



DEGRADAÇÃO POR ÁCIDO SULFÚRICO BIOGÊNICO EM UM CANAL DE EFLUENTE SANITÁRIO

Gabriella de Andrade Coni ⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Universidade Católica do Salvador (UCSAL). Pós-graduada em Engenharia Geotécnica: Fundações e Obras de Terra pela Universidade Paulista (UNIP-INBEC).

Adriana Goncalves Costa ⁽²⁾

Engenheira Civil pela Universidade Santa Cecília. Pós-graduada em Patologia nas Obras Civas pelo instituto IDD Educação Avançada e em Concreto Armado e Protendido pela Universidade Paulista (UNIP).

Lucas Geroldo Torres ⁽³⁾

Engenheiro civil pela Universidade São Judas Tadeu (USJT). Tecnólogo em Controle de Obras pela Faculdade de Tecnologia (FATEC) – Victor Civita.

Denise Koga ⁽⁴⁾

Tecnóloga em edificações pela Faculdade de Tecnologia (FATEC) – Victor Civita. Pós-graduada em Gestão Ambiental pela Faculdade de Saúde Pública (PPG-USP) e em Patologia nas Obras Civas pelo instituto IDD Educação Avançada.

Endereço⁽¹⁾: Rua José Rafaeli, 284 – Socorro – São Paulo - SP - CEP: 04763-280 - Brasil - Tel: (11) 5683-3208 - e-mail: gconi@sabesp.com.br

RESUMO

Este trabalho apresenta a inspeção e diagnóstico da degradação do concreto identificada acima do nível do efluente em um canal utilizado para condução de esgoto sanitário com aproximadamente 400 metros de extensão. A superfície do concreto apresentava aspecto esbranquiçado, exposição dos agregados graúdos e perda de coesão. Foram realizadas análises por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de resistência à compressão em amostras extraídas da laje de cobertura do canal. Os resultados revelaram a presença predominante de gipsita na superfície afetada, com a etringita detectada apenas de forma pontual em um dos testemunhos na região mais interna. Também foi comprovado que, atrás da camada deteriorada, o concreto estava íntegro e com resistência à compressão acima do exigido em projeto. A degradação foi diagnosticada como ataque por ácido sulfúrico biogênico.

PALAVRAS-CHAVE: esgoto sanitário, ácido sulfúrico biogênico, degradação do concreto.

1. INTRODUÇÃO

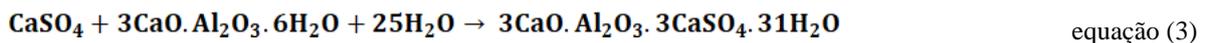
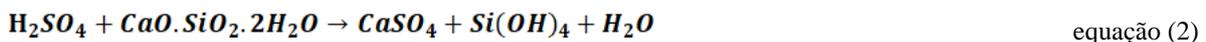
A corrosão do concreto induzida biologicamente, resultante da oxidação do gás sulfídrico em ácido sulfúrico, é uma das principais causas de degradação das estruturas de concreto integrantes dos sistemas de esgoto sanitário ao redor do mundo. Conforme relatado por O'Connell, McNally e Richardson (2010) existem instalações que apresentam severa degradação após menos de uma década de serviço. Apenas nos Estados Unidos, estima-se que 14 bilhões de dólares são gastos anualmente com reabilitação e/ou substituição da infraestrutura de esgoto sanitário (WU; HU; LIU, 2018).

Sob condições anaeróbicas, em razão do longo tempo de retenção ou fluxo lento do fluido, as bactérias redutoras de sulfatos que residem na camada de lodo convertem os compostos de enxofre presente no efluente em $H_2S_{(aq)}$ (HOUSE; WEISS, 2014). Parte do $H_2S_{(aq)}$ formado pode passar para a forma gasosa, como gás sulfídrico ($H_2S_{(g)}$), na atmosfera do coletor (DAVIS et al., 1998). Fatores como pH, temperatura e turbulência do efluente exercem influência na liberação e concentração do $H_2S_{(g)}$ no ar (WELLS; MELCHERS; BOND, 2009).

