (SP) geen negatief effect ten gevolge van de toevoeging van 25% ureum optreedt. Dit zou een aanwijzing kunnen zijn dat *Sporosarcina pasteurii* (SP) een betere performantie heeft dan *Bacillus sphaericus* (BS), maar om dit als een stelling te kunnen plaatsen is verder onderzoek nodig.

Carbonatatiediepte

Uit Tabel 32 volgt dat indien geen ureum wordt toegevoegd de gemiddelde carbonatatiediepte in overeenstemming is met de bekomen druksterktes. Maar als het mengsel ureum bevat, is de gemiddelde carbonatatiediepte niet representatief voor de bekomen druksterktes.

Tabel 32: Invloed van de toevoeging van *Bacillus sphaericus* (BS) en *Sporosarcina pasteurii* (SP) geïmmobiliseerd op kalksteenzand op de gemiddelde carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Ref.nat zand	5
BS op zand	7
BS op zand + 25% ureum	5
SP op zand + 25% ureum	1
BS op zand + 8,3% ureum	1

Uitbloeiingen

De mengsels met een toevoeging van 25% ureum vertoonden haarvormige uitbloei, bij de toevoeging van 45 g/L ureum waren de uitbloeiingen minimaal.

3.2.4 Oxidatie van organische zuren

Deze experimenten hadden tot doel met behulp van de oxidatie van organische zuren de carbonatatie te versnellen. Hiervoor werd de performantie van 2 alkalifiele micro-organismen, nl. *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) onderzocht. De micro-organismen werden op 3 verschillende manieren aan de mortel toegevoegd: 1) in hun groeimedium, 2) afgecentrifugeerd van hun medium, 3) geïmmobiliseerd (op argex AR 0/2 en op kalksteen-zand). In wat volgt worden de resultaten besproken voor deze drie toevoegingswijzen.

3.2.4.1 Alkalifiele micro-organismen in medium

Samenstelling

Bij dit experiment werd *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) toegevoegd in zijn groeimedium ter vervanging van het aanmaakwater. Ook werd calcium acetaat toegevoegd als voedingsstof voor de bacteriën. De hoeveelheid calcium acetaat¹⁷ die werd toegevoegd, werd net als de hoeveelheid ureum bij de ureolytische bacteriën bepaald zodanig dat 25 % van de aanwezige kalk zou omgezet worden in CaCO_3 . Aangezien calcium acetaat ($\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) 4 koolstofatomen bevat, is $\frac{1}{4}$ mol calcium acetaat voldoende om 1 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ om te zetten in CaCO_3 . Het effect van de bacteriën, van het calcium acetaat en van de bacteriën in combinatie met calcium acetaat werd onderzocht.

Tabel 33: Overzicht van de mengsels met toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) in medium.

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ca-acetaat [g]
Referentie	1639	213,1	319,6		
LMG 7120	1639	213,1		319,6	
25% Ca-acetaat	1639	213,1	319,6		28,43
LMG 7120 + 25% Ca-acetaat	1639	213,1		319,6	28,43

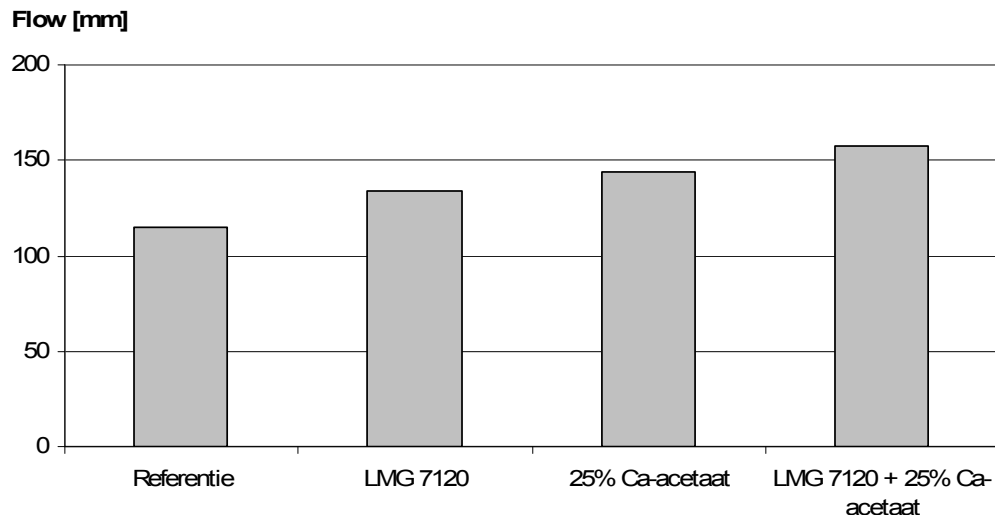
¹⁷ $213,1 \text{ g Ca}(\text{OH})_2 = 2,876 \text{ mol}$ (delen door molaire massa van $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 74,09 \text{ g/mol}$)

$\frac{1}{4}$ mol calcium acetaat = 0,719 mol en hier nog eens 25% van geeft: 0,17975 mol calcium acetaat.

$0,17975 \text{ mol calcium acetaat} = x \cdot 158,17 \text{ g/mol}$ (= molaire massa van calcium acetaat) = 28,43 g.

Verwerkbaarheid

De toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geeft aanleiding tot een toename van de flow met 19 mm ten opzichte van de referentie. Calcium acetaat zorgt voor een toename van de flow met 29 mm ten opzichte van de referentie. De combinatie van beiden geeft aanleiding tot een toename met 43 mm ten opzichte van de referentie. (Figuur 96)



Figuur 96: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) in medium op de verwerkbaarheid.

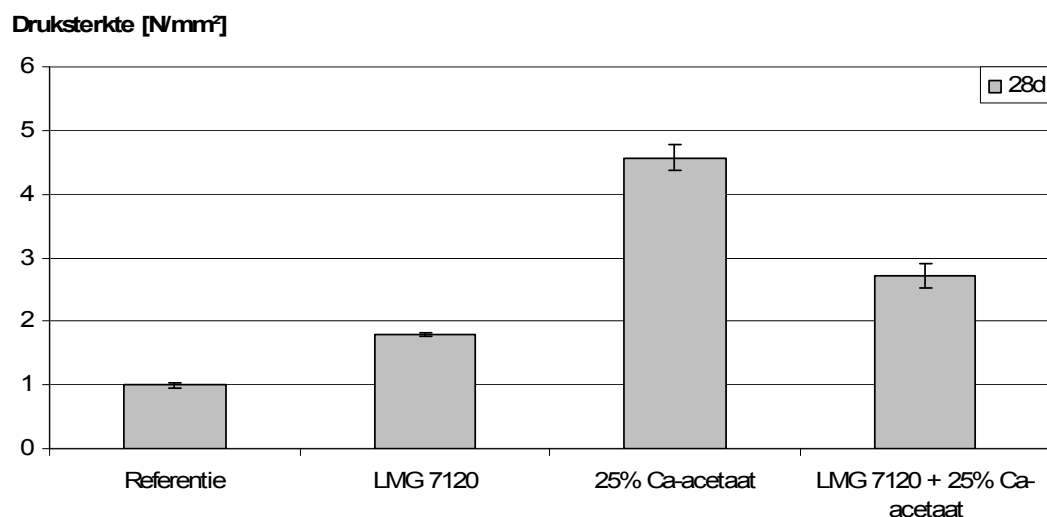
Druksterkte

Uit Figuur 97 kan het volgende afgeleid worden:

- De toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) in medium geeft aanleiding tot een toename van de druksterkte met $80,9 \pm 8,9$ % ten opzichte van de referentie.
- De additie van calcium acetaat zorgt voor een spectaculaire toename van de druksterkte. De toename bedraagt $359,8 \pm 29,4$ % ten opzichte van de druksterkte van de referentie.
- De combinatie van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en 25% Calcium acetaat leidt tot een toename van $51,1 \pm 10,5$ % ten opzichte van het mengsel met alleen *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120). En ten opzichte van de referentie gaat het hier om meer dan een verdubbeling van de druksterkte.

In vergelijking met de toevoeging van calcium acetaat alleen vallen de andere toenames van de druksterkte in het niets. De toevoeging van calciumacetaat bij een Calcideco-mortel geeft ook aanleiding tot een toename van de druksterkte, maar deze toename was zeker niet zo groot als hier bij de zelf samengestelde mortels. De reden voor deze enorme toename is niet

meteen duidelijk en in de literatuur werden ook geen aanwijzingen gevonden in de richting van een mogelijke verklaring. De reden waarom de combinatie van bacteriën en calcium acetaat niet meer tot zo'n grote toename leidt moet waarschijnlijk gezocht worden bij de nutriënten in het medium die een negatief effect hebben op de druksterkte.



Figuur 97: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) in medium op de druksterkte na 28 dagen.

Carbonatatiediepte

De gemiddelde carbonatatiediepte bij *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en 25% calcium acetaat is in overeenstemming met de bekomen druksterkte. Bij de combinatie van beiden is dit niet het geval.

Tabel 34: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) in medium op de carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Referentie	5
LMG 7120	6,3
25% Ca-acetaat	7,9
LMG 7120 + 25% Ca-acetaat	2,6

Uitbloeiingen

De toevoeging van acetaat gaf aanleiding tot uitbloeiingen (Figuur 98). Deze ontstonden nog voor de proefstukken ontkist moesten worden. Een gevolg hiervan was dat de uitbloei enkel op het bovenzvlak van de prisma's waarneembaar was. De reden voor deze sterke uitbloei moet gezocht worden bij de hoge oplosbaarheid van calcium acetaat in water (400 g/L).

Daardoor kan het met het verdampende water mee naar buiten treden. Wanneer calcium acetaat in combinatie met *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) toegevoegd werd, werd, op een paar witte vlekken na, nauwelijks uitbloei waargenomen (Figuur 99). De reden hiervoor is niet echt duidelijk, maar zou eventueel kunnen wijzen op de afbraak van het calcium acetaat door de bacteriën, zodat het calcium acetaat geen kans kreeg tot uitbloeien.



Figuur 98: Uitbloeiingen ten gevolge van de toevoeging van calcium acetaat.



Figuur 99: *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) in medium (links) en *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) in medium + 25% Ca-acetaat (rechts).

3.2.4.2 Alkalifiele micro-organismen afgecentrifugeerd

Samenstelling

Deze experimenten hadden tot doel na te gaan of het aantal vrij levende cellen dat werd toegevoegd een invloed had op de druksterkte. Op het eerste zicht zou een groter aantal vrij levende cellen aanleiding moeten geven tot een grotere CO₂-productie en dus een snellere verharding. Het aantal cellen wordt telkens weergegeven als 10^x cellen/ml (met x een getal). Naast *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) werd ook een mengsel gemaakt met *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943).

Tabel 35: Overzicht van de mengsels met toevoeging van afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) .

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ca-acetaat [g]
Referentie	1639	213,1	319,6		
LMG 7120 10 ⁶	1639	213,1		319,6	
LMG 7120 10 ⁶ + 25% Ca-acetaat	1639	213,1		319,6	28,43
LMG 7120 10 ⁷	1639	213,1		319,6	
LMG 7120 10 ⁷ + 25% Ca-acetaat	1639	213,1		319,6	28,43
LMG 7120 10 ⁸	1639	213,1		319,6	
LMG 7120 10 ⁸ + 25% Ca-acetaat	1639	213,1		319,6	28,43
LMG 17943 10 ⁸ + 25% Ca-acetaat	1639	213,1		319,6	28,43

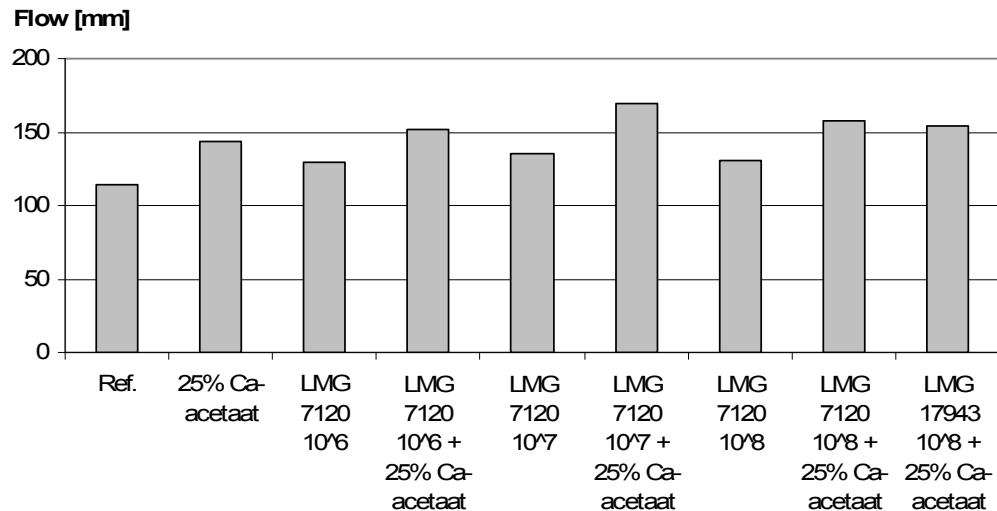
Verwerkbaarheid

De toevoeging van afgecentrifugeerde bacteriën leverde voor de drie geteste celconcentraties nauwelijks een verschil in verwerkbaarheid. Dus het aantal cellen heeft geen invloed op de verwerkbaarheid. Gemiddeld genomen gaf de toevoeging van afgecentrifugeerde bacteriën aanleiding tot een toename van de flow met 17 mm. Deze toename is van dezelfde grootteorde als de toename ten gevolge van de toevoeging van de bacteriën in medium. Hieruit volgt dat de wijze van toevoegen, in medium of afgecentrifugeerd, geen invloed heeft op de flow.

De additie van calcium acetaat gaf ook hier aanleiding tot een toename van de verwerkbaarheid. De flow voor 10⁶ en 10⁸ cellen/mL lagen in dezelfde lijn, enkel de flow voor 10⁷ cellen/mL lag iets hoger. Maar de gemiddelde toename voor de toevoeging van calcium acetaat in combinatie met afgecentrifugeerde bacteriën was quasi even groot als bij de combinatie calcium acetaat en bacteriën in medium.

Wat betreft de mengsels *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) + 25 % calcium acetaat en *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) + 25% calcium acetaat werd eenzelfde verwerkbaarheid bekomen. Dit kan betekenen dat het soort bacterie geen invloed heeft op de verwerkbaarheid.

Het mengsel met enkel calcium acetaat bevindt zich nog steeds tussen de verwerkbaarheid van de mengsels met enkel bacteriën en die van de mengsels met bacteriën en calcium acetaat samen. Hetgeen een bijkomende aanwijzing is voor de stelling dat de wijze van toevoegen weinig effect heeft op de verwerkbaarheid.



Figuur 100: Invloed van de toevoeging van afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) op de verwerkbaarheid.

Druksterkte

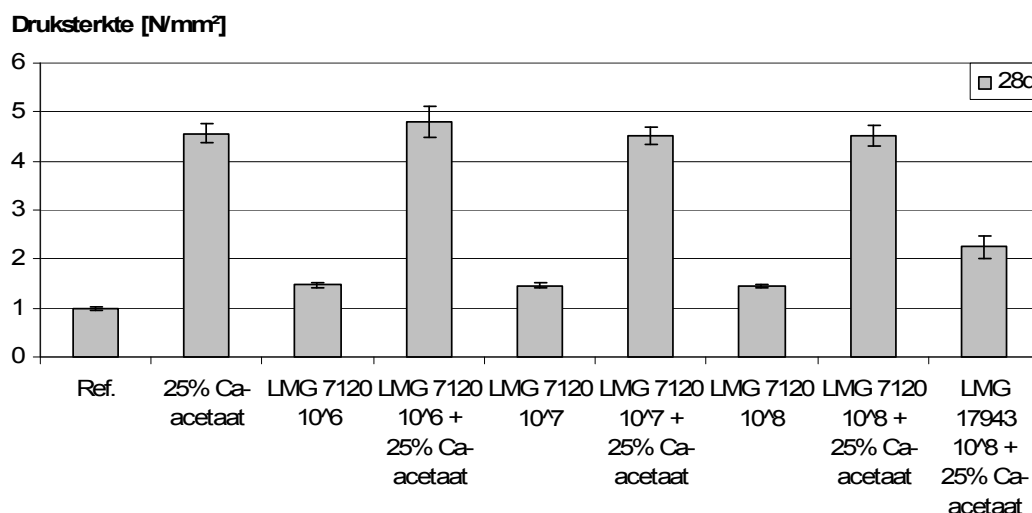
Uit Figuur 101 kan het volgende geconcludeerd worden:

- De toevoeging van de afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geeft geen aanleiding tot significante verschillen voor de drie verschillende celconcentraties met betrekking tot de druksterkte. De gemiddelde toename bedraagt $46,5 \pm 8,5$ % ten opzichte van de referentie.
- Ook de toevoeging van calcium acetaat aan de mengsels met afgecentrifugeerde bacteriën resulteerde niet in significante verschillen tussen de verschillende celconcentraties.

Hieruit volgt dat de celconcentratie geen invloed heeft op de druksterkte, noch wanneer enkel bacteriën worden toegevoegd, noch wanneer bacteriën en calcium acetaat worden toegevoegd.

- De druksterkte van de mengsels met afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) + 25% calciumacetaat verschilt niet significant van de druksterkte van het mengsel met enkel calcium acetaat. Dit doet vermoeden dat in de mortel met bacteriën geen bacteriële activiteit is opgetreden.
- Het mengsel met afgecentrifugeerde *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) + 25% calcium acetaat behaalt een druksterkte die slechts de helft bedraagt van de druksterkte van hetzelfde mengsel maar dan met afgecentrifugeerde *Bacillus*

alcalophilus (LMG 7120). Aangezien beide stammen afgecentrifugeerd zijn, daarna gewassen zijn met hetzelfde fysiologische water en heropgelost geweest zijn in hetzelfde medium, moet dit verschil in druksterkte te wijten zijn aan de bacteriën zelf. Maar de redenen waarom de ene stam in combinatie met calciumacetaat aanleiding geeft tot slechts de helft van de druksterkte van de andere stam is niet duidelijk.



