21 a 25 de junho de 2004

Hotel Pestana Rio Atlântica
Copacabana - Rio de Janeiro

ESTUDO COMPARATIVO DO GRAU DE AGRESSIVIDADE DE UM MEIO BACTERIOLÓGICO VERSUS MEIO QUÍMICO E ELETROQUÍMICO EM AMOSTRAS METÁLICAS E AMOSTRAS DE CONCRETO

Esloany Daisy Carniatto Delvecchi¹, Leonilda Correia dos Santos², Nora Díaz Mora³

Abstract

The companies of the electrical sector are not free from the problems of corrosion in equipment, in metallic structures and in concrete structures. As a result of this, various cases have been documented of perforations in heat exchangers, leaks in transformers, corrosion in footings of transmission line towers and deterioration caused by micro-organisms in the dams of power plants. Since 1997, the Environmental Laboratory of the Itaipu Hydroelectric Power Plant, on the Paraná River, has been conducting systematic research with the aim of characterising the type of microbiological attack in the concrete structures of the power plant. With the intention of providing parameters that permit improving the predictive and corrective actions of these utilities, a study was made comparing the degree of aggressiveness of a microbiological medium when compared with chemical and electrochemical media on Carbon Steel-AISI – 1020 plates, and on samples of concrete. Samples were subjected to the action of dilute solutions of organic acids, inorganic acids, of salts, and of a culture of heterotrophic bacteria and of a culture of filamentous fungi. Some microorganisms presents in the biofilm were identified and a formation of some products of corrosion were verified.

Key - words: biocorrosion, Carbon steel, concrete, Electrochemistry.

Resumo

As empresas do setor elétrico não estão isentas de problemas de corrosão em equipamentos, em estruturas metálicas e em estruturas de concreto. Desta forma, estão documentados diversos casos de perfurações em trocadores de calor, vazamento em transformadores, corrosão em pés de torres de linhas de transmissão e deterioração provocada por microorganismo na barragem das usinas. Desde 1997, o Laboratório Ambiental da Usina Hidrelétrica de Itaipu Binacional no Rio Paraná vem realizando uma pesquisa sistemática, com a finalidade de caracterizar o tipo de ataque microbiológico nas estruturas de concreto da usina. Com o intuito de fornecer parâmetros que permitam melhorar as ações preditivas e corretivas dessas empresas, foi realizado um estudo comparativo do grau de agressividade de um meio microbiológico quando comparado com meios químicos e eletroquímicos em placas de Aço Carbono-AISI – 1020 e em amostras de concreto. Amostras foram submetidas à ação de soluções diluídas de ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, de sais, de uma cultura de bactérias heterotróficas e de uma cultura de fungos filamentosos. Foram identificados alguns microorganismos presentes no biofilme e a formação de alguns produtos de corrosão. Medindo-se a taxa de corrosão (mm/a) foi obtida uma comparação da agressividade do meio através das perdas de massa.

¹ Graduanda, Engenharia Elétrica - UNIOESTE Campus de Foz do Iguaçu, Foz do Iguaçu, PR

² Mestre – ITAIPU BINACIONAL /UNIOESTE Campus de Foz do Iguaçu

³ Doutora – UNIOESTE Campus de Foz do Iguaçu, Foz do Iguaçu, PR

Palavras-chave: biodeterioração, aço-carbono, concreto, Eletroquímica.

Introdução

Com o intuito de fornecer parâmetros que permitam complementar a caracterização da corrosão em equipamentos, em estruturas metálicas e em estruturas de concreto assim como para melhorar as ações preditivas e corretivas do ataque corrosivo nas empresas do setor elétrico, foi realizado um estudo comparativo do grau de agressividade de meios químicos, eletroquímicos e microbiológicos na corrosão de aço-carbono e na degradação de concreto. Para tanto foi estudada a corrosão em corpos de prova de aço-carbono -AISI – 1020 e amostras de concreto submetidos à ação de meios ácidos, básico, neutro e microbiológicos. Medindo-se a taxa de corrosão (mm/a) foi obtida uma comparação da agressividade do meio através das perdas de massa.

