

Degradación del hormigón mediante la formación de ácido sulfúrico biogénico en una Estación de Bombeo de Aguas Residuales

G. Coni^{1*} , A. Tafuri² , A. Costa¹ , G. Sakuma¹ 

*Autor de Contacto: conigabriella@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v12i2.571>

Recepción: 06/12/2021 | Aceptación: 04/03/2022 | Publicación: 01/05/2022

RESUMEN

Este trabajo presenta el estudio realizado en una Estación de Bombeo de Aguas Residuales luego de que se observara una severa degradación. El ataque del ácido sulfúrico biogénico en los sistemas de alcantarillado es ampliamente estudiado en la literatura, sin embargo, los datos sobre situaciones reales de construcciones aún son bastante limitados. Se realizaron análisis de concentración de H₂S en el aire, profundidad de carbonatación, ensayo de resistencia a la compresión, petrografía, SEM/EDS, XRD y determinaciones químicas en núcleos de hormigón extraídos por encima del nivel del efluente. Los productos identificados en la superficie fueron gipsita, jarosita, hidróxido ferroso, cloruro ferroso y posiblemente hisingerita. Los resultados demuestran la presencia en la superficie de ambos productos de la disolución de pasta de cemento y barras de acero de 16 mm ubicadas en la región atacada.

Palabras clave: ataque de ácido sulfúrico biogénico; degradación; hormigón armado.

Citar como: Coni, G., Tafuri, A., Costa, A., Sakuma, G. (2022), "*Degradación del hormigón mediante la formación de ácido sulfúrico biogénico en una Estación de Bombeo de Aguas Residuales*", Revista ALCONPAT, 12 (2022), pp. 279 – 295, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v12i2.571>

¹ Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo S.A (Sabesp), São Paulo, State of São Paulo, Brasil.

² Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

Contribución de cada autor

En este trabajo la autora Gabriella contribuyó con las actividades: recolección de datos 25%, redacción de trabajos 35%, discusión de resultados 30%, autora Amanda contribuyó recopilación de datos 25%, redacción de trabajos 35%, discusión de resultados 30%, autor Guilherme contribuyó recopilación de datos 25 %, redacción de artículos 15 %, discusión de resultados 20 % y la autora Adriana contribuyó con la recopilación de datos 25 %, redacción de artículos 15 %, discusión de resultados 20 %.

Licencia Creative Commons

Los derechos de autor (2022) son propiedad de los autores. Este trabajo es un artículo de acceso abierto publicado bajo los términos y condiciones de una licencia internacional Creative Commons Attribution 4.0 International License ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Discusiones y correcciones posteriores a la publicación

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el primer número del año 2023 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del tercer número del año 2022.

Concrete degradation by the formation of biogenic sulfuric acid in a Sewage Pumping Station

ABSTRACT

This work presents the study carried out in a Sewage Pumping Station after severe degradation was observed. The attack by biogenic sulfuric acid in sanitary sewage systems is widely studied in the literature, however, data on real work situations are still quite limited. Analyzes of the concentration of H₂S in the air, carbonation depth, compressive strength test, petrography, SEM/EDS, XRD and chemical determinations were carried out in concrete cores extracted above the effluent level. The products identified on the surface were Gypsum, Jarosite, Ferrous Hydroxide, Ferrous Chloride and possibly Hisingerite. The results demonstrate the presence on the surface of both products from the dissolution of cement paste and 16 mm steel bars located in the attacked region.

Keywords: biogenic sulfuric acid attack; degradation; reinforced concrete.

Degradação do concreto através da formação de ácido sulfúrico biogênico em uma Estação Elevatória de Esgoto

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo realizado em uma Estação Elevatória de Esgoto após ser constatado severa degradação. O ataque por ácido sulfúrico biogênico em sistemas de esgoto sanitário é amplamente estudado na literatura, entretanto, dados em situações reais de obra ainda são bastante limitados. Foram realizadas análises da concentração de H₂S no ar, profundidade de carbonatação, ensaio de resistência à compressão, petrografia, MEV/EDS, DRX e determinações químicas em testemunhos de concreto extraídos acima do nível do efluente. Os produtos identificados na superfície foram Gipsita, Jarosita, Hidróxido Ferroso, Cloreto Ferroso e possivelmente Hisingerita. Os resultados demonstram a presença na superfície tanto de produtos oriundos da dissolução da pasta cimentícia quanto das barras de aço de 16 mm localizadas na região atacada.

Palavras-chave: ataque por ácido sulfúrico biogênico; degradação; concreto armado.

Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

La reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación se realiza en apego al código COPE y a la licencia CC BY 4.0 de la Revista ALCONPAT.

1. INTRODUCCIÓN

El ambiente del alcantarillado sanitario posee un microclima que favorece la formación de ácido sulfúrico biogénico (H_2SO_4) debido a la presencia de bacterias oxidantes y sulfatoreductoras (Estokova et.al., 2012). Este ácido, producido por bacterias oxidantes, es extremadamente agresivo para el hormigón ya que ataca la pasta de cemento, descalcificando los productos de hidratación del cemento, lo que provoca la pérdida de cohesión del hormigón (Wu et.al., 2018).

Otro punto crítico es la reducción del pH del hormigón a un valor extremadamente bajo, alcanzando valores en torno a pH 1-2. En consecuencia, se produce la despasivación del refuerzo y comienza el proceso de oxidación (Estokova et.al., 2012). De esta forma, el ácido produce una acción conjunta de degradación tanto del hormigón como del acero en un corto periodo de tiempo, pudiendo alcanzar tasas de deterioro de 12 mm/año en muchos sistemas de alcantarillado sanitario (Wu et.al., 2018). En el trabajo de Fernandes et.al., (2012) se presentó un sistema de alcantarillado sanitario con 300 km de extensión, el cual sufrió deterioro superficial del hormigón en tan solo 2 años después de su construcción. Actualmente se están estudiando estrategias para mitigar la degradación de la infraestructura de alcantarillado, por ejemplo, el uso de bioconcretos que reducen la cantidad de bacterias sulfurooxidantes (Song et.al., 2021).

El proceso de degradación del hormigón por ácido sulfúrico biogénico, a pesar de ser ampliamente discutido en la literatura, los datos de investigaciones realizadas en situaciones reales de trabajo son aún limitados (O'Connell et.al., 2010; WU et.al., 2020)). De acuerdo con Wu et.al., (2020), las tasas de corrosión obtenidas en estudios de campo y laboratorio generalmente muestran una gran variación y aún es difícil establecer relaciones cuantitativas para ambas situaciones con base en el conocimiento existente. Este trabajo busca, por lo tanto, relatar un estudio de caso realizado en una Estación de Bombeo de Aguas Residuales perteneciente a la Empresa de Saneamiento Básico del Estado de São Paulo - SABESP, que presentó severo deterioro con apenas 20 años de construcción y operación. Se espera que los resultados del presente trabajo proporcionen parámetros que ayuden en la validación de estudios realizados a escala de laboratorio y en el desarrollo de estrategias que apunten a incrementar la vida útil de las infraestructuras de saneamiento.

2. FUNDAMENTO TEORICO

El ataque del ácido sulfúrico biogénico empieza con la formación de ácido sulfhídrico acuoso (H_2S) por parte de bacterias anaeróbicas causantes de la desulfatación, denominadas *Desulfovíbrio desulfuricans*, presentes en una de las capas del lodo efluente (Wu et. al., 2018). Estas bacterias, en condiciones anaeróbicas y con una concentración de oxígeno disuelto (OD) inferior a 0,1 mg/L, convierten los compuestos de azufre presentes en el efluente en ácido sulfhídrico acuoso (H_2S) (House y Weiss et al., 2014; Wu et al., 2018).