Figuur 101: Invloed van de toevoeging van afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) op de druksterkte na 28 dagen.

Carbonatatiediepte

Tabel 36: Invloed van de toevoeging van afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) op de gemiddelde carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Referentie	5
25% Ca-acetaat	7,9
LMG 7120 10 ⁶	5
LMG 7120 10 ⁶ + 25% Ca-acetaat	13
LMG 7120 10 ⁷	4,7
LMG 7120 10 ⁷ + 25% Ca-acetaat	12,5
LMG 7120 10 ⁸	5
LMG 7120 10 ⁸ + 25% Ca-acetaat	14,7
LMG 17943 10 ⁸ + 25% Ca-acetaat	1

Tabel 36 toont een duidelijk verschil in carbonatatiediepte tussen de mengsels met afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) met en zonder calcium acetaat. Met calcium acetaat is de gemiddelde carbonatatiediepte groter dan 10 mm en zonder calciumacetaat bedraagt ze 5 mm net als bij de referentie. De gemiddelde carbonatatiediepte

van het mengsel met enkel calcium acetaat is zo'n 5 mm minder diep dan bij de mengsels met afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en calcium acetaat. Dit zou kunnen betekenen dat toch bacteriële activiteit is opgetreden, maar dat de gevormde CaCO_3 -kristallen te klein waren om een bijdrage te leveren tot de sterkte.

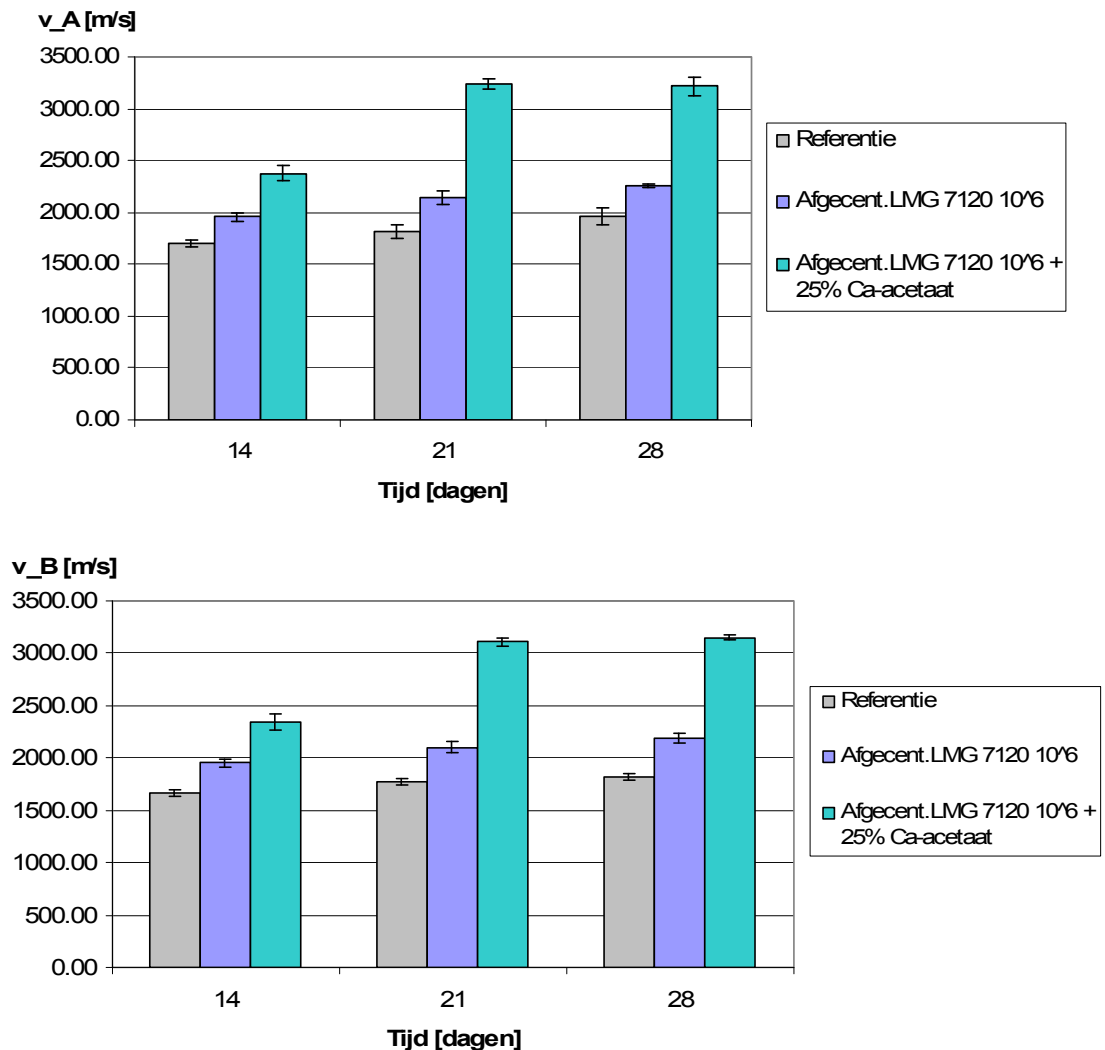
Uitbloeiingen



Figuur 102: Uitbloei bij de mengsels met toevoeging van van afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120).

Opnieuw zorgt de toevoeging van calcium acetaat aan de mengsels met afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) voor weelderige uitbloei. Dit keer niet alleen op het bovenvlak van de prisma's, maar ook en soms vooral op de bekistingsvlakken. Dit is in tegenstelling met de toevoeging in medium waar de uitbloei enkel op het bovenvlak van de prisma's werd waargenomen. Hiervoor kan niet meteen een verklaring gegeven worden. Het vreemde is dat afgecentrifugeerde *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) in combinatie met calcium acetaat geen aanleiding geeft tot uitbloei.

Ultrasoon



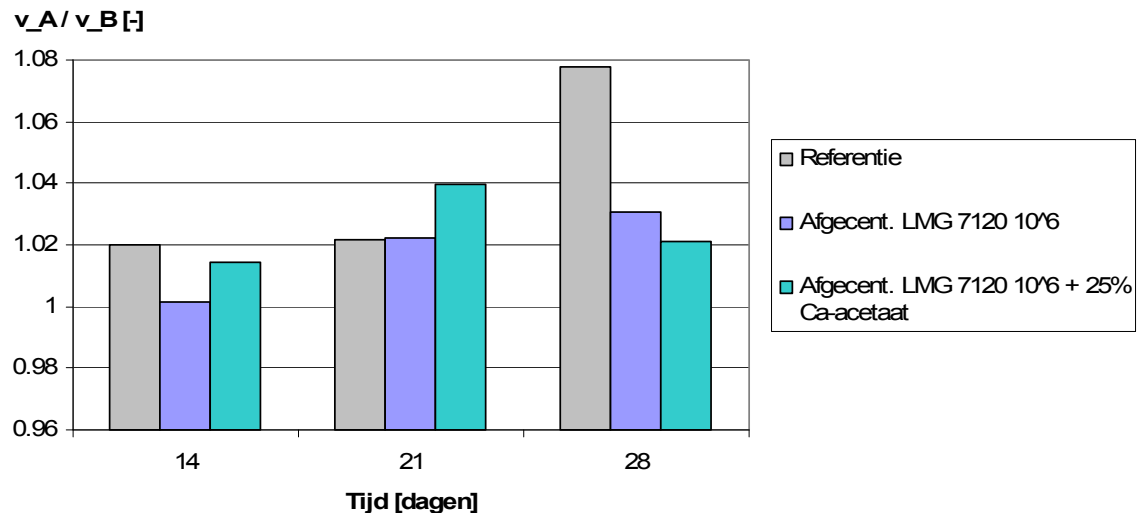
Figuur 103: Opvolging van de verharding bij afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) 10⁶ m.b.v. ultrasoonmetingen op positie A (bovenaan) en positie B (onderaan).

In Figuur 103 zijn duidelijke verschillen waarneembaar in de opgemeten ultrasoonnelheden tussen de drie mengsels die vergeleken worden. Deze verschillen corresponderen met de verschillen in druksterkte: het mengsel met de hoogste ultrasoonnelheid, is ook het mengsel met de hoogste druksterkte.

Voor de referentie is de ultrasoonnelheid op positie A net significant verschillend tussen de meettijden 14 dagen en 21 dagen en tussen 21 dagen en 28 dagen. Op positie B is dit enkel het geval voor de snelheid tussen de meting op 14 dagen en 21 dagen, maar tussen 21 en 28 dagen is geen significante toename van de ultrasoonnelheid meer waarneembaar. Hetgeen aantoont dat de carbonatatie aan de uiteinden iets sneller verloopt dan in het midden van het proefstuk.

Voor het mengsel met afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) 10^6 is exact hetzelfde waarneembaar, hetgeen kan betekenen dat de bacteriën niet actief zijn en de verharding vooral verloopt onder invloed van CO_2 uit de lucht.

Wanneer calcium acetaat wordt toegevoegd aan de bacteriën treedt een zeer grote toename van de ultrasoonsnelheid op tussen 14 en 21 dagen, maar tussen 21 en 28 dagen bestaat geen significant verschil meer tussen de opgemeten snelheden en dit geldt zowel voor positie A als B.



Figuur 104: Verhouding van de ultrasoonsnelheid op positie A tot B bij afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) 10^6 .

Voor alle drie de mengsels is de verhouding groter dan de eenheid hetgeen aantoont dat de verharding vooral van buiten naar binnen verloopt (Figuur 104). Op 28 dagen is er wel nog een groot verschil tussen de referentie en het mengsel met calcium acetaat en afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) 10^6 .

3.2.4.3 Alkalifiele micro-organismen geïmmobiliseerd

Immobilisatie op geëxpandeerde klei

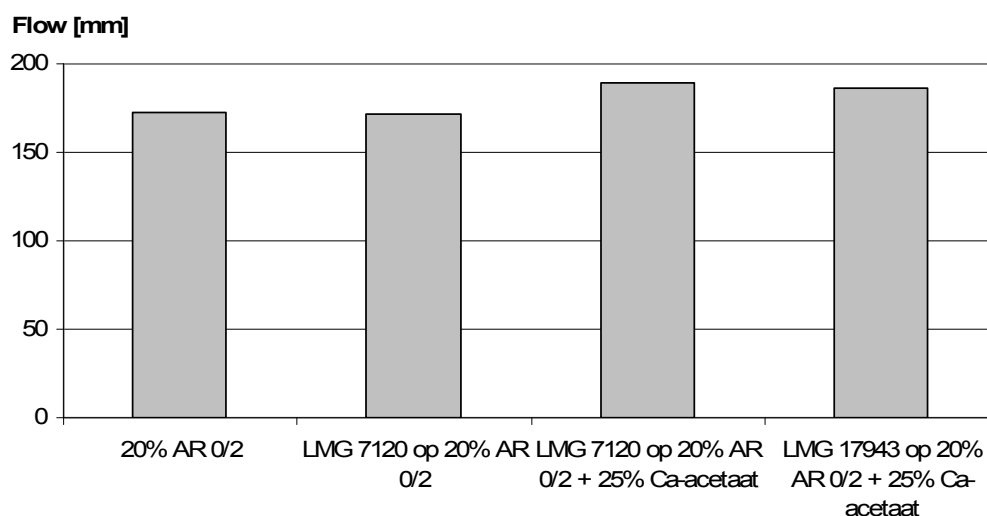
Samenstelling

In dit experiment werd 20% van het volume zand vervangen door argex AR 0/2. Het doel was om na te gaan of de bacteriën door ze te immobiliseren op argex, beschermd werden tegen de hoge pH in de mortel en aanleiding gaven tot een grotere procentuele toename van de druksterkte in vergelijking met de toevoegingen in medium en afgecentrifugeerd.

Tabel 37: Overzicht van de mengsels met toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2.

Benaming	Zand [g]	Argex [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ca-acetaat [g]
20% AR 0/2	1311,4	175,9	193,4	386,7		
LMG 7120 op 20% AR 0/2	1311,4	175,9	193,4	327,4	59,3	
LMG 7120 op 20% AR 0/2 + 25% Ca-acetaat	1311,4	175,9	193,4	320,9	65,8	25,79
LMG 17943 op 20% AR 0/2 + 25% Ca-acetaat	1311,4	175,9	193,4	323,4	63,3	25,79

Verwerkbaarheid



Figuur 105: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 op de verwerkbaarheid.

Net zoals bij *Bacillus sphaericus* (BS) is er geen verschil in verwerkbaarheid tussen 20% AR 0/2 en LMG 7120 op 20% AR 0/2. Wanneer aan de mengsels met geïmmobiliseerde bacteriën calcium acetaat werd toegevoegd, nam de verwerkbaarheid toe onafhankelijk van het soort bacterie.

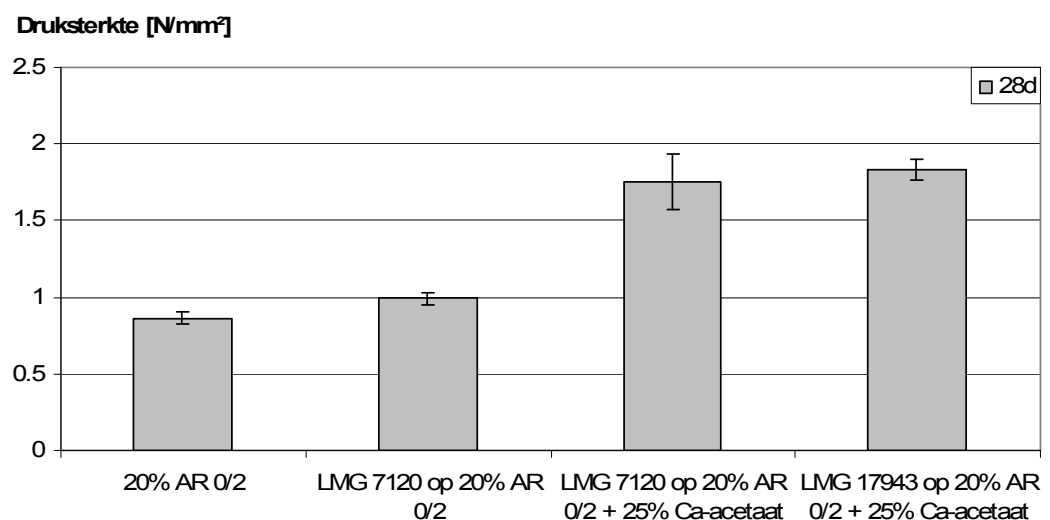
Druksterkte

Uit Figuur 106 kan het volgende besloten worden:

- De toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 gaf een toename van de druksterkte met $14,7 \pm 7$ % ten opzichte van de referentie 20% AR 0/2.

- Wanneer calcium acetaat werd toegevoegd aan *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 zorgde dit voor een bijkomende toename van de druksterkte met $76,7 \pm 19,6$ % ten opzichte van LMG 7120 op 20% AR 0/2.
- *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 + 25% calcium acetaat zijn niet significant verschillend van elkaar.

Hieruit volgt dat *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 zonder acetaat slechts een kleine toename van de druksterkte veroorzaakt ten opzichte van de referentie 20% AR 0/2. Met calcium acetaat en bacteriën verdubbelt de druksterkte van de referentie, maar met in het achterhoofd dat de referentie kalksteenzand met calcium acetaat een zeer hoge druksterkte levert, is het de vraag of de toename hier het gevolg is van de afbraak van de calcium acetaat door de bacteriën of enkel te wijten is aan de toevoeging van calcium acetaat. Om hier omtrent zekerheid te krijgen zou een extra mengsel moeten gemaakt worden met 20% AR 0/2 en calcium acetaat.



Figuur 106: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 op de druksterkte.

Carbonatatiediepte

In verband met de gemiddelde carbonatatiediepte (Tabel 38) kunnen geen gefundeerde besluiten getrokken worden.

Tabel 38: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 op de gemiddelde carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
20% AR 0/2	7,3
LMG 7120 op 20% AR 0/2	5
LMG 7120 op 20% AR 0/2 + 25% Ca-acetaat	4,9
LMG 17943 op 20% AR 0/2 + 25% Ca-acetaat	4,1

Uitbloeiingen

Ook bij de immobilisatie op argex geeft calciumacetaat aanleiding tot uitbloeiingen.



Figuur 107: Uitbloei ten gevolge van de toevoeging van calcium acetaat bij van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2.

Samenstelling

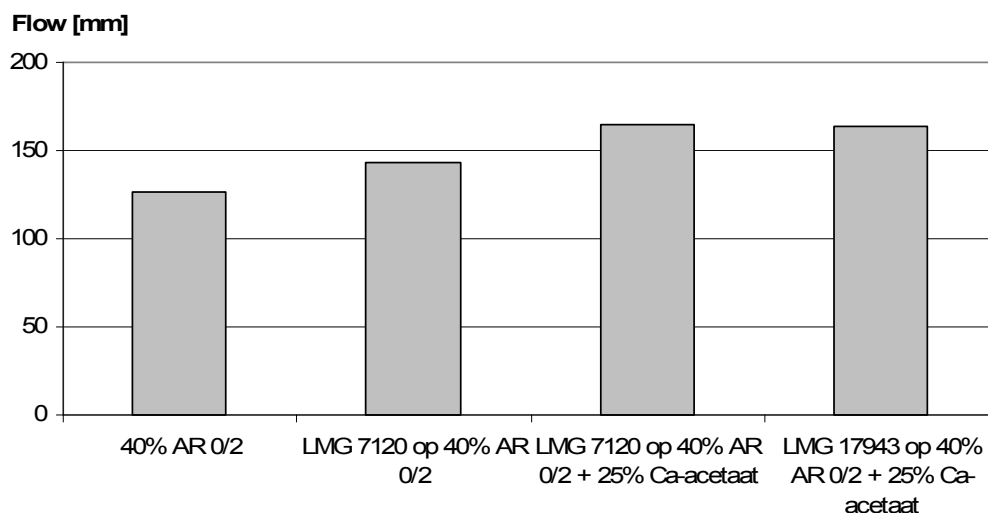
Dit experiment had tot doel om het effect van de grootte van de argexvervanging na te gaan. In plaats van 20% werd 40% van het zand vervangen door AR 0/2. De vraag is of een grotere vervanging van het zand door argex, waarop bacteriën geïmmobiliseerd zijn, aanleiding geeft tot een grotere procentuele toename van de druksterkte.

