



**HAL**  
open science

# Influence de la composition chimique de mortiers sur leur biodétérioration par les algues

Estelle Dalod

► **To cite this version:**

Estelle Dalod. Influence de la composition chimique de mortiers sur leur biodétérioration par les algues. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015. Français. NNT : 2015EMSE0777 . tel-01148160

**HAL Id: tel-01148160**

**<https://theses.hal.science/tel-01148160>**

Submitted on 4 May 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE**  
présentée par

Estelle DALOD

pour obtenir le grade de  
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

**INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE MORTIERS  
SUR LEUR BIODETERIORATION PAR LES ALGUES**

Soutenue à Saint-Etienne, le 04 février 2015

Membres du jury

**Présidente :**

Nele DE BELIE                      Professeur, Université de Gand, Belgique

**Rapporteurs :**

Alexandra BERTRON              Maître de Conférences, INSA de Toulouse  
Eric GARCIA-DIAZ                  Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Alès

**Examineurs :**

Denis DAMIDOT                    Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai

**Directeurs de thèse :**

Philippe GROSSEAU                Directeur de Recherche, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
Christine LORS                      Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai

**Encadrant :**

Alexandre GOVIN                    Chargé de Recherche, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

**Invité :**

Hervé FRYDA                         Senior R&D Manager, KERNEOS Research & Technical Center, Vaulx Milieu

| Spécialités doctorales               | Responsables :                      | Spécialités doctorales   | Responsables                  |
|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX      | K. Wolski Directeur de recherche    | MATHEMATIQUES APPLIQUEES | O. Roustant, Maître-assistant |
| MECANIQUE ET INGENIERIE              | S. Drapier, professeur              | INFORMATIQUE             | O. Boissier, Professeur       |
| GENIE DES PROCEDES                   | F. Gruy, Maître de recherche        | IMAGE, VISION, SIGNAL    | JC. Pinoli, Professeur        |
| SCIENCES DE LA TERRE                 | B. Guy, Directeur de recherche      | GENIE INDUSTRIEL         | A. Dolgui, Professeur         |
| SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT | D. Graillot, Directeur de recherche | MICROELECTRONIQUE        | S. Dauzere Peres, Professeur  |

**EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

|                    |               |                        |                                      |       |
|--------------------|---------------|------------------------|--------------------------------------|-------|
| ABSI               | Nabil         | CR                     |                                      | CMP   |
| AVRIL              | Stéphane      | PR2                    | Mécanique et ingénierie              | CIS   |
| BALBO              | Flavien       | PR2                    |                                      | FAYOL |
| BASSEREAU          | Jean-François | PR                     |                                      | SMS   |
| BATTON-HUBERT      | Mireille      | PR2                    | Sciences et génie de l'environnement | FAYOL |
| BERGER DOUCE       | Sandrine      | PR2                    |                                      | FAYOL |
| BERNACHE-ASSOLLANT | Didier        | PR0                    | Génie des Procédés                   | CIS   |
| BIGOT              | Jean Pierre   | MR(DR2)                | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| BILAL              | Essaid        | DR                     | Sciences de la Terre                 | SPIN  |
| BOISSIER           | Olivier       | PR1                    | Informatique                         | FAYOL |
| BORBELY            | Andras        | MR(DR2)                | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| BOUCHER            | Xavier        | PR2                    | Génie Industriel                     | FAYOL |
| BRODHAG            | Christian     | DR                     | Sciences et génie de l'environnement | FAYOL |
| BRUCHON            | Julien        | MA(MDC)                | Mécanique et ingénierie              | SMS   |
| BURLAT             | Patrick       | PR2                    | Génie Industriel                     | FAYOL |
| COURNIL            | Michel        | PR0                    | Génie des Procédés                   | DIR   |
| DARRIEULAT         | Michel        | IGM                    | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| DAUZERE-PERES      | Stéphane      | PR1                    | Génie Industriel                     | CMP   |
| DEBAYLE            | Johan         | CR                     | Image Vision Signal                  | CIS   |
| DELAFOSSÉ          | David         | PR1                    | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| DESRAYAUD          | Christophe    | PR2                    | Mécanique et ingénierie              | SMS   |
| DOLGUI             | Alexandre     | PR0                    | Génie Industriel                     | FAYOL |
| DRAPIER            | Sylvain       | PR1                    | Mécanique et ingénierie              | SMS   |
| FEILLET            | Dominique     | PR2                    | Génie Industriel                     | CMP   |
| FEVOTTE            | Gilles        | PR1                    | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| FRACZKIEWICZ       | Anna          | DR                     | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| GARCIA             | Daniel        | MR(DR2)                | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| GERINGER           | Jean          | MA(MDC)                | Sciences et génie des matériaux      | CIS   |
| GOEURIOT           | Dominique     | DR                     | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| GRAILLOT           | Didier        | DR                     | Sciences et génie de l'environnement | SPIN  |
| GROSSEAU           | Philippe      | DR                     | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| GRUY               | Frédéric      | PR1                    | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| GUY                | Bernard       | DR                     | Sciences de la Terre                 | SPIN  |
| HAN                | Woo-Suck      | CR                     | Mécanique et ingénierie              | SMS   |
| HERRI              | Jean Michel   | PR1                    | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| KERMOUCHE          | Guillaume     | PR2                    | Mécanique et Ingénierie              | SMS   |
| KLOCKER            | Helmut        | DR                     | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| LAFOREST           | Valérie       | MR(DR2)                | Sciences et génie de l'environnement | FAYOL |
| LERICHE            | Rodolphe      | CR                     | Mécanique et ingénierie              | FAYOL |
| LI                 | Jean-Michel   |                        | Microélectronique                    | CMP   |
| MALLIARAS          | Georges       | PR1                    | Microélectronique                    | CMP   |
| MOLIMARD           | Jérôme        | PR2                    | Mécanique et ingénierie              | CIS   |
| MONTHEILLET        | Frank         | DR                     | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| MOUTTE             | Jacques       | CR                     | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| NEUBERT            | Gilles        |                        |                                      | FAYOL |
| NIKOLOVSKI         | Jean-Pierre   |                        |                                      | CMP   |
| NORTIER            | Patrice       | PR1                    |                                      | SPIN  |
| PIJOLAT            | Christophe    | PR0                    | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| PIJOLAT            | Michèle       | PR1                    | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| PINOLI             | Jean Charles  | PR0                    | Image Vision Signal                  | CIS   |
| POURCHEZ           | Jérémy        | CR                     | Génie des Procédés                   | CIS   |
| ROBISSON           | Bruno         |                        |                                      | CMP   |
| ROUSSY             | Agnès         | MA(MDC)                |                                      | CMP   |
| ROUSTANT           | Olivier       | MA(MDC)                |                                      | FAYOL |
| ROUX               | Christian     | PR                     |                                      | CIS   |
| STOLARZ            | Jacques       | CR                     | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| TRIA               | Assia         | Ingénieur de recherche | Microélectronique                    | CMP   |
| VALDIVIESO         | François      | MA(MDC)                | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| VIRICELLE          | Jean Paul     | MR(DR2)                | Génie des Procédés                   | SPIN  |
| WOLSKI             | Krzysztof     | DR                     | Sciences et génie des matériaux      | SMS   |
| XIE                | Xiaolan       | PR1                    | Génie industriel                     | CIS   |
| YUGMA              | Gallian       | CR                     | Génie industriel                     | CMP   |

**ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

|           |             |                        |                                 |       |
|-----------|-------------|------------------------|---------------------------------|-------|
| BERGHEAU  | Jean-Michel | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| BERTRAND  | Philippe    | MCF                    | Génie des procédés              | ENISE |
| DUBUJET   | Philippe    | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| FEULVARCH | Eric        | MCF                    | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| FORTUNIER | Roland      | PR                     | Sciences et Génie des matériaux | ENISE |
| GUSSAROV  | Andrey      | Enseignant contractuel | Génie des procédés              | ENISE |
| HAMDI     | Hédi        | MCF                    | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| LYONNET   | Patrick     | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| RECH      | Joël        | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| SMUROV    | Igor        | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| TOSCANO   | Rosario     | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |
| ZAHOUANI  | Hassan      | PU                     | Mécanique et Ingénierie         | ENISE |

*« Je vous dédie ce livre, qui vous revient de droit (...) L'histoire est de vous, le roman est de moi ; je n'ai eu qu'à réunir par mon style, comme par un ciment de mosaïque, les pierres précieuses que vous m'apportiez. »*  
*Le roman de la momie, Théophile Gautier*

*« Quand on ne sait rien, on peut tout de même trouver des choses, avec de l'imagination. »*  
*Boris Vian*





## *Remerciements*

Malgré le travail solitaire que nécessite un doctorat, le soutien humain et matériel dont j'ai bénéficié, que ce soit à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne ou à l'Ecole des Mines de Douai, a été très précieux. Je tiens donc à exprimer toute ma reconnaissance à celles et ceux qui ont contribué au bon déroulement de ce projet.

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe GROSSEAU, responsable du département ProPICE et Denis DAMIDOT, responsable du Département de Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai de m'avoir accueillie au sein de leurs départements respectifs.

Je remercie mes directeurs de thèse Philippe GROSSEAU, Alexandre GOVIN et Christine LORS d'avoir dirigé ce travail, de la confiance et de la liberté d'action qu'ils m'ont accordées. J'ai beaucoup appris à leur côté. Je remercie également Denis DAMIDOT pour son implication dans le sujet, ses conseils avisés et ses corrections du manuscrit.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Eric GARCIA-DIAZ et Alexandra BERTRON d'avoir rapporté ce travail. Vos commentaires pertinents et les discussions qui ont découlé de ce travail confirment qu'il reste encore beaucoup de pistes à explorer pour identifier les mécanismes de biodétérioration.

Je tiens également à remercier Nele DE BELIE d'avoir accepté d'être la présidente de mon jury de thèse. Et enfin un grand merci à Hervé FRYDA pour ton implication dans le sujet tout au long de ces trois années. Et comme une personne de Kerneos peut en cacher une autre, je remercie Jean HERISSON, non seulement d'avoir assisté à ma soutenance mais aussi pour les bons moments passés ensemble. Je ne pense pas me tromper en disant que nous serons amenés à nous revoir !

J'exprime également toute ma gratitude à Claude YEPREMIAN pour son aide très précieuse tant par la formation dont j'ai pu bénéficier au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris que par son soutien et ses conseils tout au long de ce projet.

Le récent décès de René GUYONNET m'a profondément émue. C'est grâce à ses conseils et son soutien que j'ai pu surmonter les premières étapes de mon doctorat. En souvenir, je lui exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude.

Je tiens aussi à remercier tout le personnel technique de Saint Etienne : Marie Claude BARTHOLIN pour son aide, Henry BESSET (sans qui le banc d'essai *in situ* n'aurait jamais existé !), M'sieur Jean Pierre POYET pour sa bonne humeur, son aide à la chromatographie et la découverte du Pilat, Fabien CHAUVY, Olivier VALFORT, Albert BOYER, Jaques MOUTTE, Frédéric GALLICE, Alain LALLEMAND et

Gilles BLANC. J'en profite aussi pour remercier David JACQUEMOND, Nathalie FERRIOL, Pierre RUILLIERE et Christophe RIVAILLON pour leur aide et leur grande disponibilité.

Je n'oublie évidemment pas le personnel administratif, à commencer par Carole BIGOURAUX et Françoise BRESSON, votre bureau est un excellent sas de décompression, merci pour les bon moments passés avec vous. Je remercie également Jérôme MANCUSO, non seulement pour sa bonne humeur mais surtout pour son aide de dernière minute lors de ma soutenance ! (On s'en rappellera de celle-là...) Je remercie également Stéphanie JAVELLE, Nathalie CELLE, Christine VANDEVILLE, Joëlle VERNEY et Andrée-Aimée TOUCAS.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont aidé ponctuellement, certes, mais sans qui je n'aurai pas pu avancer, à commencer par Johan DEBAYLE, Olivier BONNEFOY, Laetitia VIEILLE, Marc ROUVIERE, Fatima LILLOUCH, Marc ROBERT, Gilles CHAUVE, Sérafim FERREIRA, Jérémie POURCHEZ, David MARCHAT, Coralie LAURENT, Gwendoline SARRY et Valérie FOREST.