Inicialmente, o concreto apresenta um pH alcalino (11-13) o qual é muito elevado para a colonização de microrganismos. A redução do pH do concreto, acima do nível do efluente, pode ocorrer devido ao processo

de carbonatação e/ou à acidificação ocasionada pela dissolução do gás sulfídrico na película de umidade presente na superfície do concreto (JIANG et al., 2013). Somente quando o pH do concreto é reduzido para valores próximos a 9 é possível que comunidades microbianas se desenvolvam (WU et al., 2020; SCRIVENER; BELIE, 2013). Caso isso ocorra, na presença de umidade, nutrientes e oxigênio, variedades de bactérias aeróbicas sulfo-oxidantes (i.e., Thiobacillus) passam a se proliferar na superfície do concreto. A partir de então, o $H_2S_{(g)}$ que se condensa sobre a superfície do concreto será convertido em ácido sulfúrico biogênico (H_2SO_4) sob as reações de bactérias oxidantes de enxofre. O ácido produzido reage com o concreto e reduz o seu pH. À medida que o pH diminui gradualmente, espécies microbianas, com faixas de pH para crescimento distintas, se revezam na proliferação na superfície do concreto: T.thioparus, T.novellus, T.neapolitanus, T.intermedius, Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans (WELLS; MELCHERS; BOND, 2009; WU et al., 2020; HOUSE; WEISS, 2014).

Em tais ambientes ácidos, os produtos da hidratação do cimento podem ser facilmente decompostos. O ácido reage primeiramente com a portlandita para formar a gipsita (equação 1) que normalmente se caracteriza por um produto esbranquiçado e sem coesão na superfície da estrutura (O'CONNELL, MCNALLY, RICHARDSON, 2010). A descalcificação de produtos de hidratação menos solúveis, por exemplo, do silicato de cálcio hidratado C - S - H, muitas vezes é acompanhada no processo (equação 2) (WU et al., 2020). A gipsita formada pode reagir com as fases contendo alumínio para formar a etringita (equação 3), composto de maior volume. A etringita pode conduzir a formação de fissuras internas que, por sua vez, facilitam a penetração do ácido e aceleram a degradação da estrutura (O'CONNELL; MCNALLY; RICHARDSON, 2010; WU; HU; LIU, 2018).



A etringita, no entanto, é apenas identificada em seções mais profundas do concreto que apresentam pH mais elevado para permitir sua formação e estabilidade. Acrescenta-se que a gipsita também é capaz de migrar para essas regiões. Por esta razão, apenas quantidade limitada de etringita se formará no concreto sob ataque de ácido sulfúrico, pois é necessário um pH alto o suficiente para manter sua estabilidade e que a gipsita formada em fases iniciais do ataque seja capaz migrar no concreto em profundidade (WU et al., 2020).

Muitas pesquisas sobre o ataque por ácido sulfúrico biogênico em diferentes tipos de concreto foram desenvolvidas sob ambiente controlado, em nível laboratorial, no entanto, estudos sob condições reais de obra são escassos. Em ambiente controlado, em que pese seu auxílio na compreensão do tema, é difícil reproduzir todas condições e variáveis ambientais de campo (GRENGG, 2017). O objetivo do presente trabalho é, portanto, apresentar uma inspeção visual fática e as análises realizadas em um canal de efluente real e operante, no qual foi detectado severa degradação por ácido sulfúrico biogênico. Espera-se que as presentes análises contribuam na compreensão tanto do mecanismo de degradação, quanto no diagnóstico do fenômeno, fomentando o desenvolvimento de soluções efetivas para ampliar a durabilidade e desempenho das infraestruturas de saneamento.

2. METODOLOGIA

O presente trabalho compila o estudo realizado para diagnosticar a degradação do concreto identificada em um canal de efluente, localizado em um município da Região Metropolitana de São Paulo. O canal estudado foi construído na década de 80, com aproximadamente 400 metros de extensão, enterrado no solo a uma profundidade de cerca de 1,5 metro. O corte típico do canal possui dimensões de 2,5 metros de largura por 2 metros de altura, com paredes e lajes de cobertura apresentando uma espessura de 30 centímetros. Ao longo do canal, há pontos de contribuição de efluentes oriundos de estruturas distintas. A resistência à compressão especificada em projeto para o canal é de 15 MPa, e o cobrimento das armaduras é de 4,0 centímetros.

