

УДК 678.643.425.033:620.193.8

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Сагадеев Е.В. – доктор химических наук, профессор

Email: sagadeev@list.ru

Потапова Л.И. – кандидат технических наук, доцент

Email: ludmilapo@mail.ru

Куколева Д.А. – ассистент

E-mail: daria-zd@rambler.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Комплексное исследование процессов биоповреждения минеральных строительных материалов

Аннотация

В работе изучено взаимодействие карбоновых кислот с цементным камнем, моделирующих процессы биоповреждения минеральных строительных материалов, установлен вид и характер кинетических зависимостей $pH \sim t$. Предпринята попытка интерпретации полученных кривых с помощью ИК-спектрального анализа.

Ключевые слова: биоразрушение, модельная среда, цементно-песчаный раствор.

Введение

Проблема биологического повреждения (из-за действия различных микроорганизмов) строительных конструкций в настоящее время является весьма актуальной. Различные колонии микроорганизмов и, в первую очередь, грибов рода *Aspergillum*, *Penicillium* (плесень) и т.д., поселяясь на поверхности бетона (что визуально наблюдается в виде появления обширных пятен различных цветов), не только негативно влияют на эстетику помещений или стеновых конструкций, но и, в первую очередь, способствуют разрушению бетона.

Продуктами метаболизма (жизнедеятельности) микроорганизмов, поселяющихся на поверхности бетона, является целый спектр одно-, двух- и трехосновных низкомолекулярных карбоновых кислот, среди которых следует отметить, в первую очередь, муравьиную, уксусную, щавелевую, яблочную, малеиновую и лимонную кислоты [1]. Эти кислоты выделяются микроорганизмами в достаточно большом количестве и на внешней поверхности бетона образуется агрессивная кислотная «пленка» с достаточно низким значением pH среды. Следует отметить, что pH каждой кислоты (или точнее ее pK_a) определяется ее структурой и основностью. Взаимодействие карбоновых кислот с бетоном приводит к высвобождению из него ионов кальция или магния и протеканию реакции комплексообразования на поверхности бетона, что обуславливает появление на поверхности бетона микротрещин, которые постепенно расширяются и углубляются. Далее в микротрещины попадает дождевая вода, в зимний период времени она замерзает, трещины увеличиваются в размере и процесс биоповреждения, таким образом, прогрессирует. По-видимому, очень часто именно процесс биоповреждения инициирует собственно процесс разрушения поверхности бетона и, соответственно, коррозию минеральных строительных конструкций.

Нетрудно предположить, что бетон, в основе которого лежит портландцемент разных марок (а возможно и разных производителей), будет в разной степени подвержен процессу биокоррозии. Несомненно, что бетоны, созданные на основе портландцемента различных марок (300, 400, 500 и т.д.), будут по-разному вести себя при попадании на их поверхность колоний микроорганизмов.

С практической точки зрения было бы весьма желательно разработать методику прогнозирования поведения бетонов различных марок при действии агрессивных кислотных сред в процессе биокоррозии.

При образовании на поверхности бетона кислотной пленки будет изменяться pH среды и по мере образования микротрещин (по мере изменения поверхностной прочности бетона) будут меняться его механические характеристики и, в первую очередь, такой параметр, как кубиковая прочность на сжатие. С большой долей вероятности можно предположить, что pH среды на поверхности бетона будет меняться при воздействии на него карбоновых кислот или их смесей (это легко установить, если проследить изменение pH среды во времени). С другой стороны, несомненно, что изменение прочностных характеристик бетона и, в частности, его кубиковой прочности на сжатие будет зависеть от химического строения реагирующих с бетоном карбоновых кислот. Следовательно, механические характеристики бетона должны зависеть от pH среды на его поверхности.

Таким образом, не вызывает сомнения, что все основные параметры изучаемой системы: марка бетона, его кубиковая прочность на сжатие, химическая структура карбоновых кислот и pH на поверхности бетона в той или иной степени явно взаимосвязаны между собой.

Все вышесказанное создает предпосылки для разработки методики прогнозирования стойкости к биоповреждению бетонов различных марок при действии на них биокоррозии. При этом вместо мелкозернистого бетона в качестве реальной модели для эксперимента можно использовать цементный камень, полученный на основе портландцемента той же марки.