Je tiens ensuite à exprimer toute ma reconnaissance au personnel de l'Ecole des Mines de Douai, non seulement pour leur accueil chaleureux mais aussi pour leur aide lors de mes séjours à Douai. Je pense surtout à Johanna CABOCHE, merci pour les relevés de données des bancs *in situ*, à Guillaume POTIER, merci pour tout et Benoit HERBIN, merci pour les relevés météorologiques. Christophe CAPPELAERE et Mickael DELFT, merci de m'avoir laissé une place dans votre bureau (!). Merci à George AOUAD (of the jungle !) et Frédéric BECQUARD pour votre bonne humeur et nos discussions. Un grand merci également à David BULTEEL, Vincent THIERRY, Damien BETRANCOURT, Ghislain LOUIS, Dominique DUBOIS, Patrick PIZETTE, Raouf ACHOUR, Carole DELCHAMBRE et Jacqueline WOITRIN. Merci à tous d'avoir fait en sorte que mon séjour à Douai se passe bien, je pense notamment aux repas au 3 Brasseurs, à la Friterie (hein !) ainsi qu'au barbecue. Je garderai un excellent souvenir de mes séjours dans vos locaux.

Il est temps à présent de remercier les doctorants avec qui j'ai passé d'excellents moments. Et ces trois années (et quelques mois) n'auraient pas été si **hautes en couleur** sans les 4 fantastiques. Donc merci à Andréa KURTZ-CHALOT, pour tout le réconfort qu'une amie peut apporter, Agathe FIGAROL, La Femme Chocolat et Mojitos plutôt que la femme élastique et Jules VALENTE, sacré Julio. Je tiens tout particulièrement à remercier les « locataires » du bureau C3.08, à commencer par Antoine BOYER. Ton coté psychopathe au premier abord est surprenant, mais grâce, en partie à Fiona LOUIS (que je remercie grandement pour ça), une autre facette de toi plus humanoïde s'est mise à briller. Evidemment Baptiste CHARBONNIER, merci pour ton honnêteté et ton soutien quasi-quotidien (surtout à la fin !), et Dimitrios BITOUNIS, I'm so glad to have finally met a real researcher ;) Je remercie également Clotilde JUMELLE pour la dose d'optimisme que tu as su m'insuffler pendant mes heures les plus sombres.

Je profite de ce paragraphe pour remercier « l'équipe ciment », avec par ordre d'apparition, Thomas POINOT, Olivier DESPLAT et enfin Jessie VALLET, avec qui nous avons pu, entre autre, partager notre goût pour les liants hydrauliques... le poker et les poneys !

Sans mes « fonctions » de représentante à l'Ecole Doctorale, ma vie de thésarde n'aurait certainement pas été la même. J'ai donc apprécié discuter politique avec Franck JAMES (mon suppléant, big up !), Rébecca BONNAIRE, Said BAKHTI et Bilal MEREL.

Enfin, je remercie tous les doctorants qui ont croisé mon chemin et qui ont apporté, chacun à leur manière, une pierre de plus à l'édifice de la connaissance : Maxime BUREL, merci pour ta gentillesse et surtout ta patience dans les moments les plus critiques ! , Aurélien BERNARD (ta chatte, ta chatte, ta chatte !), Aly TERREIRA (c'est bientôt fini, courage !), Marine DESGORGE (pareil !), Giacomo PATAIA (salsa !), Guillaume COURBON, Laura JUIGNET (on fera la fête du chou un jour !), Lara LECLERC (avec ou sans thon ?), David PERRIN (attention au genou !), Omar EL-RIFAI (excellent chanteur), Klervi RANNOU (successeur des représentants à l'ED et bretonne, cela ne s'invente pas), Pierre CHELLE (un petit cuba libre ?!), Fanette CHASSAGNE (girl power !), Fanny FRAUZIOLS (mémé mais pas tant que ça!), Xavier BEDNAREK (quel est le rapport ?), Yvan ROMANITSIA (poker face !), Said RAHMANI, Marianna MARINO, Jie XU, Didier GRONDIN, et les plus anciens, Sébastien NADLER, Akira SATO (premier co-bureau !), Benjamin DESPLANQUE, Pierre-Yves ROHAN, Aaron ROMO, Pauline BRIAULT, Raquel TAVAREZ, Aurélie GALFRE, Damien REMBELSKI, Jinan TARABAY et surtout Zaher BARAKEH merci d'avoir fait le lien avec Douai.

C'est donc naturellement que je remercie tous les doctorants, post-doc et formations pro rencontrés à Douai (vive la maison des élèves !). Je pense d'abord à Nicolas YVON, copain de running sur terrain plat, Jean DUCASSE-LAPEYRUSSE, copain de galères, Thomas VALEYRE (libérez les harengs !), Dima CHOMAT, Antoine CHAMMAS, Kevin CLARKE, Nicolas PINOTEAU, Imen SAFFAR, Coralie DEPARIS, Moussa DIA, Erwan SIMON, Zengfeng ZHAO, Alexandra BOURDOT, Walid MAHERZI et Abdel KASMI.

J'ai été bercée par de multiples artistes durant ces trois années tels que Kissogram, Cansei de Ser Sexy, La Femme, Dragonette, La Roux, Scissor Sister, Plastic Operator, Sallie Ford and The Sound Outside, The Sonics, Thoma Fersen, Les Têtes Raides, Babylon Circus, BB Brunès (oui j'assume totalement mon côté groupie du pianiste !) mais aussi Queen (I want to break free !!!) et surtout Balavoine. Je les remercie donc (même si c'est post-mortem) d'avoir composé ces musiques qui m'ont permis de relâcher la pression lorsque cela était nécessaire. Je remercie aussi les deux bars sans qui rien n'aurait été pareil : le Grès à Douai et le Soggy à Saint Etienne.

Je remercie les Loulous, Marjorie GUISNEL et Ronan PATRICE, non seulement d'avoir pu venir à ma soutenance mais aussi pour tous les moments que nous avons passés ensemble. Je remercie également mon cousin Yves DALOD et sa femme Danielle d'avoir été mes supporters (dans la ville où le foot fait rage, il fallait la faire !). J'en profite aussi pour remercier Philippe CROUZET, mon-kiné-devenu-ami, sans toi je n'aurais pas pu tenir le coup !

Enfin je remercie mes parents sans qui je n'aurais jamais pu arriver là où en j'en suis aujourd'hui. Et toutes ces pages d'écriture ne suffiront pas à exprimer tout l'amour que je vous porte. Je vous dédie ce manuscrit, à vous, mes chers parents, ainsi qu'à mes deux grands-mères.



# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Table des matières</i> .....  | <i>i</i>  |
| <i>Liste des Figures</i> .....   | <i>iv</i> |
| <i>Liste des Tableaux</i> .....  | <i>ix</i> |
| <b>INTRODUCTION</b> .....  | <b>11</b> |
| <b>Chapitre I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....                                   | <b>13</b> |
| <b>I.1. La biodétérioration</b> .....  | <b>14</b> |
| I.1.1. Définitions, facteurs et mécanismes .....                                 | 14        |
| I.1.2. Micro-organismes impliqués dans la biodétérioration .....                 | 25        |
| I.1.3. Influence de la composition chimique sur la colonisation biologique ..... | 29        |
| <b>I.2. Caractéristiques de l'algue <i>Klebsormidium flaccidum</i></b> .....     | <b>39</b> |
| I.2.1. Milieux nutritifs de <i>Klebsormidium flaccidum</i> .....                 | 39        |
| I.2.2. Phylogénie de <i>Klebsormidium flaccidum</i> .....                        | 40        |
| <b>I.3. Les matériaux cimentaires</b> .....                                      | <b>40</b> |
| I.3.1. Minéralogie et hydratation .....  | 41        |
| I.3.2. Carbonatation .....   | 47        |
| I.3.3. Lixiviation d'une matrice cimentaire .....                                | 50        |
| <b>I.4. Synthèse des données acquises</b> .....                                  | <b>52</b> |
| <b>Chapitre II. MATERIELS ET METHODES</b> .....                                  | <b>55</b> |
| <b>II.1. Introduction et démarche expérimentale</b> .....                        | <b>56</b> |
| <b>II.2. Sélection des matériaux cimentaires</b> .....                           | <b>56</b> |
| II.2.1. Formulations et mise en œuvre .....                                      | 57        |
| II.2.2. Rugosités .....  | 61        |
| <b>II.3. Vieillissement accéléré par carbonatation</b> .....                     | <b>63</b> |
| II.3.1. Suivi du pH de surface .....   | 64        |
| II.3.2. Influence de la carbonatation sur la minéralogie .....                   | 65        |
| II.3.3. Porosités .....  | 74        |
| II.3.4. Perméabilité à l'eau des mortiers .....                                  | 81        |
| <b>II.4. Souches de micro-algues <i>Klebsormidium flaccidum</i></b> .....        | <b>84</b> |
| II.4.1. Conditions de culture .....  | 84        |
| II.4.2. Caractérisation des algues .....   | 86        |
| <b>II.5. Caractérisation de l'encrassement biologique</b> .....                  | <b>92</b> |
| II.5.1. Taux de recouvrement déterminé par analyse d'image .....                 | 92        |
| II.5.2. Spectrocolorimétrie .....  | 93        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Chapitre III. BIODETERIORATION ACCELEREE DE LABORATOIRE</b> .....  | <b>95</b>  |
| <b>III.1. Introduction</b> .....  | <b>96</b>  |
| <b>III.2. Mise en œuvre du test de biodétérioration accéléré</b> .....  | <b>96</b>  |
| III.2.1. Dispositif expérimental.....   | 96         |
| III.2.2. Eprouvettes de mortier testées.....  | 97         |
| III.2.3. Inoculation des bancs d'essai.....   | 98         |
| <b>III.1. Biodétérioration du CEM B</b> .....   | <b>99</b>  |
| III.1.1. Caractérisation du recouvrement par analyse d'image.....   | 100        |
| III.1.2. Caractérisation de l'intensité d'encrassement par perte de réflectance.....                            | 103        |
| III.1.3. Caractérisation de la densité d'encrassement par colorimétrie CieLAB.....                              | 104        |
| <b>III.2. Biodétérioration du CEM G</b> .....   | <b>105</b> |
| III.2.1. Caractérisation du recouvrement par analyse d'image.....   | 105        |
| <b>III.3. Biodétérioration du CAC B</b> .....   | <b>110</b> |
| III.3.1. Caractérisation du recouvrement par analyse d'image.....   | 110        |
| III.3.2. Caractérisation de l'intensité d'encrassement par perte de réflectance.....                            | 113        |
| III.3.3. Caractérisation de la densité d'encrassement dans l'espace CieLAB.....                                 | 114        |
| <b>III.4. Biodétérioration du CAC G</b> .....   | <b>115</b> |
| III.4.1. Caractérisation du recouvrement par analyse d'image.....   | 116        |
| III.4.2. Caractérisation de l'intensité d'encrassement par perte de réflectance.....                            | 119        |
| III.4.3. Caractérisation de la densité d'encrassement dans l'espace CieLAB.....                                 | 119        |
| <b>III.5. Conclusions intermédiaires</b> .....  | <b>120</b> |
| <b>III.6. Influence de la composition chimique des éprouvettes de mortiers sur leur encrassement</b> <b>121</b> |            |
| III.6.1. Eprouvettes non carbonatées.....   | 121        |
| III.6.2. Eprouvettes carbonatées.....   | 125        |
| <b>III.7. Discussions</b> .....   | <b>129</b> |
| III.7.1. Evolution du pH de surface des éprouvettes.....  | 129        |
| III.7.2. Influence de la formulation testée sur la suspension.....  | 131        |
| <b>III.8. Conclusions du Chapitre III</b> .....   | <b>136</b> |
| <b>Chapitre IV. BIODETERIORATION IN SITU</b> .....  | <b>139</b> |
| <b>IV.1. Introduction</b> .....   | <b>140</b> |
| <b>IV.2. Matériels et méthode</b> .....   | <b>140</b> |
| IV.2.1. Dispositif expérimental et site d'exposition.....   | 140        |
| IV.2.2. Formulations des éprouvettes et caractérisations.....   | 142        |
| IV.2.3. Météorologie.....   | 142        |
| <b>IV.3. Résultats</b> .....  | <b>142</b> |
| IV.3.1. Suivi météorologique.....   | 143        |
| IV.3.2. Banc d'essai n°1 : Exposition Printemps 2012.....   | 144        |