Primeiramente, foi realizado a inspeção visual do canal para avaliar as condições da estrutura. Foram adotadas medidas especiais de segurança durante a inspeção como o uso de luva, capacetes, botas impermeáveis, roupas especiais e medidor de gás múltiplos para verificar a presença de gases antes do acesso ao canal, atendendo todas as diretrizes da Norma Regulamentadora 33 (NR33). Fotos e vídeos foram utilizados para registrar os diferentes aspectos detectados na estrutura. Além disso, uma chave de fenda foi utilizada para verificar a profundidade de perda de coesão do concreto.

Três (03) testemunhos cilíndricos de concreto com diâmetro nominal de 75 mm foram extraídos da laje de cobertura, transpassando-a totalmente, do trecho mais degradado da estrutura para análise laboratorial, conforme as recomendações da ABNT NBR 7680: 2007. Os testemunhos extraídos apresentaram a superfície esbranquiçada com os seguintes comprimentos 15cm, 16,5cm e 18cm (Figura 1). Em comparação com projetos, os testemunhos retirados da laje de cobertura indicaram perdas da ordem de até 15 centímetros de espessura.

Figura 1 - (a) Aspecto do topo do testemunho (b) medição do comprimento

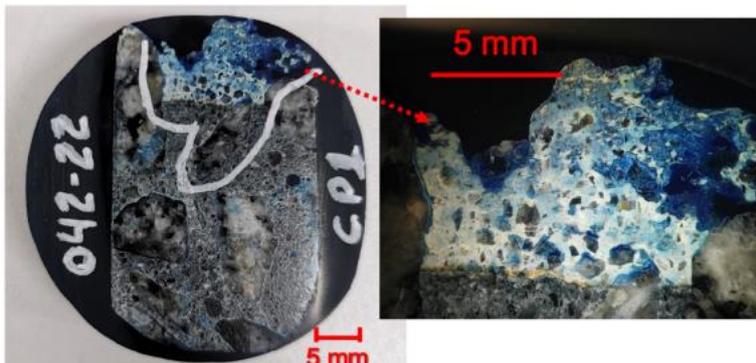


As análises incluíram:

- Ensaio de resistência à compressão axial, conforme ABNT NBR 7680-1:2018;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Análise mineralógica qualitativa por difração de raios X;

Para análise de DRX, uma amostra foi coletada do topo do testemunho com equipamento odontológico de forma a retirar a maior quantidade possível de pasta (ligante) e minimizar a influência dos agregados. Em seguida, a amostra foi moída em almofariz até passar totalmente na peneira ABNT Nº 200 (75 μ m). Foi utilizado um difratômetro da Panalytical modelo Empyrean, operando na radiação $K\alpha$ do cobre (com comprimento de onda de 1,54056 Å), 45 kV – 40 mA, varredura de 5° a 65° e tempo de corrida de 2° 2 θ por minuto. A identificação dos compostos foi realizada por meio do software X-pert HighScore Plus (versão 4.9) da Panalytical e padrões difratométricos fornecidos pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

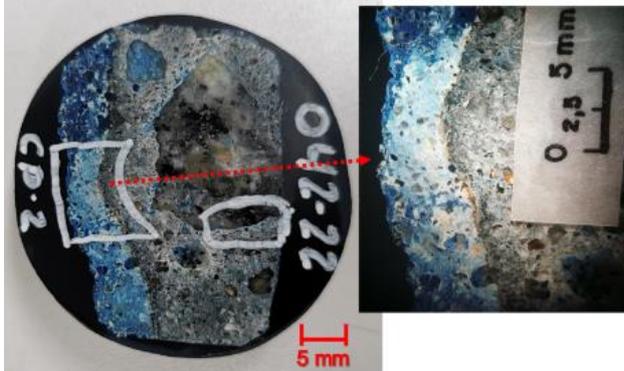
Figura 2 - Seção polida do testemunho 1 com a marcação do local para análise por MEV