Materiais e Métodos

A biodeterioração de materiais de construção é uma ciência estudada há várias décadas no mundo (Torres e França, 2002, Almeida e França, 1999 e Lutterbach e França, 1996 e 1997). No entanto, não se tem conhecimento de pesquisas sobre esse assunto aplicado a barragens e outras estruturas das usinas hidroelétricas. Neste trabalho, foram utilizadas amostras de aço-carbono - AISI – 1020 (Fe = 99,3 %, C = 0,20 %, Mn = 0,40 %, P = 0,04 %, e S = 0,05 %, densidade: 7,86 g/cm³) recebidas do fabricante embaladas individualmente a vácuo. As amostras de concreto (19.c.56), da seguinte composição: Cimento – 350 Kg/m³, Água – 190 Kg/m³, Areia natural - 618 Kg/m³, Areia artificial – 290 Kg/m³ e Brita – 978 Kg/m³, foram obtidas pela fragmentação de um corpo de prova fornecido pelo Laboratório de Concreto da Usina de Itaipu Binacional. Os meios corrosivos consistiram de soluções diluídas de concentração 0,1 Molar de H₂SO₄, HCl, HNO₃, e Ácido Cítrico, C₆H₈O₇, NaOH, e NaCl e culturas de bactérias heterotróficas de concentração de 10⁷UFC/ml e de fungos filamentosos da de concentração de 10³UFC/ml. Deixaram-se as amostras no meio de agressividade durante 21 dias. Métodos químicos como a análise por gravimetria foram empregados para identificar os produtos da corrosão. Métodos microbiológicos tais como “Pour plate”, para a contagem de colônias de bactérias (Count Agar) e para a contagem de fungos (Sabouraud). Na identificação de bactérias aeróbicas utilizou-se o “Broth brain heart infusion”, Agar sangue, Agar Mac Conkey, Agar Manitol e como provas bioquímicas o meio de Rugai. A microscopia ótica foi utilizada para a caracterização das formas de corrosão dos corpos de prova após o ataque químico e microbiológico.

Procedimento experimental

Imersão de amostras em soluções de ácidos, base e sal.

Foram pesadas as amostras de aço-carbono -AISI – 1020 e as amostras de concreto (19.c.56), as quais foram submetidas a hidratação inicial por 6 dias. Essas amostras foram imersas em copos de Becker contendo 600ml das soluções 0,1M das substâncias indicadas acima. As mesmas foram suspensas para evitar o contato com as bordas e o fundo do Becker e desta forma permitir que toda a superfície ficasse exposta à ação da solução.

Imersão de amostras em soluções de bactérias heterotróficas e fungos filamentosos.

A partir de soluções concentradas de culturas de bactérias heterotróficas e de fungos filamentosos preparadas no Laboratório Ambiental da Itaipu Binacional, foram preparadas soluções diluídas como segue:

- 250ml de solução concentrada bactéria e/ou fungo.
- 500ml de H₂O deionizada estéril.

Todo o procedimento foi realizado em uma cabine de fluxo laminar utilizando-se material estéril. Após homogeneizar a solução já diluída, retirou-se através de uma micropipeta uma alíquota de 1ml a qual foi diluída com 100ml de água deionizada, para quantificar a concentração inicial de bactérias ou fungos por ml. Posteriormente foram depositadas com uma pinça estéril as amostras de aço-carbono -AISI – 1020 previamente limpas com álcool 70 para evitar contaminação inicial com microrganismos. As amostras de concreto (19.c.56) que foram submetidas previamente a hidratação por 6 dias, foram pesadas antes de serem colocadas nas culturas de bactérias e fungos. A cada cinco dias foi retirada uma alíquota de 1ml de cada cultura para fazer a quantificação de bactérias e fungos, do pH e da temperatura da solução.

Resultados

Após 21 dias de imersão das amostras nos meios citados retirou-se as mesmas para pesagem e quantificação da perda de massa. A limpeza das amostras após a corrosão foi realizada mecanicamente utilizando escovas para evitar a remoção do material metálico não-atacado.

Após a secagem observou-se que as peças apresentavam oxidação (coloração alaranjada) em alguns pontos, isto se deu porque as partes que foram mais atacadas ficaram mais expostas do que o restante da amostra.

A análise gravimétrica dos produtos da corrosão nas soluções de ácidos, NaOH e NaCl indicou a presença de: FeCl₃, FeCl₂, Fe₂O₃, FeO, Fe (OH)₂, Fe (OH)₃, Fe (NO₃)₃, Fe₂ (SO₄)₃, NO₂. Entretanto, no caso da análise dos produtos da corrosão resultantes do ataque com ácido cítrico aquoso não foi possível efetuar a separação dos mesmos toda vez que se formou um complexo verde na solução.

Da análise microbiológica do biofilme na amostra de concreto foram identificadas as seguintes bactérias aeróbicas: *Citrobacter* sp., *Enterobacter* sp. e *Klebsiella* sp.

Nas tabelas 1 e 2 são apresentados os resultados das variações das perdas de massa.

