

Wpływ nanometrycznego karbonizatu z łupin pestek moreli na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych

The effects of apricot kernel shell nanobiochar on mechanical properties of cement composites

Mehmet Sisman¹, Egemen Teomete^{2,*}, Jale Yanik³, Ugur Malayoglu⁴, Gozde Duman Tac³

¹Graduate School of Natural and Applied Sciences, Dokuz Eylul University, Izmir, Turkey

²Department of Civil Engineering, Dokuz Eylul University, Izmir, Turkey

³Department of Chemistry, Ege University, Izmir, Turkey

⁴Department of Metallurgical and Materials Engineering, Dokuz Eylul University, Izmir, Turkey

*Corresponding author: E. Teomete, e-mail: egemen.teomete@deu.edu.tr

Streszczenie

Waloryzacja odpadów rolniczych jest ważna zarówno pod względem ekonomicznym jak i środowiskowym. Celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania karbonizatu z pestek moreli jako wypełniacza do poprawy właściwości mechanicznych zaprawy i wspomagania sekwestracji CO₂. Karbonizat został wyprodukowany w wyniku pirolizy łupin pestek moreli w temperaturze 500°C. Karbonizat o wymiarach mniejszych niż 500 nm otrzymano w procesie wysokoenergetycznego mienia kulowego. Do określenia morfologii ziaren karbonizatu użyto skaningowego mikroskopu elektronowego. Krbonizat w różnych procentach objętościowych [0,00-0,04-0,06-0,08-0,12-0,15%] dodawano do zaprawy. Zaprawę formowano w beleczki o wymiarach 40x40x160 mm. Po dojrzewaniu w wodzie w temperaturze 20°C przez 28 dni wykonano badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Mieszanka zawierająca 0,04% objętości nanometrycznego karbonizatu wyróżniała się wzrostem wytrzymałości na zginanie i ściskanie odpowiednio o 5% i 15%, a jej energia pękania przy zginaniu i ściskaniu wzrosła odpowiednio o 98% i 38% w stosunku do zaprawy referencyjnej. Ponadto, w mieszance o zawartości 0,12% objętości nastąpił wzrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie odpowiednio o 32% i 11%. Natomiast wzrost energii pękania przy zginaniu i ściskaniu wyniósł odpowiednio 52% i 25% w porównaniu z zaprawą referencyjną. Wyjaśniono mechanizmy wpływu nanometrycznego karbonizatu na płynięcie, wytrzymałość i energię pękania. Ziarna karbonizatu mostkują pęknięcia, odwracając je, działając jako miejsca nukleacji hydratacji, wzmacniając matrycę przez jej porową strukturę i rozwijając wewnętrzne twardnienie, co prowadzi do wzrostu wytrzymałości i energii pękania. Badanie to wykazuje, że karbonizat produkowany z łupiny pestek moreli ma potencjał

Summary

Valorization of agricultural wastes is important both economically and environmentally. This study aimed to investigate the use of biochar as a filler to improve the mechanical properties of mortar and to help sequester CO₂. The biochar was produced by pyrolysis of apricot kernel shell at 500 °C. Nanobiochar particles with dimensions less than 500 nm were obtained by high-energy ball milling process. Scanning electron microscope was used for determining the morphology of nanobiochar. The nanobiochar at different volume percentages [0.00-0.04-0.06-0.08-0.12-0.15%] was added to mortar. The mortar was casted into 40x40x160 mm molds. After water curing at 20°C for 28 days, compressive strength and flexural strength tests were performed. The mixture containing 0.04% nanobiochar by volume had an increase in flexural and compressive strengths by 5% and 15% respectively, while its fracture energies for flexure and compression increased by 98% and 38% respectively compared to the reference mortar. Furthermore, the mixture having 0.12% volume had an increase in flexural and compressive strengths by 32% and 11%, respectively, while the increase in fracture energies for flexure and compression was 52% and 25%, respectively, compared to the reference mortar. The mechanisms of nanobiochar effect on flow, strength, and fracture energy were enlightened. The nanobiochars bridge the cracks, divert the cracks, act as hydration nucleation sites, enhance the matrix by its porous structure, and developed internal curing that led to increase in strength and fracture energy. This study suggests that the biochar produced from the apricot kernel shell has the potential to be used as a carbon sequestering mixture to improve performance of mortar and thereby utilizing waste as a construction material, contributing to the economy and environment.

do wykorzystania jako mieszanina sekwestrująca węgiel w celu poprawy efektywności zaprawy, a tym samym wykorzystania odpadów jako materiału budowlanego, przyczyniając się do rozwoju gospodarki i ochrony środowiska.

Słowa kluczowe: zaprawa, właściwości mechaniczne, karbonizat, łupina pestki moreli, sekwestracja dwutlenku węgla

1. Wprowadzenie

Beton stanowi jeden z najczęściej stosowanych materiałów budowlanych na świecie. Równocześnie przemysł cementowy jest jednym z głównych źródeł emisji CO₂, odpowiedzialnym za około 7% globalnej antropogenicznej emisji gazów cieplarnianych. Jest to spowodowane dużym zużyciem energii, związanym z produkcją cementu, który jest głównym składnikiem betonu (1). Wytrzymałość, plastyczność i trwałość betonu są ściśle związane z jego podstawowym składnikiem, którym jest cement.

Wraz z rosnącym zapotrzebowaniem na efektywne materiały budowlane, wielu badaczy prowadzi prace nad produkcją tych materiałów, o lepszych właściwościach użytkowych. Przed wszystkim dotyczy to właściwości mechanicznych, termicznych i wytrzymałości, co próbuje się poprawić przez dodawanie krzemiu, jako SiO₂, a także TiO₂, Fe₂O₃ i Al₂O₃. Obejmuje to również glinę i nanorurki węglowe – CNT, w szczególności, w nanoskali (2).

Dodatek nanocząstek do materiałów cementowych może pełnić rolę wypełniacza, poprawiając gęstość matrycy i ograniczając wzrost mikroporów. Nanocząstki mogą także ułatwiać procesy wtórne, przebiegające w matrycy cementowej i przyczyniać się do zwiększenia wytrzymałości zaczynu (3). Wydaje się jednak, że zjawisko zbryclinga oraz stosunkowo duży koszt, ograniczają zastosowanie nanocząstek w materiałach kompozytowych, opartych na cementie (4). Z tego względu dobrym rozwiązaniem może być materiał, który zapobiega emisji dwutlenku węgla i poprawia właściwości użytkowe kompozytu cementowego. Obecnie, ze względu na małą przewodność cieplną, dużą trwałość chemiczną i małą palność biologicznego węgla, powstałego w wyniku pirolizy, rośnie zainteresowanie jego zastosowaniem, jako dodatkiem i zamiennikiem cementu w kompozytach cementowych. Ma to na celu poprawę właściwości mechanicznych i trwałości betonu (5).

Piroliza jest procesem termochemicznym, w którym materiały organiczne są podgrzewane do temperatury około 400-600°C, w atmosferze wolnej od tlenu. Rozmaite rodzaje materiałów węglowych, pochodzących z odpadów drzewnych (6), np. gałęzi jabłoni (8), wiór dębowych i sosnowych (7), a także rolniczych i zwierzęcych. Są to także odpady przemysłowe oraz biomasa w zawiesinie wodnej, łuski ryżowe (9), skórki z bananów (10), łupiny z orzechów ziemnych (11) i ściółka dla drobiu (12). Należą do nich także odpady spożywcze (13), pozostałości po destylacjiropy naftowej (14), komunalne osady ściekowe (15,16) i bio-masa z alg (17). Można je przekształcić w produkty ciekłe, stałe i gazowe, które nazywane są odpowiednio bio-olejem, bio-węglem – karbo-

Keywords: mortar, mechanical properties, nanobiochar, apricot kernel shell, carbon sequestration

1. Introduction

Concrete is one of the most used construction materials worldwide. However, cement industry is one of the major contributors to CO₂ emissions, approximately 7% of global anthropogenic greenhouse gas emissions, because of the energy intensive processes involved in the production of cement, which is the component in concrete (1). Therefore; nowadays, strength, toughness, and durability are becoming increasingly important features in concrete formation. Recently, with the increasing demand for high-performance building materials, many researchers have been producing construction materials with improved performances such mechanical, thermal, and durability by the incorporation of materials such as silicon dioxide, titanium dioxide, iron oxide [Fe₂O₃], aluminum oxide, clay and carbon nanotubes [CNTs], in particularly at the nanoscale (2).

The addition of nanoparticles to cementitious materials can act as a filler agent, producing a dense matrix and reducing the growth of micropores. Nanoparticles may also help in the secondary reactions forming cement composite and contribute to the development of strength (3). However, agglomeration phenomena and relatively high cost seem to limit the application of these nanoparticles in cement-based composite materials (4). Therefore, a material that sequesters carbon and improves the performance of the cement composite can be a potential solution. Recently, due to the low thermal conductivity, high chemical stability, and low flammability of biochar produced by pyrolysis, there is a growing interest in the use of biochar as an additive and cement replacement in cementitious composites to improve mechanical and durability performance (5).