Parte del sulfuro de hidrógeno acuoso se libera en forma gaseosa como sulfuro de hidrógeno (H_2S) sobre la línea de efluentes. El paso de H_2S (aq) a la fase gas está fuertemente influenciado por el pH del efluente, las condiciones de equilibrio entre la fase gas/líquido, la temperatura y la turbulencia (Wells et.al., 2009; Wu et.al., 2020).

El sulfuro de hidrógeno liberado se condensa en la superficie del hormigón donde es sometido a múltiples etapas de oxidación por parte de microorganismos oxidantes del azufre, como las bacterias aerobias del grupo *Thiobacillus*, que actúan en diferentes rangos de pH, transformándolo en ácido sulfúrico biogénico (House e Weiss, 2014; Monteny et.al., 2000; Wu et.al., 2018).

La colonización de microorganismos en el hormigón depende de la disponibilidad de nutrientes (materia orgánica), la humedad y la reducción del pH. La reducción del pH del hormigón ocurre por carbonatación y por la acidificación de la superficie causada por la liberación de H_2S (g) (Jiang

et al., 2014). Cuando el pH superficial alcanza valores cercanos a 9, el medio ya presenta condiciones suficientes para iniciar la proliferación de bacterias tipo *T. thioparus* (Wu et.al., 2018). La actividad bacteriana es la encargada de regir la disminución paulatina del pH de la superficie del hormigón, alterando simultáneamente las comunidades microbianas actuantes. Las bacterias *Thiobacillus novellus*, *Thiobacillus intermedius* y *Thiobacillus neapolitanus* empiezan a proliferar hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 3,0$, luego se produce una disminución de las bacterias previamente colonizadas por lo que se produce una rápida proliferación de la bacteria *Thiobacillus thiooxidans*, cuya presencia se asocia a una corrosión severa del acero (Scrivener y Belie, 2013).

La Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$, principal responsable de la alcalinidad ($\text{pH} \approx 13.0$) de la matriz del cemento, es el primer compuesto en reaccionar con el ácido sulfúrico, formando Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La gipsita precipitada puede reaccionar con fases que contienen aluminato para formar Etringita $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (House e Weiss, 2014; Wells et.al., 2009). La formación de Etringita da como resultado tensiones expansivas que comúnmente hacen que el hormigón se agriete y facilitan la penetración del ácido, lo que acelera el proceso de degradación de la estructura (Wu et al., 2018). A partir de pH por debajo de 10,6, la Etringita es inestable y empieza a disolverse (Duchesne y Bertron, 2013). Así, la Etringita es un producto intermedio del ataque ácido, siendo la Gipsita el producto final de la reacción (Davis et.al., 1998). A medida que se agota la reserva de iones de calcio que proporciona a priori la Portlandita, las siguientes reacciones se centran en la descalcificación del silicato de calcio hidratado (C-S-H), principal compuesto responsable de la resistencia mecánica del hormigón. El producto de esta reacción es gel de sílice, un material sin capacidad portante (Monteny et.al., 2000). En resumen, la degradación de la matriz de cemento ocurre en la región no sumergida, empezando desde la superficie y avanzando gradualmente hacia el interior de la estructura.

3. METODOLOGÍA

Este trabajo presenta el estudio realizado sobre la degradación del hormigón en el pozo húmedo de una Estación de Bombeo de Aguas Residuales perteneciente a la Empresa de Saneamiento Básico del Estado de São Paulo (SABESP) puesta en funcionamiento en diciembre de 1999. Se realizaron inspecciones internas de la estructura para obtener un registro fotográfico y extracción de muestras de hormigón de la pared del pozo húmedo del Elevador para su análisis.



Figura 1. (a) Vista al interior del pozo húmedo (b) Degradación del hormigón y del acero

La estructura cuenta con dos pozos circulares concéntricos, seco y húmedo, con un diámetro de 25,60 m y 13,70 m, respectivamente. La primera se ejecutó en hormigón armado, con cubierta metálica, y la segunda en hormigón pretensado. El pozo seco es donde se ubican seis juegos de

motobombas y el pozo húmedo, objeto de esta obra, con 18,70 m de altura, es la parte de la estructura que recibe y envía las aguas residuales a la planta de tratamiento.

La inspección de la estructura se realizó en el pozo húmedo (Figura 1a) y restringida al área de gas (sobre el nivel del efluente). En esta región, la superficie del hormigón presentó una condición atípica con capas de hasta 15 cm de espesor con pérdida de consistencia, siendo fácil de remover con el uso de una espátula (Figura 2a). El espesor determinado en el diseño de la pared es de 35cm. El refuerzo pasivo de 16mm se encuentra oxidado (Figura 2b), con pérdida de sección y secciones seccionadas y/o completamente disueltas.



Figura 2. (a) Facilidad de remoción de la capa de hormigón degradado usando una espátula y (b) estiramiento de la disolución del refuerzo.

En el presente estudio se realizaron las siguientes pruebas:

3.1 Concentración de gases

Se realizaron mediciones diarias de concentraciones de sulfuro de hidrógeno (H_2S), en el área de gas de la estación de bombeo, durante el período 07/02/2020 al 30/11/2020, utilizando el myDataSens H_2S de Microtronics, con capacidad de medición de 0-1000 ppm. El medidor recopila y almacena datos automáticamente cada 5 minutos.

3.2 Análisis del frente de carbonatación

El ensayo cualitativo para determinar el frente de carbonatación del hormigón se realizó utilizando una solución compuesta por fenolftaleína, un indicador ácido/base incoloro que cambia de color a púrpura a pH arriba de 9 (alcalino), denotando la presencia de $Ca(OH)_2$.

3.3 Resistencia a la compresión

El ensayo de resistencia a la compresión fue realizado en cuatro (04) núcleos cilíndricos de hormigón extraídos del muro, según ABNT NBR 7680-1/15, con diámetro nominal de 75mm. El ensayo de compresión de probetas cilíndricas fue realizado de acuerdo con la ABNT NBR 5739/18.

3.4 Prueba petrográfica

El análisis petrográfico se basó en la norma ASTM C 856/2017 - “Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete”. Dos de los núcleos extraídos se utilizaron para fabricar láminas delgadas con dimensiones de 2,5 cm x 4,0 cm para caracterizar la interfaz entre la región aparentemente sana y la región atacada. Se utilizó un microscopio modelo DM4500 P acoplado a una cámara digital DFC7000 T, ambos de Leica, y una lupa binocular estereoscópica modelo M-8, de Wild. La edición de imágenes se realizó con el software LAS X. En el ensayo se utilizó la técnica fotográfica a través de fotomicrografía para obtener imágenes ampliadas de la

microestructura del material.

3.5 Microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y determinaciones químicas

En una misma probeta se realizaron análisis en tres capas diferentes: una capa exterior, obtenida por raspado del hormigón sin consistencia, una capa intermedia y una capa interior, aparentemente sana. Para microscopía electrónica de barrido, la muestra raspada se secó en un desecador sellado a temperatura ambiente durante 4 días. Los fragmentos secos se montaron cuidadosamente en el portamuestras de aluminio, con la ayuda de cinta de carbón y cinta de aluminio. Las muestras intermedias y más internas se rompieron con la ayuda de un martillo, en cada extremo del núcleo de hormigón. Los fragmentos fueron recolectados, cuidadosamente seleccionados y rápidamente montados en un portamuestras de aluminio, con la ayuda de cinta de carbono y cinta de aluminio y cubiertos con una fina capa de oro-paladio.