A análise por microscopia foi conduzida em microscópio da marca FEI modelo quanta 400 em seções polidas do concreto degradado. Os fragmentos perpendiculares à superfície foram secos em estufa à 40°C por 18 horas

e em seguida impregnados à vácuo com resina epóxi e polidos em sua superfície. As seções polidas foram montadas em porta amostra de alumínio, com auxílio de fita de carbono e fita de alumínio, e recobertos com fina camada de ouro-paládio (Figura 2 e 3). A composição das fases foi analisada por dispersão de raios-X (EDX) em espectrômetro acoplado da marca EDAX.

Figura 3 - Seção polida do testemunho 2 com a marcação do local para análise por MEV



3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Inspeção visual

Na inspeção visual foi possível observar a degradação significativa e não uniforme da estrutura (Figura 4). No início do canal, o concreto, localizado acima do nível do efluente, podia ser removível facilmente ao contato. A superfície da estrutura apresentava cor acinzentada com manchas amareladas seguida de uma espessa camada de um material esbranquiçado e sem coesão (Figura 5b e Figura 7b). Em muitos locais, o agregado graúdo, o qual permaneceu inalterado, está aparente e as barras de aço de 12,5mm de diâmetro expostas, oxidadas e/ou completamente dissolvidas (Figura 5a). Os agregados silicosos não reagem com o ácido e são insolúveis, por isso, é comum observar a perda da pasta cimentícia e permanência do agregado graúdo em trechos do canal.

Figura 4 - Comporta de entrada do efluente



Figura 5 - (a) Barras de aço dissolvidas (b) manchas amareladas e camada esbranquiçada



Durante a inspeção, foi possível facilmente penetrar a chave de fenda até uma profundidade aproximada de 4 centímetros (Figura 6). O trecho da estrutura que fica predominantemente afogado o concreto se encontrava sólido e compacto ao contato.

Figura 6 - (a) penetração da chave de fenda na superfície do concreto (b) medição da profundidade de penetração.



Em alguns trechos do canal, observa-se que a degradação das paredes é mais acentuada em uma faixa ao redor da linha d'água (Figura 7a). Esta faixa apresenta uma maior perda de espessura de concreto, exposição, oxidação e presença de regiões de dissolução completa das armaduras principais. De acordo com os estudos realizados por Mori et al. (1992), isto ocorre, porque esta região apresenta maior concentração de nutrientes e umidade, devido a influência da zona de respingo. Desta maneira, esta área comumente apresenta um local propício para a proliferação das bactérias oxidantes de enxofre. Além disso, os produtos da reação formados são constantemente removidos pelo respingo do fluxo das águas residuais, expondo novas superfícies ao ataque ácido.

Figura 7 - (a) Dissolução das armaduras das paredes (b) aspecto da laje de cobertura



À medida que se distância da comporta de entrada do efluente, ou seja, do trecho inicial do canal e de maior turbulência do fluido, a intensidade de degradação do concreto diminui gradativamente, se apresentando sólido ao contato (Figura 8). No entanto, ainda é possível observar certa degradação, sobretudo na zona de variação de nível na parede.

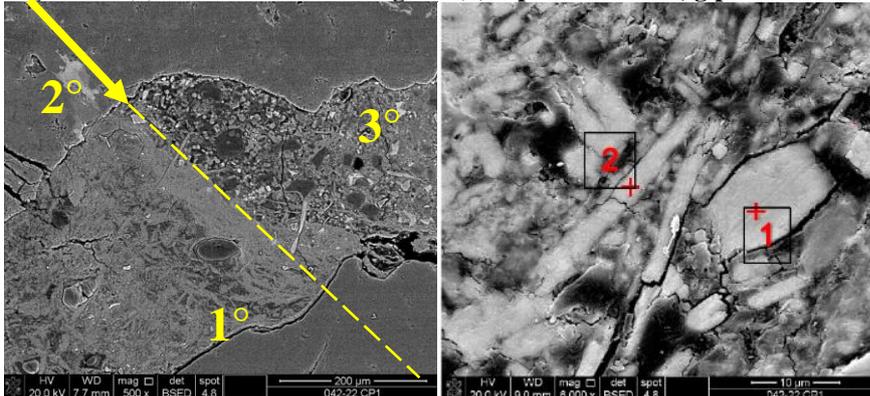
Figura 8 - (a) Trecho do canal menos degradado (b) aspecto do concreto próximo ao ponto de contribuição.