Целью настоящего исследования является комплексное изучение процессов биоповреждения строительных материалов на основе изучения модельных сред с применением методов pH-метрии и ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны образцы цементно-песчаного раствора кубической формы с ребром 20 мм (портландцемент М400 производства ООО «Ульяновскцемент»).

Для создания модельной слабоагрессивной среды использовались карбоновые кислоты: 1 % уксусная кислота (ХЧ лед, ГОСТ 61-75), 0,1 % щавелевая кислота (ХЧ, ГОСТ 22180-76), 1 % лимонная кислота (ЧДА ГОСТ 3562-69). В связи с определенной чувствительностью ИК-спектрометра использованы 10 % растворы карбоновых кислот.

Для определения pH среды использован pH-метр марки 150 МА.

ИК-спектральные исследования были выполнены в лаборатории кафедры физики КГАСУ. В работе был использован ИК-спектрометр фирмы «Perkin Elmer».

Обсуждение результатов

С целью разработки методики, моделирующей процесс биоповреждения минеральных строительных конструкций, нами было проведено изучение влияния одно-, двух и трехосновных карбоновых кислот (и их смесей) на цементно-песчаный раствор, который использовался в качестве модели вместо мелкозернистого бетона, полученного на основе портландцемента той же марки. В настоящей работе, в продолжение начатых исследований [2], аналогичные образцы цементного камня выдерживались в растворах заданных концентраций уксусной, щавелевой и лимонной кислот (и их смесей), моделирующих продукты метаболизма микроорганизмов. Исследования проводились в течение суток, в течение которых с периодичностью через 1-2 часа осуществлялись измерения pH среды. Полученные данные, в итоге, позволили построить ряд кинетических зависимостей $pH \sim \tau$ (время), некоторые из которых представлены на рис. 1.

С целью интерпретации полученных кинетических зависимостей $pH \sim \tau$, взаимодействия карбоновых кислот (и их смесей) с цементным камнем, проведено ИК-спектральное исследование этих взаимодействий (рис. 2-4).

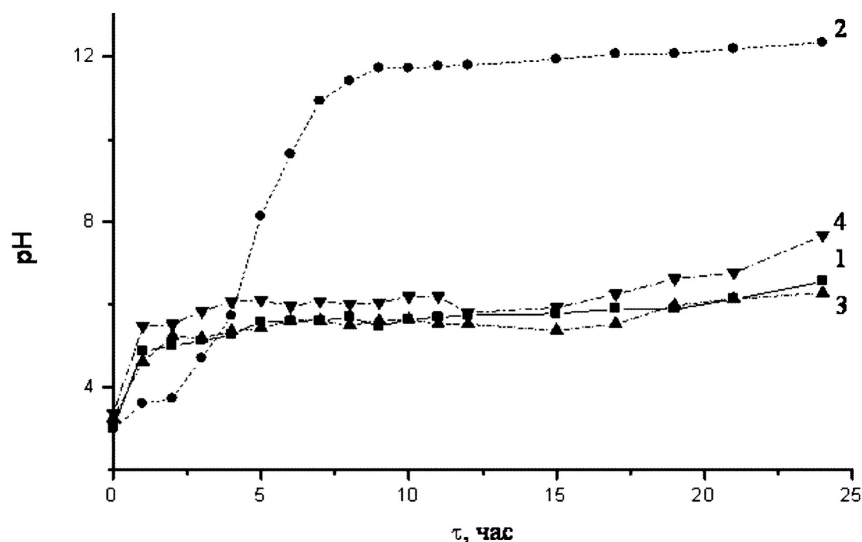


Рис. 1. Динамика изменения рН среды в течение 24 часов при экспозиции образцов цементного камня в слабоагрессивной среде:
1 – уксусная кислота 1 % (1 масс. часть); 2 – щавелевая кислота 0,1 % (1 масс. часть);
3 – лимонная кислота 1 % (1 масс. часть); 4 – смесь кислот: уксусная кислота 1 % (2 масс. части) +
+ щавелевая кислота 0,1 % (3 масс. части) + лимонная кислота 1 % (1 масс. часть)