Pyrolysis is a thermochemical process in which organic materials are heated to the temperature range of 400-600°C under oxygen free atmosphere. Various types of carbonaceous materials from woody, agricultural, animal and human waste, industrial waste, and aquatic biomass such as waste wood (6), oak and pine chips (7), apple tree branches (8), rice husk (9), banana peels waste (10), peanut shell (11), poultry litter (12), food waste (13), oil distillation residue (14), municipal sewage sludge (15,16), and algal biomass (17) can be converted into liquid, solid and gas products which are called bio-oil, biochar and pyrolysis gas, respectively (18,19). Biochar mostly contains aromatic forms of carbon that cannot be readily returned to the atmosphere as CO₂ even under favorable environmental conditions (20). Therefore, biochar is commonly considered a “carbon-negative” material, since carbon is sequestered for many years. There have been a number of studies regarding the addition of biochar into cement to improve

nizatem i gazem powstającym w wyniku pirolizy (18,19). Karbonizat zawiera głównie aromatyczne formy węgla, które nie mogą być łatwo zwrócone do atmosfery jako CO₂, nawet w sprzyjających warunkach środowiskowych (20). Dlatego karbonizat jest powszechnie uważany za materiał o ujemnym bilansie węglowym, gdyż węgiel ulega sekwestracji przez wiele lat.

Przeprowadzono szereg badań dotyczących dodawania karbonizatu do cementu, w celu poprawy jego właściwości mechanicznych. Ahmad i in. (21) przygotowali zwięzłe mikrocząstki [1-2 μm], z bambusa metodą pirolizy, które dodawano w ilości 0,05-0,20%, do zaczynu cementowego. Dodatek cząstek bambusa z hydrolyz, w ilości 0,08% wagowo powodował wzrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie, odpowiednio o 20% i 30%, w stosunku do wzorca. Khushnoor i in. (22) stwierdzili wzrost wytrzymałości na zginanie o około 70%, przy dodatku wagowym 0,2% karbonizatu, pochodzącego z włókien odpadowych, wytłoczony z trzciny cukowej. Badania przeprowadzone przez Restuccia i Ferro (23) wykazały, że dodatek 0,5% karbonizatu z łupin orzechów laskowych o wielkości cząstek, w zakresie od 300 nm do 15 μm, spowodował wzrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie odpowiednio o 44,5% i 64%, w stosunku do zaprawy kontrolnej. Gupta i in. (24) podali, że zawartość 1% masowo karbonizatu o wielkości 10,7 μm, wyprodukowanego ze zmieszanych trocin w temperaturze 500°C, może zwiększyć wytrzymałość na ściskanie o około 16% i około 13% wytrzymałość na zginanie, zaprawy cementowej. Wu i in. (25) zastąpili w zaprawie surowe kruszywo z łupin z pestek moreli, kruszywem z karbonizatu. Mieszanka zawierająca bio-węgiel z łupin z pestek moreli, miała największą wytrzymałość na ściskanie i zginanie, większą odpowiednio o 44,2% i 54,6%, w porównaniu z mieszanką zawierającą pestki moreli. Ponadto zastosowanie karbonizatu w zaprawie, wpływa nie tylko na polepszenie właściwości mechanicznych kompozytów cementowych, ale również na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, przez sekwestrację węgla, dzięki jego obojętnej chemicznie i bogatej w węgiel postaci (26,27). Roberts i in. (28) podali, że wychwytywanie i składowanie dwutlenku węgla, jako dodatku w formie surowca, może zapewnić 62% do 66% całkowitego zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. W badaniach przeprowadzonych przez Guptę (29) wykazano, że zaprawy cementowe zawierające bio-węgiel, jednak głównie CO₂, miały mniejszy wpływ na globalne ocieplenie i zmniejszony poziom jego emisji, w porównaniu z zaprawami, bez bio-węgla. W innej pracy Gupta (30) stwierdził, że karbonizat, otrzymany z trocin mieszanych, może powodować zmniejszenie ekwiwalentu dwutlenku węgla o 5-6% – CO₂-eq, w stosunku do zaprawy, bez karbonizatu. Praneeth i in. (31) wykorzystali karbonizat, uzyskany ze ściółki dla drobiu, do zastąpienia piasku w zaprawie murarskiej. Po zastąpieniu 40% piasku bio-węglem, emisja CO₂ zmniejszyła się o 20%, w porównaniu z zaprawą kontrolną.

Karbonizat otrzymany w wyniku powolnej pirolizy łupin z pestek moreli, w temperaturze 500°C, został w tym badaniu rozdrobniony do skali nanometrycznej w procesie mielenia, w młynie kulowym. Turcja jest jednym z największych producentów moreli na świecie, z roczną produkcją świeżych i suchych owoców na poziomie 833 tys. ton w 2020 roku, według Turkish Grain Board.

the mechanical performance. Ahmad et al. (21) prepared carbonized micro particles [1-2 μm] from bamboo by pyrolysis, which was added at 0.05-0.20% of cement by weight to cement paste. 0.08% by weight addition of hydrolyzed bamboo particles resulted in the increase of flexural strength and compressive strength by 20% and 30% compared to reference, respectively. Khushnoor et al. (22) reported an increase in flexural strength by about 70% by the addition of 0.2% by weight of biochar, derived from waste bagasse fibers. Another study conducted by Restuccia and Ferro (23) showed that 0.5% by weight addition of hazelnut shells biochar at the nanoscale – particle size distribution in the range of 300 nm to 15 μm resulted in an increase of flexural strength and compressive strength by 44.5% and 64% compared to control mortar, respectively. Gupta et al. (24) which constitutes a major fraction of disposed waste. Pyrolysis of wood waste to produce biochar, that can be used as additive in cement mortar, is a viable alternative to increase recycling rate of woody residues. This article explores influence of biochar, prepared from mixed wood saw dust, on strength, elastic modulus, drying shrinkage and permeability of cement mortar. Biochar prepared by pyrolysis at 300 °C (BC 300) reported that 1% by weight biochar [10.7 μm] produced from mixed sawdust at 500°C can increase about 16% the compressive strength and about 13% the flexural strength of cement mortar. Wu et al. (25) replaced of raw apricot shell aggregate with apricot shell biochar aggregate in cement mortar mixture. The apricot shell biochar containing mixture had the highest compressive strength and flexural strength, increased by 44.2% and 54.6%, respectively, compared to the apricot kernel containing mixture. Moreover, application of biochar into mortar has an effect not only on enhancing mechanical properties of cementitious composites but also on reducing net greenhouse gas emissions through sequestering carbon due to its chemically inert, undegradable, and carbon-rich form of charcoal (26,27). Roberts et al. (28) have reported that carbon capture and storage of biochar addition as a feedstock can provide for 62% to 66% of total greenhouse gas emission reductions. In a study by Gupta (29) showed that cement mortars containing both saturated with CO₂ and unsaturated biochars had lower net global warming potential and reduced CO₂ emission levels in comparison with mortars without biochar. Another study by Gupta (30) found that saturated biochar with CO₂ produced from mixed sawdust can lead to a 5–6% reduction in carbon dioxide-equivalent – CO₂-eq than mortar without biochar. Praneeth et. al (31) used the biochar obtained from the poultry litter for the replacement of the sand in mortar. When the sand was replaced with 40% biochar, CO₂ emissions decreased by 20% compared to the control mortar.

The biochar obtained by slow pyrolysis of the apricot kernel shell at 500°C, was ground to nanometer scale by ball-milling process in this study. Because Turkey is one of the world's largest apricot producers with an annual yield of fresh and dry fruit. 833 thousand tons of fresh apricot were produced in 2020 according to Turkish Grain Board. The apricot kernel shell is an agricultural by-product obtained in large amounts, and these shells mostly are used to produce energy for domestic purposes by direct combustion. The aim of this study was to investigate the effect of biochar addition

Łupiny z pestek moreli, to produkt uboczny rolnictwa uzyskiwany w dużych ilościach, a łupiny w większości są wykorzystywane do produkcji energii na potrzeby domowe, metodą bezpośredniego spalania. Celem pracy było zbadanie wpływu dodatku karbonizatu na właściwości mechaniczne mieszanek zapraw. Nanometryczny karbonizat dodano do zaprawy cementowej, w różnych objętościach. Określono wpływ dodatku karbonizatu na urabialność i właściwości mechaniczne zapraw, przede wszystkim na wytrzymałość i energię pękania.

2. Materiały i metody

W mieszkach zapraw zastosowano cement portlandzki CEM II B-M (L-W) 42.5R oraz piasek, o uziarnieniu 0-5 mm, pochodzący z firmy Batı Anadolu Cement Industry Co., w Izmirze. Ciężary właściwe cementu i piasku wynosiły odpowiednio 2980 kg/m^3 oraz 2630 kg/m^3 . W celu osiągnięcia lepszej urabialności, podczas mieszania zastosowano superplastyfikator Sika Viscocrete Hi-Tech30. Gęstość plastifykatora wynosiła 1090 kg/m^3 . Łupiny z pestek moreli zostały dostarczone przez lokalny zakład produkujący soki, w Malaty. Gęstość właściwa łupin z pestek moreli wynosił 1320 kg/m^3 .

Doświadczalnie przeprowadzono pirolizę w celu uzyskania karbonizatu, w reaktorze ze stałym złożem ze stali nierdzewnej, o średnicy 6 cm i wysokości 21 cm. Na rys. 1 przedstawiono typowy proces pirolizy i jego produkty. W trakcie doświadczenia, do reaktora wprowadzono 100 g łupin, z pestek moreli. Układ podgrzano do temperatury 500°C , z szybkością 10°C/min , w warunkach przepływu azotu z szybkością 50 ml/min i utrzymywano w tej temperaturze przez 1 godzinę. Następnie, reaktor ochłodzono do temperatury pokojowej, w strumieniu azotu.

Produkt stały w reaktorze, którym był karbonizat zważono, przy czym wydajność masowa procesu, wynosiła 29%. Na rys. 2 przedstawiono łupinę z pestek moreli oraz karbonizat, uzyskany w wyniku pirolizy.