Tabel 39: Overzicht van de mengsels met toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2.

Benaming	Zand [g]	Argex [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ca-acetaat [g]
40% AR 0/2	983,6	351,8	173,6	347,2		
LMG 7120 op 40% AR 0/2	983,6	351,8	173,6	209,7	137,8	
LMG 7120 op 40% AR 0/2 + 25% Ca-acetaat	983,6	351,8	173,6	215,5	131,7	23,16
LMG 17943 op 40% AR 0/2 + 25% Ca-acetaat	983,6	351,8	173,6	214,6	132,6	23,16

Verwerkbaarheid

Dit keer zorgt de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 wel tot een toename van de verwerkbaarheid ten opzichte van 40% AR 0/2. Dat 40% wel een verschil geeft en 20% niet, kan verklaard worden door het feit dat bij 20% slechts 20% van de hoeveelheid aanmaakvloeistof uit bacteriën bestaat, terwijl dit bij 40% meer dan 60% is (zie Tabel 39, het aandeel MO ten opzichte van het aandeel water).



Figuur 108: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 op de verwerkbaarheid.

Druksterkte

Uit Figuur 109 kan het volgende opgemerkt worden:

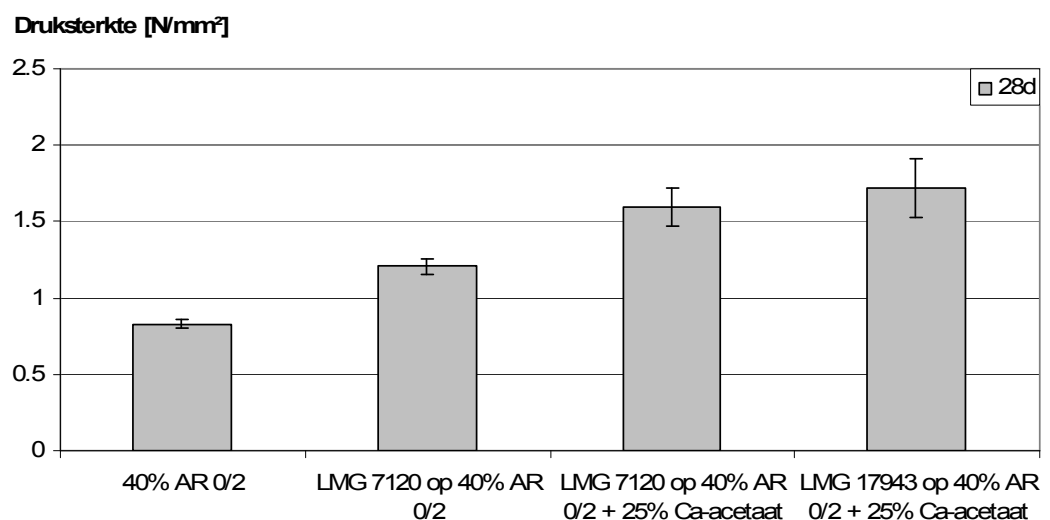
- De additie van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 gaf een toename van de druksterkte met $45,2 \pm 7,4$ % ten opzichte van de referentie 40% AR 0/2.

- Wanneer calciumacetaat werd toegevoegd aan *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 zorgde dit voor een bijkomende toename van de druksterkte met $32,1 \pm 11,5$ % ten opzichte van LMG 7120 op 40% AR 0/2.
- *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 + 25% calciumacetaat zijn niet significant verschillend van elkaar.

Het feit dat *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 aanleiding geeft tot een veel grotere procentuele toename van de druksterkte dan wanneer hij geïmmobiliseerd is op 20% AR 0/2, kan verklaard worden doordat bij 40% AR 0/2 meer bacteriën werden toegevoegd dan bij 20% AR 0/2. Dit was niet het geval bij de immobilisatie van *Bacillus sphaericus* (BS) waarbij 20% en 40% ongeveer dezelfde procentuele toename van de druksterkte veroorzaakten.

De toename door het toevoegen van calciumacetaat aan het mengsel LMG 7120 op 40% AR 0/2 leidt tot een kleinere procentuele toename van de druksterkte dan het geval was bij 20%. In de onderstelling dat de bacteriën actief zijn, zou dit kunnen verklaard worden door het feit dat meer bacteriën meer calciumacetaat kunnen afbreken en zo het positieve effect dat calciumacetaat op de druksterkte heeft verminderen. Maar de vraag is dan of de toename in druksterkte te wijten is aan het calciumacetaat dat nog overblijft of aan de CO₂-productie door de afbraak van calciumacetaat.

Zowel bij 20% als bij 40% zorgt het gebruik van een andere stam niet voor een significant verschil in druksterkte.



Figuur 109: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 op de druksterkte.

Carbonatatiediepte

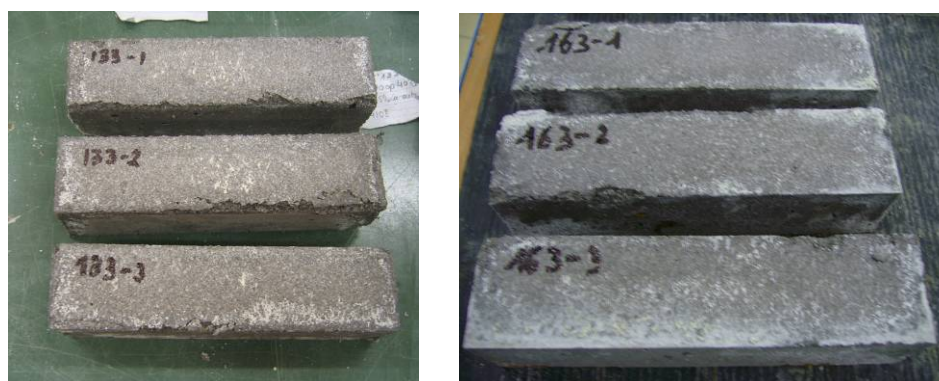
In verband met de gemiddelde carbonatatiediepte (Tabel 40) kunnen geen gefundeerde besluiten getrokken worden.

Tabel 40: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2 op de gemiddelde carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
40% AR 0/2	7,1
LMG 7120 op 40% AR 0/2	5,8
LMG 7120 op 40% AR 0/2 + 25% Ca-acetaat	3,4
LMG 17943 op 40% AR 0/2 + 25% Ca-acetaat	2,2

Uitbloeiingen

Bij de immobilisatie op 40% AR 0/2 zorgt de toevoeging van calcium acetaat voor uitbloei, maar veel minder dan bij de immobilisatie op 20% AR 0/2. Een mogelijke verklaring is dat de argex-korrels het water langer vast houden in hun poreuze structuur [76] en dus minder water onmiddellijk kan opstijgen naar het buitenoppervlak van de prisma's en bijgevolg ook minder opgelost calcium acetaat naar buiten komt en aanleiding kan geven tot uitbloei.



Figuur 110: Uitbloei ten gevolge van de toevoeging van calcium acetaat bij van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op 40% AR 0/2.

Immobilisatie op kalksteenzand

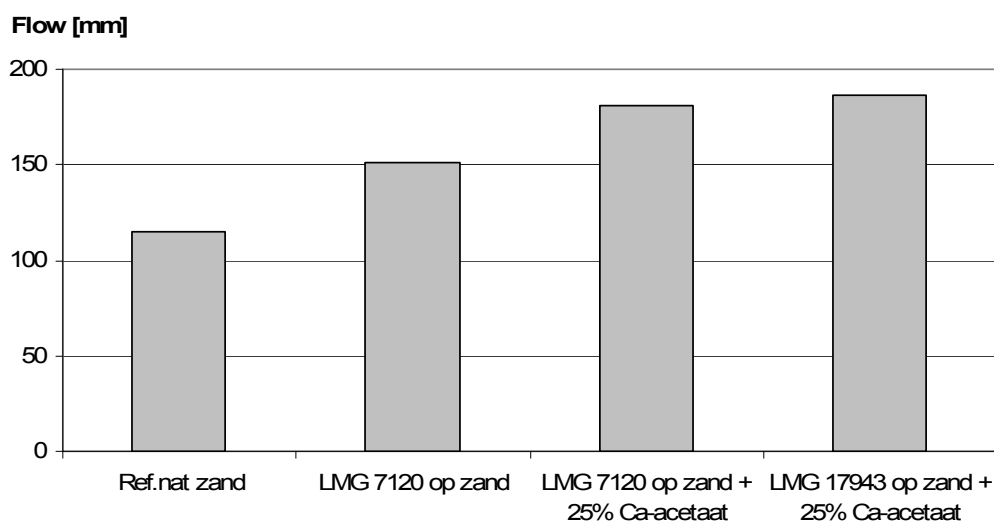
Samenstelling

Bij deze experimenten werd eveneens onderzocht of de bacteriën door immobilisatie konden beschermd worden tegen de hoge pH in de mortel en ze bijgevolg een aanleiding gaven tot een grotere procentuele toename van de druksterkte in vergelijking met de toevoeging in medium of afgecentrifugeerd. Het dragermateriaal was bij deze experimenten kalksteenzand in plaats van geëxpandeerde klei.

Tabel 41: Overzicht van de mengsels met toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2.

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Ca-acetaat [g]
Ref.nat zand	1639	213,1	319,6		
LMG 7120 op zand	1639	213,1	54,6	265	
LMG 7120 op zand + 25% Ca-acetaat	1639	213,1	69,2	250,4	28,43
LMG 17943 op zand + 25% Ca-acetaat	1639	213,1	72	247,6	28,43

Verwerkbaarheid



Figuur 111: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2 op de verwerkbaarheid.

Het toevoegen van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op kalksteenzand zorgt voor een toename van de verwerkbaarheid. Uit Tabel 41 volgt dat de aanmaakvloestof voor ongeveer 75% bestaat uit bacteriën. Dit is nog meer dan het geval was bij de immobilisatie op 40% AR 0/2. Bij 40% AR 0/2 bedroeg de toename van de flow 17 mm, terwijl bij immobilisatie op kalksteenzand de toename 36 mm bedroeg. Dit toont aan dat hoe

meer bacteriën worden toegevoegd, hoe groter de verwerkbaarheid wordt. Het toevoegen van calcium acetaat zorgt voor een bijkomende toename van de flow. Het gebruik van een andere bacterie heeft geen invloed op de verwerkbaarheid.

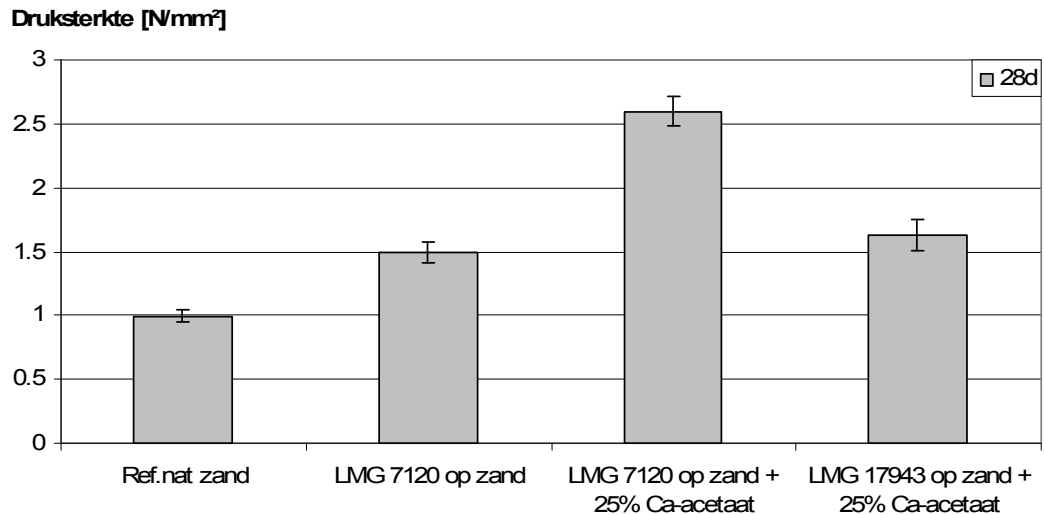
Druksterkte

Uit Figuur 109 kan het volgende opgemerkt worden:

- De additie van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2 gaf een toename van de druksterkte met $50 \pm 10,8$ % ten opzichte van de referentie met nat kalksteenzand 0/2.
- Wanneer calciumacetaat werd toegevoegd aan *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2 zorgde dit voor een bijkomende toename van de druksterkte met $74,2 \pm 12,3$ % ten opzichte van LMG 7120 op kalksteenzand 0/2.
- *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2 + 25% calciumacetaat zijn hier duidelijk significant verschillend van elkaar.

Het feit dat *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2 aanleiding geeft tot een procentuele toename van de druksterkte die niet significant verschillend is van de procentuele toename bij immobilisatie op 40% AR 0/2 en voor beide ongeveer een even groot aandeel van de aanmaakvloeistof uit bacteriën bestaat, toont aan dat argex een beter dragermateriaal is dan kalksteenzand. Want argex brengt met een veel kleiner volume dan het kalksteenzand evenveel bacteriën in de mortel. De totale druksterkte bij de immobilisatie op kalksteenzand ligt wel hoger dan bij de immobilisatie op geëxpandeerde klei.

Het gebruik van een andere bacterie leidt hier, net zoals bij de afgecentrifugeerde toevoeging, wel tot een verschil in druksterkte, terwijl dit bij immobilisatie op 20% en 40 % AR 0/2 niet het geval was. De reden hiervoor is niet meteen duidelijk.



Figuur 112: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2 op de druksterkte.

Carbonatatiediepte

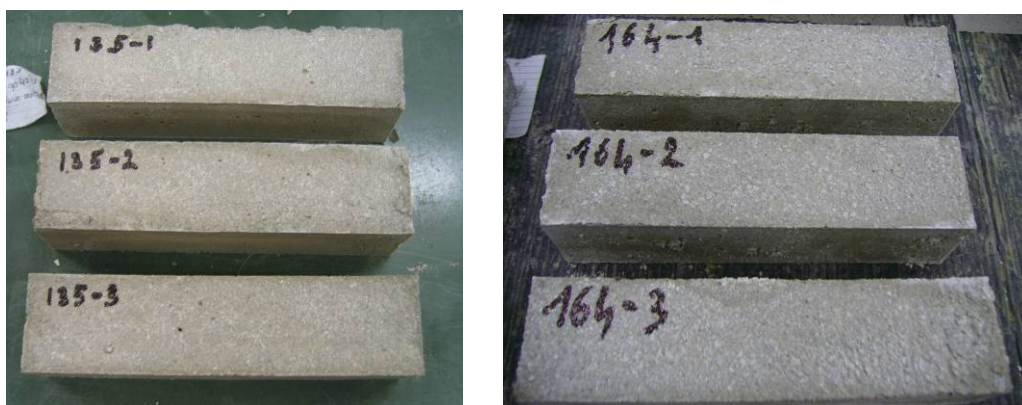
In verband met de gemiddelde carbonatatiediepte (Tabel 42) kunnen geen gefundeerde besluiten getrokken worden.

Tabel 42: Invloed van de toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2 op de gemiddelde carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Ref.nat zand	5
LMG 7120 op zand	4,9
LMG 7120 op zand + 25% Ca-acetaat	2,8
LMG 17943 op zand + 25% Ca-acetaat	0,5

Uitbloeiingen

Bij de immobilisatie van de bacteriën op kalksteenzand 0/2 zijn door de toevoeging van calciumacetaat nauwelijks uitbloeiingen waar te nemen. Deze keer zijn geen argex-korrels aanwezig die het uitdampen van het water met opgelost calciumacetaat kunnen vertragen. Het is wel opvallend dat de mengsels waar geen grote procentuele toename van de druksterkte optreedt door toevoeging van calciumacetaat ook geen grote uitbloei vertonen. Terwijl de mengsels met de zeer grote procentuele toenames (in de grootteorde van 200 à 300%) door toevoeging van calcium acetaat veel meer uitbloei vertonen.



Figuur 113: Uitbloei bij toevoeging van *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* (LMG 17943) geïmmobiliseerd op kalksteenzand 0/2.

3.2.4.4 Alternatieven voor calcium acetaat

Samenstelling

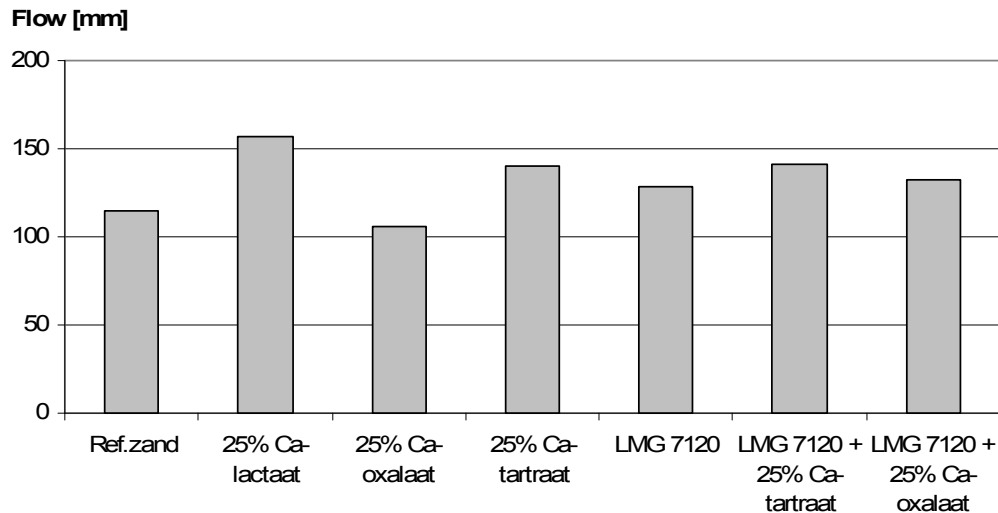
Omdat calcium acetaat aanleiding gaf tot excessieve uitbloei werden drie alternatieven onderzocht die ter vervanging van calcium acetaat gebruikt konden worden bij de oxidatie van organische zuren: calcium lactaat, calcium oxalaat en calcium tartraat. Deze stoffen werden ook in een zodanige hoeveelheid toegevoegd dat 25 % van de aanwezige kalk zou omgezet worden in CaCO_3 . De berekening verloopt analoog als bij calcium acetaat, namelijk rekening houdend met het aantal koolstofatomen en de molaire massa van de desbetreffende stof (Tabel 3: Overzicht van de gebruikte organische zuren. Tabel 3).