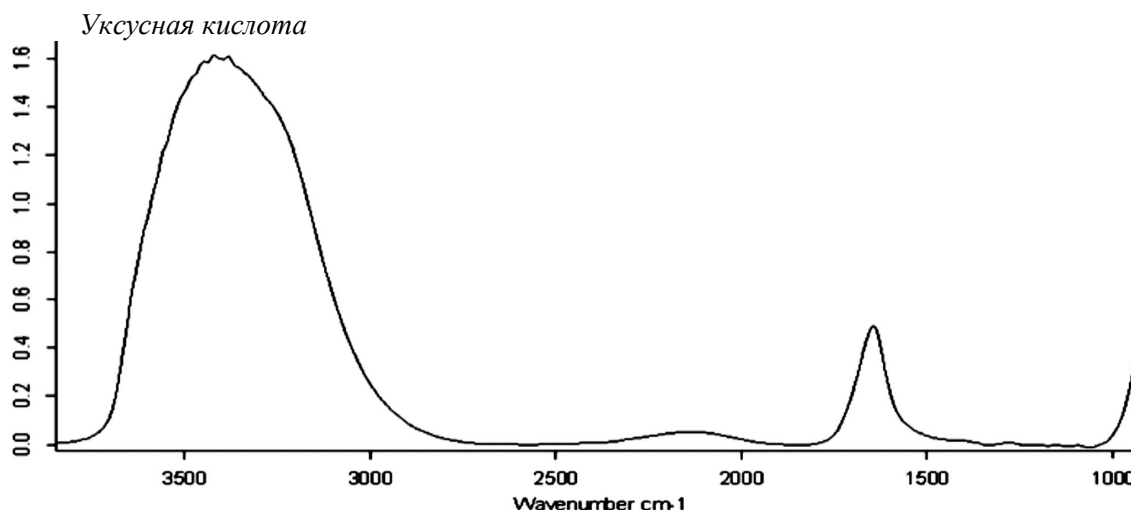
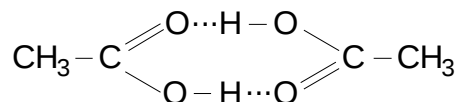


Рис. 2. ИК-спектр уксусной кислоты

На основе полученных ИК-спектральных данных можно предположить (рис. 2), что в водном растворе уксусная кислота образует циклические димеры следующего строения:



На этот факт, в частности, указывает то обстоятельство, что в ИК-спектрах водных растворов уксусной кислоты не было идентифицировано характеристических полос поглощения валентных колебаний свободных гидрокси- и карбонильных групп. Это связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что все гидроксильные и карбонильные группы молекул уксусной кислоты участвуют в водородном связывании между собой. Происходит образование весьма характерных для карбоновых кислот мостиковых водородных связей [3]. Таким образом, в водных растворах уксусная кислота, очевидно, существует в виде димеров и образует межмолекулярную водородную связь (МВС) между двумя молекулами [4, 5].

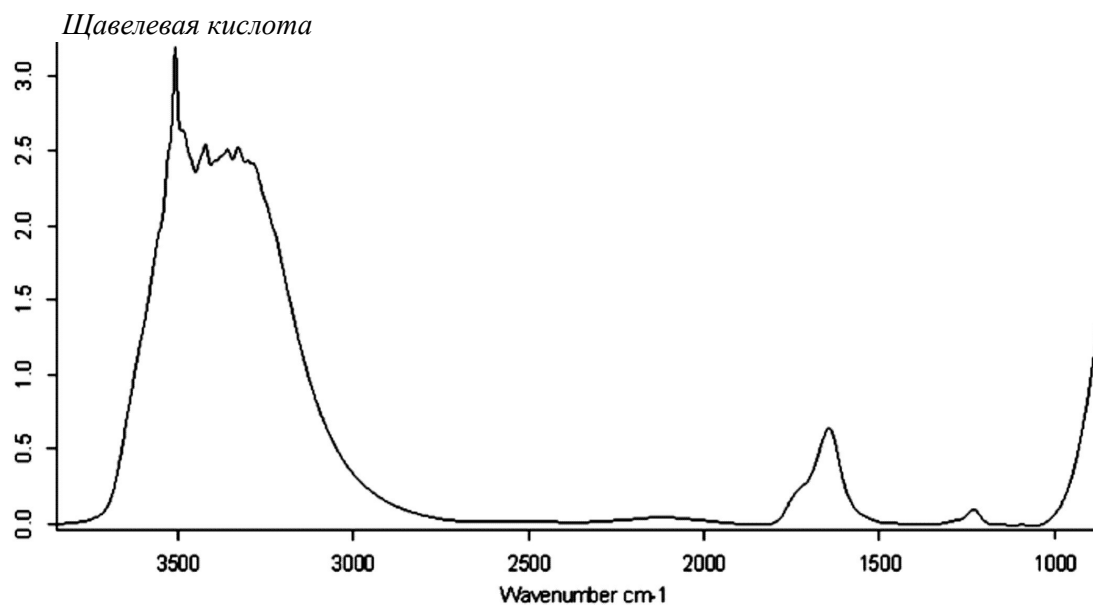


Рис. 3. ИК-спектроскопия щавелевой кислоты

На основе ИК-спектральных данных (рис. 3), можно предположить, что и в кристалле, и в растворах (даже 1%) щавелевая кислота существует в виде димера, связанного межмолекулярной водородной связью:

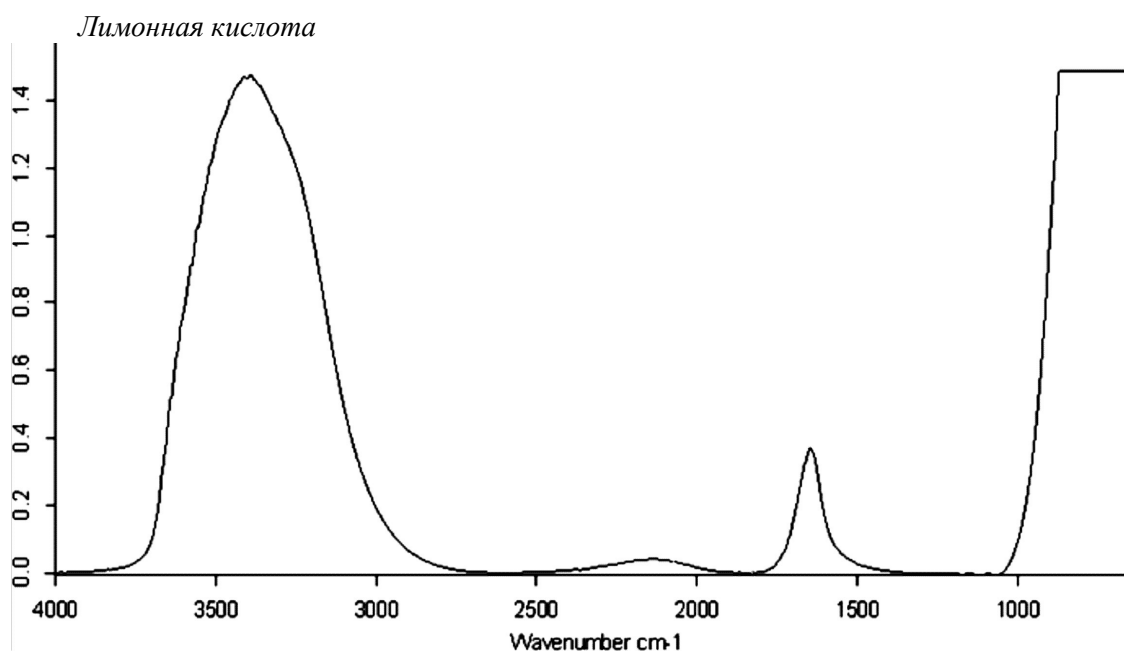
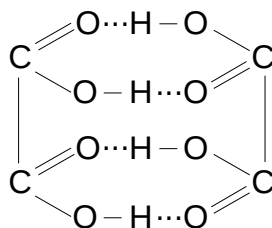
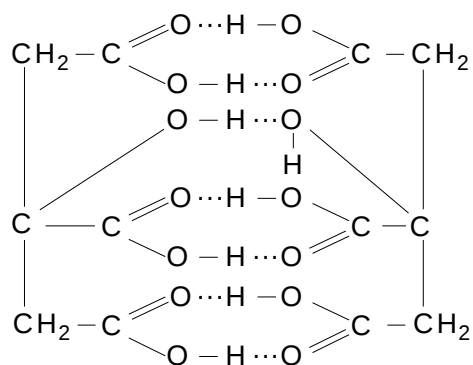
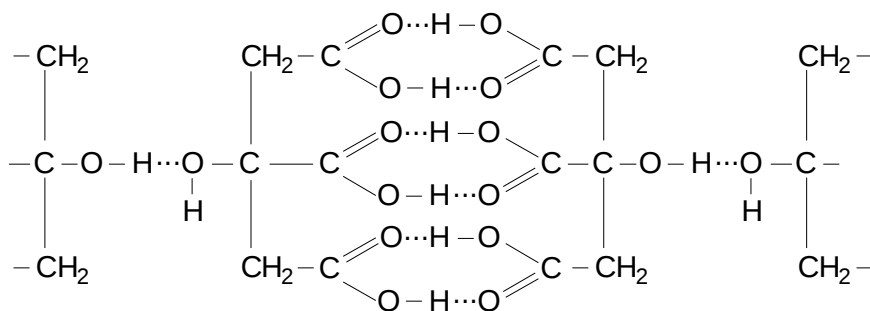