Przed zmieszaniem z zaprawą, karbonizat rozdrobniono do wielkości ziaren $<500 \text{ nm}$, w celu uzyskania dużej powierzchni i zwiększenia miejsc powierzchniowo czynnych, przy użyciu młyna kulowego – Fritsch Premium Line Pulverisette 7. Mielenie przebiega głównie w wyniku uderzania kul, z wysoką energią oraz częściowo przez tarcie między kulami mielącymi, a powierzchnią wewnętrzną, bębna mielącego (33). Gęstość właściwa karbonizatu wyniosła 1185 kg/m^3 . Zawartość węgla w zmielonym karbonizacie oznaczono za pomocą analizy CHNS-Leco TruSpec Micro CHNS. Wyniki przedstawiono w tablicy 1. Masową zawartość procentową tlenu obliczono, odejmując zawartość C, H, N i popiołu. Stopień aromatyczności i długoterminowej trwałości bio-węgla, zależy od stosunku molowego wodoru do węgla – H/C i tlenu do węgla – O/C. Nanometryczny karbonizat zawierał 81,5% węgla, zaś molowe stosunki O:C i H:C wynosiły odpowiednio; 0,13 i 0,54. Mały stosunek O/C i H/C wskazuje na duży udział trwałego węgla i małą ilość grup reaktywnych, w strukturze karbonizatu, a karbonizat o stosunku O/C $< 0,20$, ma dużą trwałość. Jest to ważny czynnik,

on mechanical properties of mortar mixtures. The nano-sized biochar was added to cement mortar at different percentages by volume. The influence of nanobiochar addition on workability and mechanical properties of mortars – strength, fracture energy, was determined.

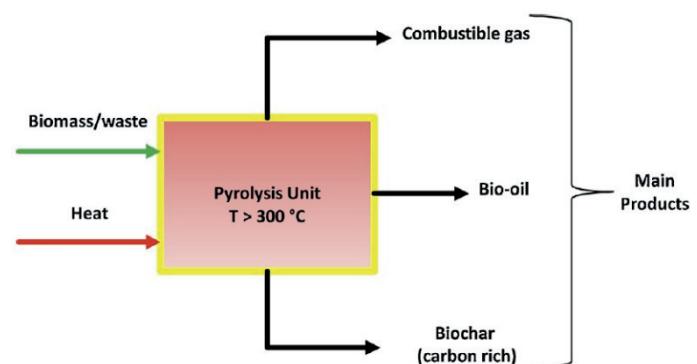
2. Materials and methods

Portland-composite cement [CEM II B-M (L-W) 42.5R] supplied by Batı Anadolu Cement Industry Co. and sand with a particle size of 0-5 mm supplied by Batıbeton Industry Inc. were used in the mortar mixtures. The specific gravity of the cement and the sand were 2980 kg/m^3 , 2630 kg/m^3 , successively. Sika Viscocrete Hi-Tech30 superplasticizer was used to achieve workability during mixing. The density of the plasticizer was 1090 kg/m^3 at 20°C . The apricot kernel shell was supplied by a local juice production plant in Malatya. The specific gravity of apricot kernel shell was determined as 1320 kg/m^3 . Pyrolysis experiments were carried out to obtain biochar in a fixed-bed design and stainless-steel reactor, with 6 cm in diameter and 21 cm in height. Fig. 1 shows the typical pyrolysis process and its products.

In an experimental run, 100 g of apricot kernel shell was placed into the reactor. The system was heated to 500°C with a heating rate of 10°C/min under nitrogen flow at a rate of 50 ml/min and hold at that temperature for 1 hour. The reactor was then cooled down to room temperature under nitrogen flow. The solid product in the reactor [biochar] was weighted and the mass yield of biochar was calculated as 29%. Fig. 2 shows the apricot kernel shell and the produced biochar by pyrolysis.

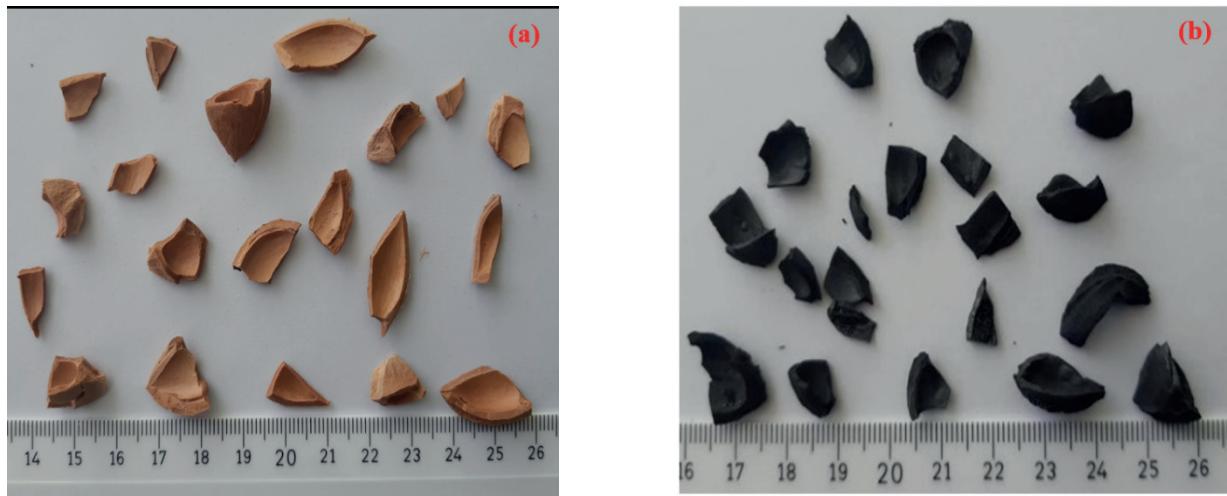
Before mixing into mortar, the biochar was ground to the nanoscale [$<500\text{nm}$] to give a high surface area and increased surface-active sites by using a ball-mill – Fritsch Premium Line Pulverisette 7. Grinding takes place primarily through the high-energy impact of grinding balls and partially through friction between grinding balls and the wall of the grinding bowl (33). The specific gravity of the biochar was 1185 kg/m^3 .

The carbon content of the nanobiochar was determined by using CHNS analysis – Leco TruSpec Micro CHNS. The results are presented in Table 1. Mass percentage of oxygen was calculated



Rys. 1. Schemat typowego procesu pirolizy (32)

Fig. 1. Schematic of a typical pyrolysis process (32)



Rys. 2. (a) Łupiny z pestek brzoskwini i (b) łupiny po pirolizie

Fig. 2. (a) Raw apricot kernel shell and (b) produced biochar by pyrolysis.

zabezpieczający przed zmianami właściwości, gdy karbonizat, znajduje się w kompozytach cementowych (34). Stosunek H:C mniejszy od 0,70 oznacza, że materiał w wyniku procesu pirolizy uległ przemianom chemicznym (35). Ponadto, Das i in. (36) stwierdzili, że węgiel w karbonizacie, zapewnia trwałość jego cząstkom, co wpływa na właściwości mechaniczne kompozytu cementowego.

Morfologię i rozkład wielkości cząstek karbonizatu, jak również mikrostrukturę stwardniałych zapraw kompozytowych, badano pod skaningowym mikroskopem elektronowym – COXEM EM-30 Plus, przy potencjale przyspieszającym 20 kV.

Zaprojektowano mieszanki w celu określenia wpływu procentowego udziału objętościowego karbonizatu z łupin pestek moreli, na właściwości mechaniczne zaprawy. Stosunek wodno-spojowy wynosił 0,47. Ilości materiałów w jednym m³ zaprawy przedstawiono w tablicy 2.

Karbonizat rozproszono w zawiesinie z wody destylowanej i plastyfikatora. W tym celu wodę i plastyfikator mieszano najpierw w szklanej zlewce, za pomocą mieszadła magnetycznego, stosując 1500 obrotów/min, przez 5 minut. Następnie do roztworu dodawano wymaganą ilość sproszkowanego karbonizatu, który mieszano jeszcze przez 30 minut. Uzyskaną mieszaninę poddano sonikacji przez 30 minut, w łażni ultradźwiękowej –Everest CleanEx-2511, aby zapewnić dobre uśrednienie i zapobiec zjawisku zbrylania się cząstek karbonizatu. Po zakończeniu sonikacji, mieszaninę ponownie mieszano, za pomocą mieszadła magnetycznego, z prędkością 1500 obrotów/min, w ciągu 30 minut.

Piasek i cement zmieszano, w stanie suchym. Płynną mieszaninę zawierającą karbonizat, dodawano do suchej mieszaniny w dwóch

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD PIERWIĄSTKOWY [C, H, N I S] I ZAWARTOŚĆ POPIOŁU W UZYSKANYM KARBONIZACIE [% MASY]

ELEMENTAL COMPOSITION [C, H, N, AND S] AND ASH CONTENT OF PRODUCED BIOCHAR (% BY MASS)

Składnik / Components	C	H	O	N	S	H/C	O/C	Popiół / Ash content
Karbonizat / Biochar	81.53	3.65	13.73	0.00	0.00	0.54	0.13	1.09

by subtracting the percentage of C, H, N, and ash content. The molar ratio of hydrogen to carbon – H/C and oxygen to carbon – O/C determine the degree of aromaticity and long-term stability of the biochar. The nanobiochar showed carbon content, the O:C and H:C ratio of 81.5, 0.13, and 0.54, respectively. Low O/C and H/C ratio means presence of high fraction of stable carbon and low contents of reactive groups in the biochar structure, and biochar with O/C ratio < 0.20 tends to have a high stability – an important factor for avoiding changes in properties, when the biochar is in cement composites (34). H:C ratio of below 0.70 means that the biochar is thermo-chemically “converted”, thus substantial changing to the carbon structure occurred due to the pyrolysis process (35). Moreover, Das et al. (36) reported that the stable carbon in the biochar serves toughness to biochar particles, which attributes to the mechanical properties of the biochar-cement composite.