Tabel 43: Overzicht van de mengsels met toevoeging van de alternatieven voor calcium acetaat.

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Toeslagstof [g]
Ref.kalksteenzand	1639	213,1	319,6		
25% Ca-lactaat	1639	213,1	319,6		36,95
25% Ca-oxalaat	1639	213,1	319,6		52,54
25% Ca-tartraat	1639	213,1	319,6		33,83
LMG 7120	1639	213,1		319,6	
LMG 7120 + 25% Ca-tartraat	1639	213,1		319,6	33,83
LMG 7120 + 25% Ca-oxalaat	1639	213,1		319,6	52,54

Verwerkbaarheid

Van de drie alternatieven voor calcium acetaat had calcium lactaat de grootste invloed op de verwerkbaarheid. De invloed van de nutriënten is in evenredigheid met hun oplosbaarheid (Tabel 3). Bij de mengsels met *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) was de invloed op de verwerkbaarheid eveneens evenredig met de oplosbaarheid van de toegevoegde nutriënt.

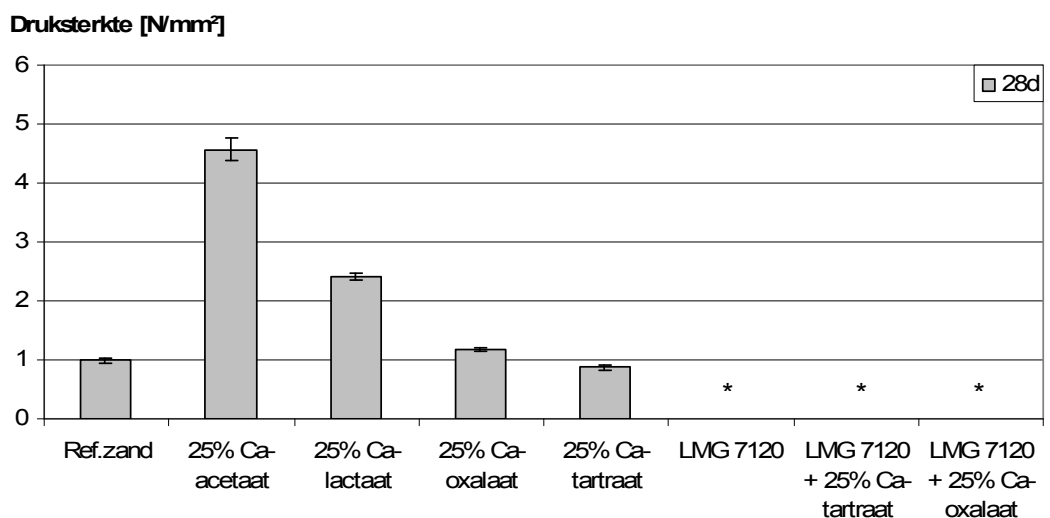


Figuur 114: Invloed van de alternatieven voor calcium acetaat op de verwerkbaarheid.

Druksterkte

Uit Figuur 115 volgt dat enkel calcium lactaat een duidelijk positieve invloed heeft op de druksterkte, maar nog steeds niet in de buurt komt van de druksterkte veroorzaakt door de toevoeging van calcium acetaat. Calcium oxalaat gaf ondanks zijn zeer lage oplosbaarheid toch aanleiding tot een kleine toename van de druksterkte met $17 \pm 6,4$ % ten opzichte van de referentie. Calcium tartraat leidde zelfs tot een daling van de druksterkte met $12,5 \pm 5,3$ % ten opzichte van de referentie. Blijkbaar is de mate van oplosbaarheid een bepalende factor voor de uiteindelijke druksterkte van de proefstukken.

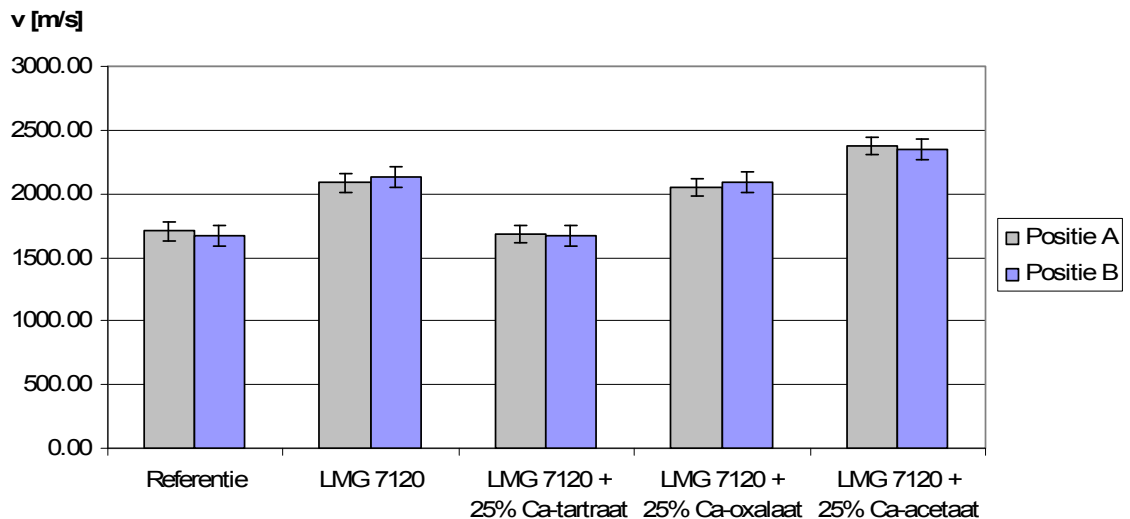
De druksterkteresultaten van de mengsels met *Bacillus alcalophilus* (LMG 7120) waren op het moment van het schrijven nog niet beschikbaar.



Figuur 115: Invloed van de alternatieven voor calcium acetaat op de druksterkte (*: moet nog bepaald worden).

Ultrasoon

Figuur 116 toont dat na 14 dagen kan besloten worden dat calcium tartraat waarschijnlijk niet in aanmerking zal komen als vervanger voor calcium acetaat omdat de ultrasoonnelheid significant lager is dan bij het mengsel waar enkel bacteriën aan werden toegevoegd. Calcium oxalaat resulteert na 14 dagen in een lagere snelheid dan calcium acetaat, maar de snelheid moet nog verder opgevolgd worden zodat na 28 dagen misschien meer duidelijkheid zal bestaan omtrent het verschil tussen calcium oxalaat en calcium acetaat.



Figuur 116: Opvolging van de verharding m.b.v. ultrasoonmetingen bij de alternatieven voor calcium acetaat na 14 dagen.

Uitbloeiingen

Calcium lactaat geeft net als calcium acetaat aanleiding tot uitbloeiingen (Figuur 117), terwijl calcium oxalaat en tartraat dit niet doen. Calcium lactaat is dus niet geschikt om calcium acetaat te vervangen. Dit is logisch want hoe groter de oplosbaarheid in water, hoe meer uitbloei de toevoeging van de stof veroorzaakt.



Figuur 117: Uitbloei ten gevolge van de toevoeging van calcium lactaat.

3.2.5 Oxidatie van glucose

Deze experimenten hadden tot doel met behulp van de oxidatie van glucose door middel van gisten de carbonatatie te versnellen. Hiervoor werd de bakkersgist of *Saccharomyces cerevisiae* aan de mortel toegevoegd. De gisten werden net als de micro-organismen op 3 verschillende manieren aan de mortel toegevoegd: 1) in hun groeimeidium, 2) afgecentrifugeerd van hun medium, 3) geïmmobiliseerd (op argex AR 0/2 en op kalksteenzand). In wat volgt worden de resultaten besproken voor deze drie toevoegingswijzen.

3.2.5.1 Gisten in medium en opgelost in water

Samenstelling

Bij dit experiment werden de gisten ofwel in hun groeimeidium ofwel “afgecentrifugeerd” van hun medium toegevoegd ter vervanging van het aanmaakwater. “Afgecentrifugeerd” wil hier niet zeggen dat de gisten afgecentrifugeerd worden van hun medium zoals bij de micro-organismen, maar dat de gisten opgelost worden in water 1 uur voordat ze toegevoegd worden aan de mortel. Net als bij de afgecentrifugeerde micro-organismen komen de gisten pas in contact met hun voedingsstof in de mortel zelf. De voedingsstof voor gisten is glucose. De hoeveelheid glucose¹⁸ die werd toegevoegd, werd net als de hoeveelheid ureum bij de ureolytische bacteriën en de hoeveelheid calcium acetaat bij de alkalifiele bacteriën bepaald zodanig dat 25 % van de aanwezige kalk zou omgezet worden in CaCO_3 . Aangezien glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 6 koolstofatomen bevat, is 1/6 mol glucose voldoende om 1 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ om te zetten in CaCO_3 . Het effect van de gisten, van de glucose en van de gisten in combinatie met glucose werd onderzocht.

Tabel 44: Overzicht van de mengsels met toevoeging van gist in medium en afgecentrifugeerd.

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	Gist [g]	Glucose [g]
Ref.kalksteenzand	1639	213,1	319,6		
25% glucose	1639	213,1	319,6		21,59
Gist in medium + 25% glucose	1639	213,1		319,6	21,59
Gist in water	1639	213,1		319,6	
Gist in water + 25% glucose	1639	213,1		319,6	21,59

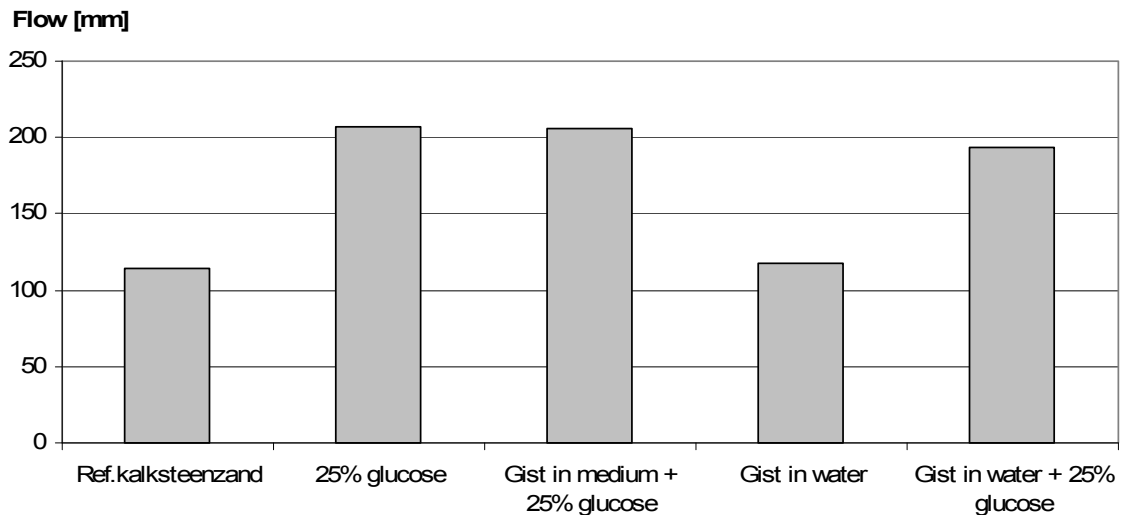
¹⁸ $213,1 \text{ g Ca}(\text{OH})_2 = 2,876 \text{ mol}$ (delen door molaire massa van $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 74,09 \text{ g/mol}$)

$1/6 \text{ mol glucose} = 0,479 \text{ mol}$ en hier nog eens 25% van geeft: $0,11975 \text{ mol glucose}$.

$0,11975 \text{ mol glucose} = x \cdot 180,16 \text{ g/mol}$ (= molaire massa van glucose) = $21,59 \text{ g}$.

Verwerkbaarheid

Het is duidelijk dat gist op zich nauwelijks invloed heeft op de verwerkbaarheid. Glucose daarentegen zorgt voor een toename van de flow met gemiddeld 76 % ten opzichte van de referentie.



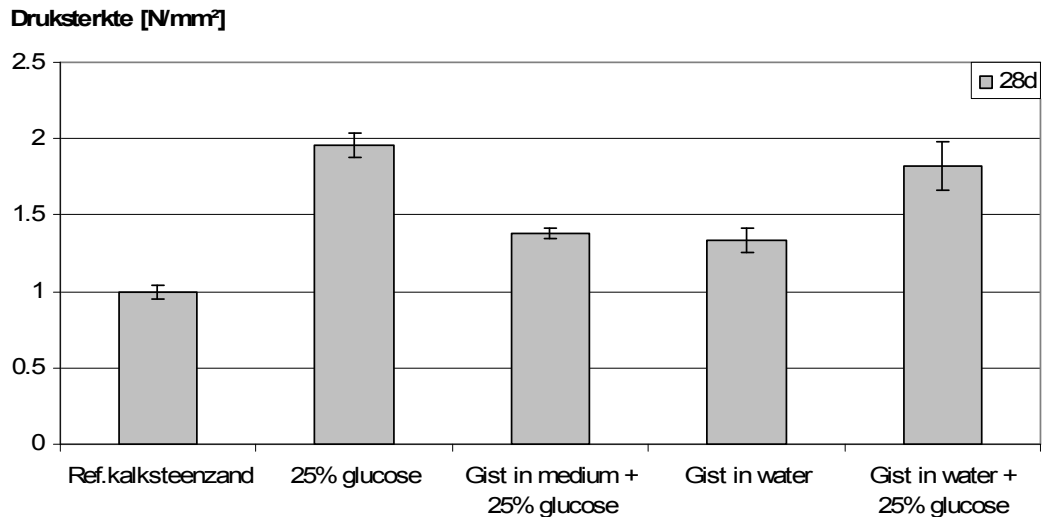
Figuur 118: Invloed van de toevoeging van gisten in medium en opgelost in water op de verwerkbaarheid.

Druksterkte

In Figuur 119 kan het volgende waargenomen worden:

- De additie van glucose zorgt voor een toename van de druksterkte na 28 dagen met $97 \pm 12,5$ % ten opzichte van de referentie.
- Wanneer gist opgelost in water (1 uur voor de toevoeging) aan de referentie werd toegevoegd, leidde dit tot een toename van de druksterkte met $34,1 \pm 10,1$ % ten opzichte van de referentie. Werd hieraan nog glucose toegevoegd, dan nam de druksterkte bijkomend met $36,8 \pm 14,4$ % toe. Maar de totale druksterkte die dan bekomen werd, was niet significant verschillend van de druksterkte die bekomen werd door de toevoeging van glucose alleen.
- De toevoeging van gist in medium en glucose resulteerde in een druksterkte die $24,4 \pm 6,9$ % lager was dan de druksterkte van het mengsel met gist in water en glucose.

Hieruit volgt dat de toevoeging van glucose alleen, zonder gisten, de grootste druksterkte levert.



Figuur 119: Invloed van de toevoeging van gisten in medium en opgelost in water op de druksterkte na 28 dagen.

Carbonatatiediepte

De toevoeging van glucose doet de carbonatatiediepte toenemen. Dit is in overeenstemming met de druksterkte. Bij de toevoeging van enkel glucose vertoont een breukvlak in het midden van het prisma een lichte paarse verkleuring in het midden, terwijl een breukvlak op het einde van het prisma zelfs helemaal geen verkleuring geeft (Figuur 120). Dit zou dan impliceren dat de mortel volledig gecarbonateerd is, hetgeen onwaarschijnlijk is.

Tabel 45: Invloed van toevoeging van gisten in medium en "afgecentrifugeerd" op de gemiddelde carbonatatiediepte.

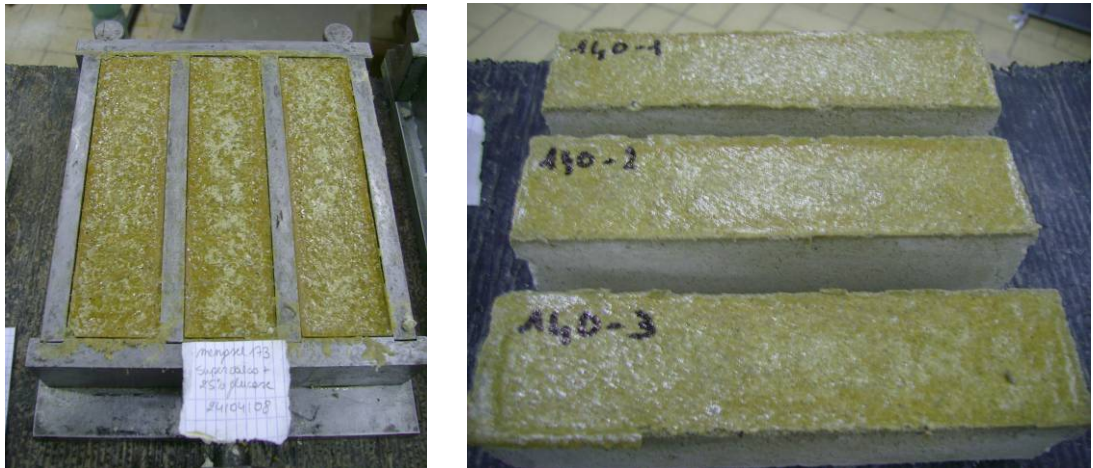
Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Ref.kalksteenzand	5
25% glucose	13
Gist in medium + 25% glucose	niet bepaald
Gist in water	5
Gist in water + 25% glucose	8,9



Figuur 120: Fenolftaleïne verkleuring bij toevoeging van glucose (de donkere verkleuring aan de rand is te wijten aan de contactvloeistof gebruikt voor de ultrasoonmetingen, glycerine).

Verkleuring

De toevoeging van glucose leidt tot een groenachtige verkleuring van het bovenvlak van de proefstukken. Bovendien is het bovenoppervlak glanzend, als het ware geglaazuurd. Aangezien deze verkleuring enkel op het bovenvlak werd waargenomen, moet deze het gevolg zijn van een oxidatiereactie met de lucht van de glucose opgelost in het aanmaakwater dat bij uitdroging van de mortel langs het bovenvlak de mortel verlaat.