Para el análisis de difracción de rayos X, una alícuota de la muestra raspada se secó a (45 ± 5) °C durante 7 días, mientras que los fragmentos de las muestras intermedias y más internas se trituraron en un mortero para obtener el mortero, luego se molieron en un mortero de porcelana hasta pasar completamente por un tamiz ABNT N° 200 (75 μm). Se utilizó el equipo de difracción de rayos X EMPYREAN modelo Panalytical, operando en radiación $K\alpha$ de cobre a 45 kV – 40 mA y escaneando a $2^\circ 2\theta/\text{min}$. La identificación de compuestos se realizó utilizando el software X-pert HighScore Plus de Panalytical (versión 4.9) y patrones de difracción proporcionados por el ICDD (International Center for Diffraction Data) con actualización hasta 2017. Las determinaciones químicas se realizaron únicamente sobre el material raspado, así: Determinación de residuo insoluble en agua en ácido, con base en las directrices generales de la norma ASTM C114-18 "Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement" y ABNT NBR 13810:1997 "Água - Determinação de metais - Método de espectrometria de absorção atômica por chama". Determinación de sodio (Na), potasio (K), hierro (Fe), magnesio (Mg) y calcio (Ca), solubles en agua y ácido, con base en los lineamientos generales de la norma ASTM C114-18 "Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement" y ABNT NBR 13810:1997 "Água - Determinação de metais - Método de espectrometria de absorção atômica por chama". Determinación de iones de cloruro e iones de sulfato solubles, de acuerdo con las directrices generales de la NBR 9917:2009 "Agregados para concreto - Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis".

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Concentración de gases

La concentración de ácido sulfhídrico presente en el aire tiende a aumentar con el aumento de la temperatura, como se observa en la Figura 3. El aumento de la temperatura reduce la solubilidad del H_2S (aq) en las aguas residuales y favorece la liberación en forma gaseosa con el ácido sulfhídrico (Wu et al., 2018). Sin embargo, la temperatura no es el único factor que influye en la concentración, ya que la liberación de H_2S (g) dentro de la bomba también está influenciada por la turbulencia, que está directamente relacionada con el número de bombas en funcionamiento en el momento de la medición.

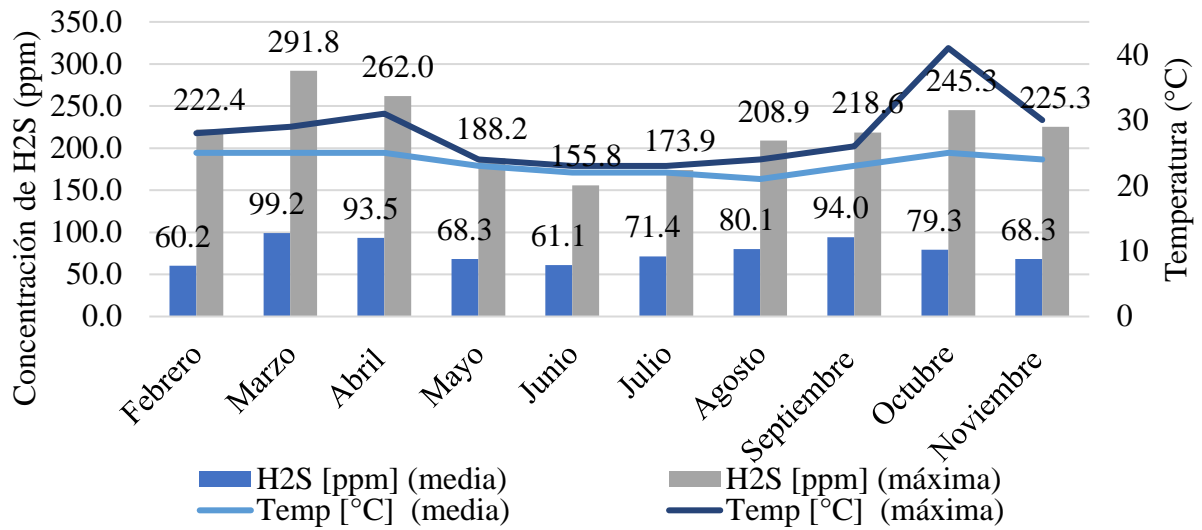


Figura 3. Concentración de H2S y temperatura a lo largo de los meses.

4.2 Análisis del frente de carbonatación

Luego de remover la capa no consistente de aproximadamente 8 cm de la pared del pozo húmedo, se observó que el hormigón estaba carbonatado, ya que no cambió de color con la aplicación de la solución de fenolftaleína. Luego, se hizo un orificio de 5 cm, observando que la región más interna del hormigón aún estaba alcalina, como se ilustra en la Figura 4.



Figura 4. Muro de pozo húmedo con hormigón alcalino.

4.3 Resistencia a la compresión

En los resultados de los ensayos de compresión directa, ilustrados en la Tabla 1, se observó que todos los núcleos extraídos presentaron resistencias superiores a las especificadas en proyecto (20 MPa). A pesar de la condición atípica observada en la superficie del hormigón, este resultado ya era esperado, ya que la parte utilizada en el ensayo era la parte central de la muestra, que todavía no parecía haber sido contaminada por ácido sulfúrico biogénico.

Tabla 1. Resultados directos de la resistencia a la compresión

n°	Dimensiones medias (mm)		fci,ext, inicial (MPa)	k1	k2	k3	k4	fci,ext (*) (MPa)
	Altura (h)	Diámetro (d)						
1	109,2	73,6	56,3	-0,04	0,09	0,05	-0,04	59,7
2	111,2	73,6	55	-0,04	0,09	0,05	-0,04	58,3
3	93,0	73,6	56	-0,07	0,09	0,05	-0,04	57,7
4	145,3	73,6	54,1	0,00	0,09	0,05	-0,04	59,5

NOTA - (*) Resultados corregidos de la resistencia obtenida en la ruptura de las probetas extraídas por los coeficientes k1, k2, k3 y k4, conforme ítem 5.2 de la ABNT NBR76801:2015.

4.4 Prueba petrográfica

El grosor identificado de la región atacada en los portaobjetos preparados corresponde a 1,6 mm a 4,1 mm para la probeta 1 y de 500 μ m a 3,7 mm para la probeta 2. La figura 5 muestra la ubicación de la interfaz entre la región atacada (arriba) y la región aparentemente no afectada (inferior) para ambas probetas. Nótese, en tonos azules, la presencia de microfisuras y microporosidad. La región atacada de ambas probetas presenta tres zonas de alteraciones distintas:

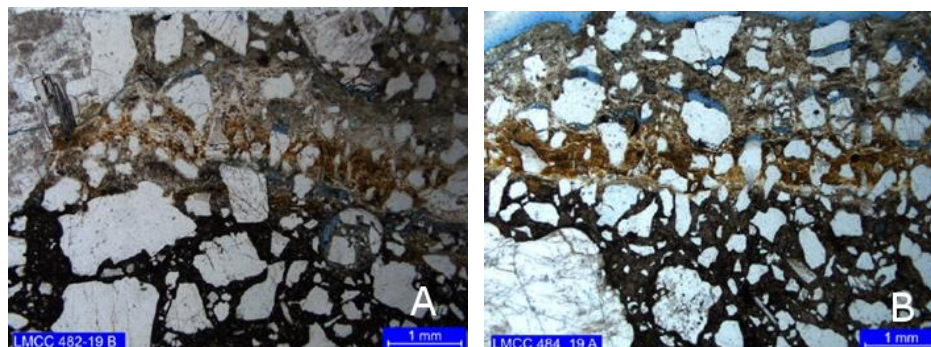


Figura 5. Ubicación de la interfaz entre las regiones de las probetas (a) 1 y (b) 2. Polarización simple con capacitor.