The morphology and particle size distribution of the nanobiochar and hardened mortar composites were investigated by scanning electron microscope – SEM, COXEM EM-30 Plus, operated at 20 kV accelerating potential.

Mixtures were designed to determine the effects of the total volume percentage of apricot kernel shell nanobiochar on the mechanical properties of mortar. Water/binder ratio was 0.47. The amounts of the materials used in one m³ of mortar were shown in Table 2.

Three prismatic samples – 40×40×160 mm were prepared for each mixture. The biochar was dispersed in a solution of distilled water and plasticizer. For dispersion, water and plasticizer were mixed in a glass beaker by using the magnetic stirrer at 1500 rpm for 5 minutes and the required quantity of powdered biochar was added to the solution that was mixed for 30 minutes more. Then,

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD ZAPRAW DLA RÓŻNYCH DODATKÓW KARBONIZATU W KG/M³.MIX DESIGN OF MORTAR FOR VARIOUS BIOCHAR PROPORTIONS IN KG/M³.

Karbonizat, % obj. /Biochar, vol. %	0.00	0.04	0.06	0.08	0.12	0.15
Karbonizat / Biochar	0.00	0.47	0.71	0.95	1.43	1.79
Cement CEM II	484.7	484.7	484.7	484.7	484.7	484.7
Kruszywo drobne 0-5 mm / Fine aggregate 0-5 mm	1472.0	1470.9	1470.4	1469.9	1468.9	1468.1
Woda / Water	253.3	253.2	253.2	253.2	253.2	253.2
Upłynniacz / Superplasticizer	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4

częściach i za każdym razem mieszano ręcznie. Następnie mieszankę mieszano z prędkością 140 obrotów/min, przez 30 sekund, a następnie z prędkością 280 obrotów/min, przez dodatkowe 150 sekund, za pomocą mieszarki do zapraw. Przed zaformowaniem mieszanki przeprowadzono badania konsystencji zaprawy metodą rozpływu, które pokazano na rys. 3. Badanie konsystencji zaprawy metodą rozpływu przeprowadzono zgodnie z normą ASTM C1437-15 (37).

Sprzęt do badania konsystencji metodą rozpływu składa się ze stołu rozpływowego oraz stożka opadowego, który jest otwarty u góry i u dołu i ma 60 mm wysokości, 70 mm średnicy górnej oraz 100 mm średnicy podstawy.

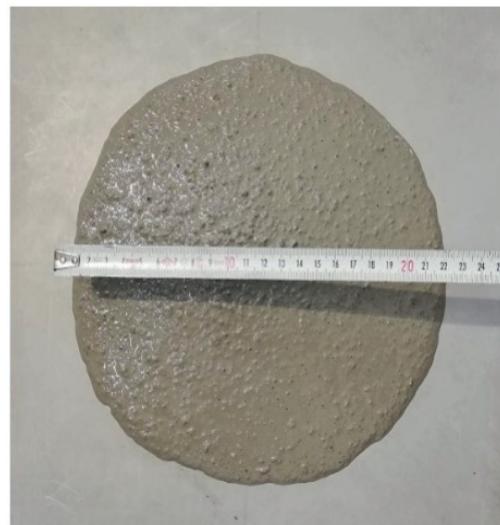
Rozpływ zaprawy mierzono przez określenie średnicy rozpływu świeżej zaprawy, na płytce. Po przeprowadzeniu badania konsystencji metodą rozpływu, zaczyn z zaprawy przelano do form, które przechowywano przez 24 godziny. Na koniec próbki rozformowano, twardniały w wodzie przez 28 dni w temperaturze 20°C i pozostawiono w środowisku laboratoryjnym na 7 dni, w celu ustalenia wilgotności.

Badania wytrzymałości na zginanie przeprowadzono dla trzech próbek z każdej mieszanki. Badania wykonywano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Shimadzu AGSX, o maksymalnym obciążeniu 300 kN oraz oprogramowania badawczego TRAPE-

the mixture was sonicated for 30 minutes in an ultrasonic bath – Everest CleanEx-2511 to allow a good homogenization of the compound and to prevent agglomeration of nanobiochar particles. As soon as sonication ended, the mixture was again mixed using the magnetic stirrer at 1500 rpm for 30 minutes.

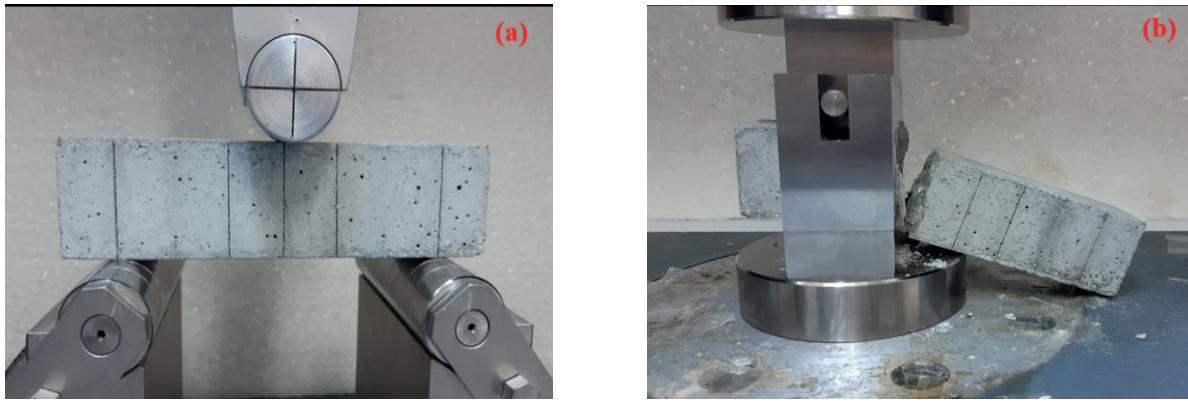
After dispersion process, sand and cement were mixed in dry mode. Nanobiochar liquid mixture was added to the dry mixture in two parts and mixed manually each time. Then the mixture was mixed at 140 rpm for 30 seconds and at 280 rpm for further 150 seconds with a mortar mixer. Before pouring into molds, mortar flow tests were carried out as shown in Fig. 3. The flow table test of the mortar was performed in accordance with the ASTM C1437-15 (37). Flow test equipment consists of flow table and cone that is open at the top and at the bottom, has 60 mm height, 70 mm top diameter, 100 mm base diameter. Flow of mortar was measured by determining the diameter of the fresh mortar flowed on a plate. Following the flow test, the mortar paste was poured into molds, which were kept for 24 hours. Finally, the prism shaped samples were demolded, cured in water for 28 days at 20°C and left in laboratory environment for 7 days in order to reach steady state moisture content.

Flexural strength tests were carried out for three samples per mixture. The tests were performed using Shimadzu AGSX mechanical testing machine with 300 kN capacity and the testing software of



Rys. 3. Badanie rozpływu zaprawy

Fig. 3. Mortar flow test



Rys. 4. Próba zginania (a) i ściskania (b) zaprawy

Fig. 4. Flexural (a) and compression (b) tests of mortar

ZIUM X. Dla próbek przeprowadzono próbę zginania trypunktowego, z prędkością 0,2 mm/min zgodnie z normą ASTM C1609 (38). Następnie przeprowadzono próbę ściskania obu połówek próbek, uzyskanych w próbie zginania, z prędkością 0,5 mm/min – zgodnie z normą ASTM C349 (39), jak to przedstawiono na rys. 4. Przeprowadzono sześć prób ściskania, dla każdej mieszanki, a wyniki podano jako średnie z tych oznaczeń.

Wyniki prób zginania obejmowały wytrzymałość na zginanie oraz energię pękania, którą obliczano z pola powierzchni pod krzywą: obciążenie–przemieszczenie środkowe. Wyniki prób ściskania obejmowały wytrzymałość na ściskanie i energię pękania, przy ściskaniu. Tę energię obliczano z pola powierzchni pod krzywą – obciążenie–przemieszczenie, aż do maksymalnego obciążenia.

3. Wyniki doświadczalne i dyskusja

Jak wynika z rys. 5, zmielony karbonizat uzyskany z łupin pestek moreli, ma cząstki o nierównomiernym kształcie, a ich minimalna wielkość wynosiła średnio 350 nm. Porowatą mikrostrukturę o wielkości porów większej niż 500 nm można stwierdzić na skutek uwalniania lotnych substancji organicznych z surowca, podczas pirolizy.

Po dodaniu karbonizatu do zaprawy, struktura porów może odgrywać ważną rolę podczas wstępного twardnienia, ponieważ część wody z mieszanki byłaby zatrzymywana przez pory w karbonizacie (24). Dzięki temu cząstki karbonizatu mogą pełnić rolę wewnętrznego zbiornika wilgoci, który wspomaga proces hydratacji, nawet w przypadku braku zewnętrznego doprowadzenia wody. Morfologia powierzchni i struktura porowata bio-węgla zależy od temperatury pirolizy i rodzaju surowca. Przy wzroście temperatury powierzchnia staje się bardziej nierównomierna i porowata (40). Nierówności mogą poprawić wiązanie karbonizatu do matrycy cementowej.