|   |            |
|---|------------|
| IV.3.3. Banc d'essai n°2 : Exposition Automne 2012 .....                                | 154        |
| IV.3.4. Influence de la composition chimique .....                                      | 162        |
| <b>IV.4. Conclusions du Chapitre IV .....</b>   | <b>166</b> |
| <b>Chapitre V. INFLUENCE D'UNE MODIFICATION DE COMPOSITION DU MILIEU NUTRITIF .....</b> | <b>169</b> |
| <b>V.1. Introduction .....</b>  | <b>170</b> |
| <b>V.2. Méthodologie .....</b>  | <b>170</b> |
| <b>V.3. Influence du pH .....</b>   | <b>171</b> |
| V.3.1. Evolution du pH du filtrat .....   | 171        |
| V.3.2. Evolution de la concentration ionique .....                                      | 172        |
| V.3.3. Intensité de fluorescence chlorophyllienne .....                                 | 173        |
| V.3.4. Comptage cellulaire .....  | 173        |
| V.3.5. Masse sèche et densité optique .....   | 173        |
| <b>V.4. Influence du silicate de sodium .....</b>                                       | <b>175</b> |
| V.4.1. Evolution du pH du filtrat .....   | 175        |
| V.4.2. Evolution de la concentration ionique .....                                      | 176        |
| V.4.3. Intensité de fluorescence chlorophyllienne .....                                 | 176        |
| V.4.4. Comptage cellulaire .....  | 177        |
| <b>V.5. Influence du chlorure d'aluminium .....</b>                                     | <b>177</b> |
| V.5.1. Evolution du pH du filtrat .....   | 178        |
| V.5.2. Evolution de la concentration ionique .....                                      | 178        |
| V.5.3. Intensité de fluorescence chlorophyllienne .....                                 | 179        |
| V.5.4. Comptage cellulaire .....  | 179        |
| <b>V.6. Conclusions du Chapitre V .....</b>   | <b>180</b> |
| <b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....</b>                                       | <b>181</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>185</b> |
| <b>Annexes 1 : Complément du Chapitre II .....</b>                                      | <b>195</b> |
| <b>Annexes 2 : Compléments du Chapitre III .....</b>                                    | <b>201</b> |
| <b>Annexes 3 : Compléments du Chapitre IV .....</b>                                     | <b>211</b> |
| <b>Annexes 4 : Compléments du Chapitre V .....</b>                                      | <b>213</b> |



# Liste des Figures

## Chapitre I

|   |    |
|---|----|
| Figure I- 1 : Développement de micro-organismes sur un substrat, adapté de Roux [2008].....   | 17 |
| Figure I- 2 : Exemples de biodétérioration des façades.....   | 18 |
| Figure I- 3 : Algue <i>Klebsormidium flaccidum</i> au MEB (a) et au MET (b) _ Les flèches blanches indiquent la présence d'exopolymères [Barberousse, 2006].....  | 19 |
| Figure I- 4 : Interactions prises en compte dans la bioadhésion (a) et enthalpies G déterminées par la théorie DLVO en fonction de la distance x à différentes concentrations (b) [Schmidt, 1997].....                            | 20 |
| Figure I- 5 : Synopsis des interactions micro-organisme/support.....  | 22 |
| Figure I- 6 : Techniques d'identification des mécanismes de biodétérioration.....   | 23 |
| Figure I- 7 : Schéma de la répartition des algues, cyanobactéries et lichens obtenus dans l'étude de Ariño [1996].....  | 29 |
| Figure I- 8 : Banc d'essai utilisé par Guillitte et Dreesen [1995].....   | 30 |
| Figure I- 9 : Banc d'essai de laboratoire utilisé par Barberousse et al. [2007].....  | 31 |
| Figure I- 10 : Banc d'essai utilisé par l'équipe de l'Université de Gent [2009] et [2014b].....   | 32 |
| Figure I- 11 : Banc d'essai de Radulovic et al. [2013].....   | 33 |
| Figure I- 12 : Banc d'essai utilisé par Graziani et al. [2013].....   | 34 |
| Figure I- 13 : Banc d'essai utilisé par Martinez et al. [2014].....   | 34 |
| Figure I- 14 : Diagramme de prédominance de l'aluminium et de ses oxydes d'après [Cathalifaud et al., 1997].....  | 38 |
| Figure I- 15 : Diagramme de prédominance des silicates [Concours Mines, 2004].....  | 38 |
| Figure I- 16 : Structure d'une cellule.....   | 40 |
| Figure I- 17 : Matériaux cimentaires dans le diagramme ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ modifié d'après Lothenbach et al. [2011].....  | 41 |
| Figure I- 18 : Répartition des différentes phases hydratées dans le diagramme ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Lothenbach et al., 2011].....  | 41 |
| Figure I- 19 : Répartition volumique % des différentes phases du ciment Portland adapté de [Taylor, 1997a].....   | 43 |
| Figure I- 20 : Formation de monosulfoaluminate à 25°C dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ métastable vis-à-vis du $\text{C}_3\text{AH}_6$ [Damidot et al., 2011].....                    | 44 |
| Figure I- 21 : Modèle du gel de C-S-H [EPFL, 2013].....   | 45 |
| Figure I- 22 : Comparaison entre hydratation des ciments Portland et des ciments alumineux [Newman et Choo, 2003].....  | 46 |
| Figure I- 23 : Evolution des répartitions volumiques durant l'hydratation d'un Portland et d'un CAC, à E/C=0,5 ; Les volumes relatifs ne sont pas à l'échelle ; Adapté de [Scrivener et Capmas, 2003] et de [Neuville, 2008]..... | 47 |
| Figure I- 24 : Evolution des résistances mécaniques d'un mortier à base de Portland (d'après [Lamberet, 2005]).....   | 48 |
| Figure I- 25 : Evolution des résistances à la compression en fonction de la carbonatation [Alcocel et al. 2000].....  | 50 |
| Figure I- 26 : Schématisation de la lixiviation.....  | 51 |
| Figure I- 27 : Processus de biodétérioration de matrices cimentaires.....   | 52 |

## Chapitre II

|   |    |
|---|----|
| Figure II- 1 : Démarche expérimentale de l'étude.....   | 56 |
| Figure II- 2 : Composition chimique des ciments étudiés dans le diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ ..... | 58 |
| Figure II- 3 : Pourcentages massiques des phases déterminés par affinement Rietveld dans les ciments Portland anhydres.....       | 58 |
| Figure II- 4 : Pourcentages massiques des phases déterminés par affinement Rietveld dans les ciments alumineux anhydres.....      | 59 |
| Figure II- 5 : Répartition granulométrique du sable Durance DU 0,1/0,35_ Mesure en voie sèche 0,5 bars, 30% d'obscurisation.....  | 59 |
| Figure II- 6 : Formule développée de l'hydroxyéthylméthyle cellulose (HEMC).....  | 60 |
| Figure II- 7 : Schéma de principe de la profilométrie optique.....  | 62 |
| Figure II- 8 : Représentation de la rugosité arithmétique d'après [Gadelmawla et al., 2002].....                                  | 62 |
| Figure II- 9 : Valeurs de rugosité arithmétique ( $R_a$ ) des éprouvettes.....  | 63 |
| Figure II- 10 : Evolution du pH de surface des éprouvettes.....   | 64 |

|   |    |
|---|----|
| Figure II- 11 : Valeurs finales des pH de surface ; (C) : Carbonaté, (NC) : non carbonaté .....   | 65 |
| Figure II- 12 : Analyse thermogravimétrique du CEM B et pertes de masse associées aux différentes réactions de décomposition (en vert : décarboxylation selon [Thiery, 2005]) ..... | 67 |
| Figure II- 13 : Analyse thermogravimétrique du CEM G et pertes de masse associées aux différentes réactions de décomposition (en vert : décarboxylation selon [Thiery, 2005]) ..... | 67 |
| Figure II- 14 : Analyse thermogravimétrique du CAC B et les pertes de masse associées .....   | 68 |
| Figure II- 15 : Analyse thermique du CAC G et les pertes de masse associées .....   | 68 |
| Figure II- 16 : DRX des éprouvettes broyées de CEM B_ Ms : Monosulfoaluminate ; Mc : monocarboaluminate .....   | 70 |
| Figure II- 17 : DRX des éprouvettes broyées de CEM G .....  | 70 |
| Figure II- 18 : DRX des éprouvettes broyées de CAC B. $\gamma$ -AH <sub>3</sub> : gibbsite_monoclinique, d-AH <sub>3</sub> : doyleite_triclinique .....                             | 71 |
| Figure II- 19 : GIRDX du CAC B 05 C_ $\gamma$ AH <sub>3</sub> : gibbsite ; Mc : Monocarboaluminate ; Q : quartz ; V : vatérite ; C : Calcite ; Ar : Aragonite .....                 | 72 |
| Figure II- 20 : GIRDX du CAC B 1 C_ $\gamma$ AH <sub>3</sub> : gibbsite ; Mc : Monocarboaluminate ; Q : quartz ; V : vatérite ; C : Calcite .....                                   | 72 |
| Figure II- 21 : GIRDX du CAC G 05 C_ $\gamma$ AH <sub>3</sub> : gibbsite ; Mc : Monocarboaluminate ; Q : quartz ; V : vatérite ; C : Calcite ; Ar : Aragonite .....                 | 73 |
| Figure II- 22 : GIRDX du CAC G 1 C_ $\gamma$ AH <sub>3</sub> : gibbsite ; Mc : Monocarboaluminate ; Q : quartz ; V : vatérite ; C : Calcite ; Ar : Aragonite .....                  | 73 |
| Figure II- 23 : Répartition poreuse des éprouvettes à base de CEM B .....   | 75 |
| Figure II- 24 : Répartition poreuse des éprouvettes à base de CEM G .....   | 75 |
| Figure II- 25 : Répartition poreuse du CAC B .....  | 76 |
| Figure II- 26 : Répartition poreuse du CAC G .....  | 76 |
| Figure II- 27 : Représentation schématique de l'effet du vieillissement accéléré sur les CAC .....  | 77 |
| Figure II- 28 : Répartition des différentes gammes de pores des éprouvettes de E/C=0,5 non carbonatées .....  | 78 |
| Figure II- 29 : Répartition des différentes gammes de pores des éprouvettes de E/C=0,5 carbonatées .....  | 78 |
| Figure II- 30 : Répartition des différentes gammes de pores des éprouvettes de E/C=1 non carbonatées .....  | 79 |
| Figure II- 31 : Répartition des différentes gammes de pores des éprouvettes de E/C=1 carbonatées .....  | 79 |
| Figure II- 32 : Comparaison porosités totales PIM et porosités totales apparente .....  | 81 |
| Figure II- 33 : Schéma du dispositif de mesure de la perméabilité [NF-EN1015-21] .....  | 82 |
| Figure II- 34 : Suivi de l'absorption d'eau des éprouvettes de CEM .....  | 82 |
| Figure II- 35 : Suivi de l'absorption d'eau des éprouvettes de CAC .....  | 83 |
| Figure II- 36 : Valeurs de perméabilités .....  | 83 |
| Figure II- 37 : Valeurs standards de perméabilité des sols, d'après ["Perméabilité du sol", 2006] .....   | 84 |
| Figure II- 38 : Comparaison entre les spectres d'émission de la lampe de culture et de la chlorophylle .....  | 85 |
| Figure II- 39 : Cultures d'algue en erlenmeyer sous agitation magnétique .....  | 85 |
| Figure II- 40 : Observation de Klebsormidium flaccidum au microscope optique .....  | 87 |
| Figure II- 41 : Evolution de la masse sèche au cours du temps .....   | 88 |
| Figure II- 42 : Evolution de la densité optique (DO) à 760nm au cours du temps .....  | 88 |
| Figure II- 43 : Relation linéaire entre masse sèche et densité optique (à 760nm) .....  | 89 |
| Figure II- 44 : Fluorescence chlorophyllienne au cours du temps .....   | 89 |
| Figure II- 45 : Numération cellulaire au cours du temps .....   | 90 |
| Figure II- 46 : Augmentation progressive du pH de la suspension algale dans le temps .....  | 90 |
| Figure II- 47 : Evolution de la composition chimique du milieu nutritif algal_ Concentrations initiales supérieures à 1 mmol/L .....  | 91 |
| Figure II- 48 : Evolution de la composition chimique du milieu nutritif algal_ Concentrations initiales inférieures à 1 mmol/L .....  | 91 |
| Figure II- 49 : Illustration des différentes étapes du traitement d'image .....   | 92 |
| Figure II- 50 : Temps caractéristiques de l'encrassement biologique .....   | 93 |
| Figure II- 51 : Représentation schématique de l'analyse colorimétrique de la surface des éprouvettes .....  | 94 |