Рис. 4. ИК-спектр лимонной кислоты

На основе ИК-спектральных данных (рис. 4), можно предположить, что и в кристалле, и в растворах (даже 1%) лимонная кислота, по-видимому, существует в виде димера, связанного МВС (в том числе и по спиртовому типу). Следует отметить возможность образования димерных структур по типу А или более предпочтительных цепочечных образований по типу Б.



Тип А



Тип Б

Таким образом, на основании всего вышеизложенного можно сделать вывод, что, очевидно, все три изученные карбоновые кислоты, как в кристалле, так и в водных растворах, находятся в виде димеров, связанных межмолекулярной водородной связью, причем мономерная форма не реализуется даже в 1% водных растворах кислот.

Далее нами изучались ИК-спектры смесей водных растворов карбоновых кислот (табл. 1).

При анализе ИК-спектральных данных можно сделать однозначный вывод, что и в смесях карбоновые кислоты по-прежнему находятся в форме димеров.

Таблица 1

**Характеристические частоты в ИК-спектре
10 % водных растворов смесей карбоновых кислот**

Смесь кислот	$\nu(\text{OH})^* \text{ см}^{-1}$	$\nu(\text{CO})^{**} \text{ см}^{-1}$
Уксусная кислота + щавелевая кислота	3421	1645
Уксусная кислота + лимонная кислота	3425	1646
Щавелевая кислота + лимонная кислота	3416	1644
Уксусная кислота + щавелевая кислота + лимонная кислота	3387	1646

Примечание. * Валентные колебания связанной гидроксигруппы, ** валентные колебания связанной карбонильной группы, *** обертон гидроксигруппы.

Полученные ИК-спектральные данные, на наш взгляд, весьма полезны для объяснения вида и характера кинетических зависимостей $\text{pH} \sim \tau$ взаимодействия карбоновых кислот (и их смесей) с цементным камнем (табл. 2).

Таблица 2

Анализ характерных видов зависимостей $pH \sim t$ взаимодействия карбоновых кислот и их смесей с цементным камнем

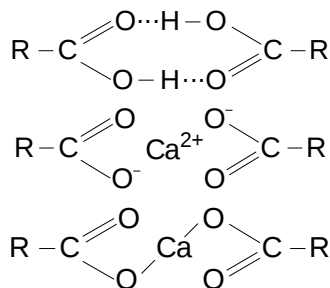
Реакционный состав	Вид зависимости
Индивидуальные карбоновые кислоты + цементный камень	
Уксусная кислота + Ca^{2+} (Mg^{2+})	монотонная
Щавелевая кислота + Ca^{2+} (Mg^{2+})	скачкообразная
Лимонная кислота + Ca^{2+} (Mg^{2+})	монотонная
Смеси карбоновых кислот + цементный камень	
Уксусная кислота + щавелевая кислота + Ca^{2+} (Mg^{2+})	скачкообразная
Уксусная кислота + лимонная кислота + Ca^{2+} (Mg^{2+})	монотонная
Щавелевая кислота + лимонная кислота + Ca^{2+} (Mg^{2+})	скачкообразная
Уксусная кислота + щавелевая кислота + лимонная кислота + Ca^{2+} (Mg^{2+})	монотонная

Как уже отмечалось выше, при анализе данных таблицы 2 можно наблюдать определенную закономерность. Так, в случае уксусной и лимонной кислот (а также их смесей) на графиках зависимостей $pH \sim \tau$ в течение всего времени наблюдается монотонное возрастание pH реакционной смеси (т.е. переход в щелочную область). Это объясняется собственно взаимодействием карбоновых кислот (или их смесей) с ионами кальция (или магния), вымываемых в водный раствор из цементного камня.