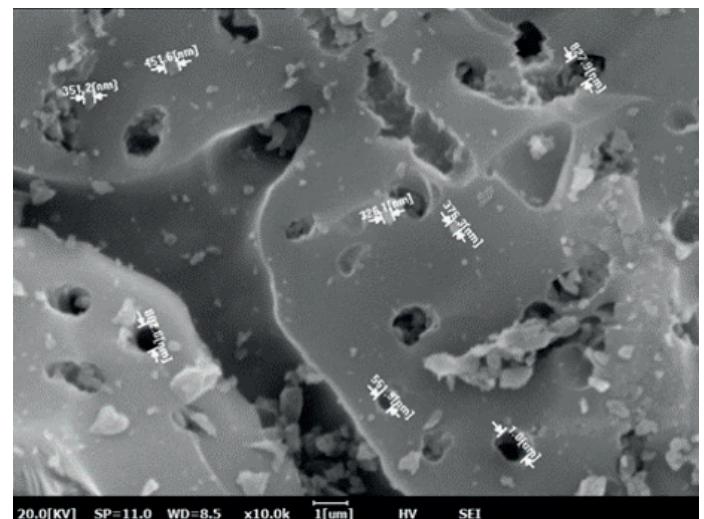
Na podstawie danych z literatury stwierdzono, że dodatek karbonizatu do mieszanek zapraw zmniejsza ich rozpływ, ze względu na jego porowatość, która może wpływać na absorbcję wody, podczas procesu mieszania (41,42). Aby wyeliminować szkodliwy wpływ wprowadzenia karbonizatu na rozpływ zapraw, w tym badaniu

TRAPEZIUM X. Three-point bending test at a rate of 0.2 mm/min in accordance with ASTM C1609 standard (38) was applied on the samples. Then compression test on both halves of the failed flexural test samples at a rate of 0.5 mm/min in accordance with ASTM C349 standard (39) was conducted as seen in Fig. 4. Six compression tests per mixture were conducted. The results were reported as averages of the samples.

Results of bending tests were analyzed in terms of flexural strength and fracture energy, which was calculated from the area under the load-midspan displacement curve. Results of compression tests were analyzed in terms of compressive strength and compressive fracture energy. Compressive fracture energy was calculated from the area under the load-displacement curve up to maximum load.

3. Experimental results and discussion

As seen in Fig. 5, ground biochar produced from apricot kernel shell shows particles having an uneven shape and the minimum particle size was 350 nm on average. The porous microstructure with pore size of greater than 500 nm can be observed due to



Rys. 5. Mikrostruktura ziaren karbonizatu – obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego

Fig. 5. SEM image of apricot kernel shell nanobiochar

zastosowano superplastyfikator Sika Viscocrete Hi-Tech30. Na rys. 6 widać, że nastąpił wzrost rozpływów dla wszystkich mieszank, z wyjątkiem 0,06 % i 0,15 % objętości karbonizatu, w porównaniu z mieszanką kontrolną. Zwiększenie rozpływów może być spowodowane powierzchnią nano-karbonizatu, przy malej zawartości objętościowej. Natomiast zmniejszenie przy 0,15% może być spowodowane dużą zdolnością absorpcji wody przez karbonizat, ze względu na większą powierzchnię i zawartość porów.

Ilość wody efektywnej, potrzebnej do uzyskania urabialności mieszanki, była zmniejszona, ze względu na dużą porowatość karbonizatu, który zatrzymuje wodę. Ponadto, różne kształty cząstek, mają tendencję do ograniczania rozpływów zaczynu w zaprawie.

Na rys. 7a przedstawiono wykresy obciążenia i przemieszczenia środkowego w próbie zginania, dla różnej zawartości karbonizatu. Na tym rysunku przedstawiono ewolucję maksymalnego obciążenia i energii pękania, określony polem pod krzywą, w zależności od zawartości nano-karbonizatu. Gdy jego objętość zwiększa się od zera do 0,04% i 0,08%, próbka ulegała zniszczeniu, przy większym przemieszczeniu środkowym, wykazując większą plastyczność, co widać na rys. 7a. Słupki błędów na rysunkach 7b-c i 9 to plus/minus jedno odchylenie standardowe, natomiast górny punkt słupków, odzwierciedla średnią z trzech prób zginania i sześciu prób ściskania.

Na rys. 7b przedstawiono średnią wytrzymałość na zginanie, zapraw zawierających różne proporcje objętościowe nano-karbonizatu z łupin pestek moreli, po 28 dniach twardnienia. Dodatek w ilości 0,12% objętościowo, zapewnił największą wytrzymałość na zginanie – 9,8 MPa, która jest o 32% większa, w porównaniu do zaprawy wzorcowej. W przypadku zaprawy referencyjnej, po inicjacji pęknięcia następuje gwałtowne zniszczenie, natomiast w przypadku zaprawy z dodatkiem karbonizatu, odwraca on propagację pęknięcia, zwiększając zużycie materiału, w procesie zniszczenia – rys. 8a-b. Ponadto pory drobnych cząstek karbonizatu działają jako zarodki dla fazy C-S-H, głównego produktu hydratacji cementu portlandzkiego, odpowiedzialnego przede wszystkim za wytrzymałość w kompozytach cementowych, powodując tym samym powstanie mocniejszej matrycy (29,43,44).

Rys. 7c przedstawia energię pękania zaprawy, zawierającej różne objętości nano-karbonizatu. Stwierdzono, że jego dodatek w ilości 0,04%, 0,08% i 0,12% objętościowo, zwiększa energię pękania zaprawy, kolejno o 98%, 49% i 52%, w stosunku do mieszanki kontrolnej. Dodatek cząstek, o nieregularnych kształtach, stworzył nieprzenikalne przeszkody, które spowodowały modyfikację trajektorii pęknięcia, przez zwiększenie jego kręcości i drogi [rys. 8b]. Udział większej ilości materiału, w procesie zniszczenia, prowadzi do pękania objętościowego zamiast powierzchniowego, dzięki czemu wzrasta energia, potrzebna do powstawania i propagacji pęknięć.

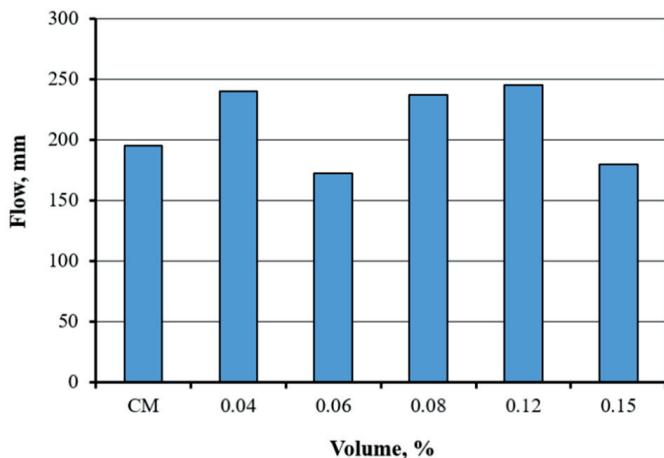
Na rys. 9a przedstawiono krzywe obciążenie-przemieszczenie, w próbie ściskania dla różnej zawartości procentowej nano-bio-węgla. Maksymalne obciążenie, przemieszczenie w miejscu zniszczenia oraz pole pod krzywą, stanowiąc energię pękania,

the release of the volatile organic matter from raw material during pyrolysis. When biochar is added to mortar, the pore structures can play a significant role during initial hardening because part of mixing water would be retained by biochar pores (24). This enables biochar particles to act as internal reservoir of moisture to support the hydration process even if there is no external supply of water. The surface morphology and porous structure of the biochar depends of the pyrolysis temperature and the type of feedstock. As the temperature increases, the surface becomes rougher and more porous (40). The roughness can enhance the bonding between biochar and cementitious matrix.

In the literature, the addition of biochar into mortar mixtures was found to decrease flowability due to its porous nature, which can absorb the water during the mixing process (41,42). Sika Viscocrete Hi-Tech30 superplasticizer was used to eliminate the detrimental effect of the incorporation of biochar on the flowability of mortar composites in this study. Fig. 6 shows that there was an increase in flow for all mixes except 0.06 % and 0.15 % biochar by volume compared to control mixture. The increase in flow was due to the presence of nano-sized biochar particles and superplasticizer, while the reduction at the addition of 0.15% volume of biochar can be attributed to the water absorption of high amount of porous nanobiochar particles.

The free water required for workability of the mix was reduced because of porous structure of the biochar that retains water. In addition, angular particles tend to restrain the flow of mortar paste.

The load-midspan displacement graphs of flexural tests were presented in Fig. 7a for different nanobiochar volume percent. The evolution of maximum load and fracture energy – area under the curve, by nanobiochar volume percent can be observed in Fig. 7a. As the nanobiochar volume increased from zero to 0.04% and 0.08%, the sample failed at a larger midpoint displacement, showing a larger ductility as seen in Fig. 7a. The error bars in Figs. 7b-c and Fig. 9 are plus/minus one standard deviation while the top point of the bars reflects the average of three tests for flexure and six tests for compression for each nanobiochar volume percent.



Rys. 6. Rozpływ zapraw

Fig. 6. Flow of mortar mixtures

były większe dla mieszanek z dodatkiem bio-węgla, w porównaniu z zaprawą referencyjną.