Zona primaria (más externa): caracterizada por una intensa sustitución de la pasta por cripta de baja birrefringencia a material microcristalino, posiblemente Gipsita, con textura similar a “mortero” (Figura 6). La probeta 1 también exhibe la presencia puntual de carbonatación.

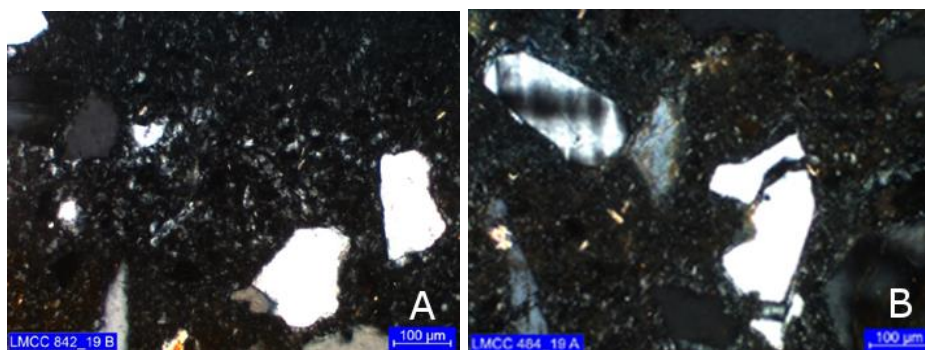


Figura 6. Primera capa de alteración, posiblemente Gipsita en las probetas (a) 1 y (b) 2. Polarización cruzada, con capacitor.

Zona secundaria (intermedia): muestra reemplazo parcial de la pasta, con impregnación de hidróxidos de hierro y posible materia orgánica (Figura 7). En el trabajo de Sun (2015), el enriquecimiento en Fe, por precipitación de óxido, fue atribuido como una de las causas de la presencia de microfisuras en las zonas de alteración del hormigón.

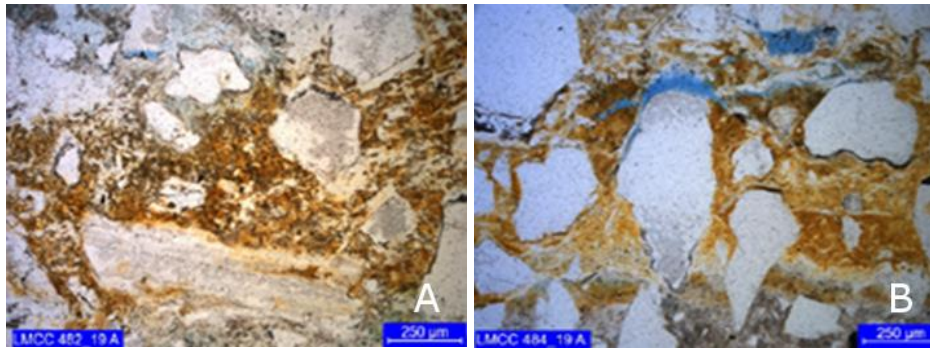


Figura 7. Impregnación de hidróxidos de hierro (tonos rojizos) en las probetas (a) 1 y (b) 3. Polarización simple con condensador.

Zona terciaria: esta es una zona de carbonatación discontinua en la interfaz con el hormigón aparentemente no atacado (Figura 8).

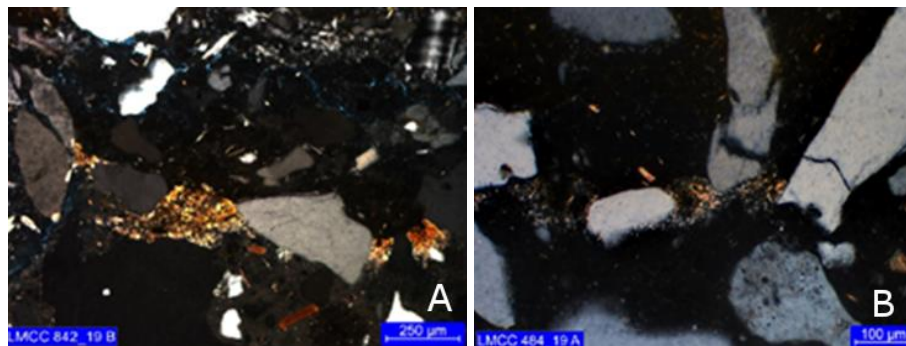


Figura 8. Presencia de carbonatación (tonos amarillentos) en el umbral entre las regiones atacadas (arriba) y aparentemente no afectadas (abajo) en las probetas (a) 1 y (b) 2. Polarización cruzada con capacitor.

En ambas probetas (Figura 9), las tres zonas presentan abundantes microgrietas, sin relleno o parcialmente rellenas por cripta de baja birrefringencia a material microcristalino, Gipsita.

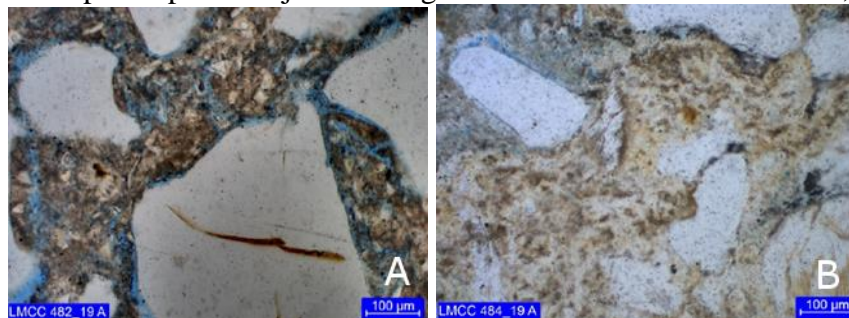


Figura 9. Zonas de microporosidad en la pasta asociadas a microgrietas en tonos azules (a) 1 y (b) 2. Polarización simple, con condensador.

4.5 Microscopía Electrónica de Barrido - SEM

El análisis de la microestructura reveló cambios mineralógicos considerables en la superficie atacada (Figura 10). Se identificaron cristales de fase cristalina de sulfoaluminosilicato en la muestra, con contenido de Ca, Fe y K. En la figura 10, las flechas apuntan a los sitios de análisis por sistema de dispersión de energía (EDS – Figura 11).

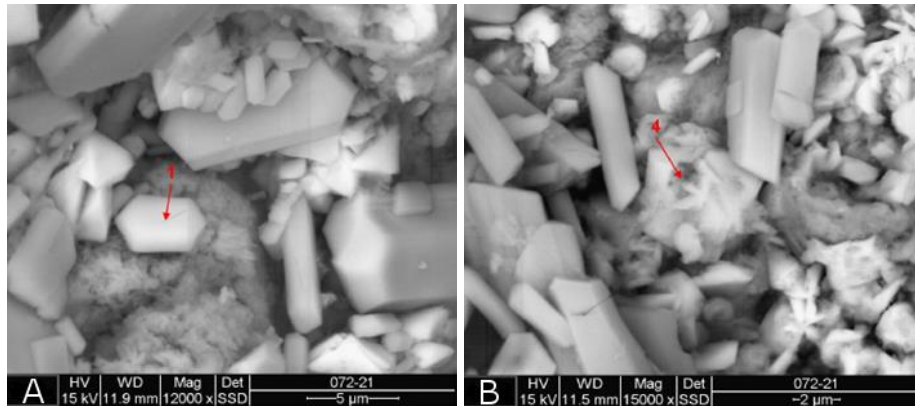


Figura 10. SEM de las fases cristalinas de sulfoaluminosilicato que contienen Ca, Fe y K.

En la micrografía del material raspado no se identificó la presencia de cristales de portlandita, lo que indica que se ha disociado por completo. Se puede ver que el ácido redujo la matriz a un material más poroso, consistente en partículas más pequeñas.