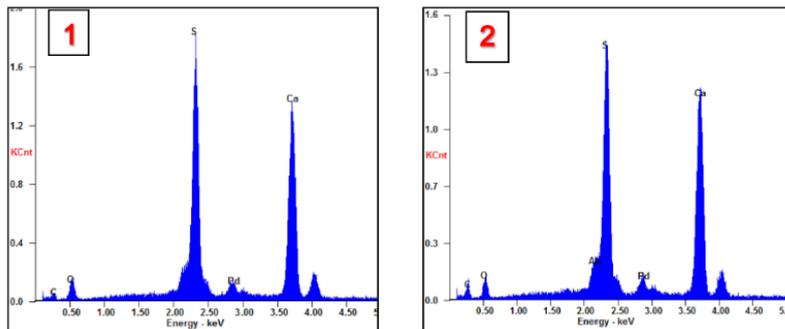
Nos trechos da estrutura próximo os pontos de contribuição, a degradação torna-se mais acentuada, provavelmente, devido a maior turbulência e conseqüente liberação de gases.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

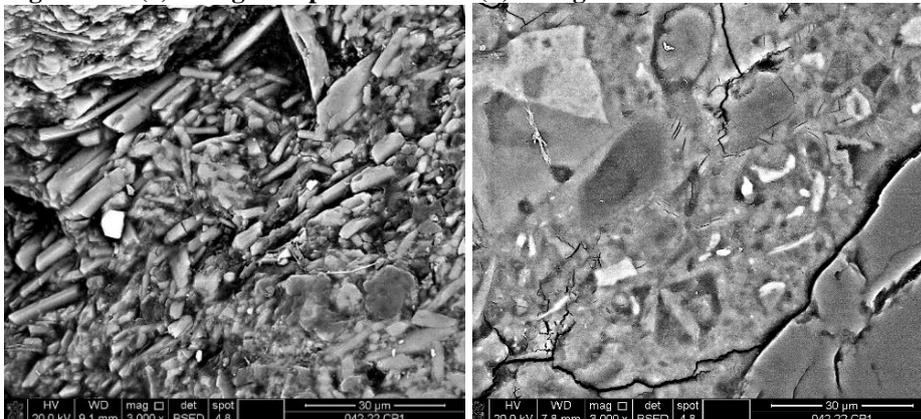
Na análise da seção polida da amostra do testemunho 1, nota-se três regiões com características textuais distintas (Figura 9a). A primeira, topo da amostra, é caracterizada pela predominância de cristais de morfologia prismática alongada, caraterísticos da gipsita (Figura 11a).

Figura 9 - (a) interface entre as regiões (b) topo da amostra, gipsita

A gipsita foi confirmada através da análise pontual por EDX onde constata-se fortes sinais de S e Ca (Figuras 9b e 10).

Figura 10 - Espectro EDX pontos 1 e 2 sinalizados na figura 9b.

A segunda trata-se de uma zona de interface e/ou de transição (sinalizada em seta amarela – Figura 9a) com a terceira região (Figura 11b), porção da amostra que mantém preservada as características textuais e morfológicas das fases anidras e hidratadas do cimento. Nesta última, não foi detectada a presença de gipsita e/ou outra fase neoformada.

Figura 11 - (a) 1º região topo da amostra (b) 3º região mais interna

A seção polida da amostra do testemunho 2 (Figura 12a) analisada apresenta configuração similar ao testemunho 1 com ressalva para a provável presença de etringita após a zona de transição. A gipsita é predominante no topo, inclusive ocupando interstícios entre os agregados (Figura 12 b e c; Figura 13).