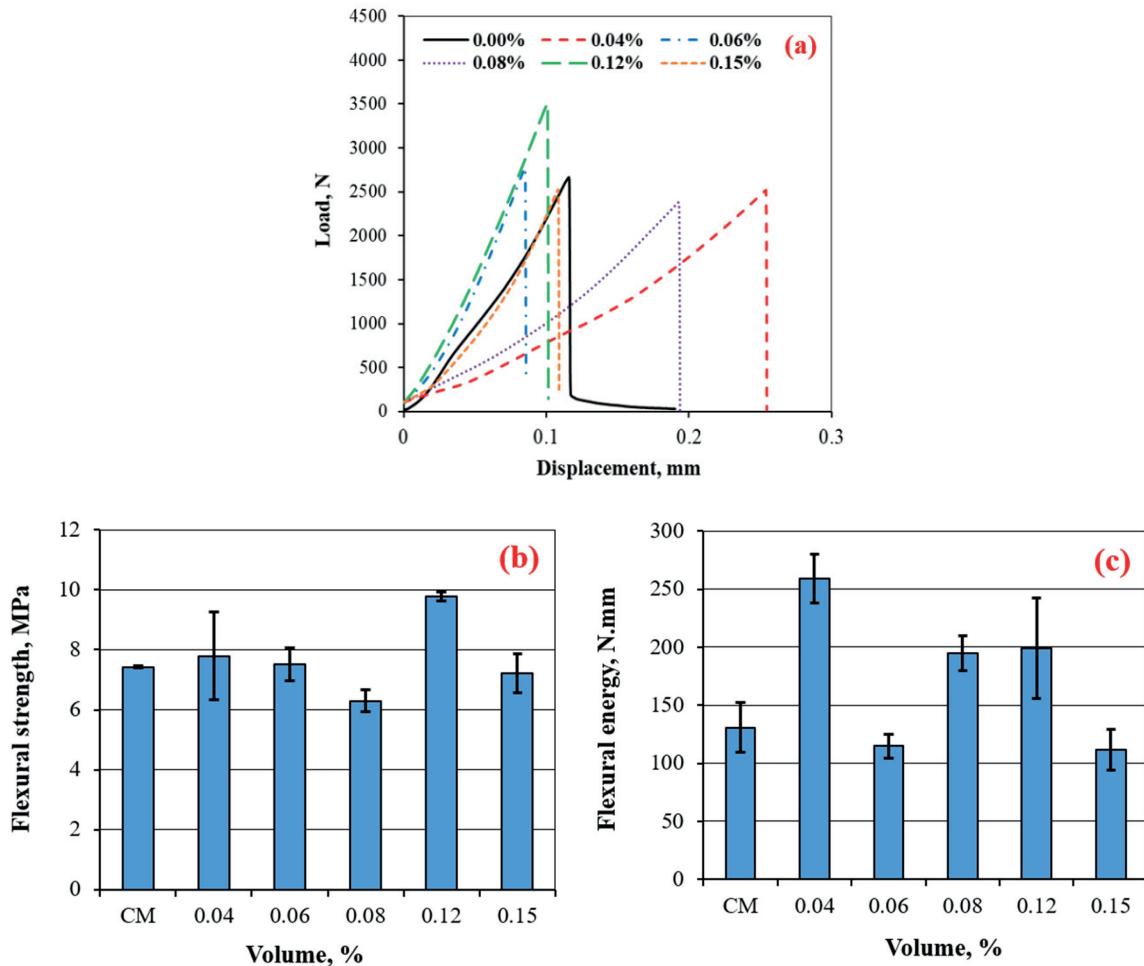
Na rys. 9b przedstawiono zmiany wytrzymałości na ściskanie, zaprawy zawierającej różne udziały objętościowe nano-karbonizatu, z łupin pestek moreli. Dodatek w ilości 0,04%, 0,06%, 0,08% i 0,12% objętościowo, zwiększył wytrzymałość na ściskanie, odpowiednio o 15%, 5%, 10% i 11%, w stosunku do zaprawy wzorcowej. Wzrost wytrzymałości na ściskanie, spowodowany dodatkiem karbonizatu, może być związany z absorpcją części wody, przez porowate cząstki bio-węgla. Spowodowało to zmniejszenie lokalnego stosunku wodno-cementowego, w zaprawie. To powoduje zagęszczanie stwardniającej zaprawy, przez ograniczenie ilości wolnej wody, która tworzy pory. Dodatkowo zatrzymana w ziarnach karbonizatu woda, była później zużywana w zaczynie, w trakcie hydratacji jako rodzaj wewnętrznej pielęgnacji.

Obojętne, drobniejsze cząstki karbonizatu, wywołują również efekt wypełnienia porów, co prowadzi do uporządkowania mikrostruktury kompozytów cementowych i zapewnia miejsca powstawania zarodków produktów hydratacji, w matrycy zaprawy.

Natomiast dodatek 0,15% objętości karbonizatu spowodował zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie, o 3%. Spadek wytrzymałości na ściskanie, o 3%.

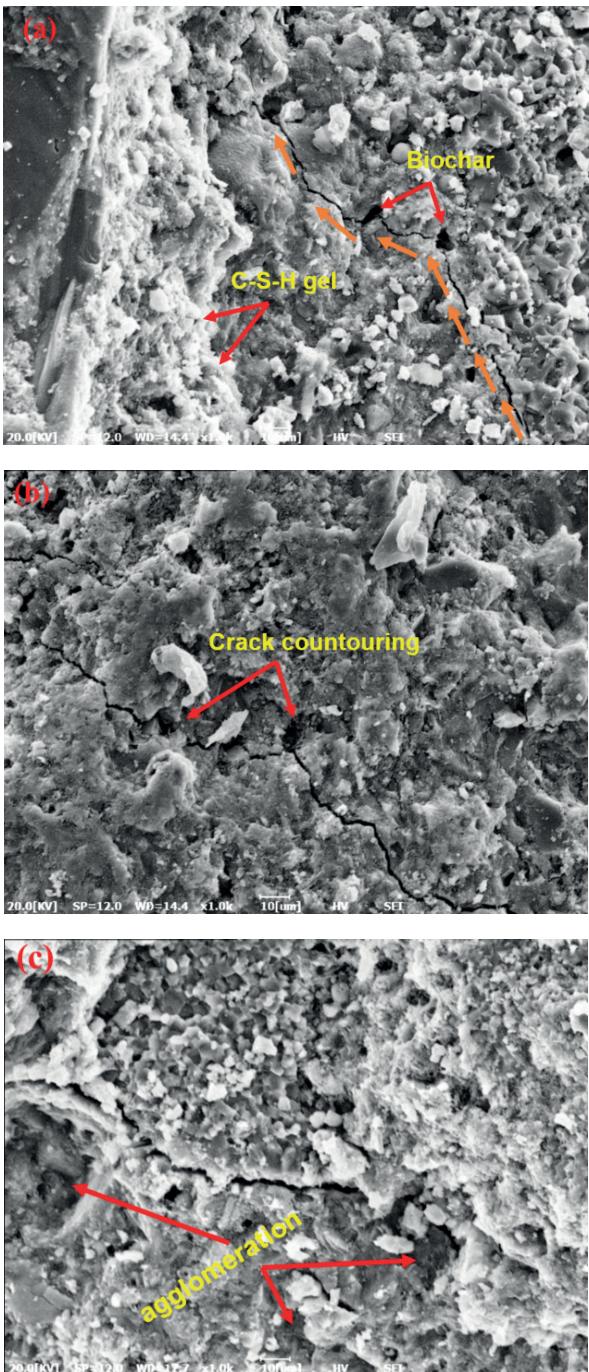
Fig. 7b presents average flexural strength of mortars containing different volume ratio of apricot kernel shell nanobiochar after 28 days of curing. 0.12% by volume addition of nanobiochar was assured the highest flexural strength value of 9.8 MPa, which is 32% higher compared to reference mortar. For reference mortar, after the initiation of the crack, sudden failure occurs while for mortar with biochar, the biochar diverts crack propagation and involve more material in failure process – Fig. 8a-b. In addition, the pores of the inert fine biochar particles act as nucleation sites for the deposition of calcium silicate hydrate [C-S-H], the main product of Portland cement hydration and the primarily responsible for strength in cementitious composites, thus causing a stronger matrix (29,43,44).

Fig. 7c shows the fracture energy of mortar containing different volume of nanobiochar. It was found that incorporation of nanobiochar with 0.04%, 0.08%, and 0.12% by volume increased fracture energy of mortar by 98%, 49%, and 52% as compared to control mixture, successively. The addition of the irregular-sized biochar particles created impenetrable obstacles that caused the modification of crack trajectory by increasing its tortuosity and pathway [Fig. 8b]. Involving more material in failure process leads to the volumetric fracture instead of surface fracture, thus the fracture energy required to produce and grow the cracks increases.



Rys. 7. Próba zginania: (a) obciążenie – przemieszczenie w połowie rozpiętości (b) wytrzymałość na zginanie – % objętości karbonizatu (c) energia pękania – % objętości karbonizatu zaprawy

Fig. 7. Flexural test: (a) load – midspan displacement (b) flexural strength – biochar volume % (c) fracture energy – biochar volume % of mortar



Rys. 8. Mikrostruktura zaprawy z nanometrycznym karbonizatem z łupin moreli

Fig. 8. SEM images of the mortar composite with nanobiochar of apricot kernel shell

małości na ściskanie może być wynikiem łączenia się nano-cząstek, ulegających adsorpcji na ziarnach cementu, co prowadzi do opóźnienia hydratacji cementu – rys. 8c. Również defekty powstające w procesie rozpraszania się nano-cząstek, podobnie jak ich zbrywanie, powodują powstawanie słabych stref.

Identyczny wzrost wytrzymałości na ściskanie, stwierdzono na wykresach energii pękania pod naprężeniami ściskającymi – z równoczesnym wzrostem objętości, co przedstawiono na rys. 9c. Stwierdzono, że dodatek karboizatu w ilości 0,04%, 0,06%, 0,08% i 0,12% objętościowo, zwiększył energię pękania przy ściskaniu zaprawy, odpowiednio o 38%, 37%, 28% i 25%, w stosunku do za-

The load-displacement curves for the compression test were presented in Fig. 9a for different nanobiochar volume percent. The maximum load, displacement at failure and area under the graph which was the fracture energy were higher for mixtures with biochar with respect to the reference mortar.