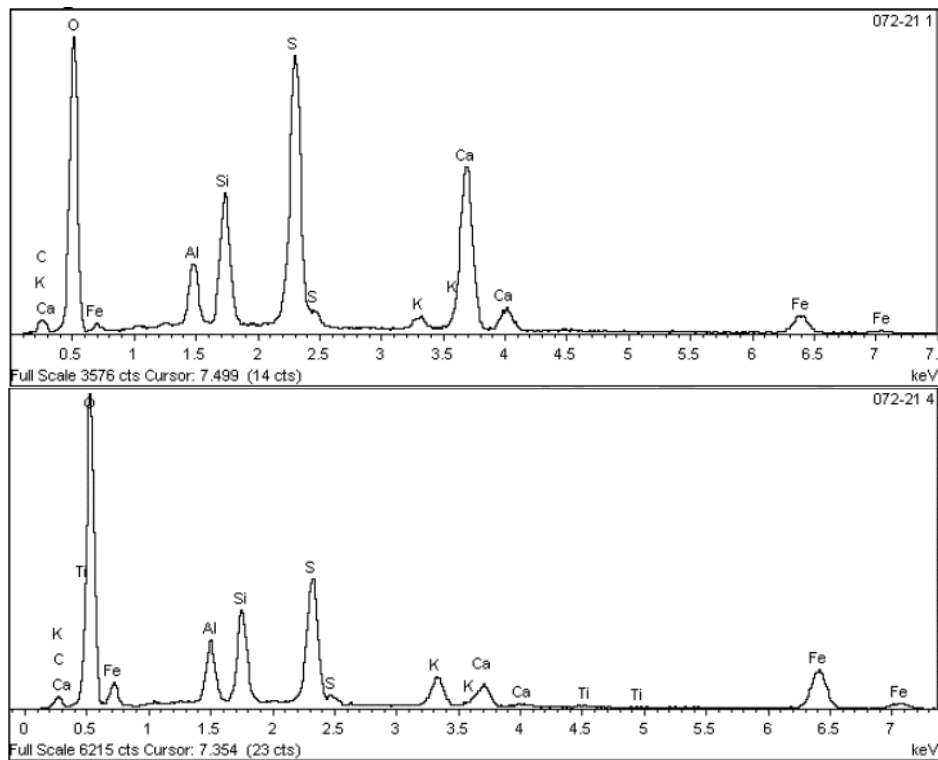


Figura 11. Espectros de los microanálisis puntuales indicados en la Figura 10 (a) y (b)

En la muestra intermedia se analizaron dos fragmentos de las porciones clara y oscura. En la porción más clara se identificaron cristales de morfología rectangular de sulfato de calcio hidratado (Foto 12.a), según el espectro EDS (Figura 13) con fuertes señales de S y Ca, sugiriendo Gipsita como componente principal y cristales de Etringita. (Foto 12.b)

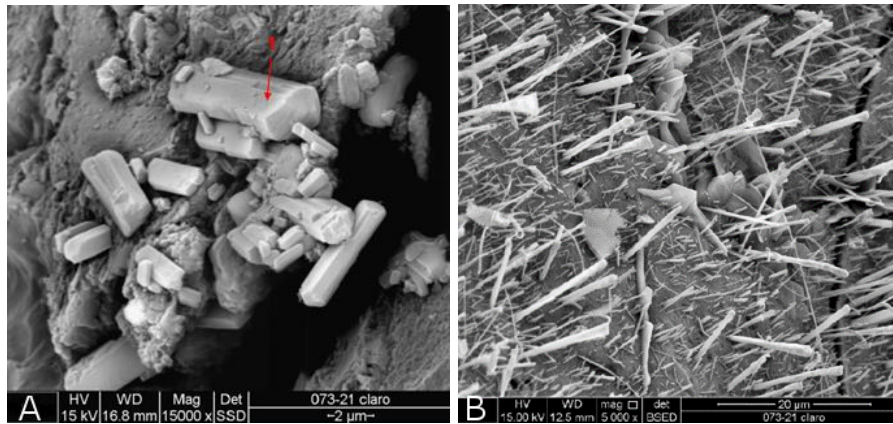


Figura 12. Muestra intermedia: fragmentos de la porción transparente (a) sulfato de calcio hidratado y (b) cristales de Etringita.

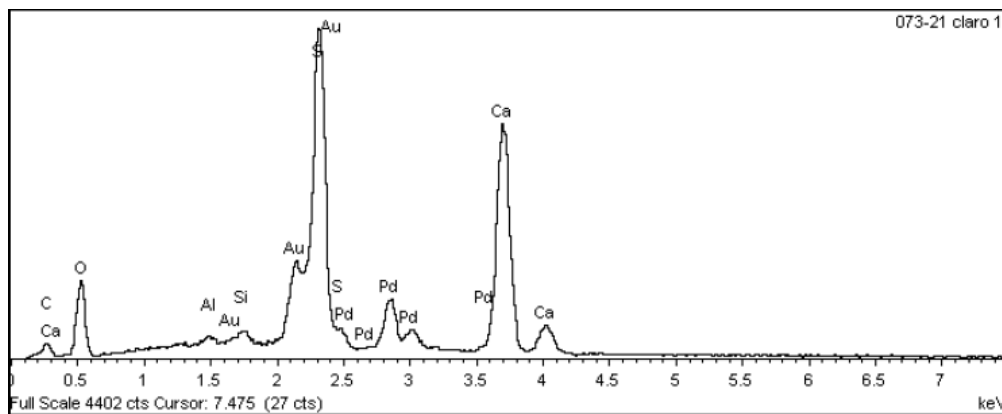


Figura 13. Espectro de la muestra intermedia de microanálisis puntual de la Figura 12.a

En los fragmentos analizados de la porción más oscura de la muestra intermedia se identificaron cristales de aluminosilicato de calcio con azufre o sulfoaluminosilicato de calcio (Figura 14).

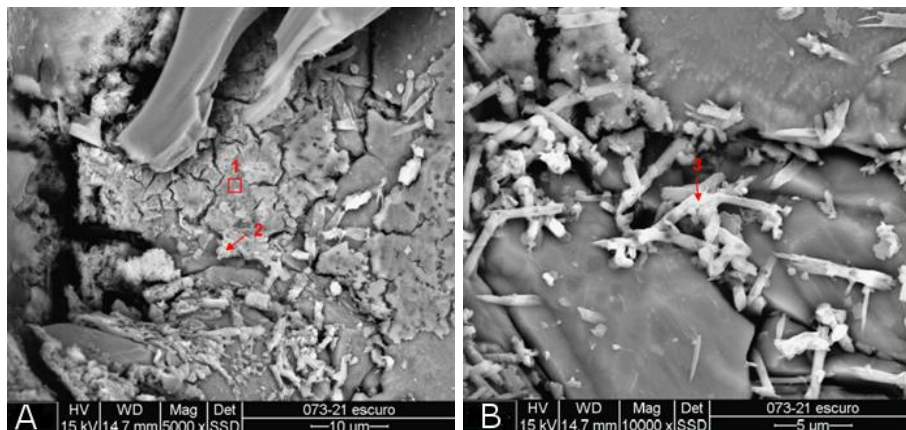


Figura 14. Cristales de aluminosilicato de calcio de muestra intermedia con azufre o sulfoaluminosilicato de calcio - fragmentos de la porción oscura