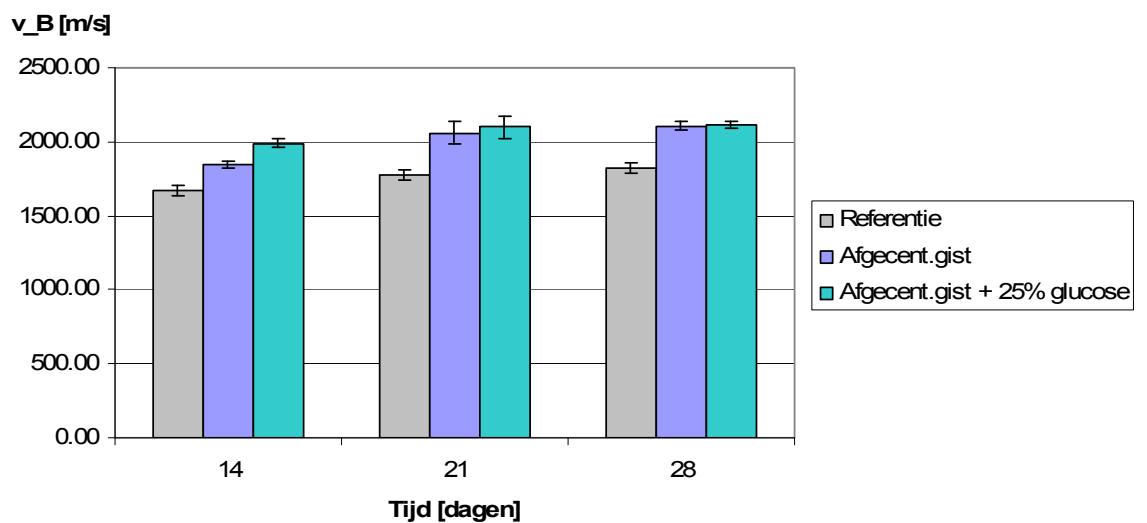
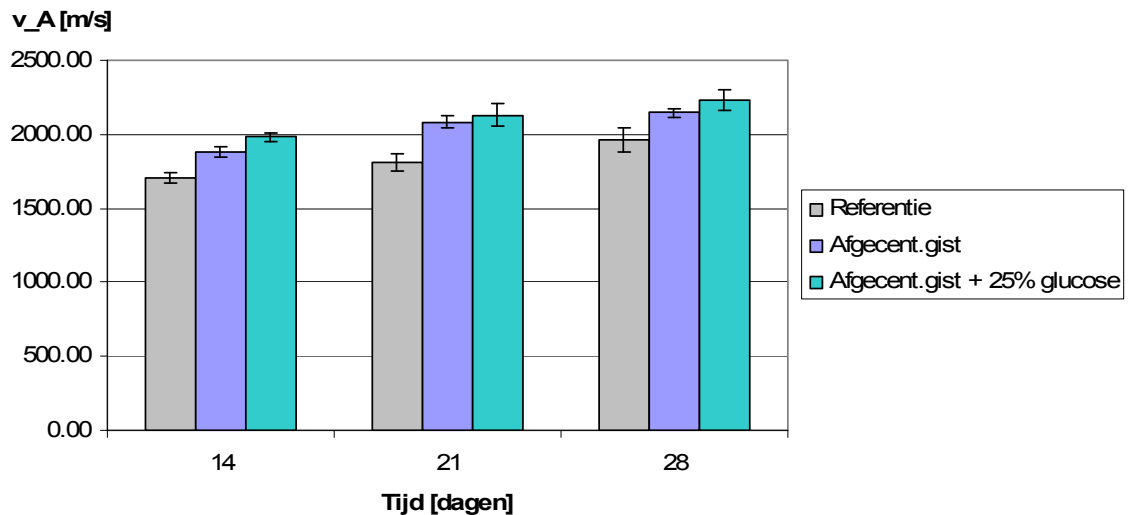


Figuur 121: Verkleuring door de toevoeging van glucose aan de referentie (links) en aan gisten in water (rechts).

Ultrasoon

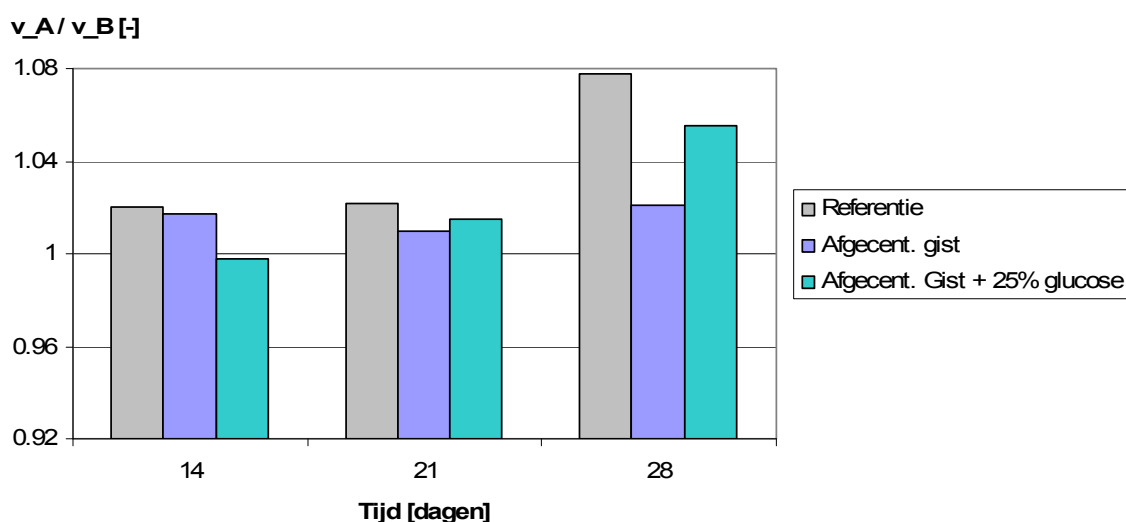
Uit Figuur 122 blijkt dat voor de referentie de ultrasoonnelheid op positie A net significant verschillend is tussen de meettijden 14 dagen en 21 dagen en tussen 21 dagen en 28 dagen. Op positie B is dit enkel het geval voor de snelheid tussen de meting op 14 dagen en 21 dagen, maar tussen 21 en 28 dagen is geen significante toename van de ultrasoonnelheid meer waarneembaar. Dit is te wijten aan het feit de carbonatatie aan de uiteinden iets sneller verloopt dan in het midden van het proefstuk.

Voor het mengsel met de gisten in water en met gisten in water en glucose treedt enkel een significant verschil in ultrasoonnelheid op tussen 14 en 21 dagen en niet meer tussen 21 en 28 dagen en dit zowel op positie A als B. Dit wijst op het feit dat het toevoegen van glucose weinig effect heeft.



Figuur 122: Opvolging van de verharding bij gisten in water m.b.v. ultrasoonmetingen op positie A (bovenaan) en positie B (onderaan).

Uit Figuur 123 wordt duidelijk dat het toevoegen van glucose enkel in het begin effect heeft en dat nadien de verharding verloopt onder invloed van CO_2 uit de lucht, dus van buiten naar binnen toe. De afgecentrifugeerde gisten zorgen nog voor de meest gelijkmatige verharding van de drie mengsels die vergeleken worden.



Figuur 123: Verhouding van de ultrasoonsnelheid op positie A tot B bij gisten in water.

3.2.5.2 Gisten geïmmobiliseerd

Samenstelling

In dit experiment werden de gisten geïmmobiliseerd op 20% argex en op kalksteenzand. Het doel was om na te gaan of de bacteriën door ze te immobiliseren, beschermd werden tegen de hoge pH in de mortel en aanleiding gaven tot een grotere procentuele toename van de druksterkte in vergelijking met de toevoegingen in medium en afgecentrifugeerd.

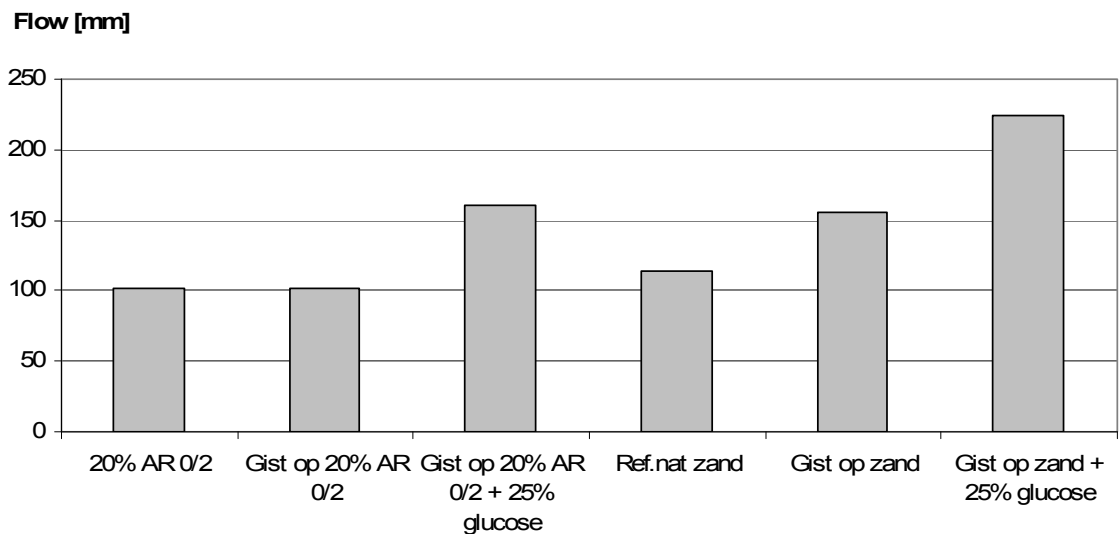
Tabel 46: Overzicht van de mengsels met toevoeging van gist geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 en kalksteenzand 0/2.

Benaming	Zand [g]	Argex [g]	Supercalco [g]	Water [g]	MO [g]	Glucose [g]
20% AR 0/2	1311,4	175,9	193,4	290,0		
Gist op 20% AR 0/2	1311,4	175,9	193,4	217,9	72,1	
Gist op 20% AR 0/2 + 25% glucose	1311,4	175,9	193,4	215	75	19,59
Ref. kalksteenzand	1639	213,1	319,6			
Gist op kalksteenzand	1639	213,1		85,7	233,9	
Gist op kalksteenzand + 25% glucose	1639	213,1		84,6	235	21,59

Verwerkbaarheid

Het toevoegen van gist geïmmobiliseerd op argex had geen invloed op de verwerkbaarheid. Dit omdat slechts een klein deel van de aanmaakvloeistof gisten bevat. Wanneer echter glucose werd toegevoegd aan het mengsel nam de flow met 59 mm toe. Bij de immobilisatie van gist op kalksteenzand bestaat de aanmaakvloeistof voor zo'n 63% uit gisten (zie Tabel 46), dit is voldoende om een effect te hebben op de verwerkbaarheid en de flow te doen

toenemen met 41 mm. Wanneer dan ook nog eens glucose wordt toegevoegd, is er een bijkomende toename van de flow met 69 mm. Hieruit blijkt nogmaals het grote effect dat glucose op de verwerkbaarheid heeft.



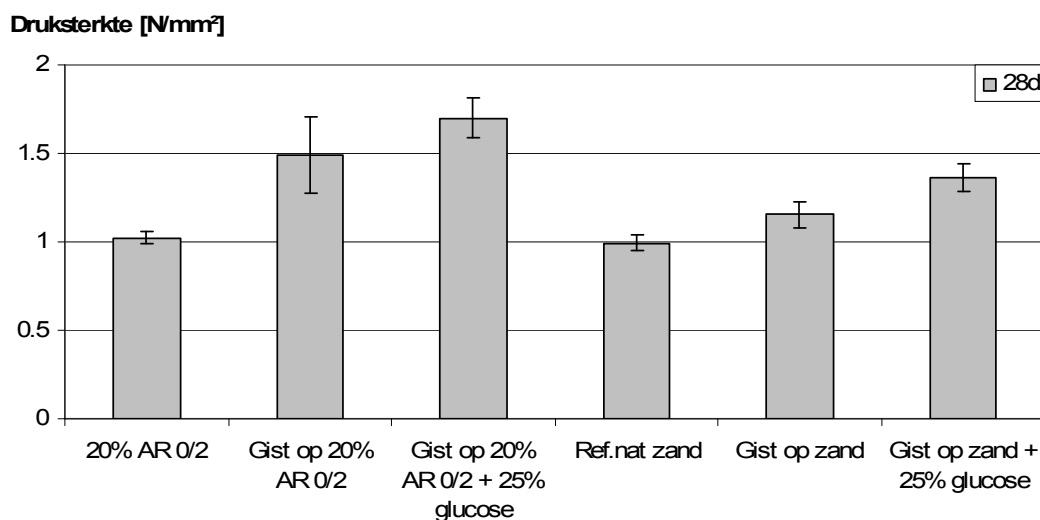
Figuur 124: Invloed van de toevoeging van gist geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 en kalksteenzand 0/2 op de verwerkbaarheid.

Druksterkte

Uit Figuur 125 volgt dat:

- Gist geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 aanleiding geeft tot een toename van de sterkte met $46,2 \pm 21,7$ % ten opzichte van de referentie 20% AR 0/2.
- De toevoeging van glucose aan het mengsel Gist op 20% AR 0/2 zorgt niet voor een significant verschil in druksterkte mede door de grote standaardafwijking voor Gist op 20% AR 0/2.
- De immobilisatie van gist op kalksteenzand 0/2 resulteert slechts in een beperkte toename van de druksterkte, namelijk $16 \pm 9,4$ % ten opzichte van de referentie nat kalksteenzand 0/2.
- Ook de toevoeging van glucose aan de gist geïmmobiliseerd op het kalksteenzand zorgt slechts voor een bijkomende toename van de druksterkte met $18,2 \pm 10,1$ %.

Hieruit kan besloten worden dat de immobilisatie op argex veel effectiever is dan de immobilisatie op kalksteenzand.



Figuur 125: Invloed van de toevoeging van gist geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 en kalksteenzand 0/2 op de druksterkte.

Carbonatatiediepte

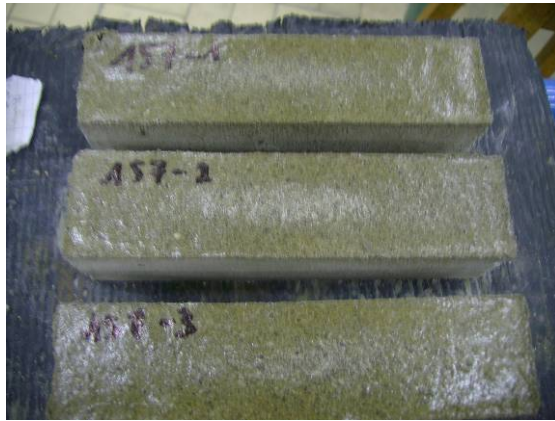
De toevoeging van glucose zorgt voor een toename van de gemiddelde carbonatatiediepte. De mengsels gist op 20% AR 0/2 en gist op zand + 25% glucose zijn niet significant verschillend met betrekking tot de druksterkte, maar ze vertonen we een zeer verschillend carbonatatiefront. Hetgeen aantoont dat fenolftaleïne kleuring slechts een controlemiddel is en geen conclusies getrokken mogen worden op basis van de carbonatatiediepte alleen.

Tabel 47: Invloed van de toevoeging van gist geïmmobiliseerd op 20% AR 0/2 en kalksteenzand 0/2 op de gemiddelde carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
20% AR 0/2	7
Gist op 20% AR 0/2	5,5
Gist op 20% AR 0/2 + 25% glucose	13,4
Ref.nat kalksteenzand	5
Gist op kalksteenzand	4,9
Gist op kalksteenzand + 25% glucose	10,8

Verkleuring

Ook hier veroorzaakt de toevoeging van glucose een groene verkleuring. Het gaat echt om een glazuring van het bovenste laagje van het proefstuk. Dit werd duidelijk wanneer tijdens de drukproeven systematisch het bovenste laagje loskwam van de rest van het proefstuk (Figuur 127).



Figuur 126: Verkleuring door de toevoeging van glucose aan Gist op 20% AR 0/2 (links) en aan Gist op kalksteenzand (rechts).



Figuur 127: Oppervlaktelaagje ten gevolge van de toevoeging van glucose.

3.2.6 Versnelde carbonatatie met behulp van carbonaat bevattende additieven

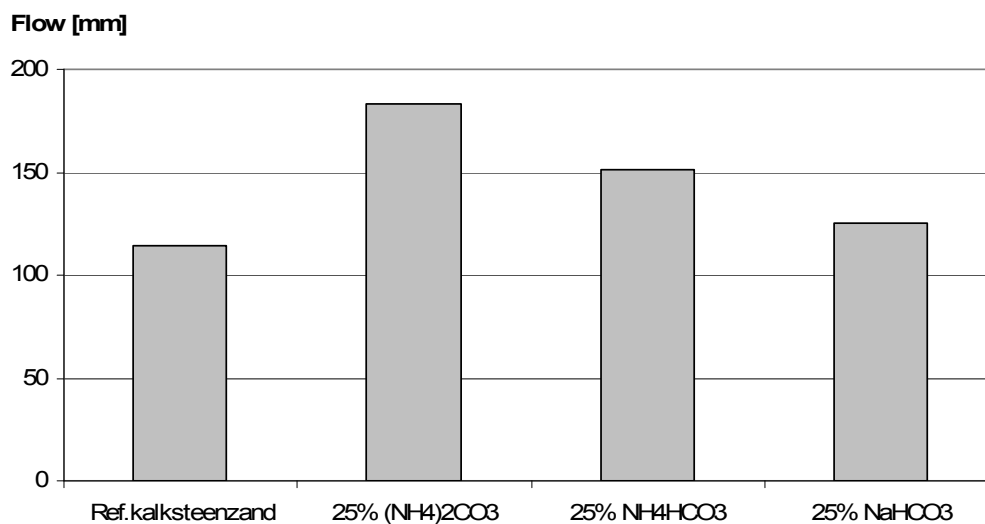
Samenstelling

Bij dit experiment werden drie carbonaat bevattende additieven onderzocht, namelijk: ammoniumcarbonaat ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), ammoniumwaterstofcarbonaat (NH_4HCO_3) en natriumwaterstofcarbonaat (NaHCO_3). Deze stoffen werden toegevoegd zodat 25 % van de aanwezige kalk zou omgezet worden in CaCO_3 . De drie stoffen bevatten elk 1 koolstofatoom, zodat 1 mol van elke stof volstaat om 1 mol kalk om te zetten in CaCO_3 . Dus door het aantal mol kalk per mengsel te delen door 4 (25%) en te vermenigvuldigen met de molaire massa van de desbetreffende stof, werden de gewichten bekomen die van elke stof toegevoegd moesten worden.