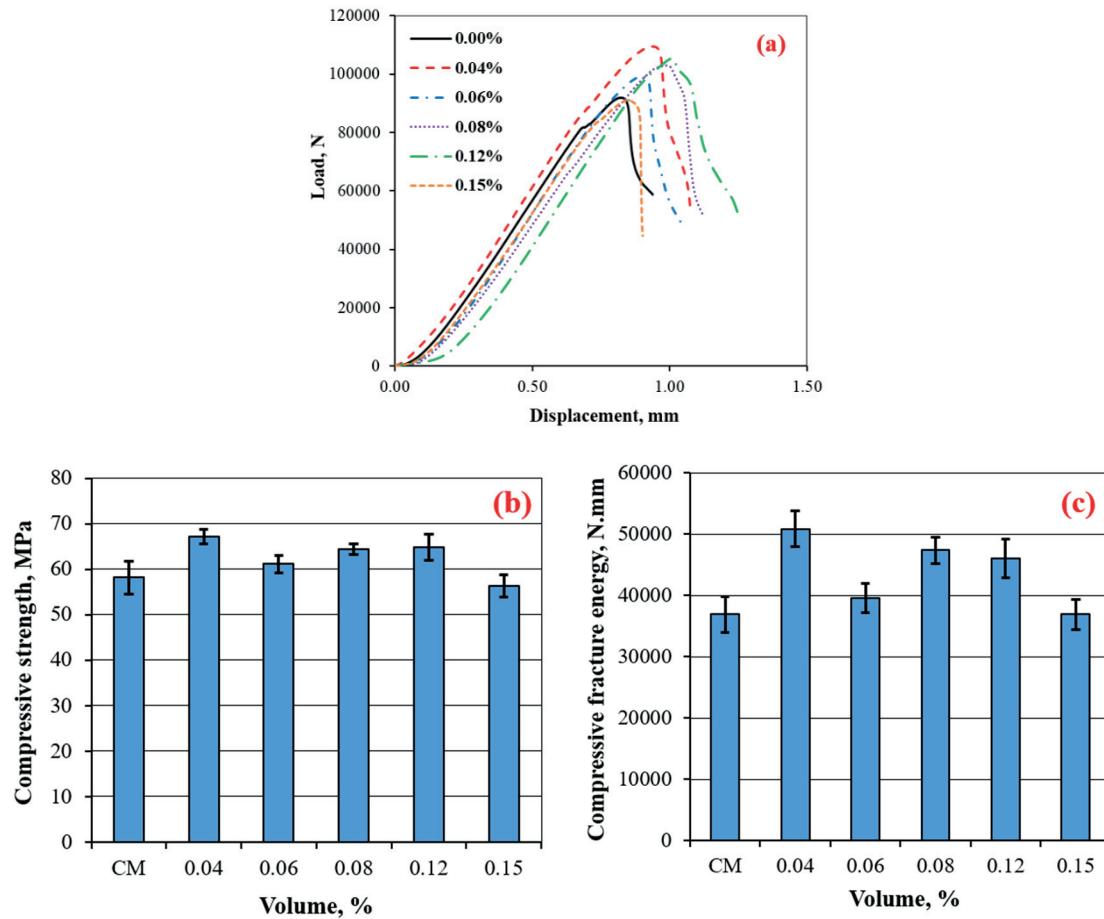
Fig. 9b shows the variation of compressive strength of mortar containing different volume percent of apricot kernel shell nanobiochar. The addition of biochar at 0.04%, 0.06%, 0.08%, and 0.12% by volume increased the compressive strength by 15%, 5%, 10%, and 11% compared to that of control mortar mixture, respectively. An increase in compressive strength due to nanobiochar addition could be related to absorption of some part of water by porous biochar particles, which caused the lowering of the local water/cement ratio in mortar. It leads to densification of hardened mortar, by reduction of free water, which was responsible for creating pores. In addition, the retained water in biochar was later supplied to the mortar paste during hardening, causing internal curing action. Moreover, inert finer biochar particles also induce a pore filler effect that results in pore refinement of the microstructure of cementitious composites. However, the addition of 0.15% by volume of biochar resulted in the reduction of compressive strength by 3%. The decrease in compressive strength was due to agglomeration of nanobiochar particles – Fig. 8c. Also, the defects generated during the dispersion of nanoparticles, and agglomeration, cause weak zones formation.

The same patterns of compressive strength were seen in the results of compressive fracture energy-volume percent graphs as shown in Fig. 9c. It was found that the incorporation of biochar with 0.04%, 0.06%, 0.08%, and 0.12% by volume increased compressive fracture energy of mortar by 38%, 7%, 28%, and 25% with respect to reference mortar mix, respectively. The nanobiochar particles diverted cracks and acted strong inclusions filling the gaps at low and moderate volume percent. At the high volume percent of 0.15, the compressive fracture energy was almost the same with reference mortar due to the agglomeration of nanobiochar.

4. Conclusions

In this study, biochar produced from apricot kernel shell, by pyrolysis at 500°C, was ground into nanoscale and then used as an additive by volume percent in the production of high-performance nanobiochar-based cement composites. Based on the experimental results, the following conclusions were obtained:

- The flow of the mortars increased due to the presence of the nanobiochar and the superplasticizer. However, after adding 0.15% by volume of the biochar, the fresh mortar flow decreased due to the water absorption capacity of the biochar and the agglomeration.
- The variation of load-displacement curves it can be concluded that the addition of nanobiochar has a significant influence on increasing the mechanical strength and the fracture energy of mortar composites. There are more contact points and interaction between nanobiochar and cementitious matrix



Rys. 9. Próba ściskania: (a) krzywe obciążenia – przemieszczenie, (b) wytrzymałość na ściskanie zapraw z różnym dodatkiem karbonizatu, (c) energia pękania zapraw z różną ilością karbonizatu

Fig. 9. Compression test (a) Load - displacement (b) Compressive strength - biochar volume % (c) Compressive fracture energy - biochar volume %

prawy wzorcowej. Cząstki karbonizatu odwracały spękania i pełniły rolę silnych wtrąceń wypełniających szczeliny, przy małym i średnim udziale objętościowym. Przy dużym udziale objętościowym, wynoszącym 0,15%, energia pękania przy ściskaniu, była prawie taka sama, jak w przypadku zaprawy wzorcowej, ze względu na zbrylanie się cząstek.

4. Wnioski

W badaniach, karbonizat powstający z łupin z pestek moreli, w wyniku pyrolyzy w temperaturze 500°C, zmieniono do nano-skali, a następnie zastosowano w formie dodatku do otrzymywania kompozytów cementowych, z nano-karbonizatem.

Na podstawie wyników doświadczalnych sformułowano następujące wnioski.

- Rozpływ zapraw zwiększał się dzięki obecności nano-karbonizatu i superplastyfikatora. Jednak po dodaniu 0,15% objętościowego karbonizatu rozpływ świeżej zaprawy zmniejszył się z powodu absorpcji wody przez karbonizat i aglomeracji.
- Na podstawie zmienności krzywych obciążenie-przemieszczenie można stwierdzić, że dodatek nano-karbonizatu ma duży wpływ na zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i energii

due to biochar with high surface area and micro-pore volume. Additionally, nanobiochars bridge the cracks, enhancing the strength and fracture energy.

- The mixture with 0.04% by volume of nanobiochar had an increase of flexural and compressive strengths by 5% and 15% respectively; and an increase in fracture energy for flexure and compression by 98% and 38%, respectively compared to the reference mortar.
- The mixture with 0.12% by volume of nanobiochar had an increase in flexural and compressive strengths by 32%, 11% respectively; and an increase in fracture energy for flexure and compression by 52% and 25% respectively, compared to the reference mortar.
- The addition of biochar at nanoscale showed an increase in both mechanical strength and fracture energy of the mortar mixtures. The nanobiochar in the mortar composite provides crack bridging and redirection, resulting in more volume involvement in the fracture process, internal curing by the water in its porous structure, and also acts as a filler for the pores in the matrix, and nucleation sites for the deposition of the hydration products. At high volume percent, the agglomeration and insufficient distribution of nanobiochars develop weak zones, which decrease the strength.

pękania kompozytów, w zaprawach. Jest więcej punktów kontaktowych i oddziaływań pomiędzy ziarnami karbonizatu a matrycą cementową, ze względu na dużą powierzchnię karbonizatu i objętość mikroporów. Dodatkowo nano-karbonizat, powoduje mostkowanie pęknięć, zwiększając wytrzymałość i energię pękania.

- Mieszanka z dodatkiem 0,04% objętościowych nano-karbonizatu, wykazywała wzrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie, odpowiednio o 5% i 15% oraz wzrost energii pękania przy zginaniu i ściskaniu, odpowiednio o 98% i 38%, w stosunku do zaprawy wzorcowej.
- Mieszanka z dodatkiem 0,12% objętościowych nano-karbonizatu uzyskiwała wzrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie, odpowiednio o 32% i 11% oraz wzrost energii pękania przy zginaniu i przy ściskaniu o 52% i 25%, w stosunku do zaprawy wzorcowej.
- Dodatek karbonizatu spowodował wzrost zarówno wytrzymałości mechanicznej, jak i energii pękania zapraw. W kompozycie cementowym nanometryczny karbonizat zapewnia mostkowanie i przekierowanie pęknięć, co skutkuje większym udziałem objętościowym w procesie pękania, wewnętrzną przez wodę uwięzioną w porach, a także działa jako wypełniacz porów w matrycy oraz zarodki dla osadzania produktów hydratacji. Przy wysokim udziale objętościowym aglomeracja i nierównomierne rozmieszczenie cząstek powoduje powstanie słabych stref, które obniżają wytrzymałość.
- W oparciu o wyniki badań stwierdzono, że nano-karbonizat, otrzymany z łupin z pestek moreli, może być wykorzystywany, jako domieszka sekwestrująca węgiel, w celu poprawy właściwości mechanicznych kompozytów cementowych. Zarazem jest to materiał budowlany, przyjazny dla środowiska. Wykorzystanie odpadów rolniczych, jako nano-karbonizatu w zaprawie i betonie, jest ważne nie tylko ze względu na poprawę właściwości użytkowych kompozytów cementowych, ale także umożliwia recykling odpadów i ograniczenie globalnego ocieplenia, przez sekwestrację dużej ilości węgla.