В случае же щавелевой кислоты (или смесей кислот с ее участием) характерный вид монотонной кривой зависимости $pH \sim \tau$ резко меняется: на графиках появляются скачки pH различной интенсивности, природу которых достаточно трудно объяснить без проведения дополнительных исследований. Для объяснения установленных закономерностей проанализируем структуру изучаемых кислот, их свойства и попытаемся соотнести с полученными ИК-спектральными данными.

В первую очередь, следует отметить, что при всей общей схожести все три изучаемые карбоновые кислоты достаточно сильно отличаются между собой. Так, уксусная кислота является слабой одноосновной карбоновой кислотой, имеющей в своем составе достаточно объемный метильный фрагмент (CH_3 -группу), который, как известно [6], может стерически препятствовать возможным донорно-акцепторным взаимодействиям, протекающим в растворах. Щавелевая кислота является сильной двухосновной карбоновой кислотой (самой сильной из всех трех), не имеющей в своем составе объемных стерических заместителей. Лимонная кислота, кроме того, что имеет весьма стерически объемную молекулу и является трехосновной карбоновой кислотой, а из-за наличия OH -группы в своем составе является также гидроксикислотой, что предопределяет возможность проявления МВС по спиртовому типу.

Следует отметить, что взаимодействие карбоновых кислот с цементным камнем для всех кислот в общем виде, очевидно, протекает по следующей схеме [5]:



Комплексообразованию карбоновых кислот с ионами кальция или магния предшествует стадия диссоциации, протекающая по схеме:



На основании вышеизложенного, с очень большой долей вероятности, можно предположить, что происходит в водных растворах при взаимодействии карбоновых кислот (и их смесей) с цементным камнем.

Одноосновная уксусная кислота, находящаяся в водном растворе в виде циклических димеров, имеет в своем составе только две достаточно слабо диссоциированные гидроксигруппы и поэтому может взаимодействовать только с одним ионом кальция или магния. Причем здесь возможно экранирующее влияние двух стерически объемных метильных групп, мешающих взаимодействию гидроксигрупп димера с ионами кальция или магния. В силу этих причин на кинетических кривых $\text{pH} \sim \tau$ уксусной кислоты наблюдается монотонная зависимость.

Трехосновная лимонная кислота в водном растворе, по-видимому, находится в цепочечной димерной структуре по типу Б (в виде ленты), причем из шести ее гидроксигрупп диссоциированы только две (как и в уксусной кислоте). Взаимодействие лимонной кислоты с ионами кальция и магния, вымываемыми из цементного камня, встречает, по-видимому, ряд трудностей, среди которых следует отметить и стерические затруднения, возникающие при взаимодействии ионов кальция или магния с объемной ленточной димерной структурой, каждый фрагмент которой может реагировать только с одним ионом (как и уксусная кислота). Очевидно, вследствие всего этого на кинетических кривых взаимодействия лимонной кислоты (и ее смесей) с цементным камнем и наблюдается монотонная зависимость $\text{pH} \sim \tau$.

В случае щавелевой кислоты, перед обсуждением ее взаимодействия с цементным камнем, по-видимому, имеет смысл более подробно остановиться на строении ее димерной структуры. Известно, что атомы, образующие циклический димер кислоты, лежат практически в одной плоскости, а водородные связи почти линейны [4]. В этой связи, с очень большой долей вероятности, можно предположить, что оба плоских димерных цикла лежат один над другим, т.е. создается своеобразная жесткая (из-за отсутствия объемных заместителей у атомов углерода) «сэндвичевая» структура, хотя небольшие смещения димерных циклов по горизонтали вполне возможны. Из четырех гидроксигрупп двухосновной щавелевой кислоты диссоциированы только две, но как уже отмечалось выше, ее pK_a составляет 1,271, что свидетельствует о высокой степени ее диссоциации. «Сэндвичевая» структура димеров щавелевой кислоты, по-видимому, создает оптимальные условия для взаимодействия с ионами кальция или магния цементного камня. Нельзя исключать, что на поверхности цементного камня создается своеобразная защитная «пленка» из «сэндвичевых» димеров щавелевой кислоты. Именно по этой причине на кинетических кривых $\text{pH} \sim \tau$ щавелевой кислоты (и смесей с ее участием) сначала наблюдается монотонная зависимость, а затем (по достижении определенной концентрации (накоплению) в растворе ионов кальция или магния, вымытых из цементного камня) происходит быстрое взаимодействие гидроксигрупп щавелевой кислоты с ионами, что приводит к резкому уменьшению концентрации свободных «сэндвичевых» димеров в растворе и, соответственно, к скачкообразному росту pH , что и наблюдается на кинетической кривой.