## Chapitre III

|   |     |
|---|-----|
| Figure III- 1 : Dispositif expérimental de l'essai de biodétérioration accéléré .....   | 96  |
| Figure III- 2 : Schéma de principe du dispositif de biodétérioration accélérée .....  | 97  |
| Figure III- 3 : Evolution de la température et de l'humidité durant 24h d'essai de biodétérioration.....  | 97  |
| Figure III- 4 : Evolution des éprouvettes de CEM B .....  | 99  |
| Figure III- 5 : Taux de recouvrement des éprouvettes de CEM B .....   | 100 |
| Figure III- 6 : Temps caractéristiques en fonction du pH de surface initial des éprouvettes.....  | 101 |
| Figure III- 7 : Temps caractéristiques en fonction de la rugosité des éprouvettes.....  | 102 |
| Figure III- 8 : Temps caractéristiques en fonction de la porosité totale des éprouvettes .....  | 103 |
| Figure III- 9 : Intensité d'encrassement par perte de réflectance des éprouvettes CEM B.....  | 104 |
| Figure III- 10 : Densités d'encrassement dans l'espace CieLAB.....  | 104 |
| Figure III- 11 : Biodétérioration des éprouvettes de CEM G _ Observation visuelle.....  | 105 |
| Figure III- 12 : Taux de recouvrement des éprouvettes de CEM G .....  | 106 |
| Figure III- 13 : Influence de la carbonatation sur les temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CEM G .....                            | 107 |
| Figure III- 14 : Influence de la rugosité sur les temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CEM G .....                                 | 108 |
| Figure III- 15 : Influence de la porosité totale sur les temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CEM G.....                           | 109 |
| Figure III- 16 : Recouvrement des éprouvettes de CAC B _ Observation visuelle .....   | 110 |
| Figure III- 17 : Taux de recouvrement des éprouvettes de CAC B .....  | 111 |
| Figure III- 18 : Effet de la carbonatation sur les temps de latence, temps de ½ colonisation et temps final .....                                       | 112 |
| Figure III- 19 : Effet de la rugosité sur les temps de latence, temps de ½ colonisation et temps final.....   | 112 |
| Figure III- 20 : Effet de la porosité sur les temps de latence, temps de ½ colonisation et temps final.....   | 113 |
| Figure III- 21 : Densités d'encrassement par perte de réflectance.....  | 114 |
| Figure III- 22 : Intensités d'encrassement dans l'espace CieLAB.....  | 114 |
| Figure III- 23 : Evolution des éprouvettes de CAC G durant leur biodétérioration _ Observation visuelle .....   | 115 |
| Figure III- 24 : Taux de recouvrement moyen des éprouvettes de CAC G .....  | 116 |
| Figure III- 25 : Effet de la carbonatation des éprouvettes de CAC G sur les temps de latence, temps de ½ colonisation et temps final .....              | 117 |
| Figure III- 26 : Effet de la rugosité des éprouvettes de CAC G sur les temps de latence, temps de ½ colonisation et temps final.....                    | 118 |
| Figure III- 27 : Effet de la porosité des éprouvettes de CAC G sur les temps de latence, temps de ½ colonisation et temps final.....                    | 118 |
| Figure III- 28 : Densités d'encrassement par perte de réflectance des éprouvettes de CAC G.....   | 119 |
| Figure III- 29 : Intensités d'encrassement dans l'espace CieLAB des éprouvettes de CAC G.....   | 119 |
| Figure III- 30 : Comparaison visuelle de la biodétérioration des éprouvettes non carbonatées de E/C=0,5.....  | 121 |
| Figure III- 31 : Recouvrement des éprouvettes non carbonatées de E/C=0,5 .....  | 122 |
| Figure III- 32 : Comparaison visuelle de la biodétérioration des éprouvettes non carbonatées de E/C=1.....  | 123 |
| Figure III- 33 : Taux de recouvrement des éprouvettes non carbonatées de E/C=1.....   | 124 |
| Figure III- 34 : Comparaison visuelle de la biodétérioration des éprouvettes carbonatées de E/C=0,5.....  | 125 |
| Figure III- 35 : Recouvrement des éprouvettes lisses et rugueuses, E/C=0,5, carbonatées _ Influence de la composition chimique                          | 126 |
| Figure III- 36 : Comparaison visuelle de la biodétérioration des éprouvettes carbonatées de E/C=1.....  | 127 |
| Figure III- 37 : Influence de la composition chimique sur le taux de recouvrement des éprouvettes 1 L C et 1 R C.....                                   | 128 |
| Figure III- 38 : Evolution du pH de surface des éprouvettes non carbonatées au cours des essais de biodétérioration de laboratoire .....                | 130 |
| Figure III- 39 : Evolution du pH de surface des éprouvettes carbonatées durant les essais de biodétérioration de laboratoire .....                      | 130 |
| Figure III- 40 : Evolution du taux de recouvrement au cours du temps en fonction du pH de surface des éprouvettes .....                                 | 131 |
| Figure III- 41 : pH de la suspension algale au cours de l'essai de biodétérioration de laboratoire.....   | 132 |
| Figure III- 42 : Microscopie optique des algues dans les différents bancs d'essai .....   | 132 |
| Figure III- 43: Fluorescence chlorophyllienne _ Influence du ciment testé dans le banc de biodétérioration.....   | 133 |
| Figure III- 44 : Evolution de la concentration en ions nitrate dans les différents bancs d'essais et dans le milieu nutritif lixiviant sans algue ..... | 134 |
| Figure III- 45 : Lixiviation de l'aluminium et du silicium durant les essais de biodétérioration.....   | 135 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure III- 46 : Schématisation de la colonisation des éprouvettes en essais de laboratoire ..... | 137 |
|---|-----|

## Chapitre IV

|  |     |
|--|-----|
| Figure IV- 1: Schéma du banc d'essai in situ (dimensions en mm).....   | 140 |
| Figure IV- 2: Vue d'ensemble du site d'exposition .....  | 141 |
| Figure IV- 3: Positions numérotées et rotation des blocs (1, 2, 3, 4) dans le sens des aiguilles d'une montre..... | 141 |
| Figure IV- 4: Précipitations, ensoleillements et températures au cours de l'exposition.....                        | 143 |
| Figure IV- 5 : Enneigement maximal au sol durant la période d'exposition des éprouvettes .....                     | 144 |
| Figure IV- 6: Précipitations et humidité relative au cours des deux ans d'essai.....                               | 144 |
| Figure IV- 7 : Recouvrement des éprouvettes de CEM B.....  | 145 |
| Figure IV- 8: Recouvrement des éprouvettes de CEM B lisses.....  | 146 |
| Figure IV- 9 : Recouvrement du CEM B Rugueuses .....   | 146 |
| Figure IV- 10 : Influence de la rugosité sur les temps caractéristiques .....                                      | 147 |
| Figure IV- 11 : Influence de la carbonatation sur les temps caractéristiques .....                                 | 148 |
| Figure IV- 12 : Influence de la porosité sur les temps caractéristiques .....                                      | 148 |
| Figure IV- 13 : pH de surface des éprouvettes de CEM B .....   | 150 |
| Figure IV- 14 : Recouvrement des éprouvettes de CEM G.....   | 150 |
| Figure IV- 15 : pH de surface des éprouvettes de CEM G.....  | 151 |
| Figure IV- 16: Recouvrement des éprouvettes de CAC B.....  | 151 |
| Figure IV- 17 : pH de surface des éprouvettes de CAC B .....   | 152 |
| Figure IV- 18: Recouvrement des éprouvettes de CAC G.....  | 152 |
| Figure IV- 19 : pH de surface des éprouvettes de CAC G.....  | 153 |
| Figure IV- 20 : Recouvrement des éprouvettes de CEM B.....   | 154 |
| Figure IV- 21 : Recouvrement des éprouvettes lisses de CEM B.....  | 155 |
| Figure IV- 22: Recouvrement des éprouvettes du banc in situ n°2 - CEM B .....                                      | 155 |
| Figure IV- 23 : Influence de la rugosité sur les temps caractéristiques .....                                      | 156 |
| Figure IV- 24 : Influence de la carbonatation sur les temps caractéristiques .....                                 | 157 |
| Figure IV- 25 : Influence de la porosité sur les temps caractéristiques .....                                      | 157 |
| Figure IV- 26 : pH de surface des éprouvettes de CEM B .....   | 158 |
| Figure IV- 27: Recouvrement des éprouvettes du banc in situ n°2 _ CEM G .....                                      | 158 |
| Figure IV- 28 : pH de surface des éprouvettes de CEM G après 21 mois d'exposition.....                             | 159 |
| Figure IV- 29: Recouvrement des éprouvettes à base de CAC B.....   | 159 |
| Figure IV- 30 : pH de surface des éprouvettes de CAC B .....   | 160 |
| Figure IV- 31 : Recouvrement des éprouvettes à base de CAC G .....   | 160 |
| Figure IV- 32 : pH de surface des éprouvettes de CAC G.....  | 161 |
| Figure IV- 33 : Recouvrement des éprouvettes E/C=0,5 lisses.....   | 162 |
| Figure IV- 34 : Recouvrement des éprouvettes E/C=0,5 rugueuses (CEM B et CAC B) .....                              | 163 |
| Figure IV- 35 : Recouvrement des éprouvettes de E/C=1 lisses.....  | 164 |
| Figure IV- 36 : Recouvrement des éprouvettes de E/C=1 rugueuses.....   | 165 |
| Figure IV- 37 : Schématisation de la colonisation des éprouvettes in situ .....                                    | 166 |