Tabel 48: Overzicht van de mengsels met toevoeging van carbonaat bevattende additieven.

Benaming	Zand [g]	Supercalco [g]	Water [g]	Carbonaat [g]
Ref.kalksteenzand	1639	213,1	319,6	
25% (NH ₄) ₂ CO ₃	1639	213,1	319,6	69,10
25% NH ₄ HCO ₃	1639	213,1	319,6	56,85
25% NaHCO ₃	1639	213,1	319,6	60,41

Verwerkbaarheid

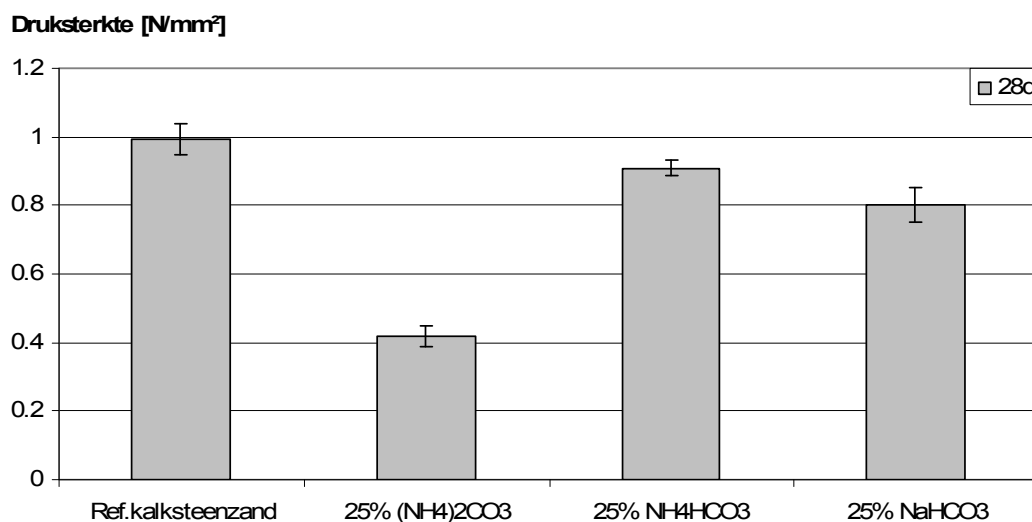


Figuur 128: Invloed van de toevoeging van carbonaat bevattende additieven op de verwerkbaarheid.

De drie carbonaatverbindingen zorgen voor een toename van de verwerkbaarheid en die toename is in evenredigheid met hun oplosbaarheid in water (Tabel 4). De stof met de grootste oplosbaarheid, geeft aanleiding tot de grootste toename van de flow. Dit wil zeggen dat de stoffen pas een effect hebben op de flow nadat ze zijn opgelost.

Druksterkte

Alle drie de carbonaat verbindingen hebben een negatieve invloed op de druksterkte. Natriumwaterstofcarbonaat gaf ook bij de Calcideco-mortels geen goede resultaten, ammoniumcarbonaat daarentegen zorgde daar voor een verdubbeling van de druksterkte van de referentie na 28 dagen. Ammoniumcarbonaat werd toen wel in een lagere concentratie toegevoegd, hetgeen kan betekenen dat door de grote oplosbaarheid van ammoniumcarbonaat een overmaat aan carbonaationen in oplossing kwam en supersaturatie optrad, waardoor calciumcarbonaatkristallen gevormd werden die geen bijdrage leverden tot de druksterkte. Ook bij de ureolytische bacteriën werd de negatieve invloed van te veel CO₃²⁻ -ionen in het medium vastgesteld.



Figuur 129: Invloed van de toevoeging van carbonaat bevattende additieven op de druksterkte.

Carbonatatiediepte

Bij ammoniumcarbonaat vertoonden de breukvlakken aan de uiteinden van de proefstukken geen verkleuring na besprenkelen met fenolftaleïne en de breukvlakken in het midden slechts een lichte verkleuring (Figuur 130). Dit verschil is te verklaren door de verharding die plaats vond onder invloed van CO₂ uit de lucht. De uiteinden van de proefstukken zijn beter bereikbaar voor die CO₂ dan het middendeel van het prisma. Het feit dat de fenolftaleïne kleuring aangeeft dat bijna heel het proefstuk volledig gecarbonateerd is, terwijl de druksterkte een pak lager is dan de druksterkte van de referentie bevestigt het vermoeden van de supersaturatie en de vorming van calciumcarbonaatkristallen die geen bijdrage leveren tot de sterkte.

Tabel 49: Invloed van de toevoeging van carbonaat bevattende additieven op de gemiddelde carbonatatiediepte.

Benaming	Gemiddelde carbonatatiediepte [mm]
Ref.kalksteenzand	5
25% (NH ₄) ₂ CO ₃	14
25% NH ₄ HCO ₃	6,7
25% NaHCO ₃	0



Figuur 130: Fenolftaleïne kleuring bij $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (bovenaan), NH_4HCO_3 (midden) en NaHCO_3 (onderaan).

Uitbloeiingen

De toevoeging van de carbonaatverbindingen veroorzaakte geen uitbloeiingen.

4 Algemene discussie

4.1 De verwerkbaarheid

De norm EN 459-2:2001 vermeldt dat de waterhoeveelheid voor de standaard mortel samenstelling zo moet zijn dat een flow van 185 mm wordt bekomen. Pavia stelt dat het voorschrijven van 1 waarde voor de flow onvoldoende is om de sterkte van NHL-mortels te optimaliseren [31]. Pavia onderzocht de verwerkbaarheid van natuurlijk hydraulische kalkmortels en de invloed ervan op de sterkte. De bedoeling was om een verband op te stellen tussen de verwerkbaarheid en de druksterkte. Uit de experimenten bleek dat NHL¹⁹ 3,5 en 5 een flow vereisen in de buurt van de 185 mm om hun maximale sterkte te bereiken, NHL 2 mortels daarentegen vereisen een veel lagere waarde voor de flow, namelijk 165 mm. Uit de experimenten uitgevoerd voor dit eindwerk bleek dat een flow van 185 mm een mortel opleverde die enkel geschikt was voor pleisterwerk, maar zeker niet voor metselwerk. Voor een goede metselmortel is een flow van 150 mm aangeraden. Zoals reeds eerder vermeld, is in dit eindwerk geopteerd voor het behoud van de referentiesamenstelling en om het effect na te gaan van verschillende toevoegingen aan die referentiesamenstelling. Enkel indien de uitspreiding van de mortel echt te groot was (als de mortel reeds was uitgespreid vooraleer de schokken met de schoktafel werden gegeven), werd de hoeveelheid water vermindert. Hendrickx heeft aangetoond dat de schoktafel tegenstrijdige resultaten gaf voor cementmortels en kalkmortels [19]. In de experimenten werd zowel gebruik gemaakt van de schoktafel als van de Vane test voor het bepalen van de vloeibaarheid. De schrijvers stellen dat de flow-waarden afhankelijk zijn van de densiteit van de geteste mortel en dat de resultaten van de Vane test dit niet zijn waardoor zij de Vane test beschouwen als een meer geschikte meetmethode. Toch wordt de methode met de schoktafel veel gebruikt en vaak vermeld in verschillende wetenschappelijke artikels.

Door het gebruik van een bacteriële cultuur in de mortelmengsels in plaats van water, is er een stijging van de verwerkbaarheid. Wel geven de ureolytische bacteriën in medium aanleiding tot een grotere toename van de flow dan de alkalifiele bacteriën. Dit is waarschijnlijk te wijten aan het verschil in groeimedium. Het toevoegen van gisten in medium geeft nauwelijks aanleiding tot een grotere verwerkbaarheid.

¹⁹ NHL = natuurlijk hydraulische kalk; 2 / 3,5 / 5 = de mate van de hydrauliteit: zwak / matig / sterk.

Wanneer de ureolytische bacteriën daarentegen afgecentrifugeerd worden toegevoegd, is de stijging van de verwerkbaarheid veel kleiner dan bij de toevoeging in medium. Dit toont aan dat de nutriënten en de eventuele afbraakproducten die in het medium aanwezig zijn vooral verantwoordelijk zijn voor de toename van de verwerkbaarheid. Wel had het aantal cellen dat toegevoegd werd een kleine invloed op de verwerkbaarheid: hoe meer cellen, hoe groter het effect op de verwerkbaarheid was. Het gebruik van *Sporosarcina pasteurii* in plaats van *Bacillus sphaericus* leidde niet tot een verschil in verwerkbaarheid.

Bij de afgecentrifugeerde alkalifiele micro-organismen bleef de toename van de uitspreiding van de mortel van dezelfde grootteorde als bij de toevoeging in medium. Dit kan erop wijzen dat het medium waarin de afgecentrifugeerde bacteriën heropgelost worden dezelfde invloed heeft op de uitspreiding als het groeimedum. In tegenstelling tot de ureolytische bacteriën had het aantal cellen hier geen invloed op de verwerkbaarheid. Het gebruik van een andere bacteriële stam (LMG 17943 ipv LMG 7120) had geen significant effect op de uitspreiding. Dit kan betekenen dat de soort bacterie geen invloed heeft op deze parameter.

Gisten opgelost in water zorgen voor een beperkte toename van verwerkbaarheid.

Wat het toevoegen van bacteriën en gisten via immobilisatie betreft, kon steeds hetzelfde effect worden waargenomen. Immobilisatie op 20% geëxpandeerde klei had geen invloed op de verwerkbaarheid, terwijl immobilisatie op 40% geëxpandeerde klei en op kalksteenzand wel voor een toename van de verwerkbaarheid zorgde. Dit is te verklaren door het veel grotere aandeel micro-organismen in medium dat in deze laatste twee gevallen werd opgenomen ten opzichte van het eerste geval. Daardoor moest nog maar een kleine hoeveelheid water toegevoegd worden om de totale hoeveelheid aanmaakvloeistof te bekomen, terwijl bij de immobilisatie op 20% geëxpandeerde klei de aanmaakvloeistof slechts voor een klein deel uit micro-organismen in medium bestond en een groot deel uit water.

Het toevoegen van ureum, calciumacetaat en glucose aan de referentiemortel met respectievelijk de ureolytische bacteriën, de alkalifiele bacteriën en de gisten zorgt telkens voor een toename van de verwerkbaarheid. Weliswaar niet in dezelfde mate, calcium acetaat gaf aanleiding tot een veel kleinere toename dan ureum en glucose.

Het is bekend dat vele additieven die gebruikt worden voor de vloeibaarheid van cementen zich gedragen als “waterbrekers” door de vorming van intermoleculaire waterstofbindingen. Een van de sterkste “waterbrekers” is ureum. In de literatuur is niets terug te vinden over de invloed van ureum op kalkmortel. Wel bestudeerde [74] het effect van ureum op de flow, de hydratatiewarmte, de verhardingstijd en de sterkte van beton. Ureum is in staat de temperatuur van het beton te verminderen omdat de reactie van ureum met water endotherm

is. Dit is vooral van belang bij het vervaardigen van massieve betonconstructies. Uit de experimenten volgt dat een toenemende concentratie aan ureum de vloeibaarheid verhoogt bij cementgehalten van 388 kg/m^3 en 300 kg/m^3 en dit tot op een bepaald punt waarna een verdere toename van de ureumconcentratie een vermindering van de vloeibaarheid tot gevolg heeft (zie Figuur 131a). Bij een lager cementgehalte (250 kg/m^3) is geen verandering van de vloeibaarheid van het beton waar te nemen bij een toenemende concentratie ureum. De schrijvers besluiten dat de invloed van ureum op de vloeibaarheid groter blijkt te zijn als het cementgehalte hoog is.

De W/C - factoren van de geteste betonsamenstellingen bedroegen 0,4; 0,6 en 0,8 respectievelijk voor 388 kg/m^3 , 300 kg/m^3 en 250 kg/m^3 cement. Dit wijst op het feit dat de invloed van ureum ook afhangt van de W/C – factor van het beton. Hoe kleiner de W/C – factor, hoe groter de invloed van ureum op de vloeibaarheid is (zie Figuur 131b). De verwerkbaarheid van het beton werd gemeten in een U-vormig apparaat. Langs het ene been van de U werd het beton in het apparaat gedaan en als het beton zeer vloeibaar en zelfverdichtend was, steeg het omhoog in het andere been van de U. Dan werd de afstand H gemeten tussen de linker beneden hoek van de U en het peil tot waar het beton opgeklommen was.

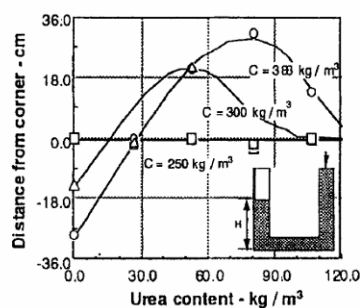


FIG. 4.
Dependence of flowability on weight of urea.

(a)

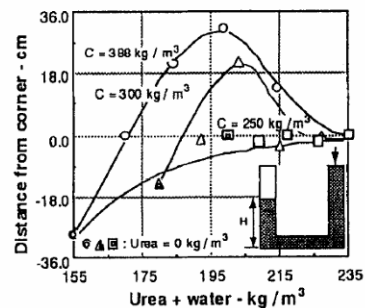


FIG. 5.
Dependence of flowability on water plus urea.

(b)

Figuur 131: Invloed van ureum op de vloeibaarheid van beton.

De onderste curve in Figuur 131b geeft de invloed van water alleen op de vloeibaarheid. In tegenstelling tot ureum, dat eerst voor een toename en dan voor een afname van de vloeibaarheid zorgt, geeft water aanleiding tot een continue toename tot een bepaalde limiet waarna geen verdere verandering van de vloeibaarheid meer optreedt.

Het staat bekend dat glucose in beton gebruikt wordt als bindingsvertrager [77]. Maar glucose zorgt niet alleen voor een verlenging van de bindingstijd, maar leidt ook tot een grotere verwerkbaarheid. Bovendien worden polymeren van glucose (polysachariden) gebruikt als superplastificeerders [78].

Deze stijging van de verwerkbaarheid heeft als voordeel dat er minder water gebruikt moet worden voor de mortel om een zelfde verwerkbaarheid te bekomen als voordien. Dit zal eveneens aanleiding geven tot een bijkomende stijging van de druksterkte.

4.2 Bewaring

Zoals reeds vermeld in de literatuurstudie stelt het kalkboek [4] dat indien de relatieve luchtvochtigheid (in de poriën) meer dan 90% bedraagt, de carbonatatiereactie dan zo traag verloopt, dat de mortel nog maar nauwelijks verhardt. Bovendien toonden Velosa en Veiga aan dat de bewaringsmethode uit de norm EN 459-2:2001 niet geschikt is voor niet-hydraulische kalkmortels [37]. Bij de experimenten werd deze stelling bevestigd, bij het ontkisten waren de kant-en-klare mortels nog maar nauwelijks verhard en moesten de metalen bekistingelementen heel omzichtig verwijderd worden. Vaak bleef een deel van de kalkmortel aan de bekistingsplaatjes hangen waardoor de zijvlakken van de proefstukken niet altijd even vlak waren, hetgeen nadelig was voor het uitvoeren van de drukproeven. Daarom werd bij het overschakelen van kant-en-klare mortels naar zelf samengestelde mortels de bewaarmethode aangepast en werden de mengsels direct bij een relatieve vochtigheid van $65 \pm 5\%$ geplaatst in plaats van eerst 7 dagen bij een relatieve vochtigheid van $95 \pm 5\%$. Dit zorgde ervoor dat de mortels bij het ontkisten de uitdrogingsfase reeds goed geëvolueerd was en dit vergemakkelijkte het ontkisten. Hierdoor werden vlakke bekistingsvlakken bekomen, hetgeen op zijn beurt de uitvoering van de drukproeven vereenvoudigde.

4.3 Druksterkte

Door het gebruik van een bacteriële cultuur (= “in medium”) in de mortelmengsels in plaats van water, is er een toename van de druksterkte. Het toevoegen van gisten in medium geeft aanleiding tot een kleine toename van de druksterkte.

Wanneer de ureolytische bacteriën daarentegen afgecentrifugeerd worden toegevoegd, is de stijging van de druksterkte veel groter (bijna het drievoud) dan bij de toevoeging in medium. Dit toont aan dat de nutriënten en de eventuele afbraakproducten (carbenaationen) die in het medium aanwezig zijn een negatief effect hebben op de druksterkte. Ook het aantal cellen dat toegevoegd werd, had een invloed op de druksterkte: 10^6 cellen/ml gaf aanleiding tot de grootste toename, ongeveer 60%, terwijl de mengsels met 10^7 en 10^8 cellen/mL slechts een

toename met respectievelijk 27% en 16,5% veroorzaakten. Hieruit volgt dat hoe meer cellen toegevoegd werden, hoe kleiner de sterkte-toename werd. Het gebruik van *Sporosarcina pasteurii* in plaats van *Bacillus sphaericus* leidde niet tot een verschil in druksterkte.