Таким образом, с одной стороны, «сэндвичевая» структура димера, а с другой, высокая степень диссоциации позволяют объяснить «аномальные» свойства щавелевой кислоты, по сравнению с уксусной и лимонной аналогами. Кроме того, использованный комплексный подход в исследовании биоповреждения (например ИК) может быть в дальнейшем использован при более широких исследованиях бетонов различных составов.

Список литературы

1. Строганов В.Ф., Куколева Д.А. Методика испытания минеральных строительных материалов на биостойкость. // Известия КГАСУ, 2011, № 3 (17). – С. 150-156.
2. Строганов В.Ф. Влияние воды и водного раствора карбоновых кислот на свойства эпоксидных полимерных материалов / В.Ф. Строганов, Д.А. Куколева, А.С. Ахметшин, И.В. Строганов, И.Г. Хабибуллин // Клеи, герметики, технологии, 2009, № 4. – С. 21-27.
3. Гремlich Г.У. Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений: Пособие для пользователей. – М.: ООО «Брукер Оптик», 2002. – 93 с.
4. Colthup N.B. Introduction to infrared and roman spectroscopy / N.B. Colthup, Z.U. Daly, S.E. Wiberley. – N.Y. and London: Academic Press, 1964. – 511 p.

5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 592 с.
6. Бартон Д., Олиис У.Д. Общая органическая химия. Том 4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора. – М.: Химия, 1983. – 728 с.

Stroganov V.F. – doctor of chemical science, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Sagadeev E.V. – doctor of chemical science

Email: sagadeev@list.ru

Potapova L.I. – candidate of technical science

Email: ludmilapo@mail.ru

Kukoleva D.A. – assistant

E-mail: daria-zd@rambler.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Integrated research process biological damage mineral building materials

Resume

The problem of biological damage (due to the action of various microorganisms) of building construction is actual on our days. It is known that the cause of biological destruction of building construction are not the microorganisms but their metabolic products. The products of metabolism are carboxylic acids: formic, acetic, oxalic, malic, citric, etc. These acids are distinguished by microorganisms in large quantities and at the outer surface of the concrete forms of aggression «film». pH of the medium will change with formation of acid film on the surface of material and the extent of microcracking will change its mechanical properties. The aim of this study is a integrated research of the processes biodamage building materials based on the study of model mediums with pH-metry and infrared spectroscopy. The study established the characters of the kinetic curves of $\text{pH} \sim \tau$. It is revealed, that dependence of $\text{pH} \sim \tau$ in the interaction of oxalic acid and cement-sand grout is hopping. Dependence is monotonic until a certain time, then pH rises sharply for two hours and then dependence is monotonic again. IR-spectral study has done for the interpretation of the dependence of these interactions, which showed that oxalic acid has a «sandwich structure» as opposed to citric and acetic acids. Obviously, this explains the intermittent nature of dependencies $\text{pH} \sim \tau$. This integrated approach can be used in the study of concretes of various compositions.

Keywords: biodeterioration, aerotank, cement-sand grout.

References

1. Stroganov V.F., Kukoleva D. Methods of test for mineral building materials biostability. Izvestija KGASU, 2011, № 3 (17). – P. 150-156.
2. Stroganov V.F. Effect of water and an aqueous solution of carboxylic acids on the properties of epoxy polymer / VF Stroganov, D.A. Kukoleva, A.S. Akhmetshin, I.V. Stroganov I.G. Khabibullin // Adhesives, Sealants, and technology, 2009, № 4. – P. 21-27.
3. Gremlih G.U. Language of spectra. Introduction to the interpretation of the spectra of organic compounds: A Manual for Users. – M.: ООО «Bruker Optik», 2002. – 93 p.
4. Colthup N.B. Introduction to infrared and roman spectroscopy / NB Colthup, Z.U. Daly, S.E. Wiberley. – N.Y. and London: Academic Press, 1964. – 511 p.
5. Bellamy L. New data on the infrared spectra of complex molecules. – M.: Publishing House of Foreign Literature, 1963. – 592 p.
6. Barton D., Oliis U.D. The total organic chemistry. Volume 4. Carboxylic acids and their derivatives. Phosphorus compounds. – M.: Khimiya, 1983. – 128 p.