## Chapitre V

|  |     |
|--|-----|
| Figure V- 1 : Observation microscopie optique des cultures à pH initiaux de 7,8, 9 et 10 à 16 jours de culture .....           | 171 |
| Figure V- 2 : Evolution du pH des cultures à partir de milieux de culture à pH initiaux de 7 (témoin), 8, 9 et 10 .....        | 172 |
| Figure V- 3 : Evolution de la concentration en ions nitrate des cultures à partir de milieux à pH 7 (témoin), 8, 9 et 10 ..... | 172 |
| Figure V- 4 : Fluorescence chlorophyllienne des cultures à partir de milieux à pH initiaux de 7 (témoin), 8, 9 et 10.....      | 173 |
| Figure V- 5 : Comptage cellulaire des cultures à partir de milieux à pH initiaux de 7 (témoin), 8, 9 et 10.....                | 173 |

|  |            |
|--|------------|
| <i>Figure V- 6 : Relation entre masse sèche et densité optique à 760 nm des cultures à partir de milieux de culture à pH initiaux de 7 (témoin), 8, 9 et 10.....</i> | <i>174</i> |
| <i>Figure V- 7 : Pente des droites de tendance DO (760nm) = f(MS) en fonction du pH du milieu de culture.....</i>  | <i>174</i> |
| <i>Figure V- 8 : Observation au microscope optique des cultures en présence de silicate de sodium à 15 jours de culture.....</i>                                     | <i>175</i> |
| <i>Figure V- 9 : Evolution du pH de cultures de Klebsormidium flaccidum en présence de sels de silicium et d'aluminium à différentes concentrations.....</i>         | <i>175</i> |
| <i>Figure V- 10 : Evolution du nitrate sur des cultures de Klebsormidium flaccidum en présence de silicate de sodium à différentes concentrations.....</i>           | <i>176</i> |
| <i>Figure V- 11 : Intensité de fluorescence chlorophyllienne.....</i>  | <i>176</i> |
| <b>Figure V- 12 : Comptage des cultures de Klebsormidium flaccidum en présence de silicate de sodium à différentes concentrations.....</b>                           | <b>177</b> |
| <i>Figure V- 13 : Observation au microscope optique des cultures en présence de chlorure d'aluminium à 15 jours de culture.....</i>                                  | <i>177</i> |
| <i>Figure V- 14 : Evolution du pH de cultures de Klebsormidium flaccidum en présence de chlorure d'aluminium à différentes concentrations.....</i>                   | <i>178</i> |
| <i>Figure V- 15 : Evolution du nitrate sur des cultures de Klebsormidium flaccidum en présence de chlorure d'aluminium à différentes concentrations.....</i>         | <i>178</i> |
| <i>Figure V- 16 : Intensité de fluorescence chlorophyllienne.....</i>  | <i>179</i> |
| <b>Figure V- 17 : Comptage des cultures de Klebsormidium flaccidum en présence de chlorure d'aluminium à différentes concentrations.....</b>                         | <b>179</b> |

# Liste des Tableaux

## Chapitre I

|   |    |
|---|----|
| Tableau I- 1 : Identification de <i>Klebsormidium flaccidum</i> (K. f.) en Europe et en Amérique latine .....   | 26 |
| Tableau I- 2: Conditions expérimentales des bancs d'essai .....   | 35 |
| Tableau I- 3 : Caractéristiques des matrices minérales étudiées _ Txt : texture ; G : angle de contact (tension de surface), PO : porosité ouverte ; Ra : rugosité ; Wa : Absorption d'eau ; K : perméabilité ; pH <sub>s</sub> : pH de surface ; pH <sub>m</sub> : pH du milieu ; C : Composition chimique de la matrice ; R <sub>m</sub> : résistance mécanique ..... | 36 |
| Tableau I- 4: Récapitulatif des essais accélérés de biodétérioration en laboratoire .....   | 36 |
| Tableau I- 5 : Conditions de culture en fonctions des milieux nutritifs utilisés.....   | 39 |
| Tableau I- 6 : Résumé des principales phases hydratées .....  | 42 |
| Tableau I- 7 : Estimation du retrait chimique induit par la conversion dans le cas d'un CAC.....  | 46 |

## Chapitre II

|  |    |
|--|----|
| Tableau II- 1 : Compositions chimiques des 4 ciments de l'étude déterminées par FX et exprimées en équivalent oxyde (% massique) ..... | 58 |
| Tableau II- 2 : Composition chimique du sable déterminée par fluorescence X exprimée en équivalent oxyde (% massique) .....            | 60 |
| Tableau II- 3 : Composition des mortiers de l'étude _ % en masse .....   | 60 |
| Tableau II- 4 : Temps de prise des mortiers déterminés au prismètre Vicat (à 20°C) _ DP : Début de Prise, FP : Fin de Prise.....       | 61 |
| Tableau II- 5 : Principales caractéristiques des deux crayons optiques utilisés pour les mesures de rugosité .....                     | 62 |
| Tableau II- 6 : Porosités totales (%) déterminées par intrusion mercure .....  | 74 |
| Tableau II- 7 : Porosités totales (%) calculées via pycnométrie Hélium .....   | 80 |
| Tableau II- 8 : Composition des solutions mères nécessaires à la préparation du Bold de Base Modifié .....                             | 86 |

## Chapitre III

|  |     |
|--|-----|
| Tableau III- 1 : Récapitulatif des formulations testées en laboratoire (porosité totale via masse volumique apparente, rugosité et pH de surface initial sur éprouvettes carbonatées C et non carbonatées NC)..... | 98  |
| Tableau III- 2 : Temps caractéristiques de recouvrement des éprouvettes de CEM B.....  | 101 |
| Tableau III- 3: Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CEM G .....  | 106 |
| Tableau III- 4 : Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CAC B.....  | 111 |
| Tableau III- 5 : Temps caractéristiques moyens de l'encrassement du CAC G .....  | 116 |
| Tableau III- 6 : Récapitulatif des résultats obtenus pour chaque ciment .....  | 120 |
| Tableau III- 7 : Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes 05 NC .....  | 122 |
| Tableau III- 8 : Temps caractéristiques (jours) de la colonisation des éprouvettes de E/C=1 lisses et rugueuses non carbonatées..  | 124 |
| Tableau III- 9 : Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes 05 C.....  | 126 |
| Tableau III- 10 : Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes 1 C.....  | 128 |

## Chapitre IV

|  |     |
|--|-----|
| Tableau IV- 1: Formulations des éprouvettes testées in situ .....    | 142 |
| Tableau IV- 2 : Temps de latence des éprouvettes de CEM B .....      | 147 |
| Tableau IV- 3 : Temps caractéristiques des éprouvettes de CEM B..... | 156 |
| Tableau IV- 4 : Effets des différents paramètres étudiés.....        | 166 |

## Chapitre V

|   |     |
|---|-----|
| Tableau V- 1 : Essais de modification du milieu de culture - Concentrations testées ..... | 170 |
|---|-----|





# INTRODUCTION

L'encrassement des façades est un phénomène qui peut intervenir au bout de quelques années seulement après leur construction. Les salissures observées sont d'origine biologique ou atmosphérique. Dans le cas de salissures atmosphériques, elles sont issues de pollutions urbaines et industrielles et s'étendent sur l'intégralité de la surface. A contrario, les salissures d'origine biologique sont visibles sur des zones localisées comme aux bordures des fenêtres, à l'ornière des toits ou aux jointures. Ces zones correspondent généralement à des endroits humides où l'eau s'écoule. Par des phénomènes de lixiviation et de carbonatation, les matériaux cimentaires deviennent bioréceptifs et favorables au développement biologique. Les enduits de façades constituent donc un support favorable pour le développement des micro-organismes.

Il existe plusieurs types de biodétérioration des façades. La biodétérioration esthétique, dite biodétérioration primaire, est provoquée par le développement de micro-organismes contenant des pigments et qui vont salir et colorer les surfaces. Selon le type de micro-organisme colonisateur, des mécanismes de biodétérioration plus agressifs pour les façades peuvent se produire, tels que la biodétérioration physique provoquant des modifications structurales du support et la biodétérioration chimique, synonyme de dégradation par attaque chimique des micro-organismes sur le support. Les principaux micro-organismes colonisateurs de façades recensés en Europe sont les algues, les cyanobactéries, les lichens et les champignons. Les assemblages microbiologiques qui vont coloniser les façades peuvent à terme dégrader le support.

Dans un contexte actuel où le développement durable est une question primordiale, il est nécessaire de comprendre les interactions qui régissent ces phénomènes de biodétérioration afin de proposer des solutions innovantes permettant de réduire l'utilisation de biocides. En effet, leur devenir après application sur les façades doit être étudié afin d'éviter la pollution de l'environnement. Ainsi, il semble pertinent de considérer l'influence de la composition chimique des matériaux cimentaires sur leur colonisation biologique.

Ce mémoire présente le travail de recherche effectué entre le centre de Science des Processus Industriels et Naturels (SPIN) de l'Ecole des Mines de Saint Etienne et le département de Génie Civil et Génie Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'influence de la composition chimique de mortiers, à base de ciments Portland et d'aluminates de calcium, sur leur résistance à l'encrassement par les algues. L'algue *Klebsormidium flaccidum* est le micro-organisme prépondérant identifié sur les façades en France. C'est la raison pour laquelle nous avons sélectionné cette algue pour nos essais de biodétérioration accélérée en laboratoire. Notre étude sera séparée en deux parties. L'influence de la composition chimique, de la



porosité et de la rugosité des matrices cimentaires sera d'abord évaluée en conditions accélérées de laboratoire puis, en conditions réelles lors d'essais *in situ*.

Le Chapitre I présente un état de l'art des différentes études menées sur la biodétérioration de matrices minérales, à la fois en laboratoire et en conditions réelles. Une brève description du micro-organisme sélectionné est également présentée. Les différents mécanismes impliqués dans les processus d'altération des matériaux cimentaires seront également abordés. Le Chapitre II sera consacré à la démarche expérimentale, notamment à la description des matériels utilisés ainsi que des méthodes développées. Les chapitres III et IV seront consacrés respectivement aux essais accélérés de laboratoire et aux résultats obtenus *in situ*. Enfin, le Chapitre V apportera des informations complémentaires sur l'effet de la composition chimique du milieu nutritif sur le développement algal.

# Chapitre I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est composé de trois parties. La première partie sera consacrée à la définition de la biodétérioration. Une attention particulière sera portée sur les différents essais de biodétérioration accélérés de laboratoire développés durant les vingt dernières années. Une deuxième partie, plus courte, apportera des notions de microbiologie environnementale associées à la micro-algue verte *Klebsormidium flaccidum*. Enfin, la dernière partie sera consacrée à la description des différents liants hydrauliques utilisés pour l'étude ainsi que les mécanismes impliqués dans leur altération durant leur carbonatation et leur lixiviation.

## I.1. La biodétérioration

Les façades sont sujettes aux phénomènes de vieillissement et de biodétérioration. Il est primordial de décrire précisément cette terminologie spécifique et de décrire les méthodologies mises en œuvre pour caractériser et identifier les mécanismes intervenant dans ces processus d'altération.

### I.1.1. Définitions, facteurs et mécanismes

La biodétérioration décrit les interactions entre la biologie environnementale, la science des matériaux et l'écologie [Allsopp et al., 2004]. Wiktor [2006] définit, à partir de Allsopp et al. [2004] et Urzì et Albertano [2001], la biodétérioration comme un « *changement indésirable des propriétés (esthétiques, chimiques et physiques) d'un matériau (organique ou inorganique) présentant une valeur économique, historique ou artistique engendré par l'activité d'organismes vivants* ». La biodétérioration implique la notion de durée et d'amplification du phénomène au cours du temps [Gaspar et Brito, 2008]. Cependant, sans bioréceptivité du matériau, sa biodétérioration n'est pas envisageable. Guillitte [1995] définit la bioréceptivité d'un matériau comme son « *aptitude à être colonisé par un ou plusieurs groupes d'organismes vivants sans qu'il y ait nécessairement biodétérioration* ».

La biodétérioration implique forcément un caractère négatif de la colonisation biologique [Guillitte, 1995; Gaylarde et al., 2011]. Or, l'invasion des micro-organismes sur un matériau ne conduit pas nécessairement à des dégradations physiques ou chimiques mais peut mener uniquement à un phénomène réversible de changement de couleur appelé biodétérioration esthétique. Ces changements de couleurs peuvent être bénéfiques et voulus, comme dans le cas des bétons biologiques [ScienceDaily, 2012; Manso et al., 2014b]. Le développement sélectif de micro-organismes de couleurs différentes à la surface des façades peut être une alternative de leur finition. Ce type de recouvrement biologique est appelé peinture vivante. Les bétons biologiques ont également pour but de capter les radiations solaires afin de réguler les échanges thermiques du bâtiment. Enfin, la couche biologique formée permet d'avoir une action protectrice en évitant le vieillissement de la structure par des agressions environnementales [Gaylarde et al., 2011; ScienceDaily, 2012; Manso et al., 2014a].

#### I.1.1.1. Facteurs responsables de la biodétérioration

La bioréceptivité des matrices minérales est définie par l'ensemble de leurs propriétés qui contribuent à l'accroche et au développement d'organismes vivants. Parmi elles, on peut citer la rugosité, la porosité, la

perméabilité, la composition chimique de la surface, son pH et sa couleur. Les facteurs environnementaux contribuent également à rendre les surfaces biodisponibles.