Tabela 1 Perda de massa de amostras de aço-carbono - AISI – 1020						
Reagentes	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Diferença de massa (mi – mf)	Porcentagem de perda de massa (%)	Porcentagem de Oxido (%)	Taxa de corrosão (mm/a)
HNO ₃	9,9093	8,8815	1,0278	10,372	12,239	0,9657
H ₂ SO ₄	9,8660	6,2118	3,6542	37,038	42,594	3,4334
HCl	9,8530	9,0269	0,8261	8,3842	10,432	0,7762
NaOH	10,0680	10,060	0,0080	-	-	-
NaCl	9,9057	9,7305	0,1752	1,7687	2,1855	0,1646
C ₆ H ₈ O ₇	9,7887	7,9794	1,8093	18,484	-	1,6700
Fungos filamentosos	9,8648	9,8490	0,0158	0,1602	-	-
Bactérias Heterotróficas	9,6948	9,6811	0,0137	0,1413	-	-

Tabela 2 Perda de massa de amostras de concreto

Reagentes	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Diferença de massa (mi – mf)	Porcentagem de perda de massa (%)	Porcentagem de Oxidom de Oxido (%)
Fungos filamentosos	45.355	45.190	0.1650	0.3638	-
Bactérias Heterotróficas	51.649	51.536	0.1130	0.2188	-

Ocorreu a formação do biofilme nas amostras de concreto e nas amostras de aço-carbono, sendo o aspecto do mesmo gelatinoso, na amostra de aço-carbono apresentou uma coloração preta. Nas tabelas 3 e 4 são apresentadas as médias da contagem de colônias de fungos filamentosos e de bactérias heterotróficas nas soluções onde foram imersas as amostras de aço-carbono e concreto.

Tabela 3 Cultura de fungos filamentosos

AMOSTRAS	1º DIA	21ºDIA
	(UFC/ml)	(UFC/ml)
Metal	$8,55 \times 10^3$	$2,55 \times 10^7$
Concreto (UFC/ml)	$6,00 \times 10^3$	$9,00 \times 10^6$
Padrão solução	$5,30 \times 10^3$	$3,00 \times 10^6$

Tabela 4. Cultura de bactérias heterotróficas

AMOSTRA	1ªDIA	21ªDIA
	(UFC/ml)	(UFC/ml)
Metal (UFC/ml)	$3,60 \times 10^7$	$1,19 \times 10^8$
Concreto (UFC/ml)	$3,46 \times 10^7$	$4,15 \times 10^8$
Padrão solução	$3,63 \times 10^7$	$1,34 \times 10^8$

Discussão

Da análise dos resultados apresentados na tabela 1 pode afirmar-se que o meio mais agressivo para o aço-carbono é o ácido sulfúrico, e na seqüência o ácido cítrico e ácido nítrico, o qual pode ser corroborado observando as taxas de corrosão calculadas a partir das perdas de massa.

Em relação à imersão do concreto em meios ácido, básico e o sal, não foi possível quantificar as perdas de massa, entretanto pode-se afirmar pelos resultados obtidos aqui que o ácido cítrico foi o meio mais agressivo, levando conseqüentemente à lixiviação do concreto com o aparecimento do aspecto típico do agregado e à formação de sulfato na solução. No caso das amostras imersas na solução de NaOH (aq.), por ser esta uma solução diluída, não se observou nenhuma reação, pois apenas soluções concentradas desta base são agressiva para o concreto, como citado por Gentil, 1996. Em todos os meios ácidos contendo as amostras de concreto, observou-se a presença de fungos. Para a quantificação das perdas de massa de concreto estão sendo realizados novos testes para verificar os resultados.

Verificou-se que ocorreu início do processo da biodeterioração nas amostras de aço-carbono e concreto. O processo é lento, pois a biodeterioração é iniciada pelos produtos do metabolismo das bactérias heterotróficas e fungos filamentosos, no caso do concreto ocorre a formação de ácidos orgânicos (Shirakawa et al, 1998).

Comparando-se a porcentagem da perda de massa do aço-carbono e concreto, verifica-se que é maior para o concreto, tanto nas soluções heterotróficas como nas soluções de fungos

filamentosos.

Nas análises da quantificação de bactérias heterotróficas e fungos filamentosos nas soluções onde foram imersas as amostras de aço carbono e concreto, observa-se que ocorreu a proliferação de microorganismos durante o tempo do experimento, pois a quantificação do 21º dia foi maior que a inicial.

Conclusões

1. O ácido cítrico (aq) demonstrou ser um meio agressivo para ambos os materiais.
2. A perda de massa do aço-carbono - AISI - 1020 é maior na solução do ácido sulfúrico (aq) como previsto pela literatura.
3. Nas soluções de bactérias heterotróficas e nas soluções de fungos filamentosos a perda de massa do concreto foi maior quando comparada com a perda de massa do metal.

Referências

ALMEIDA, M. A. N. ; FRANÇA, F. P. de. Thermophilic and mesophilic bacteria in biofilms associated with corrosion in a heat exchanger. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, Netherlands, 15, 439-442, March, 1999.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

LUTTERBACH, M. T. S. ; FRANÇA, F. P. de. Biofilm formation in water cooling systems. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, Netherlands, 12, 391-394, 1996.

_____. Biofilm formation on brass coupons exposed to cooling water. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, 14,1, 81-87, March, 1997.

TORRES, E. S. ; FRANÇA, F. P. de. Kinetics of biofilm formation as a function of dissolved oxygen concentration on AISI-1020 carbon steel coupons. **Corrosion Reviews**, 20, 115-128, 2002.