Het toevoegen van 25% ureum aan de afgecentrifugeerde bacteriën zorgde niet voor een verschil in druksterkte. Werd de hoeveelheid ureum verminderd tot 8,3% (of 45 g/L) dan was telkens een toename van de druksterkte met 15% waarneembaar. Wanneer 25% ureum werd toegevoegd aan de bacteriën in medium had dit een negatief effect op de druksterkte, dit is waarschijnlijk te verklaren door het te grootte aantal carbonaationen afkomstig uit het medium en van de afbraak van ureum. Uit het onderzoek van Mwaluwinga naar de invloed van ureum op beton [74] bleek dat de sterkte na 7 dagen afneemt als de hoeveelheid ureum + water toeneemt (zie Figuur 132a). Op de grafiek is geen onderscheid te maken tussen de verschillende cementgehalten. Bij de sterkte na 91 dagen (zie Figuur 132b) is dit onderscheid wel duidelijk waar te nemen. De invloed van ureum op de sterkte van het beton is dus afhankelijk van de ouderdom van het beton.

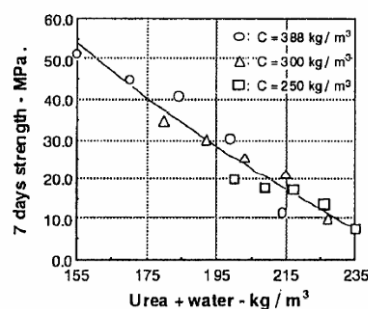


FIG. 11.
7 days strength against urea plus water.

(a)

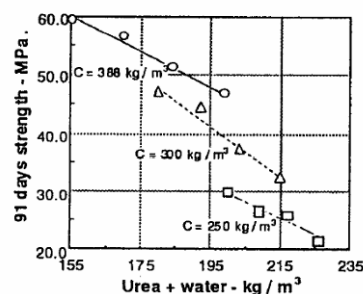


FIG. 12.
91 days strength against urea plus water.

(b)

Figuur 132: De sterkte na 7 (a) en 91 (b) dagen in functie van de ureum + water hoeveelheid.

In het artikel werd ureum toegevoegd ter vervanging van een deel van het aanmaakwater en de drukresultaten werden dan ook uitgezet in functie van de som van het water en de hoeveelheid ureum in kg/m³. Bij de experimenten in verband met de hydrolyse van ureum bij de natuurlijk hydraulische mortels werd vastgesteld dat ureum een negatief effect had op de druksterkte. Bij de Calcideco-mortels werd aangetoond dat ureum een positief effect had op de druksterkte. Maar indien de hoeveelheid ureum werd verhoogd terwijl de waterhoeveelheid gelijk bleef, werd een negatief effect op de druksterkte vastgesteld. Dit bevestigt de resultaten van [74] dat de druksterkte functie is van de hoeveelheid water + ureum en dat bij een toenemende hoeveelheid water + ureum de sterkte daalt.

Bij de alkalifiele micro-organismen bleek de toename van de druksterkte bij toevoegen van de bacteriën in medium groter dan bij de afgecentrifugeerde toevoeging. Dit is echter in tegenstelling tot de resultaten bekomen met de ureolytische bacteriën. Dit kan erop wijzen dat de afbraakproducten die in het groeimedium van de alkalifiele bacteriën aanwezig zijn een positief effect hebben op de druksterkte. In tegenstelling tot de ureolytische bacteriën had het aantal cellen hier geen invloed op de druksterkte. Het gebruik van een andere bacteriële stam (LMG 17943 ipv LMG 7120) had een significant effect op de druksterkte. Aangezien beide bacteriën afgecentrifugeerd werden, gewassen werden met hetzelfde fysiologisch water en heropgelost werden in het zelfde medium, moet dit verschil in druksterkte te wijten zijn aan de soort bacterie of de activiteit van de bacterie.

Het toevoegen van calciumacetaat aan de afgecentrifugeerde alkalifiele bacteriën (LMG 7120) zorgde voor een spectaculaire toename van de druksterkte (ongeveer 300%) ten opzichte van de mengsels met enkel afgecentrifugeerde alkalifiele bacteriën. Maar wanneer de totale druksterkte vergeleken wordt met de referentie met calciumacetaat, blijkt dat er geen significant verschil bestaat tussen beide. Dit toont aan de grote toename alleen te wijten was aan de toevoeging van calciumacetaat en niet het gevolg was van bacteriële activiteit. Het toevoegen van calciumacetaat aan de bacteriën in medium leidde slechts tot een toename van de druksterkte met 50%. Maar de resulterende druksterkte was veel lager dan de druksterkte van calciumacetaat alleen. Hetgeen aantoont dat het medium wel een negatieve invloed heeft op de druksterkte in combinatie met calciumacetaat.

Bij de gisten werd de grootste sterktetoename bekomen door de combinatie van afgecentrifugeerde gist met 25% glucose, maar de bekomen druksterkte was niet significant verschillend van de druksterkte van het mengsel met glucose alleen. Dit toont aan dat het toevoegen van gisten geen bijdrage levert tot de druksterkte.

Wat het toevoegen van bacteriën en gisten via immobilisatie betreft, bestaan grote onderlinge verschillen.

Bij de immobilisatie van de ureolytische bacteriën geven 20% AR 0/2, 40% AR 0/2 en kalksteenzand aanleiding tot procentuele toenames van de druksterkte die onderling niet significant verschillen en schommelen rond de 45%. Het toevoegen van 25% ureum heeft geen significante afname van de druksterkte bij immobilisatie op 20% en 40% AR 0/2 tot gevolg, maar wel bij de immobilisatie op kalksteenzand. Dit is te verklaren door het veel grotere aandeel micro-organismen in medium dat bij het kalksteenzand werd opgenomen. Werd de hoeveelheid ureum verlaagd tot 8,3% (of 45 g/L) dan werd geen negatief effect meer waargenomen. Dit wijst erop dat het de combinatie van de hoeveelheid medium en hoeveelheid ureum, die toegevoegd wordt, is die een bepaalde waarde moet overschrijden

om een negatief effect te hebben. Dit is dan ook meteen de verklaring waarom 25% ureum bij de immobilisatie op 40% AR 0/2 geen negatief effect had op de druksterkte, terwijl daar ook een groot aandeel micro-organismen in medium werd opgenomen. Het gebruik van *Sporosarcina pasteurii* geïmmobiliseerd op kalksteenzand + 25% ureum geeft geen aanleiding tot een negatief effect op de druksterkte. Dit is misschien te verklaren door het feit dat in het medium minder carbonaationen aanwezig waren doordat de hydrolyse van ureum minder geëvolueerd was dan bij *Bacillus sphaericus*, want wanneer ze afgecentrifugeerd zijn is er geen verschil tussen *Bacillus sphaericus* en *Sporosarcina pasteurii*.

Bij de immobilisatie van de alkalifiele bacteriën nam de druksterkte toe met 14% bij 20% AR 0/2, met 45% bij 40% AR 0/2 en met 50 % bij kalksteenzand. Deze toename is evenredig met de toename van het aandeel micro-organismen in medium dat door de respectievelijke immobilisatie in de mortel werd gebracht. De bijkomende toename van de druksterkte door het toevoegen van calciumacetaat is veel minder groot dan bij de afgecentrifugeerde bacteriën. Dit kan betekenen dat de stoffen uit het groeimedum een negatieve invloed hebben op het grote positieve effect dat calciumacetaat normaal op de druksterkte heeft. De oorsprong van het grote effect dat calciumacetaat op de druksterkte heeft is op dit moment nog niet duidelijk en in de literatuur is hieromtrent niets te vinden. Enkel bij de immobilisatie op zand in combinatie met calciumacetaat is een verschil waar te nemen tussen de twee verschillende stammen LMG 7120 en LMG 17943. Waarom bij de immobilisatie op geëxpandeerde klei eveneens in combinatie met calciumacetaat geen verschil is tussen de twee stammen is niet duidelijk.

Bij de gisten had de immobilisatie op 20% AR 0/2 een veel groter positief effect op de druksterkte dan de immobilisatie op kalksteenzand. De reden hiervoor is niet duidelijk. Het toevoegen van glucose had in beide gevallen een positief effect.

Bij de toevoegingen van carbonaat bevattende additieven bleek dat bij de Calcideco-mortels natriumcarbonaat en natriumbicarbonaat een negatief effect hadden op de druksterkte, terwijl ammoniumcarbonaat aanleiding gaf tot een verdubbeling van de druksterkte ten opzichte van de referentie. Bij de zelf samengestelde mortels daarentegen leidde ammoniumcarbonaat tot een halvering van de druksterkte ten opzichte van de referentie. Dit komt door de snelle hydrolyse van ammoniumcarbonaat in alkalisch milieu waardoor carbonaationen vrijkomen en in combinatie met calciumionen leidt dit tot een snelle precipitatie van calciumcarbonaat. Maar deze calciumcarbonaatkristallen zijn te klein en dragen niet bij tot de sterkte [44]. Bij ammoniumbicarbonaat is de afname van de sterkte minder groot hetgeen waarschijnlijk te wijten is aan het feit dat het minder wateroplosbaar is dan ammoniumcarbonaat (Tabel 4). Waarom ammoniumcarbonaat bij de Calcideco-mortels wel aanleiding geeft tot een toename van de sterkte is niet duidelijk.

4.4 Carbonatatiediepte

In [13] wordt vermeld dat de carbonatatiesnelheid afhankelijk is van de vochtigheid, de temperatuur en de windsnelheid. De verhardingssnelheid neemt af naarmate het carbonatatiefront zich verder van het oppervlak verwijderd. Maar in gemiddelde weersomstandigheden zou na 4 weken de carbonatatie tot op een diepte van 5 mm moeten zijn opgetreden. Uit de experimenten voor dit eindwerk bleek dat bij de Calcideco-referentiemortel geen verkleuring optrad na besprenkelen met fenolftaleïne, bij de andere Calcideco-mortels trad soms verkleuring op, soms niet. Hieruit werd geconcludeerd dat de bepaling van de carbonatatiediepte met behulp van fenolftaleïne kleuring niet betrouwbaar was bij de Calcideco-mortels. Bij de zelf samengestelde mortels werd wel telkens een verkleuring waargenomen en die resultaten werden dan ook om genomen in dit eindwerk.

[30] onderzocht de mogelijkheid om met behulp van een thermogravimetrische analyse (TGA) de hoeveelheid niet gecarbonateerd kalk, op verschillende afstanden van het oppervlak van de mortel en op verschillende tijdstippen na vervaardiging, te bepalen. Dit om een nauwkeuriger beeld te krijgen van de voortgang en de vorm van het carbonatatiefront. Zo is het fout om aan te nemen dat de zone die niet verkleurt bij een fenolftaleïne-kleuring volledig gecarbonateerd is, de TGA resultaten van de onderzoekers tonen aan dat tussen de 40% en 50% van de binder nog moet carbonateren op de grens tussen het verkleurde en het niet verkleurde materiaal. Uit de vergelijking van fenolftaleïne-kleuring met de TGA blijkt dat de carbonatatiediepte die de fenolftaleïne-kleuring aangeeft steeds halfweg valt tussen het begin en het einde van het carbonatatiefront. Dit toont aan dat de een fenolftaleïne-kleuring een betrouwbare en consistente methode is voor het bepalen van de gemiddelde carbonatatiediepte.

Aangezien in voorliggend werk de carbonatatiediepte enkel bepaald wordt om te verifiëren of een sterktoename het gevolg is van versnelde carbonatatie, is het aanwenden van fenolftaleïne-kleuring voldoende nauwkeurig en gerechtvaardigd.

Uit de experimenten voor dit eindwerk bleek dat de resultaten van de fenolftaleïne-kleuring soms in overeenstemming waren met de drukresultaten, maar soms ook niet. Dit toont aan dat fenolftaleïne-kleuring enkel als controlemiddel kan gebruikt worden.

4.5 Uitbloeiingen

De toevoeging van ureum en calciumacetaat gaf aanleiding tot uitbloeiingen. Dit komt doordat beide stoffen sterk wateroplosbaar zijn (Tabel 3). Daardoor kunnen ze met het verdampende water mee naar buiten treden.

Om uitbloeiingen van de zouten van organische zuren te vermijden zou men gebruik kunnen maken van andere, minder oplosbare zouten, zoals bijvoorbeeld calciumoxalaat (0,0067 g/L bij 20 °C), calciumcitraat (0,95 g/L bij 25 °C) en calciumtartraat (0,37 g/L bij 0 °C). Door Braissant werd reeds oxalaat en citraat gebruikt als organische zout ter vorming van calciumcarbonaat precipitatie [61]. Voor de toepassing van deze zouten in de mortel is verder onderzoek vereist, aangezien niet kan gezegd worden of deze zouten voldoende ter beschikking zullen staan van de bacteriën, wegens hun beperkte oplosbaarheid. Voorlopige resultaten bevestigen het uitblijven van zoutuitbloeiing bij mortelmengsels waaraan calciumoxalaat of calciumtartraat werd toegevoegd. Op het moment van het schrijven zijn nog geen drukresultaten van de mengsels met bacteriën en calciumoxalaat en calciumtartraat beschikbaar.

4.6 Snelheid van verharding

Het opvolgen van de verharding met behulp van ultrasoonmetingen weerspiegelde duidelijk verschillen in snelheden tussen de verschillende mengsels. Bovendien waren deze verschillen in overeenstemming met de druksterkte van deze mengsels; sterkere mengsels gaven aanleiding tot hogere snelheden en minder sterke mengsels tot lagere snelheden.

Door de verhouding van de snelheid op uiteinde van het prisma (positie A) tot die in het midden van het prisma (positie B) te beschouwen kon afgeleid worden of de verharding van buiten naar binnen verliep (verhouding >1) of omgekeerd (verhouding <1) of homogeen (verhouding $=1$). Enkel bij de ureolytische bacteriën werd een verhouding kleiner dan 1 vastgesteld. Hetgeen kan wijzen op eventuele bacteriële activiteit.

4.7 Kostenbalans

In deze paragraaf zal een evaluatie van de kosten gebeuren. Dit is belangrijk naar de praktijk toe waar de meerprijs voor het gebruik van deze microbiële koolstofdioxideproductie niet te hoog mag liggen. De nodige gegevens en berekeningen zijn te vinden in volgende tabellen.

Voor de prijs van calciumacetaat werd een waarde teruggevonden van 1470 €/ton [79], voor de prijs van ureum werd een waarde gevonden van 418 €/ton [80], het kalksteenzand kost ongeveer 11,7 €/ton (Carmeuse, Seilles, België), de bacteriële cultuur kost ongeveer 0,25 €/L [81] (met een celconcentratie van 10^7 CFU/ml), de prijs van Supercalco bedraagt 14 €/25 kg (Carmeuse, Seilles, België) en voor 1 m³ kraantjeswater betaalt men ongeveer 2,2 € [82].

Tabel 50: Kostenanalyse voor de bereiding van 1 L mortel met de toevoeging van bacteriën en calciumacetaat.

Product	€/bulk	€/g	g/L mortel	€/L mortel
Zand	11,7 €/ton	0,00001	1639,0	0,019
Supercalco	14 €/25 kg	0,00056	213,1	0,119
Micro-organismen	0,25 €/kg	0,00025	319,6	0,080
Calciumacetaat	1470 €/ton	0,00147	28,4	0,042
Totaal				0,260

Tabel 51: Kostenanalyse voor de bereiding van 1 L mortel met de toevoeging van bacteriën en ureum.

Product	€/bulk	€/g	g/L mortel	€/L mortel
Zand	11,7 €/ton	0,00001	1639,0	0,019
Supercalco	14 €/25 kg	0,00056	213,1	0,119
Micro-organismen	0,25 €/kg	0,00025	319,6	0,080
Ureum	418 €/ton	0,0004	14,38	0,006
Totaal				0,224

Tabel 52: Kostenanalyse voor de bereiding van 1 L mortel zonder bacteriën.

Product	€/bulk	€/g	g/L mortel	€/L mortel
Zand	11,7 €/ton	0,00001	1639,0	0,019
Supercalco	14 €/25 kg	0,00056	213,1	0,119
Kraantjeswater	2,2 €/ton	0,00000	319,6	0,001
Totaal				0,139

Uit deze vergelijking blijkt dat men voor de bereiding van 1 L kalkmortel, met de implementatie van alkalifiele bacteriën en acetaat, een extra kost moet betalen van 0,121 €. Dit is ongeveer een verdubbeling van de prijs per liter. Het gebruik van ureolytische bacteriën en ureum zou een meerkost van 0,085 €/L mortel betekenen.

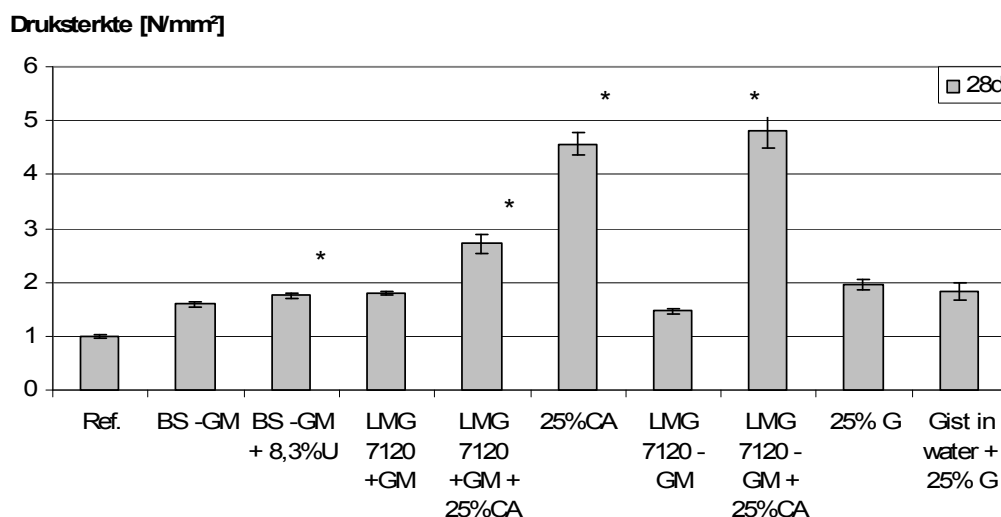
De huidige toenames van de druksterkte die bekomen werden door het toevoegen van de bacteriën en hun voedingsstof zijn onvoldoende om op te wegen tegen de meerkost die hun implementatie vergt. Bovendien geven zowel ureum als calcium acetaat aanleiding tot uitbloeiingen hetgeen onaanvaardbaar is, vooral omdat het feit dat kalkmortels geen uitbloeiingen geven beschouwd wordt als één van de voordelen van kalkmortels.