La porosité d'un matériau est corrélée à sa capacité à retenir l'eau dans sa matrice. Plus la quantité d'eau accumulée en surface et dans les pores sera importante et plus ce support aura tendance à être bioréceptif. Warscheid et Braams [2000] établit qu'une porosité de 14% dont le rayon moyen de pores est compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  "*permet la pénétration d'eau dans le matériau le préparant à la contamination microbiologique à des profondeurs pouvant aller jusqu'à 3-5cm*". Dubosc et al. [2001] ont également démontré que la colonisation algale se fait préférentiellement sur des surfaces poreuses et qu'elle dépend des conditions d'humidité. Cependant, Tran [2011] n'a pas pu observer l'effet de la porosité dans ses essais accélérés en laboratoire. En effet, un taux d'humidité trop élevé dans le banc d'essai sature les éprouvettes et masque ainsi l'effet de la porosité. Des auteurs ayant étudié des monuments historiques en pierre ont également démontré que la porosité avait un rôle prépondérant sur le type de micro-organismes colonisateurs [Tomaselli et al., 2000; Urzì et Albertano, 2001; Crispim et al., 2003; Gaylarde et al., 2011].

Un paramètre complémentaire à la porosité est la perméabilité des matrices minérales. Miller et al. [2012] montrent dans leur étude que malgré des valeurs élevées de perméabilité et de porosité ouverte de pierres calcaires, la colonisation est rapide mais temporaire. Cette colonisation est plus lente sur des pierres de perméabilité et de porosité ouverte plus faibles mais elle se fait de manière permanente. En effet, les pores capillaires, de diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , peuvent retenir l'eau plus longtemps, même pour de faibles valeurs d'humidité relative. Ceci est facilement démontré par l'équation de Kelvin qui permet de considérer la pression capillaire en fonction du diamètre de pores [Daian, 2010].

Guillite et Dreesen [1995], Barberousse [2006] et Tran et al. [2014] ont démontré que la rugosité favorise l'encrassement biologique, que ce soit en essai accéléré de laboratoire ou en condition *in situ*. En effet, les aspérités présentes à la surface favorisent l'accroche des micro-organismes. Ces zones non verticales forment des sites abrités de toutes sortes de stress, tels que le ruissellement de l'eau de pluie et le vent [Morton et al., 1998].

La composition chimique, et notamment le pH de surface, favorise le développement des micro-organismes lorsqu'il est compris entre 6 et 9 [Sekar et al., 2004]. Le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère va réagir avec les matériaux cimentaires, par réaction de carbonatation. Il en résulte une diminution du pH de surface au cours du temps. Les mécanismes de carbonatation des matrices cimentaires seront détaillés en dernière partie de ce chapitre.

La couleur du support influence également le développement des micro-organismes. James et Underwood [1994] ont étudié ce paramètre sur des blocs de roches situés en front de mer. Les roches les plus foncées favorisent l'encrassement par rapport aux roches les plus claires. Breitbach et al. [2011] ont évalué l'influence de différents pigments sur la biodétérioration de bétons fibreux recouverts de peintures acryliques. Les auteurs ont mis en évidence que les surfaces bleues sont les moins colonisées par rapport

aux surfaces rouges et blanches. La couleur va favoriser la bioréceptivité de la surface en influençant sa température [Breitbach et al., 2011; Dobretsov et al., 2013]. C'est cette température qui va déterminer le développement du micro-organisme majoritaire. Breitbach et al. [2011] remarquent toutefois que le pigment bleu a une teneur en cuivre plus importante qui pourrait être à l'origine de la résistance à la colonisation biologique.

L'association entre les conditions environnementales et une matrice minérale bioréceptive a pour conséquence un encrassement biologique rapide. L'humidité, la température et la luminosité vont influencer fortement l'encrassement du matériau [Deruelle, 1991; Ortega-Calvo et al., 1991; Flori, 1992; Guillitte, 1995; Ariño et al., 1997; Saiz-Jimenez, 1997; Warscheid et Braams, 2000]. La présence d'eau est primordiale dans le développement des micro-organismes, et notamment des micro-algues, même si quelques espèces, comme les cyanobactéries, peuvent résister à des conditions extrêmes de dessiccation [Fogg, 2001; Barberousse, 2006; Gaylarde et al., 2011].

Les facteurs climatiques constituent des paramètres importants dans l'encrassement biologique. En effet, Shirakawa et al. [2010] ont mis en évidence, lors d'une étude réalisée au Brésil, que les variations climatiques vont directement influencer le développement des micro-organismes. Un climat tropical va favoriser le développement de champignons et d'algues tandis qu'un climat équatorial, où l'ensoleillement et les précipitations sont importants, va favoriser le développement de cyanobactéries. Un climat tempéré ne favorise pas le développement d'une espèce particulière.

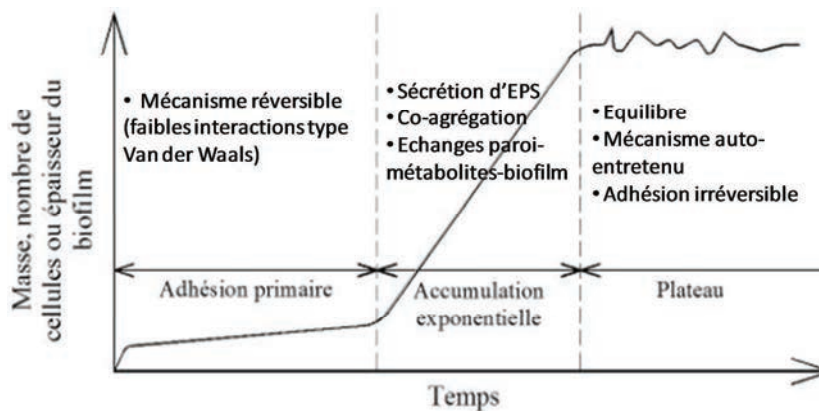
L'environnement dans lequel la matrice minérale est exposée influence également sa colonisation biologique. Barberousse [2006] a mis en évidence que, dans l'hémisphère Nord, une orientation Nord et Nord-ouest favorise le développement biologique. Ariño et al. [1997] ont également remarqué, en prélevant sur les temples de Baelo Claudia (Espagne), que le nombre de taxons d'algues identifié sur les façades Nord était plus grand que sur les façades orientées au Sud et à l'Est. Cependant, ils ont constaté que les cyanobactéries et les lichens colonisent essentiellement les façades orientées Sud. Ces micro-organismes sont capables de résister à des environnements plus sévères (forte luminosité et périodes de sécheresses). Ils ont la capacité de se développer dans la pierre, se protégeant ainsi des agressions extérieures [Ariño et al., 1997]. Contrairement à ce qui a été observé dans l'hémisphère Nord, il a été établi que les façades orientées au Sud dans l'hémisphère Sud favorisent la colonisation biologique [Shirakawa et al., 2010]. Cependant, Breitbach et al. [2011] ont observé, dans des conditions particulières (altitude élevée et environnement urbain très pollué), que les façades exposées au Nord dans l'hémisphère Sud pouvaient être préférentiellement colonisées.

### 1.1.1.2. Les mécanismes de biodétérioration

L'activité biologique à la surface des matériaux ne cause pas uniquement un changement de coloration [Deruelle, 1991; Ortega-Calvo et al., 1991; Warscheid et Braams, 2000; Gaylarde et al., 2003; Allsopp et al., 2004]. La décoloration du support est considérée comme biodétérioration primaire, c'est la première étape de biodétérioration physique avant la formation de croûtes et de patines [Warscheid et Braams, 2000].

En effet, la présence de micro-organismes et leur étroite interaction avec le support peut avoir des effets plus néfastes, affectant les performances du matériau. On parle de biodétérioration physique lorsque le matériau subit des modifications structurales (comme une modification de la porosité) et de biodétérioration chimique lorsque le matériau subit des attaques chimiques par des substances sécrétées par les micro-organismes [Warscheid et Braams, 2000]. Selon le type de biodétérioration, les mécanismes mis en jeu et les techniques de caractérisation sont différents.

Les mécanismes de colonisation proposés par Warscheid et Braams [2000] sur les pierres et monuments sont similaires à ceux rencontrés sur d'autres matrices minérales telles que les ciments et les bétons [Gaylarde et al., 2011]. Le développement des micro-organismes sur les façades se produit selon un mécanisme analogue à celui des biofilms bactériens [Barberousse, 2006; Flemming, 2009]. Sutherland [2001] définit le biofilm comme une communauté de micro-organismes fixée à une surface et maintenue par la sécrétion d'une matrice extra cellulaire polymérique (EPS, Extracellular Polymeric Substance) adhésive et protectrice. L'assemblage des micro-organismes sur les façades (bactéries, algues, cyanobactéries, champignons et lichens) constitue un biofilm.



**Figure I- 1 :** Développement de micro-organismes sur un substrat, adapté de Roux [2008]

Dans le cas des matrices minérales, la chimie de surface va jouer un rôle important. La carbonatation de la surface va engendrer une diminution du pH de surface, la rendant propice au développement de micro-organismes. Une fois les surfaces biodisponibles, les premiers organismes colonisateurs (bactéries) vont adhérer au support de manière réversible (adhésion primaire, Figure I- 1). Les interactions entre la surface et les bactéries sont faibles, de type Van der Waals. L'accumulation exponentielle est caractérisée par la sécrétion de polymères extra-cellulaires (EPS) par les micro-organismes. Ces EPS favorisent l'adhésion des micro-organismes entre eux et à la surface du substrat. Les EPS vont également favoriser l'adhésion d'autres espèces (algues, cyanobactéries, champignons), augmentant ainsi l'épaisseur du biofilm. Les interactions deviennent plus fortes et l'adhésion est alors irréversible. La phase de plateau est caractéristique du mécanisme auto-entretenu de la colonisation : les quantités de cellules vivantes et mortes sont alors constantes.

#### I.1.1.2.i. Biodétérioration esthétique

Dans le cas de la biodétérioration esthétique, l'encrassement biologique est caractérisé par un recouvrement de la surface sans qu'il y ait de perte de performance du matériau. Les micro-organismes vont se développer sur une surface bioréceptive par des mécanismes d'adhésion basés sur les énergies libres de

surface et par un processus d'accroche et de croissance basé sur la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) exprimée selon un modèle de type germination/croissance. Ces différents mécanismes sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### *Coloration du support*

Les couleurs observées sont principalement noires, vertes ou rouges en fonction des micro-organismes impliqués. La couleur noire provient de la mélanine issue de la minéralisation de la chlorophylle ou de sous-produits issus des champignons. Une surface de couleur verte est caractéristique d'un recouvrement de pigments photosynthétiques, telle que la chlorophylle, provenant des algues et des cyanobactéries [Warscheid et Braams, 2000] (Figure I- 2).



Façade rouge



Façade verte



Façades noircies



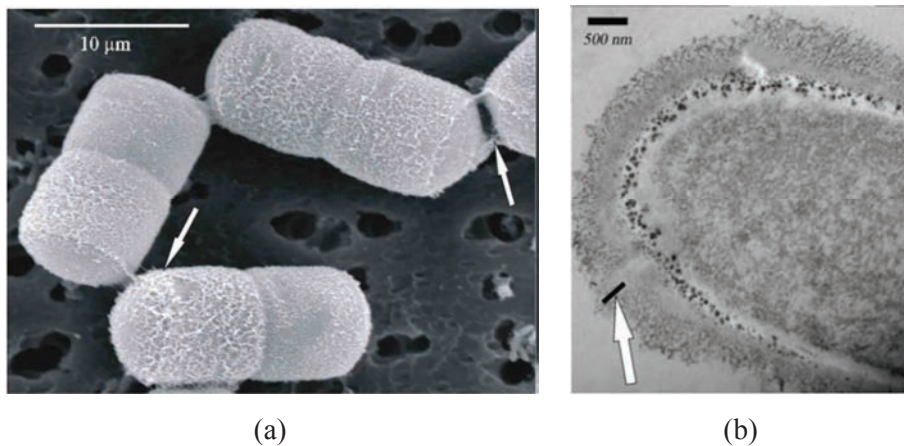
**Figure I- 2** : Exemples de biodétérioration des façades

Les façades colorées en jaune-orangé, voire marron ou bordeaux, sont caractéristiques de la présence de caroténoïdes et de produits de dégradation de la chlorophylle (les phycobiliprotéines) issus d'algues, de cyanobactéries et de champignons. La colonisation par des bactéries chemo-organotrophiques et/ou les produits de dégradation des cyanobactéries et des algues enrichies en fer provoque une coloration rouge et rose des façades [Warscheid et Braams, 2000].