Figura 12 - (a) regiões (b) topo da amostra (c) ampliação do local indicado na imagem à esquerda.

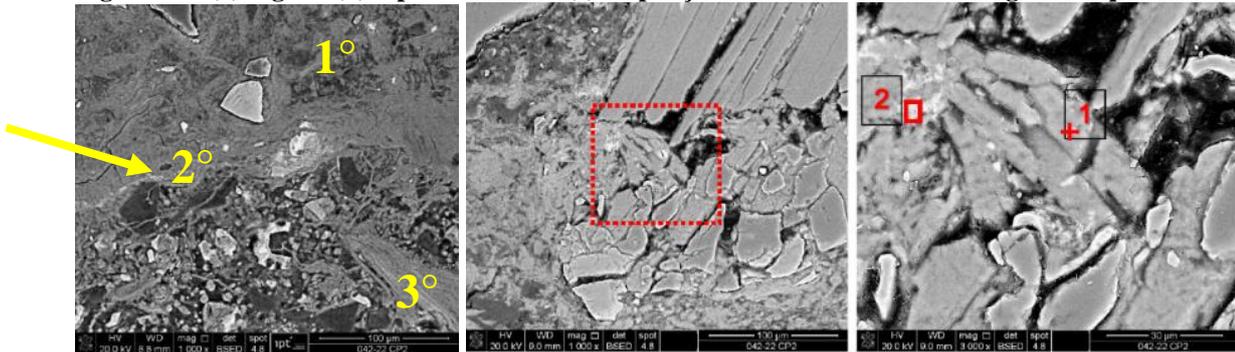
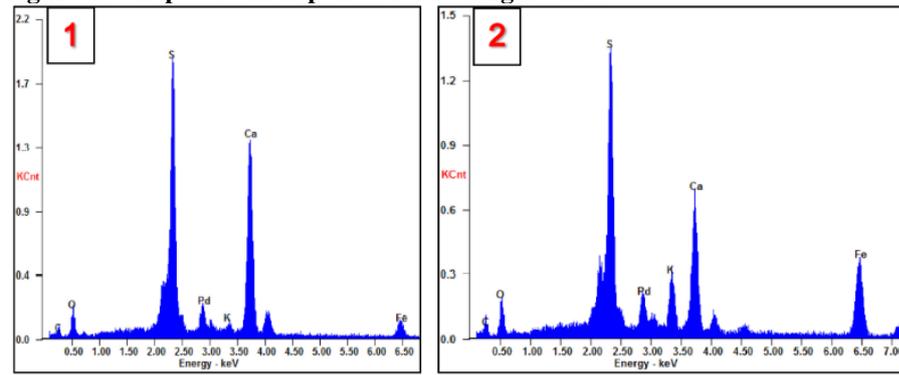
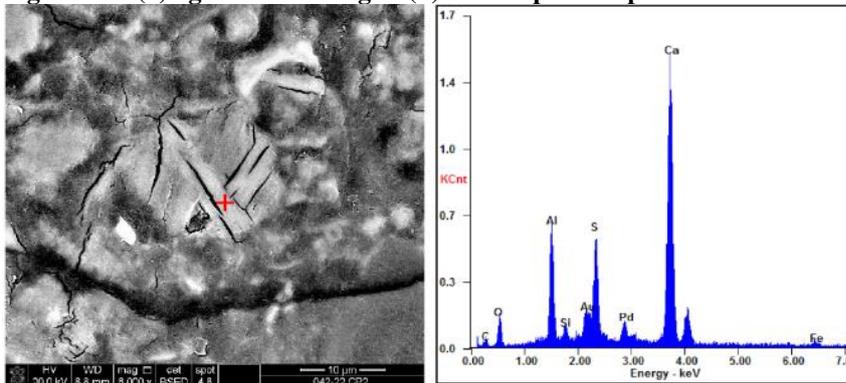


Figura 13 - Espectro EDX pontos 1 e 2 da figura 12c.