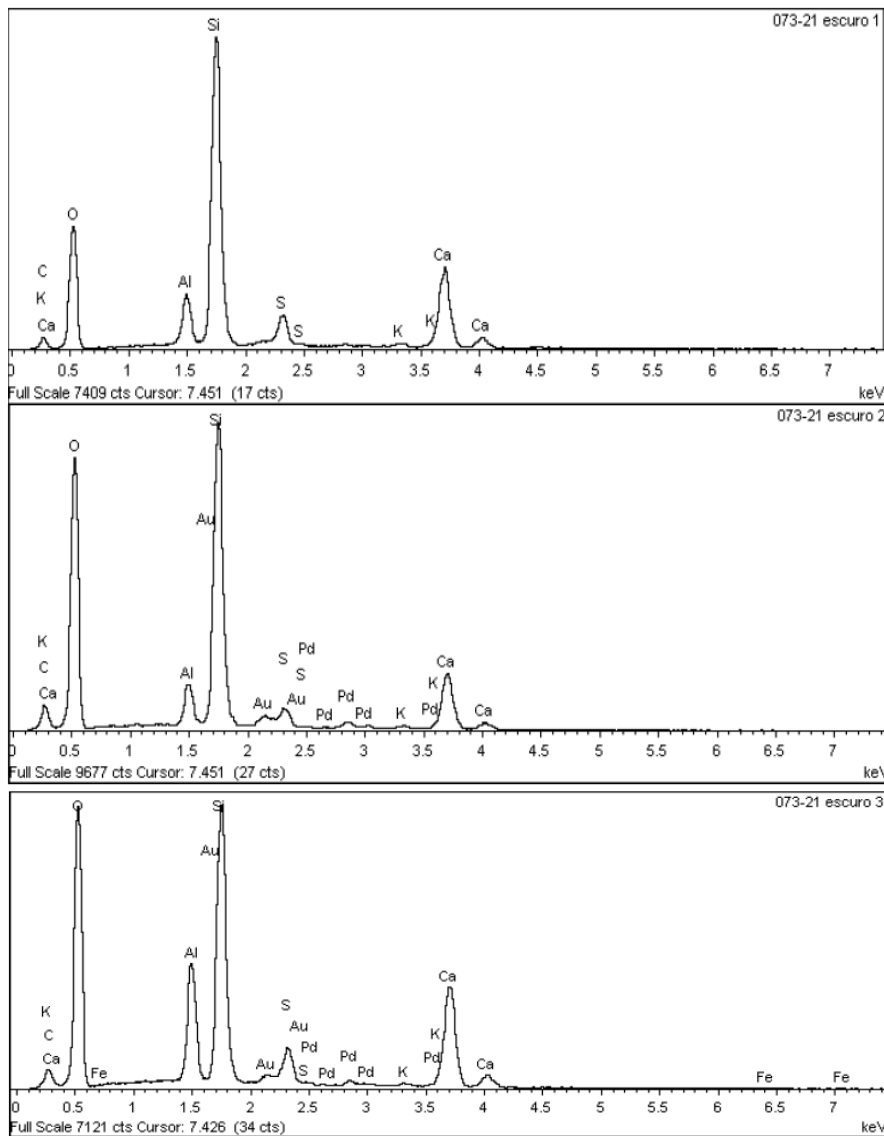


Figura 15. Espectros de los microanálisis puntuales indicados en la Figura 14 a y b.

En la muestra más interna, aparentemente no atacada, se pueden observar placas de portlandita mayores de 10 μm con agujas de etringita no patológicas en un tejido C-S-H (Figura 16).

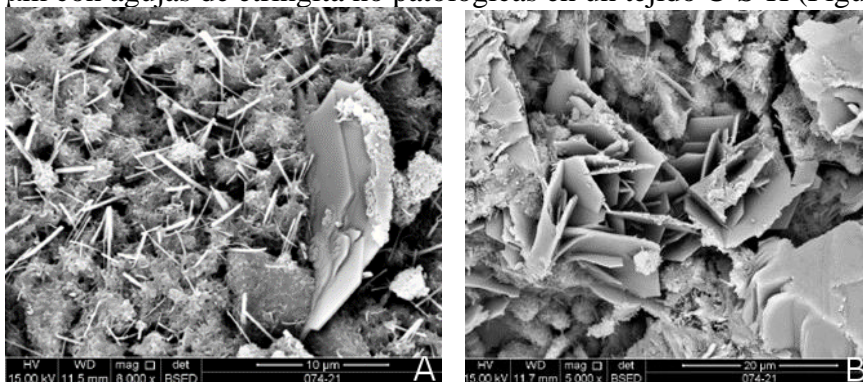


Figura 16. SEM de la muestra más interna con aumento de (a) 10μm y (b) 20μm

4.6 Difracción de rayos X - XRD

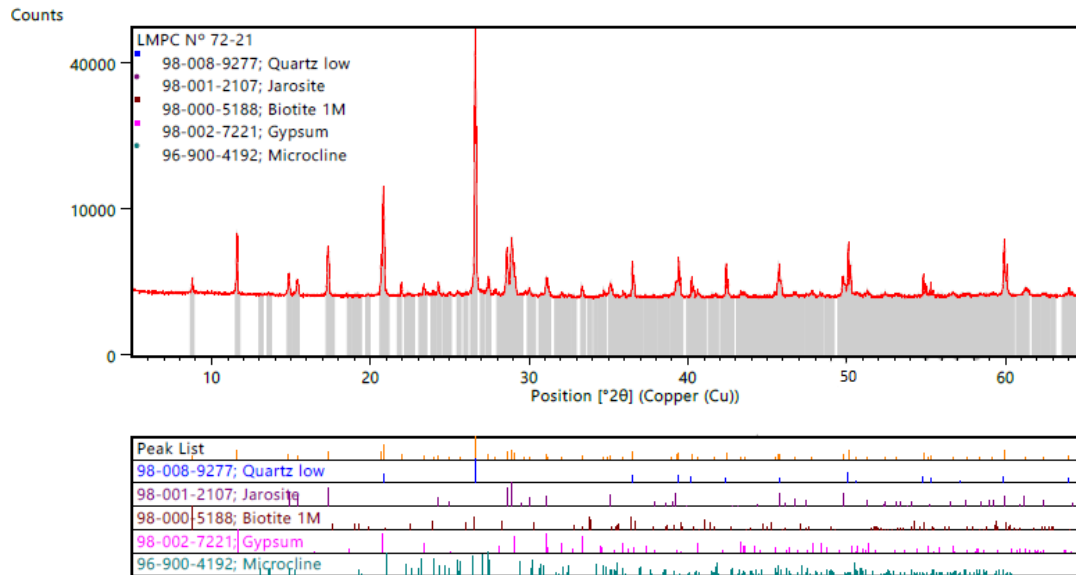


Figura 17. Difractograma de rayos X - material raspado.

En la muestra raspada (Figura 17) se identificó la presencia en mayor concentración de Jarosita y Gipsita. Tazaki et al., (1992) encontraron resultados similares en tuberías de hormigón severamente corroídas. Según los autores, en condiciones de pH extremadamente bajas, la actividad bacteriana puede descomponer la piritita (disulfuro de hierro, FeS_2) para formar Jarosita. Habitualmente, los principales microorganismos identificados implicados en estas reacciones son *Thiobacillus ferrooxidans* y/o *Thiobacillus thiooxidans*. En el estudio de Song et al., (2020), cuando la superficie grabada del hormigón alcanzaba la superficie de las barras de acero, el proceso de corrosión de las barras se aceleraba por el H_2S , formándose sulfuro de hierro, siendo uno de los compuestos identificados FeS_2 . Así, es posible que la formación de jarosita provenga del FeS_2 , formado por la oxidación de barras de acero de 16 mm ubicadas en la región atacada. La Gipsita también fue identificada como el compuesto más abundante en la superficie grabada del hormigón por autores como Fernandes et al., (2012), Davis et al., (1998), Song, et al., (2018) y Song et al., (2020).