*Hydrophobicité et énergie libre d'adhésion*

D'après Miller et al. [2012], l'adhésion des micro-organismes est régulée par leur structure cellulaire et leur charge de surface. En effet, les charges de surface des micro-organismes sont, en général, négatives [Rosenhahn et al., 2009; Petrone, 2013]. Petrone [2013] décrit le processus d'adhésion par la présence d'une matrice polyanionique extracellulaire. Celle-ci contient des groupements anioniques (carboxylate, phosphate et sulfate) qui, par liaison avec les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  de la matrice minérale, forme un gel adhésif. Barberousse [2006] a mis en évidence que le processus d'adhésion des algues sur différents types de supports, hydrophiles et hydrophobes, se faisait par l'intermédiaire des interactions électrostatiques attractives de type Van der Waals. La sécrétion de polymères extracellulaires renforce ensuite l'adhésion à la surface. Plus le temps de contact entre le support et les algues sera long, plus la concentration cellulaire et la sécrétion d'EPS seront importantes.



**Figure I- 3 :** Algue *Klebsormidium flaccidum* au MEB (a) et au MET (b) \_ Les flèches blanches indiquent la présence d'exopolymères [Barberousse, 2006]

Sekar et al. [2004] mettent en évidence un effet ventouse des EPS mis en jeu durant l'adhésion. Irving et Allen [2011] ont mis en évidence que toutes les algues ne sont pas capables de produire des EPS par elles-mêmes. En conditions *in situ*, l'assemblage des micro-organismes favorise la sécrétion de cette « glue » par quelques espèces parmi celles qui constituent le biofilm. Ces espèces initient l'agrégation des espèces incapables de produire leur propres EPS.

La culture des micro-organismes au laboratoire permet d'affiner la compréhension de la présence des EPS. Ainsi, Sekar et al. [2004] confirment que l'attachement des micro-algues dépend de l'espèce étudiée, et de sa capacité à sécréter des EPS. Ils ont également mis en évidence qu'une surface de nature organique favorise majoritairement la colonisation d'espèces capables de produire des EPS.

Certaines bactéries peuvent accroître la biodisponibilité d'un substrat en diminuant les tensions de surface à l'interface solide-liquide. Les forces d'adhésion augmentent et les échanges électroniques entre les différentes populations de micro-organismes sont favorisés. Ce mécanisme auto-entretenu est évoqué par plusieurs auteurs [Busscher et al., 1989; Warscheid et Braams, 2000; Gaylarde et al., 2003; Barberousse, 2006; Irving et Allen, 2011].



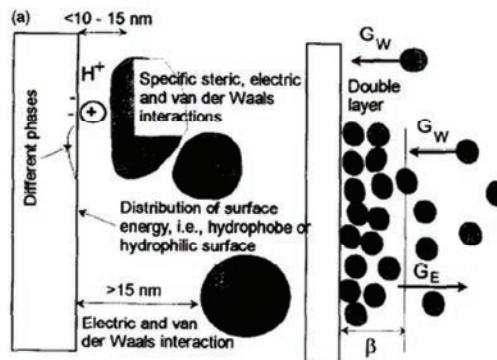
Barberousse [2006] a observé que l'énergie libre totale d'interactions entre l'algue *Klebsormidium flaccidum* et la surface du matériau est plus élevée que celle des souches *Chlorella* et *Stichococcus bacillaris*. Carnazza et al. [2011] ont établi un modèle d'adhésion qui intègre les énergies libres de surface, la composition chimique du support (polymères) et la rugosité. Les auteurs soulignent que le nombre de micro-organismes qui se détachent sous l'influence des tensions de surface à l'interface air-liquide ne sont pas prédictibles car ce phénomène dépend des conditions spécifiques de surface des cellules et du substrat.

### Théorie DLVO

Les interactions de Van der Waals considérées précédemment ne suffisent pas, à elles seules, à modéliser les mécanismes de bioadhésion. En effet, Van der Waals prend en compte uniquement les interactions à courte distance sans prendre en compte les interactions électrostatiques. Les charges de surface peuvent provenir de l'ionisation, de la dissociation de groupes de surfaces ou encore de l'adsorption d'ions [Israelachvili, 2010]. L'enthalpie totale du système ( $G$ ) peut être considérée comme la somme des interactions de Van der Waals ( $G_W$ ) et des interactions électrostatiques ( $G_E$ ) [Schmidt, 1997].

$$G = G_E + G_W \quad (\text{I-1})$$

$G$  est inversement proportionnel à la distance entre les micro-organismes et la surface. Plus la distance est faible et plus l'énergie est importante (Figure I- 4). Le schéma des interactions entre les micro-organismes et la surface proposé par Schmidt [1997] est représenté comme suit :



**Figure I- 4 :** Interactions prises en compte dans la bioadhésion (a) et enthalpies  $G$  déterminées par la théorie DLVO en fonction de la distance  $x$  à différentes concentrations (b) [Schmidt, 1997]

D'après Schmidt [1997], l'arrangement spatial des micro-organismes à la surface donne des informations sur le modèle de colonisation d'une surface par des organismes. En effet, il dépend du débit, de la concentration en micro-organisme et de la rugosité des surfaces. Le modèle d'accumulation des micro-organismes doit non seulement considérer l'attachement mais également le détachement cellulaire à la surface. L'auteur considère le modèle d'adhésion comme un écoulement de protéines en grandes concentrations sur une surface. Ces protéines agissent comme une pâte adhésive. L'auteur introduit la notion de concentration critique, caractéristique du passage d'un état réversible instable (nucléation) à un état irréversible stable, équivalent à la croissance. Cet état de transition est atteint lorsque la probabilité d'adhésion des micro-organismes est supérieure à leur probabilité de détachement. L'énergie de surface et sa distribution doivent être connues. Elle dépend de la composition chimique et de la topographie de la surface (dislocations, fissures et pores).

Une autre approche de la modélisation de la colonisation sur un support est de considérer un mécanisme d'accroche et de croissance des micro-organismes. Ce mécanisme est analogue à celui des transformations de phases par processus de type germination-croissance, selon la théorie de Kolmogorov, Johnson, Mehl et Avrami.

*Modèle de Kolmogorov, Johnson, Mehl et Avrami (KJMA)*

Le modèle de KJMA est utilisé dans l'étude de la cinétique de transformations allotropiques dans les solides. Tran et al. [2013] proposent, à partir de l'équation d'Avrami (I-2), de modéliser la cinétique de colonisation de matrices minérales par les algues.

$$X(t) = 1 - e^{-Kt^n} \quad \text{(I-2)}$$

Où X(t) représente le taux de colonisation en fonction du temps t et d'une constante K. Cette loi n'est valable que si les conditions suivantes sont respectées :

- Le volume de la phase initiale est illimité par rapport à celui du germe ;
- L'apparition des germes se produira avec une probabilité uniforme ;
- La forme et la croissance de tous les germes sont identiques ;
- La vitesse de croissance est indépendante de l'instant d'apparition des germes.

Dans le cas des transformations allotropiques, il y a formation d'une nouvelle phase aux dépens de l'ancienne. Dans le cas de la biocolonisation, la surface non colonisée peut être apparentée à l'ancienne phase et la surface colonisée par les algues peut être considérée comme la nouvelle phase.

La vitesse spécifique de germination est exprimée comme le nombre de spots d'algues apparu par unité de surface et de temps et suit une loi de puissance :

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_g(p, R, pH) \times (t - t_l)^q \quad \text{(I-3)}$$

Avec :

$\gamma$  : nombre de spots d'algues à l'instant t par unité de surface (spot/ $\mu\text{m}^2$ )

$k_g$  : constante spécifique de germination, dépend de la porosité (p), de la rugosité (R) et du pH de surface (pH) de la matrice cimentaire

$t_l$  : temps de latence

Le temps de latence en cinétique hétérogène est la période qui précède l'apparition du premier germe [Delmon, 1969]. Dans le cas de Tran et al. [2013], le temps de latence a été déterminé expérimentalement lorsque le taux de recouvrement de la surface atteint 0,5%.

La vitesse de croissance est, en général, exprimée en trois dimensions [Delmon, 1969]. Cependant, Tran et al. [2013] ont considéré que la croissance est un phénomène de surface (donc en deux dimensions) et que

dans chacune des deux dimensions sélectionnées  $x$  et  $y$ , l'aire de la surface colonisée est proportionnelle au temps. Ainsi, à l'instant  $t$ , l'aire  $s_g(t, \theta)$  d'un germe né à l'instant  $\theta$  est alors exprimée selon l'équation (I-4).

$$s_g(t, \theta) = k_c^2 (t - \theta)^2 \quad (\text{I-4})$$

Avec  $k_c$  la constante spécifique de croissance. Il est à noter que la croissance des germes peut être soit intrinsèque aux spots d'algues observés soit provenir de l'accroche de nouvelles cellules algales. La contribution apportée par l'accrochage a été considérée comme négligeable par rapport à la croissance des germes. Ainsi l'expression du taux de colonisation peut s'écrire sous la forme :

$$X(t) = 1 - e^{-K(t-t_i)^n} \quad (\text{I-5})$$

où :

$$K = Ak_g k_c^2 \quad (\text{I-6})$$

$$A = \frac{2}{(q+1)(q+2)(q+3)} \quad (\text{I-7})$$

$$n = q + 3 \quad (\text{I-8})$$

Le facteur de forme utilisé dans l'expression de la surface d'un germe est de 1 car, bien que les algues soient filamenteuses, lorsque ces dernières sont agrégées, elles forment un spot qui peut être considéré comme sphérique.

**Ainsi, il existe différents modèles permettant de décrire les mécanismes de biocolonisation. Le modèle développé par Tran et al. [2013] prend en compte le recouvrement des surfaces observé de manière expérimentale, celui proposé par Barberousse [2006] introduit les notions d'énergies libres de surface et enfin, l'approche probabiliste de Schmidt [1997] sur l'attachement des micro-organismes permet de compléter l'interprétation de phénomènes d'encrassement biologique.**

#### I.1.1.2.ii. Biodétérioration chimique

La biodétérioration chimique est initiée par des réactions acido-basiques, de complexation, d'oxydo-réduction, ou des processus enzymatiques [Warscheid et Braams, 2000]. La formation d'un biofilm peut favoriser la solubilisation des minéraux constitutifs du support. Les interactions chimiques entre la surface, le biofilm et les micro-organismes sont spécifiques et sélectives. En effet, il faut un métabolite capable d'adhérer à la surface du substrat et qu'il soit le lieu d'échange de nutriments entre les micro-organismes et le substrat (Figure I- 5).



**Figure I- 5 :** Synopsis des interactions micro-organisme/support

Les métabolites sont des acides soit organiques, tels que des dérivés de polysaccharides pour l'algue *K. flaccidum*, soit inorganiques tel que l'acide nitrique pour les cyanobactéries ou des chélatants [Sand, 1997; Warscheid et Braams, 2000]. Ces chélatants sont des composés capables de former des complexes métalliques avec les minéraux du substrat par solubilisation des cations présents dans le support. Le mécanisme de dégradation des surfaces par des micro-organismes peut être considéré en deux étapes [Sand, 1997]:

- Assimilation du substrat comme nutriment pour le micro-organisme,
- Dégradation chimique de la surface du matériau par les métabolites produits par les micro-organismes.