Podziękowanie

Dziękujemy firmom Batıçım i Batibeton Co., Sika Construction Chemicals Co. za udostępnienie materiałów do badań.

Literatura / References

1. R.M. Andrew, Global CO₂ emissions from cement production, 1928–2018. Earth Syst. Sci. Data. **11**, 1675–1710 (2019). <https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>.
2. F. Sanchez, K. Sobolev, Nanotechnology in concrete—a review. Constr. Build. Mater. **24**, 2060–2071 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>.
3. S. Kawashima, P. Hou, D.J. Corr, S.P. Shah, Modification of cement-based materials with nanoparticles. Cem. Concr. Compos. **36**, 8–15 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.012>.

- Based on findings, nanobiochar obtained from apricot kernel shell has the potential to be used as carbon sequestering admixture to improve mechanical performance of cement composites, while being used as a construction material protecting the environment. The utilization of agriculture wastes, as nanobiochar in mortar and concrete is important for not only improving the performance of cement composites, but also enabling waste recycling and reducing global warming through sequestering high volume of carbon.

Acknowledgments

We would like to thank to Batıçım and Batibeton Co., Sika Construction Chemicals Co. for providing the materials in this study.

4. M. Cao, C. Zhang, J. Wei, Microscopic reinforcement for cement based composite materials. *Constr. Build. Mater.* **40**, 14–25 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.10.012>.
5. S. Gupta, H.W. Kua, Factors determining the potential of biochar as a carbon capturing and sequestering construction material: critical review. *J. Mater. Civ. Eng.* **29** (9), 04017086 (2017). [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001924](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001924).
6. E.N. Yargicoglu, B. Yamini, K.R. Reddy, K. Spokas, Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars. *Waste Manag.* **36**, 256–268 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.10.029>.
7. H. Zhang, C. Chen, E.M. Gray, S.E. Boyd, Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. *Biomass Bioen.* **105**, 136–146 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.024>.
8. S. Zhao, N. Ta, X. Wang, Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies.* **10**, 1293 (2017). <https://doi.org/10.3390/en10091293>.
9. Y. Shen, P. Zhao, Q. Shao, Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. *Microporous and Mesoporous Mat.* **188**, 46–76 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.01.005>.
10. T.A. Sial, M.N. Khan, Z. Lan, F. Kumbhar, Z. Ying, J. Zhang, D. Sun, X. Li, Contrasting effects of banana peels waste and its biochar on greenhouse gas emissions and soil biochemical properties. *Proc. Saf. Environ. Protec.* **122**, 366–377 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.030>.
11. B. Liu, Z. Cai, Y. Zhang, G. Liu, X. Luo, Comparison of efficacies of peanut shell biochar and biochar-based compost on two leafy vegetable productivity in an infertile land. *Chemosphere* **224**, 151–161 (2019).
1. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.100>.
12. A. Toptas, G. Duman, S. Ucar, J. Yanik, Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **120**, 200–206 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2016.05.006>.
13. S. Gupta, H. W. Kua, Combination of biochar and silica fume as partial cement replacement in mortar: performance evaluation under normal and elevated temperature. *Waste Biomass Valor.* **11**, 2807–2824 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00573-x>.
14. H. Li, S. Awadh, A. Mahyoub, W. Liao, S. Xia, H. Zhao, M. Guo, Effect of pyrolysis temperature on characteristics and aromatic contaminants adsorption behavior of magnetic biochar derived from pyrolysis oil distillation residue. *Bioresource Technol.* **223**, 20–26 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.033>.
15. S.S.A Syed-Hassan, Y. Wang, S. Hu, S. Su, J. Xiang, Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: fundamentals, challenges and considerations, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **80**, 888–913 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>.
16. D. Barry, C. Barbiero, C. Briens, F. Berruti, Pyrolysis as an economical and ecological treatment option for municipal sewage sludge. *Biomass Bioen.* **122**, 472–480 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.041>.
17. J. Yanik, R. Stahl, N. Troeger, A. Sinag, Pyrolysis of algal biomass. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **103**, 134–141 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2012.08.016>.
18. J.S. Cha, S.H. Park, S.C. Jung, C. Ryu, J.K. Jeon, M.C. Shin, Y.K. Park, Production and utilization of biochar: a review. *J. Indust. Eng. Chem.* **40**, 1–15 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>.
19. M. Tripathi, J.N. Sahu, P. Ganesan, Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. *Renew. Sustain. Ener. Rev.* **55**, 467–481 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>.
20. J. Lehmann, Bio-energy in the black. *Front. in Eco. the Environ.* **5**, 381–387 (2007). [https://doi.org/10.1890/1540-9295\(2007\)5\[381:BITB\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1540-9295(2007)5[381:BITB]2.0.CO;2).
21. S. Ahmad, R.A. Khushnood, P. Jagdale, J.M. Tulliani, G.A. Ferro, High performance self-consolidating cementitious composites by using micro carbonized bamboo particles. *Mater. Des.* **76**, 223–229 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.048>.
22. R.A. Khushnood, S. Ahmad, G.A. Ferro, L. Restuccia, J.M. Tulliani, P. Jagdale, Modified fracture properties of cement composites with nano/micro carbonized bagasse fibers. *Frat. Ed. Integ. Strutt.* **9**(34), 534–542 (2015). <http://dx.doi.org/10.3221/IGF-ESIS.34.59>.
23. L. Restuccia, G.A. Ferro, Promising low cost carbon-based materials to improve strength and toughness in cement composites. *Constr. Build. Mater.* **126**, 1034–1043 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.101>.
24. S. Gupta, H.W. Kua, S.D. Pang, Biochar-mortar composite: Manufacturing, evaluation of physical properties and economic viability. *Constr. Build. Mater.* **167**, 874–889 (2018). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.104>.
25. F. Wu, C. Liu, L. Zhang, Y. Lu, Y. Ma, Comparative study of carbonized peach shell and carbonized apricot shell to improve the performance of lightweight concrete. *Constr. Build. Mater.* **188**, 758–771 (2018). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.094>.
26. B.A. Akinyemi, A. Adesina, Recent advancements in the use of biochar for cementitious applications: a review. *J. Build. Eng.* **32**, 101705 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101705>.
27. R. Liu, H. Xiao, S. Guan, J. Zhang, D. Yao, Technology and method for applying biochar in building materials to evidently improve the carbon capture ability. *J. Clean. Prod.* **273**, 123154 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123154>.
28. K.G. Roberts, B.A. Gloy, S. Joseph, N.R. Scott, J. Lehmann, Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 827–833 (2010). <https://doi.org/10.1021/es902266r>.
29. S. Gupta, H.W. Kua, C.Y. Low, Use of biochar as carbon sequestering additive in cement mortar. *Cem. Concr. Compos.* **87**, 110–129 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.12.009>.
30. S. Gupta, Carbon sequestration in cementitious matrix containing pyrogenic carbon from waste biomass: A comparison of external and internal carbonation approach. *J. Build. Eng.* **43**, 102910 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102910>.
31. S. Praneeth, L. Saavedra, M. Zeng, B. K. Dubey, A. K. Sarmah, Biochar admixed light weight, porous and tougher cement mortars: Mechanical, durability and micro computed tomography analysis. *Sci. Total Environ.* **750**, 142327 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142327>.
32. S. El Khalifa, T. Al-Ansari, H.R. Mackey, G. McKay, Food waste to biochars through pyrolysis: A review. *Res. Conser. Recyc.* **144**, 310–320 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.01.024>.
33. I. Cosentino, L. Restuccia, G.A. Ferro, J.M. Tulliani, Influence of pyrolysis parameters on the efficiency of the biochar as nanoparticles into cement-based composites. *Proc. Struct. Integ.* **13**, 2132–2136 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2018.12.194>.
34. K.A. Spokas, Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Manag.* **1**, 289–303 (2010). <https://doi.org/10.4155/cmt.10.32>.

35. I.B. Initiative, Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil, IBI biochar Stand. (2012).
36. O. Das, A.K. Sarmah, D. Bhattacharyya, Structure-mechanics property relationship of waste derived biochars. *Sci. Total Environ.* **538**, 611-620 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.073>.
37. ASTM C1437-15, Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar, ASTM International, USA, (2015).
38. ASTM C1609M, Standard Test Method for Flexural Performance of Fiber-Reinforced Concrete (Using Beam with Third-Point Loading), West Conshohocken, (2012).
39. ASTM C349-14, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic-Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure), West Conshohocken, (2014).
40. J. Jin, Y. Li, J. Zhang, S. Wu, Y. Cao, P. Liang, J. Zhang, M.H. Wong, M. Wang, S. Shan, P. Christie, Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* **320**, 417–426 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.050>.
41. S. Gupta, H.W. Kua, H.J. Koh, Application of biochar from food and wood waste as green admixture for cement mortar. *Sci. Total Environ.* **619**, 419-435 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.044>.
42. X. Yang, X-Y. Wang, Hydration-strength-durability-workability of biochar-cement binary blends. *J. Build. Eng.* **42**, 103064 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103064>.
43. P. Lawrence, M. Cyr, E. Ringot, Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. *Cem. Concr. Res.* **33**, 1939-1947 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00183-2).
44. A. Dixit, S. Gupta, S.Z. Pang, H.W. Kua, Waste Valorisation using biochar for cement replacement and internal curing in ultra-high performance concrete. *J. Clean. Produc.* **238**, 117876 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117876>.