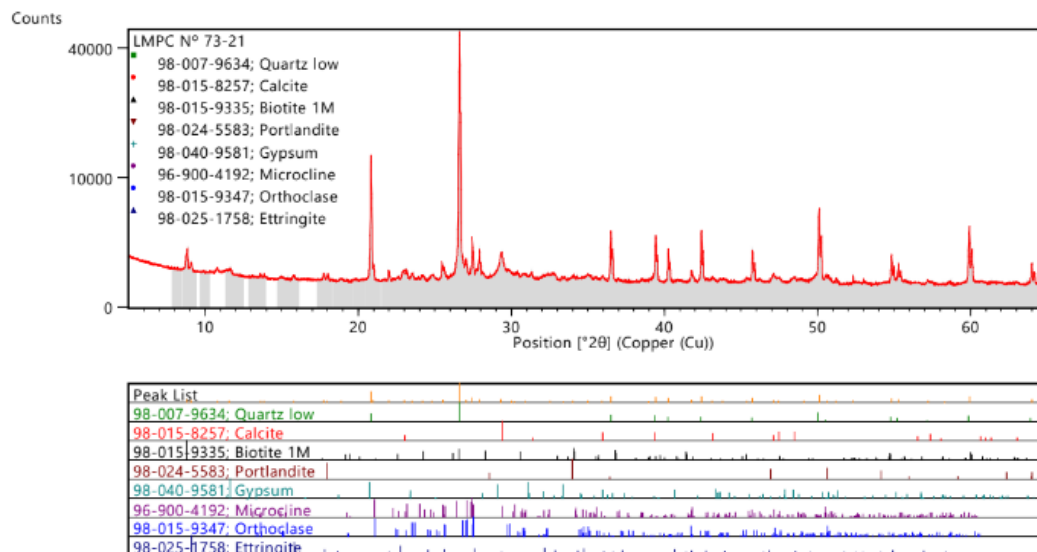


Figura 18. Difractograma de rayos X – muestra intermedia.

Los resultados obtenidos por XRD confirman la presencia de Gipsita en el hormigón en todas las capas analizadas. La presencia de Gipsita identificada en la capa más interna (Figura 19), aparentemente no atacada, también indica el inicio de la degradación en esta capa. A partir de la muestra intermedia ya es posible identificar la presencia de Etringita, probablemente debido a un mayor pH capaz de garantizar la estabilidad de esa fase. La presencia de calcita en las muestras intermedias y más internas puede provenir del producto de la reacción de carbonatación entre el hidróxido de calcio y el dióxido de carbono.

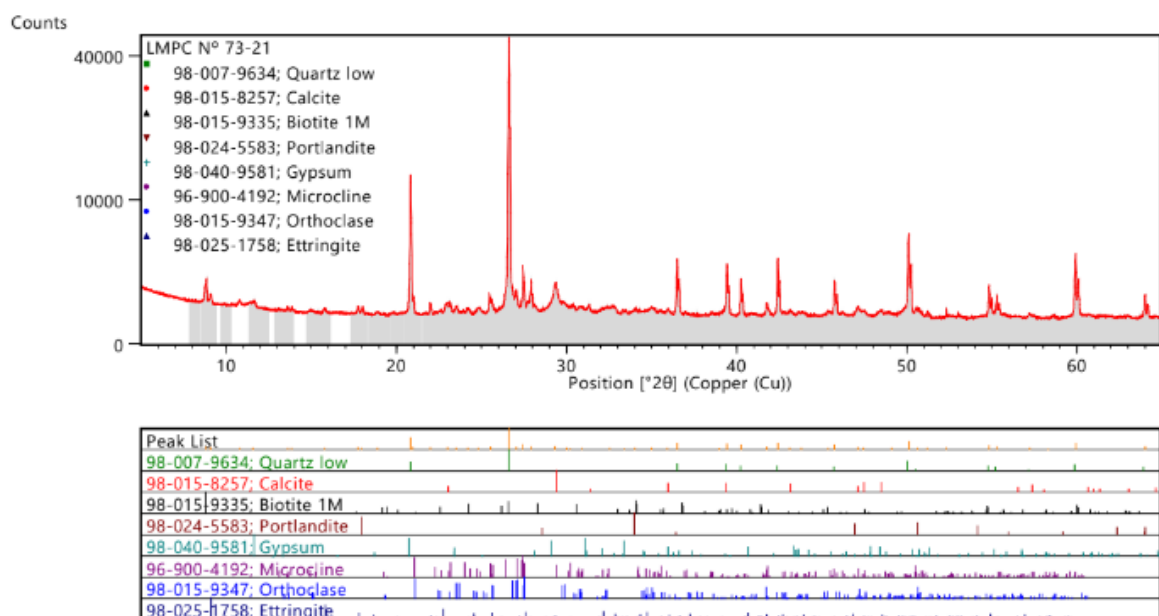


Figura 19. Difractograma de rayos X: muestra más interna.

4.7 Determinaciones químicas

Los resultados obtenidos en las determinaciones químicas de los materiales, expresados en base original y en base seca, se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la determinación química superficial

Determinaciones	Resultados, en %		
	Ataque de ácido nítrico (HNO ₃)	Ataque de agua (fracción soluble en agua)	Diferencia (fracción soluble en ácido)
Resíduo insolúvel	65,1	56,7	8,4
Ferro (Fe)	0,73	0,01	0,72
Sódio (Na)	0,04	0,02	0,02
Potássio (K)	0,11	0,01	0,10
Cálcio (Ca)	0,74	0,73	0,01
Magnésio (MgO)	0,01	0,01	0,00
Íons silicato (SiO ₃ ²⁻)	0,49	0,38	0,11
Íons sulfato (SO ₄ ²⁻)	0,41	0,40	0,01
Íons cloreto (Cl ⁻)	0,11	0,05	0,06

NOTA – (*) La cantidad que falta para el 100% en la mesa se refiere al agua indeterminada. Se destaca que ambos resultados de las determinaciones están en la misma base de cálculo y, por lo tanto, fue posible determinar la diferencia entre ellos.

Los elementos que se encuentran en la fracción hidrosoluble están asociados al gel ácido formado a partir de silicatos, sulfatos y cloruros de sodio, potasio, magnesio y calcio. La muestra analizada presentó pH 2,8 a 19,8°C. Esta condición favorece la colonización de microorganismos oxidantes de azufre acidófilos (*p. ej.*, *Acidithiobacillus Thiooxidans* y *Acidithiobacillus Ferrooxidans*), que se asocian con la oxidación severa del acero (Wu et al., 2020), justificando la corrosión/disolución de barras de acero de 16 mm de diámetro. El resultado del pH también justifica la ausencia de Etringita en la capa superficial. Los microorganismos acidófilos, además de oxidar H₂S a ácido sulfúrico, son capaces de oxidar tiosulfato y azufre elemental que pueden depositarse en la superficie del hormigón (Wells et al., 2009).

En cuanto a los niveles significativos de elementos encontrados en la fracción soluble en ataque de ácido nítrico (HNO₃) (insolubles en agua, en las condiciones de ataque propuestas en el citado ensayo) se encuentran asociados a Jarosita [K₂Fe₆(OH)₁₂(SO₄)₄] y posible presencia de hisingerita [Fe₃Si₂O₅(OH)₄·2H₂O], hidróxido ferroso [Fe(OH)₂] y cloruro ferroso [FeCl₂].

Según Alexander y Fourie (2011), el hidróxido de aluminio [Al(OH)₃] y el hidróxido de hierro [Fe(OH)₃] pueden precipitar en la capa después de la disolución de las fases de aluminato y/o hierro-aluminato dependiendo del ion concentración hidrógeno en solución - precipita hidróxido de hierro a un pH superior a 1,0 y precipita hidróxido de aluminio a un pH superior a 3,0.