O provável aglomerado de etringita patológica foi detectada preenchendo o poro (Figura 14), além da zona de transição, sugerindo que a gipsita formada na frente de ataque foi capaz de penetrar em profundidade no concreto. Esta foi a única localidade onde detectou-se indício de etringita.

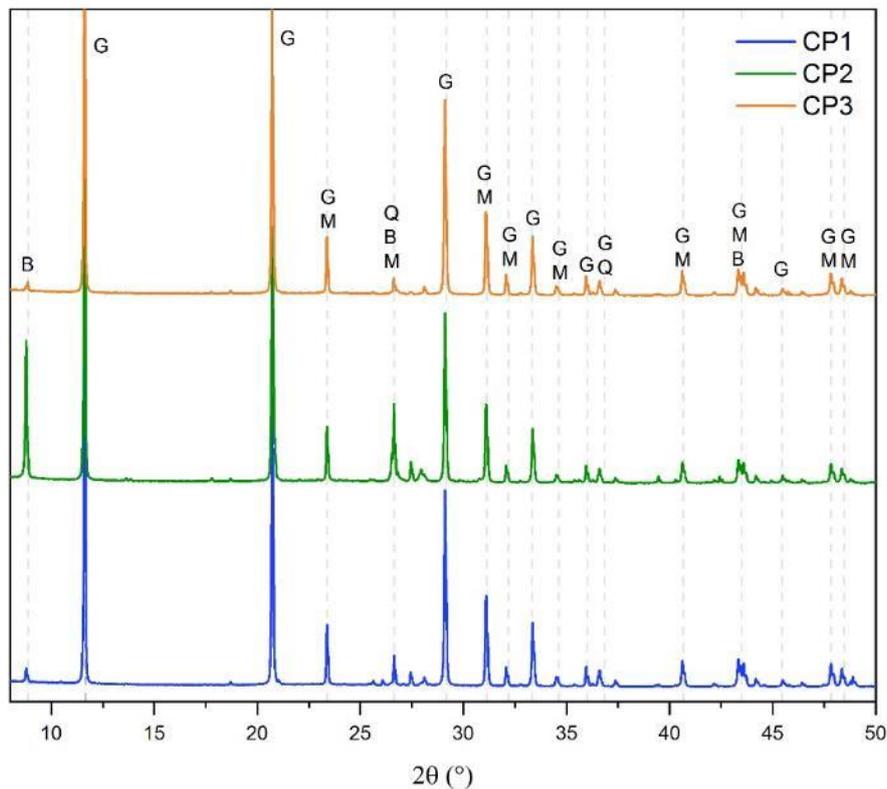
Figura 14 - (a) agulhas de etringita (b) análise pontual por EDX



3.3 Difração de raios X (DRX)

Os padrões de DRX obtidos corroboram as observações no MEV, confirmando que a camada superficial esbranquiçada é composta predominantemente de gipsita, sendo as demais fases identificadas, quartzo, biotita e microclina, oriundas dos agregados.

Figura 15 - Difratoograma de raios X dos corpos de prova 1, 2 e 3. B – Biotita, G – Gipsita, M-Microclina e Q – Quartzo.



Apesar de ser detectado no testemunho 2 a presença de etringita de forma pontual no MEV, mais internamente, os picos específicos da fase etringita não foram identificados na análise por DRX. Isso ocorre, provavelmente porque a amostra do DRX foi apenas superficial, normalmente com um pH mais baixo, devido a dissolução dos compostos cimentícios. A etringita é instável em pH inferior a 10,6 (DUCHESNE, BERTRON, 2013), sendo assim mais identificada nas camadas intermediárias.

3.4 Resistência a compressão

A resistência à compressão especificada no projeto é 15 Mpa aos 28 dias. Os resultados de resistência à compressão axial (Tabela 1) da laje de cobertura apresentam resultados superiores ao especificado em projeto, indicando que atrás da camada pastosa e sem coesão o concreto não apresentou alteração do seu comportamento mecânico. Apesar da resistência de projeto ser 15 Mpa, devido ao alto controle tecnológico e de materiais realizados pela própria companhia de saneamento na época da construção do ativo, era muito comum as obras obterem resistências à compressão superiores ao especificado em projeto.