5 Besluit en verder onderzoek

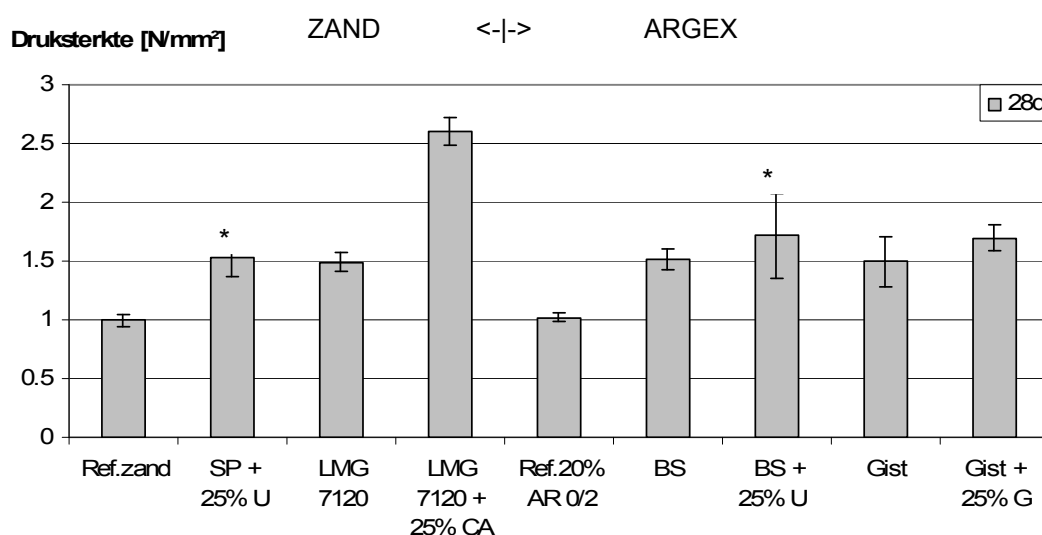
Dit eindwerk had tot doel de verharding van kalkmortels te bespoedigen door middel van een microbiële CO₂-productie. Voor deze CO₂-productie werden 3 metabolische pathways onderzocht, namelijk 1) hydrolyse van ureum met behulp van *Bacillus sphaericus* en *Sporosarcina pasteurii*; 2) oxidatie van organische zuren met behulp van *Bacillus alcalophilus* en *Alkalibacillus haloalkaliphilus* en 3) oxidatie van glucose door middel van gisten.

In eerste instantie werd ervaring opgedaan met het vervaardigen, bewaren en beproeven van kalkmortels door gebruik te maken van kant-en-klare mortels. Hierbij werd de invloed van verschillende nutriënten op de verharding van de kalkmortels nagegaan. De belangrijkste bevindingen waren dat ureum en Jack Bean Meal, calciumacetaat en ammoniumcarbonaat een positief effect hadden op de druksterkte en dat de bewaarmethode uit de norm EN 459-2:2001 niet geschikt is voor luchthardende kalkmortels.

Het toevoegen van de micro-organismen al dan niet met hun voedingsstof resulteerde in de regel tot een toename van de sterkte. Maar deze toenames waren niet van die aard dat het vooropgestelde doel, een druksterkte na 28 dagen die tenminste 25% van de sterkte van een volledig gecarbonateerde referentie bedraagt, te bereiken. Dit doel werd wel bereikt door een aantal mengsels met afgecentrifugeerde *Bacillus alcalophilus* en calciumacetaat, de grote sterkte-toename was niet te wijten aan bacteriële activiteit, maar wel aan de toevoeging van calciumacetaat. Het mechanisme dat aan de basis ligt van het grote effect van calciumacetaat op de druksterkte is niet meteen duidelijk. De vrij hoge druksterkte bereikt met de toevoeging van calciumacetaat geeft een vertekend beeld van de sterkte-toenames bekomen door de andere toevoegingen. Figuur 133 en Figuur 134 geven een overzicht van de meest veelbelovende resultaten.



Figuur 133: Druksterkte na 28 dagen van de mortels met toevoeging van micro-organismen met en zonder groeimedium (+/- GM) (BS=*Bacillus sphaericus*, U=ureum, LMG 7120=*Bacillus alcalophilus*, CA=calciumacetaat, G=glucose) (*: geeft uitbloei).



Figuur 134: Druksterkte na 28 dagen van de mortel met toevoeging van micro-organismen geïmmobiliseerd op zand en argex (BS=*Bacillus sphaericus*, SP=*Sporosarcina pasteurii*, U=ureum, LMG 7120=*Bacillus alcalophilus*, CA=calciumacetaat, G=glucose) (*: geeft uitbloei).

Dit waren de eerste experimenten met bacteriën in luchthardende kalkmortels en verder onderzoek is zeker aangewezen, maar men mag niet vergeten dat de drempel van de hoge alkaliniteit die in een kalkmortel aanwezig is misschien net iets te hoog is voor de bacteriën om te kunnen overleven. Daarom zou het onderzoek zich in de toekomst misschien eerst moeten toespitsen op het verlagen van de pH in de mortel of het gebruik van andere bindmiddelen.

Suggesties voor verder onderzoek:

- Een evaluatie van de porositeit van de microbiële mortels zou nu moeten volgen. Indien deze sterk afgenomen zou zijn, zou het gebruik van micro-organismen één van de grote voordelen van kalkmortels te niet doen
- Het maken van slijpplaatjes zou de mogelijkheid bieden om als het ware in de mortel te kijken en na te gaan of door de bacteriën werkelijk calciumcarbonaatkristallen gevormd werden of niet. Ook het gebruik van SEM beelden, een TGA analyse en titrimetrische carbonaatbepaling kunnen meer duidelijkheid geven over wat zich in de mortel afspeelt.
- Voor de praktijk is het van belang dat een mortel de geschikte verwerkbaarheid heeft. Daarom zou het onderzoek van het effect van de bacteriën op de sterkte ook moeten onderzocht worden met de verwerkbaarheid als parameter die constant gehouden wordt.
- De invloed van calciumacetaat op de mortels, zonder toevoeging van bacteriën zou nagegaan moeten worden. Omdat op dit moment nog geen verklaring gevonden is voor het grote effect dat calciumacetaat op de druksterkte heeft.

6 Referenties

1. Margaret Thomson, *Properties of Lime Mortar, understanding the nature of lime-sand mortars*, Structure magazine, 2005. p. 26-29.
2. Robert C. Mack, J.P.S., *Repointing Mortar Joints in Historic Masonry Buildings*. 1998, Technical Preservation services.
3. K. Van Balen, *Karbonatatie van kalkmortel en haar invloed op het gedrag van historisch metselwerk*, Infrastructuur in het leefmilieu, 1992. p. 155-166.
4. K. Van Balen, *Kalkboek: het gebruik van kalk als bindmiddel voor metsel- en voegmortels in verleden en heden*, Rijksdienst voor monumenten zorg, 2003.
5. Lanas J. and Alvarez J. I., *Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behavior*, in *Cement and Concrete Research*. 2003. p. 1867-1876.
6. P. Degryse, *Study of ancient mortars from Salassos (Turkey) in view of their conservation*, Cem. Concr. Res 32, 2002, 1457-1563.
7. Rodriguez-Navarro, C., E. Hansen, and W.S. Ginell, *Calcium hydroxide crystal evolution upon aging of lime putty*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(11): p. 3032-3034.
8. M.L.P. Baccaro, *The Effects of the Strong Use of Cements in Restoration: The Case of Barga Duomo (Northern Tuscany)*.
9. R. Martin, *Manuel d'architecture grecque, Tome I. Matériaux et techniques (Collection des manuels d'archéologie et d'histoire de l'art)*. Parijs, 1965.
10. J-P. Adam, *La construction romaine, Matériaux et techniques*, Parijs, 1984.
11. *Effects of mortar composition on wall leakage*, Technical notes [National Lime Association], 5, februari 1979.
12. K. Van Balen, *Karbonatatie van kalkmortel en haar invloed op historische structuren*, W.T.A. studiedag KALK, 29 mei 1997.
13. Jeff Orton, T.R.f., *Success with lime renders*, in *Institute of Historic Building Conservation*. 1998, www.ihbc.org.uk.
14. S. Holmes, *Building with lime: A practical introduction*, ITDG publishing, Rugby, 1997.
15. RDMZ, Rijksdienst voor de Monumentenzorg, Info restauratie en beheer nr. 37, september 2003.
16. B.T. Rosson, *Inelastic behavior of sand-lime mortar joint masonry arches*, Eng. Struct. 20 (1-2), 1998, 14-24.
17. A.W. Hendry, *Masonry walls: materials and construction*, Constr. Build. Mater. 15, 2001, 323-330.
18. J. Taylor, *Lime: The basics*, www.buildingconservation.com, 2000.
19. R. Hendrickx, *Workability of mortars with building lime: assessment by a panel of masons versus lab testing*, Katholieke Universiteit Leuven.
20. K. Van Balen, D.V.G., *Modelling lime mortar carbonation*, in *Department of Civil Engineering*. 1994, Materials and Structures, 1994, volume 27. p. 393-398.
21. R. Hayen, *Triaxial testing of historic masonry, test set-up and first results*, Bologne [Stremah], 2001.
22. R. Hayen, K.V.B., *The Mechanical Behaviour of Mortars in Triaxial Compression*, Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und bauinstandsetzen - MSR 2003.
23. Peter Ellis, *Gauging Lime Mortars*, www.buildingconservation.com.
24. L. Broothaers, *Zandboek Vlaanderen*, Brussel, Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, afdeling Natuurlijke Rijkdommen en Energie, 2002.
25. Mike Wye, *Hydraulicity in lime mortars*, in *Institute of Historic Building Conservation*. 1999, www.ihbc.org.uk.

26. G. De Schutter, A.-M.P., *Quantification of the water demand of sand in mortar*, Construction and Building Materials, 2004, 18. p. 517-521.
27. R.M. Bittencourt, *Mass concrete mixtures based on fineness modulus and geometrical gradation*, J. Mater Civil Eng 13, 2001, 33-40
28. P.M. Mehta, *Concrete: Structure, Properties and Materials*, New Jersey: Prentice-Hall, 1993.
29. Lawrence, R.M., et al., *Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars*. Cement and Concrete Research, 2007. **37**(7): p. 1059-1069.
30. Lawrence, R.M.H., et al., *Determination of carbonation profiles in non-hydraulic lime mortars using thermogravimetric analysis*. Thermochimica Acta, 2006. **444**(2): p. 179-189.
31. S. Pavia, *A study of the workability of natural hydraulic lime mortars and its influence on strength*, Materials and Structures, 2007.
32. B.V. Venkatarama Reddy, *Influence of sand grading on the characteristics of mortars and soil-cement block masonry*. 2007, Constr Build Mater.
33. M. Arandigoyen, *Lime-pastes with different kneading water: Pore structure and capillary porosity*, Applied Surface Science, 2005, 252. p. 1449-1459.
34. Brian Morton, *A conservation engineer's view on the use of lime mortar*, in *Institute of Historic Building Conservation*, www.ihbc.org.uk.
35. Moropoulou, A., et al., *Advanced Byzantine cement based composites resisting earthquake stresses: the crushed brick/lime mortars of Justinian's Hagia Sophia*. Construction and Building Materials, 2002. **16**(8): p. 543-552.
36. Cazalla, O., et al., *Aging of lime putty: Effects on traditional lime mortar carbonation*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(5): p. 1070-1076.
37. A. Velosa, R.V., *Use Of Additivated Lime Mortars For Old Building Rehabilitation Adapted Testing Methods* 9e DBMC congres, 2002.
38. K. Van Balen, *Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature*, Cement and Concrete Research, 2005, 35. p. 647-657.
39. Pandey, S.P. and R.L. Sharma, *The influence of mineral additives on the strength and porosity of OPC mortar*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(1): p. 19-23.
40. Mira, P., V.G. Papadakis, and S. Tsimas, *Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**(5): p. 683-689.
41. Moorehead, D.R., *Cementation by the Carbonation of Hydrated Lime*. Cement and Concrete Research, 1986. **16**(5): p. 700-708.
42. Reinhardt, H.W. and C.U. Grosse, *Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete*. Construction and Building Materials, 2004. **18**(3): p. 145-154.
43. O. Cazalla, *Three-way ANOVA interaction analysis and ultrasonic testing to evaluate air lime mortars used in cultural heritage conservation projects*, Cem. Concr. Res. 29, 1999, 1749-1752.
44. P. Baglioni, *New autogenous lime-based grouts used in the conservation of lime-based wall paintings*, Studies in Conservation 42, 1997, 43-54.
45. European patent application, nr. 90114709.0, 31 July 1990.
46. G.F. Camoin, *Microbial mediation in carbonate diagenesis*, Sedimentary geology, 126, 1-4.
47. T.J. McGinity, *New approaches to studying the microbial precipitation of carbonate minerals*, Sedimentary geology, 126, 5-8.
48. M. Grobe and H. Machel, *Saline groundwater in the Münsterland Cretaceous Basin, Germany: clues to its origin and evolution*, Marine and Petroleum Geology 19, 2002, 307-322.
49. L.H.A. Habets, *In line biological water regeneration in a zero discharge recycle paper mill*, Water Science and Technology, 35, 41-48.
50. W.A. Deer, *An introduction to the rock forming minerals*, Longman group limited, London, 1966.

51. Castanier, S., G. Le Metayer-Levrel, and J.P. Perthuisot, *Ca-carbonates precipitation and limestone genesis - the microbiogeologist point of view*. Sedimentary Geology, 1999. **126**(1-4): p. 9-23.
52. Ferris, F.G., T.J. Beveridge, and W.S. Fyfe, *Iron-Silica Crystallite Nucleation by Bacteria in a Geothermal Sediment*. Nature, 1986. **320**(6063): p. 609-611.
53. H.L. Erlich, *Geomicrobiology: its significance for geology*, Earth-science reviews, 45, 45-60.
54. T.A. McConnaughey, *Calcification generates protons for nutrient and bicarbonate uptake*, Earth-science reviews, 42, 95-117.
55. T.D. Wright, *The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region, South Australia*, Sedimentary Geology, 126 (1-4), 147-157.
56. E. Boquet, *Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon*, Nature (London) 1973, 246, 527-529.
57. Merz-Preiss, *Calcification in cyanobacteria*, Microbial sediments, 50-57.
58. Fujita, Y., *Calcium carbonate precipitation by ureolytic subsurface bacteria*, Geomicrobiology Journal, 17, 2000, 305-318.
59. J. Dick, *Biodeposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by Bacillus species*, Biodegradation, 17, 2006, 357-367.
60. V. Whiffin, *Microbial calcium carbonate precipitation for the production of biocement*, Ph.D thesis, Murdoch University, 2004.
61. O. Braissant, *Is the contribution of bacteria to terrestrial carbon budget greatly underestimated?*, Naturwissenschaften, 89(8), 366-370.
62. J.S. Leyva, *Regulation of fermentative CO₂ production by the food spoilage yeast Zygosaccharomyces bailii*, Enzyme and Microbial Technology 24, 1999, 270-275.
63. G. Orial, *La biomineralisation appliquee a la conservation du patrimoine Bilan de dix ans d' experimentation*, Restaurar la memoria, Valladolid Spanje, 2000.
64. Rodriguez-Navarro, C., et al., *Conservation of ornamental stone by Myxococcus xanthus-induced carbonate biomineralization*. Applied and Environmental Microbiology, 2003. **69**(4): p. 2182-2193.
65. Tiano, P., L. Biagiotti, and G. Mastromei, *Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones conservation: methods of evaluation*. Journal of Microbiological Methods, 1999. **36**(1-2): p. 139-145.
66. M. Dworkin, *Myxobacteria II*, American Society for Microbiology Washington D.C., 1993.
67. J.W. Morse, *The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation*, In Carbonates, Mineralogy and Chemistry (Reeder, R.J.ed.), 227-264, 1983.
68. Le Metayer-Levrel, G., *Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony*, Sedimentary Geology, 126(1-4), 25-34, 1999.
69. G. Orial, *Les mortiers Biologiques: une solution pour la conservation de la sculpture monumentale en pierre*, Colloquium 'Art Biology and Conservation 2002'.
70. J.L. Day, *Microbiologically induced sealant for concrete crack remediation*, Proceedings of the 16th ASCE Engineering Mechanics Conference, Seattle, 2003.
71. Gollapudi, U.K., et al., *A New Method for Controlling Leaching through Permeable Channels*. Chemosphere, 1995. **30**(4): p. 695-705.
72. L. Zhong, *A new microbial plugging process and its impact on fracture remediation (SPE 30519)*, Proceedings of the 70th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Dallas, Texas, 703-715, 1995.
73. J.T. De Jong, *Microbially Induced Cementation to Control Sand Response Undrained Shear*, J. Geotech. and Geoenviron. Engrg., 132(11), 1381-1392, 2006.
74. S. Mwaluwinga, *The influence of urea in concrete*, Cem. Concr. Res., 27(5), 733-745, 1997.

75. L. Castellani, *Identification of proteinaceous adhesives in the wooden backing of Piero della Francesca's painting Pala of Saint Bernardino: a gas chromatographic study*, Journal of Cultural Heritage 2, 209-215, 2001.
76. B.Craeye, *De beperking van autogene krimp met behulp van interne nabehandeling*, scriptie, 2005-2006.
77. A. Peschard, *Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages*, Cem. Concr. Res., 34, 2153-2158, 2004.
78. S. Knaus, *Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete*, Carbohydrate Polymers 53, 383-394, 2003.
79. Website, Dandong Zhonghe Chemical Plant: www.zhonghe-chem.com; bezocht op 18/05/2008.
80. Website:, www.fertilizerworks.com/html/market/TheMarket.pdf; bezocht op 18/05/2008.
81. B. Eggermont, *Microbiële depositie van calcium carbonaat*, scriptie, 2006.
82. PIDPA-Website, www.pidpa.be/nl/klant/pidpa/tarieven.htm; bezocht op 18/05/2008.