El ácido sulfúrico biogénico anula el ambiente alcalino que protege inicialmente las barras de acero, provocando la corrosión del refuerzo. La corrosión tradicional de las barras de acero es un proceso electroquímico que provoca la disolución del hierro, formándose diversos productos de corrosión, generalmente óxidos e hidróxidos de hierro. Sin embargo, como señala Song et al., (2020), cuando el ataque del ácido sulfúrico biogénico alcanza la superficie del acero, las reacciones y los productos de corrosión pueden ser diferentes. En el trabajo de los autores, los principales productos de corrosión de las barras de acero incluyen óxidos de hierro, oxihidróxidos de hierro, sulfuros de hierro, cloruros de hierro y sulfato de hierro. Aunque los compuestos que contienen hierro se derivan en su mayoría de la disolución de las barras de acero ubicadas en la región atacada, estos compuestos también pueden provenir de la disolución de la pasta de cemento, ya que el cemento Portland contiene alrededor del 3 % de Fe₂O₃ (Jiang et al., 2014). La formación de hisingerita, por ejemplo, puede indicar la interacción de Fe, producto de la corrosión del acero y/o pasta de cemento, con Si procedente de la disolución de C-S-H.

5. CONCLUSIONES

De la inspección de la Estación de Bombeo de Aguas Residuales se pueden inferir las siguientes conclusiones:

1. Factores como la temperatura y la turbulencia del efluente influyen en la velocidad de degradación de la estructura, debido a la mayor liberación de ácido sulfhídrico al aire;
2. La resistencia a la compresión se conservó en toda la parte de la muestra, así como su alcalinidad, a pesar del severo deterioro y carbonatación en la región más externa del hormigón;
3. En el ensayo petrográfico se pudo visualizar que la región atacada presenta zonas de distintas alteraciones, todas con abundante presencia de microfisuras;
4. El grabado ácido incluye la disolución de las fases de cemento, el transporte de especies químicas disueltas y la (re)precipitación como minerales secundarios, como se observa en XRD y SEM/EDS. La Gipsita, responsable del aspecto blanquecino observado en la superficie del hormigón, y la Jarosita fueron los principales compuestos identificados en la superficie atacada. Además de los compuestos antes mencionados, se identificaron hidróxido ferroso [Fe(OH)₂] y cloruro ferroso [FeCl₂] y la posible presencia de hisingerita, lo que indica la interacción de la sílice proveniente de la disolución de CSH con otros

productos de la corrosión del acero y/o pasta de cemento. Los resultados muestran que cuando el ácido llega a la armadura, la capa que pasiva se anula, existiendo tanto productos de corrosión en la superficie atacada, tanto de la disolución de la pasta de cemento como del acero, así como una posible interacción entre ambos. Solo se detectó Etringita en la capa intermedia del hormigón, lo que confirma que es un producto intermedio de la reacción.

5. La estructura analizada mostró un rápido deterioro en un corto período, presentando la necesidad de intervención antes del final de la vida útil esperada, lo que indica que las especificaciones normativas vigentes sin otras medidas de protección no garantizan la durabilidad del hormigón en ambientes con alta concentración de sulfuro de hidrógeno gaseoso.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo por permitir la disponibilidad del análisis de la estructura y por subsidiar todos los ensayos presentados.

7. REFERENCIAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2007). *NBR 5739: Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos*. Rio de Janeiro, Brasil.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2007). *NBR 7680: Concreto – Extração, preparo e ensaio de testemunhos de concreto*. Rio de Janeiro, Brasil.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2009). *NBR 9917:2009 Agregados para concreto - Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis*. Rio de Janeiro, Brasil.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1997). *NBR 13810:1997 Água - Determinação de metais - Método de espectrometria de absorção atômica por chama*. Rio de Janeiro, Brasil.
- ASTM International. (2018). *ASTM C114/2018 Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*
- ASTM International. (2017). *ASTM C 856/2017 Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete*
- Alexander, M. G., Fourie, C. (2011), *Performance of sewer pipe concrete mixtures with portland and calcium aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack*. *Materials and Structures*, v. 44, pp. 313–330. DOI: [10.1617/s11527-010-9629-1](https://doi.org/10.1617/s11527-010-9629-1)
- Davis, J. L., Nica D., Shields K., Roberts D. J. (1998), *Analysis of concrete from corroded sewer pipe*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 42, pp. 75–84. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(98\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(98)00049-3)
- Duchesne, J., Bertron, A. (2013), *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. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_4
- Eřtoková, A., Harbul'áková, V. O., Luptáková, A., řtevílová, N. (2012), *Study of deterioration of concrete influenced by biogenic sulphate attack*. *Procedia Engineering*, v. 42, pp. 1731-1738. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.566>.
- Fernandes, I. et al. (2012), *Identification of acid attack on concrete of a sewage system*. *Materials and Structures*, v. 45, n. 3, p. 337–350. DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9769-y>.
- House, M. W., Weiss, W. J. (2014), *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*, pp. 94-103. DOI: <https://doi.org/10.5703/1288284315388>.
- Jiang, G., Wightman, E., Donose, B., Yuan, Z., Bond, P., Keller, J. (2014), *The role of iron in*

- sulfide induced corrosion of sewer concrete*. Water research. V.49. pp. 166-174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.007>.
- Monteny, J., Vincke, E., Beeldens, A., De Belie, N., Taerwe, L., Van Gemert, D., Verstraete, W. (2000), *Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete*. Cement and Concrete Research, v. 30, pp. 623-634. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00219-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00219-2).
- O'Connell, M., McNally, C., Richardson, M. (2010), *Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review*. Cement and Concrete Composites, v 32, p 479–485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.05.001>.
- Scrivener, K., Belie, N. (2013), *Bacteriogenic Sulfuric Acid Attack of Cementitious Materials in Sewage Systems*. In: Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments, pp.305-318. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-007-5413-3_12.
- Song, Y., Tian, Y., Li, X. Wei, J., Zhang, H., Bond, P., Yuan, Z., Jiang, G. (2018), Distinct microbially induced concrete corrosion at the tidal region of reinforced concrete sewers. Water Research. 150. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.083>.
- Song, Y., Wightman, E., Kulandaivelu, J., Bu, H., Wang, Z., Yuan, Z., Jiang, G. (2020), *Rebar corrosion and its interaction with concrete degradation in reinforced concrete sewers*, Water Research. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115961>.
- Song, Y., Chetty, K., Garbe, U., Wei, J., Bu, H., O'moore, L., Jiang, G. (2021), *A novel granular sludge-based and highly corrosion-resistant bio-concrete in sewers*. Science of The Total Environment, 791, 148270. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148270>.
- Tazaki, K., Mori, T., Nonaka, T. (1992), *Microbial jarosite and gypsum from corrosion of Portland Cement concrete*. Canadian Mineralogist. v. 30, pp. 431-444.
- Wells, T., Melchers, R. E., Bond, P. (2009), Factors involved in the long term corrosion of concrete sewers. In: Annual Conference of the Australasian Corrosion Association, 49th.
- Wu, L., Hu, C., Liu, W.V. (2018), *The Sustainability of Concrete in Sewer Tunnel—A Narrative Review of Acid Corrosion in the City of Edmonton, Canada*. Sustainability. v. 10, 517. DOI: <https://doi.org/10.3390/su10020517>.
- Wu, M., et al. (2020), *Microbiologically induced corrosion of concrete in sewer structures: A review of the mechanisms and phenomena*. Construction and Building Materials, v. 239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117813>.
- Yuan, H. (2013), *Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack*. Tese de Doutorado, Université Paris-Est. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.002>.