Além disso, a camada superficial estava totalmente pastosa e sem coesão, sendo possível apenas ensaiar a parte sólida do testemunho. Os resultados sugerem que a parte sólida ainda não foi contaminada pelo ácido e se mantém íntegra. Alternativamente, caso tenha ocorrido alguma contaminação, o trecho afetado é relativamente pequeno em relação a parte não atacada do testemunho para refletir em uma perda de resistência mecânica. É possível inclusive que a contaminação tenha sido removida durante a retificação do corpo de prova para ensaio.

Conforme observado na análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após a zona de transição, as características textuais e morfológicas das fases hidratadas do cimento estavam predominantemente preservadas, corroborando os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão.

Tabela 1 - Resultados de resistência à compressão corrigida e coeficientes adotados

C.P. nº	k1	k2	k3	k4	Fator de correção	<i>f_{ci, ext}</i> (Mpa)
1	-0,04	0,09	0,00	0,00	1,05	38,2
2	-0,05	0,09	0,00	0,00	1,04	40,2
3	-0,05	0,09	0,00	0,00	1,04	41,7

4. CONCLUSÕES

O presente estudo confirma a deterioração do concreto por ácido sulfúrico biogênico. A degradação localizada acima do nível do efluente é variável ao longo da estrutura, sendo as evidências mais fortes identificadas em locais de maior turbulência e provável maior concentração de gases. Particularmente, a laje de cobertura e a faixa da parede próxima ao nível do efluente são os trechos mais degradados da estrutura. O produto predominante da superficial atacada foi a gipsita, sendo a etringita identificada apenas pontualmente na região mais interna do concreto em um dos testemunhos analisados. Após da camada pastosa e sem coesão, o concreto manteve as características mecânicas preservadas. Além da inspeção, os ensaios realizados foram essenciais para diagnosticar a patologia, identificar a necessidade de intervenção na estrutura e estabelecer as diretrizes de recuperação atualmente em curso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DAVIS, J. L. et al. Analysis of concrete from corroded sewer pipe. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 42, p. 75–84, 1998.
2. DUCHESNE, J; BERTRON, A. Leaching of cementitious materials by pure water and strong acids (HCl and HNO₃). In: *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments: State-of-the-Art Report*, RILEM TC 211 - PAE, 2013.
3. GRENGG, C. Microbial induced acid corrosion in sewer environments. 2017. Doctoral Thesis. Graz University of Technology, 2017.
4. HOUSE, M. W; WEISS, W. J. Review of Microbially Induced Corrosion and Comments on Needs Related to Testing Procedures. *Proceedings of the 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures*, p. 94-103, 2014.
5. JIANG, G et al. The role of iron in sulfide induced corrosion of sewer concrete. *Water research*, v.49, p. 166-174, 2013.
6. MORI, T et al. Interactions of nutrients, moisture, and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipe. *Water Research*. v.26, pp 29-37, 1992.
7. O'CONNELL, M; MCNALLY, C; RICHARDSON, M.G. Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review. *Cem. Concr. Compos.* v.32, p. 479–485, 2010. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.05.001
8. SCRIVENER, K; BELIE, N. Bacteriogenic Sulfuric Acid Attack of Cementitious Materials in Sewage Systems. In : *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, pp.305-318, 2013.
9. WELLS, T; MELCHERS, R.E; BOND, P. Factors involved in the long term corrosion of concrete sewers. In: *Annual Conference of the Australasian Corrosion Association*, 49th. 2009.
10. WU, M et al. Microbiologically induced corrosion of concrete in sewer structures: A review of the mechanisms and phenomena. *Construction and Building Materials*, v. 239, 2020.
11. WU, L; HU, C; LIU, W. The Sustainability of Concrete in Sewer Tunnel—A Narrative Review of Acid Corrosion in the City of Edmonton, Canada. *Sustainability*, v.10, 2018.