### I.1.1.2.iii. Biodétérioration physique

Selon le type d'agression, des changements structuraux du support peuvent avoir lieu au cours du temps. Les champignons se développent grâce à des hyphes, les mousses et les lichens par leurs racines. Ces excroissances vont pénétrer et se développer dans les pores du matériau, exerçant alors des pressions à l'intérieur de la structure. Leur développement peut, à terme, faire éclater le matériau [Warscheid et Braams, 2000; Gaylarde et al., 2003].

La succession biologique fait intervenir les trois types de biodétérioration au fur et à mesure de la colonisation du support. Même si ces trois types de biodétérioration sont relativement liés, leurs caractérisations seront spécifiques.

### I.1.1.3. Caractérisations de la biodétérioration

Ce paragraphe est dédié aux méthodologies développées pour identifier les mécanismes de biodétérioration.

| Biodétérioration esthétique   | Biodétérioration chimique   | Biodétérioration physique  |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyse d'image</li> <li>• Colorimétrie</li> <li>• MEB</li> <li>• Tension superficielle</li> <li>• Microscopie (optique et/ou par épifluorescence)</li> <li>• Dosage de chlorophylle <i>a</i></li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Rugosité (profilométrie)</li> <li>• MEB/EDX</li> <li>• DRX</li> <li>• ATG/DSC</li> <li>• IRTF</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Rugosité</li> <li>• Porosimétrie par intrusion mercure (PIM)</li> <li>• Perméabilité/isothermes d'adsorption d'eau</li> <li>• Perte de masse</li> <li>• Petrographie en couche mince</li> </ul> |

**Figure I- 6 :** Techniques d'identification des mécanismes de biodétérioration

L'analyse d'images est couramment utilisée pour quantifier, grâce à un logiciel de traitement d'image, la surface recouverte de micro-organismes [Escadeillas et al., 2009; Gaylarde et al., 2011; Gladis et

Schumann, 2011; Tran et al., 2012; Manso et al., 2014a]. La colorimétrie est également utilisée en complément de cette technique, afin de mesurer la densité d'encrassement.

Nous avons précédemment évoqué que les énergies de surface interviennent dans les mécanismes d'adhésion des micro-organismes. Certains auteurs ont mis en évidence que la tension de surface du support évolue en fonction de son encrassement biologique [Warscheid et Braams, 2000; Finlay et al., 2002; Barberousse, 2006; Atarijabarzadeh et al., 2011]. En effet, le biofilm modifie la tension de surface du substrat de manière à éviter sa dessiccation. Cela provoque alors un changement de la quantité d'eau absorbée dans la matrice minérale [ScienceDaily, 2012; Manso et al., 2014b]. La mesure de la masse des échantillons au cours de leur biodétérioration est un bon indicateur de la rétention d'eau [Warscheid et Braams, 2000; Gaylarde et al., 2011].

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) reste la technique la plus répandue afin d'avoir une première idée du type de micro-organismes et de visualiser les effets de la sécrétion de métabolites sur un substrat [Gu et al., 1998; Warscheid et Braams, 2000; Dubosc et al., 2001; Welton et al., 2005; Giannantonio et al., 2009; Wiktor et al., 2009; Jain et al., 2009; Atarijabarzadeh et al., 2011; Gaylarde et al., 2011]. En général, lors de l'étude de la biodétérioration chimique, cette technique est couplée avec l'EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) afin de détecter la formation de cristaux issus de la sécrétion de métabolites [Welton et al., 2005; Herrera et Videla, 2009; Hajj Chehade, 2010; Hondjuila Miokono, 2013]. La diffraction des rayons X (DRX) [Welton et al., 2005; Mukherjee et al., 2011] et l'analyse thermique (ATG et DSC) [Welton et al., 2005] permettent également d'obtenir des informations sur la minéralogie des cristaux formés ou consommés lors de la biodétérioration. L'IRTF permet d'identifier le changement de composition chimique durant le vieillissement du matériau [Warscheid et Braams, 2000; Gaylarde et al., 2011].

L'identification des micro-organismes phototrophes se fait souvent par dosage de la chlorophylle *a* [Ortega-Calvo et al., 1991; Dubosc et al., 2001; Miller et al., 2012] et la microscopie par épifluorescence est utilisée afin de déterminer la présence et la viabilité des micro-organismes sur les matériaux [Warscheid et Braams, 2000; Welton et al., 2005; Whitehead et Verran, 2007].

La modification du réseau poreux est identifiée par porosimétrie par intrusion mercure [Welton et al., 2005; Barberousse et al., 2007; Wiktor et al., 2009; Tran et al., 2012]. Les évolutions structurales du substrat peuvent également impliquer des changements de rugosité [Guillitte et Dreesen, 1995; Warscheid et Braams, 2000].

Ces méthodes sont utilisées dans le cadre de matrices minérales. On peut toutefois remarquer que d'autres techniques existent sur les supports en acier, telle que la microscopie à force atomique (AFM) utilisée pour déterminer le degré de pénétration du biofilm à la surface de l'acier [Bachmann et Edyvean, 2006; Whitehead et Verran, 2007], ou le suivi des propriétés viscoélastiques d'un polymère, indiquant sa cinétique de biodétérioration [Jorand et al., 1998].

## I.1.2. Micro-organismes impliqués dans la biodétérioration

Les micro-organismes qui se développent sur des supports rocheux sont appelés micro-organismes saxicoles [Deruelle, 1991]. La présence de calcaire et éventuellement de composés azotés nécessaires au développement des micro-organismes vont favoriser la colonisation biologique [Guillitte et Dreesen, 1995]. Les bactéries sont les premiers micro-organismes à coloniser un support. Elles vont enrichir ce dernier en azote, favorisant la colonisation par d'autres espèces. La succession biologique sur un support est la suivante : les bactéries, les algues, les champignons, les mousses et les lichens, et, enfin, dans les cas extrêmes de biodétérioration l'apparition de végétaux supérieurs [Gaylarde et Gaylarde, 2005]. Lors de prélèvements sur site, ces micro-organismes cohabitent, on parle alors d'assemblage de micro-organismes.

### I.1.2.1. Les bactéries

Organismes unicellulaires procaryotes (sans noyau), les bactéries sont soit autotrophes (elles utilisent uniquement du CO<sub>2</sub> gazeux ou dissous dans l'eau comme source de carbone) soit hétérotrophes, c'est-à-dire qu'elles utilisent comme source carbonée uniquement du carbone organique issu par exemple d'autres organismes. Les bactéries sont les précurseurs de la colonisation biologique, et, comme nous l'avons évoqué précédemment, elles interviennent dans les mécanismes de formation du biofilm [Deruelle, 1991; Ortega-Calvo et al., 1991; C. Saiz-Jimenez, 1997; Sand, 1997; Warscheid et Braams, 2000; Urzı et Albertano, 2001; Gaylarde et al., 2003].

La présence d'ions ammonium sur les surfaces facilite le développement des bactéries nitrifiantes. Ces producteurs d'acide nitrique sont capables de se développer sur des surfaces aussi bien alcalines qu'acides. Le développement de bactéries sulfo-réductrices et sulfo-oxydantes se fait essentiellement dans les réseaux d'assainissement et les environnements marins, riches en sulfure d'hydrogène, mais leur présence a également été observée sur des façades par Bock et Sand [1993] et par Flores et al. [1997].

### I.1.2.2. Les algues et les cyanobactéries

Les algues sont des organismes photosynthétiques, c'est-à-dire qu'elles fixent le carbone qui provient du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère par réaction avec l'eau en présence de lumière. Elles élaborent des composés organiques (carbohydrates) dont certains, comme l'amidon, servent de réserve [Bock et Sand, 1993]. La réaction globale de la photosynthèse peut s'écrire de la façon suivante :



Durant la journée, la lumière absorbée par la chlorophylle va oxyder l'eau :



L'énergie lumineuse est convertie et stockée sous forme d'adénosine triphosphate (ATP) et de nicotinamide dinucléotide phosphate réduit (NADPH). La réduction du dioxyde de carbone en carbohydrate se fait pendant la nuit selon la réaction suivante :



Les algues contiennent trois types de pigments photosynthétiques responsables de la biodétérioration esthétique : les chlorophylles, les caroténoïdes et les phycobilines. Les algues vertes ont une concentration en chlorophylles importante. Quant aux algues brunes et rouges, les pigments prépondérants qui les constituent sont respectivement les phycobilines et les caroténoïdes. La prédominance de *Klebsormidium* est largement observée sur les façades en Europe bien que d'autres espèces d'algues se développent également [Ortega-Calvo et al., 1991; Rindi et Guiry, 2004; Barberousse, 2006; Rindi, 2009]. On peut citer parmi elles *Trentepohlia*, *Trebouxia*, *Prasiola* et *Chlorella* (Tableau I- 1).

**Tableau I- 1** : Identification de *Klebsormidium flaccidum* (*K. f.*) en Europe et en Amérique latine

| Type de support étudié  | Lieu  | Méthode d'identification  | Occurrence de <i>K. f.</i>   | Référence                   |
|---|---|---|--|-----------------------------|
| Mortiers  | France  | Inoculation pour culture en laboratoire, microscopie photonique optique             | 55%<br>( <i>Trebouxia</i> 49%,<br><i>Stichococcus bacillaris</i> 46%)  | [Barberousse, 2006]         |
| Cathédrales (pierre calcaire)   | Séville, Salamanca, Tolède, Lund  | Inoculation pour culture en laboratoire, microscopie optique et électronique (MEB)  | La plus répandue 100%  | [Ortega-Calvo et al., 1991] |
| A la base de 10 vieux murs recouverts de micro-organismes                   | Galway, Dublin, Manchester, Durham, Copenhague, Oviedo, Leon, Bordeaux, Marseille, Pise | Inoculation pour culture en laboratoire, microscopie optique                        | 3/10 ( <i>Prasiola calophylla</i> est l'algue prépondérante sur les façades du nord de l'Europe et <i>Klebsormidium flaccidum</i> est prépondérante dans le sud de l'Europe) | [Rindi et Guiry, 2004]      |
| Calcaire, silice, « artificiel » (inclus les œuvres d'art faits en briques) | Italie  | Inoculation pour culture en laboratoire, microscopie optique<br>Extraction de l'ADN | <i>Chlorella</i> et <i>Ulothrix</i> majoritaires, pas de <i>Klebsormidium</i>  | [Tomaselli et al., 2000]    |
| 9 Monuments historiques calcaire ou à base de ciments/mortiers              | Europe et Amérique latine   | Inoculation pour culture en laboratoire, microscopie optique                        | 2/9, <i>Trentepohlia</i> est prépondérante (7/9)   | [Crispim et al., 2003]      |



Les cyanobactéries sont des organismes procaryotes autotrophes. Leur nom vient du fait que non seulement elles ont une structure similaire aux bactéries mais elles possèdent de la chlorophylle et d'autres pigments qui leur confèrent une couleur bleue. Elles se développent généralement le long des écoulements d'eau sur les murs, les balcons et les toits et sont à l'origine des trainées noires [Deruelle, 1991].

Lors de prélèvements sur sites, les algues et les cyanobactéries sont souvent observées ensemble. En revanche, d'après certains auteurs, les cyanobactéries ont une occurrence plus faible que celle des algues [Ortega-Calvo et al., 1991; Bock et Sand, 1993; Barberousse, 2006]. La raison du développement prépondérant des algues par rapport aux cyanobactéries peut s'expliquer par le fait que la quantité de nitrate par gramme de pierre est dix fois plus élevée que la quantité d'ammonium [Bock et Sand, 1993]. La capacité des algues à fixer l'azote étant plus grande, elle facilite leur développement [Grant, 1982]. L'influence de la composition chimique du support n'est pas clairement établie sur les prélèvements *in situ*. En effet, lorsqu'une espèce est prépondérante à un endroit, la nature du support n'a pas d'influence sur la composition de l'assemblage. Le développement des espèces observées dépend alors essentiellement des conditions lumineuses et de l'humidité relative [Ariño et al., 1997; Barberousse, 2006].

### I.1.2.3. Les champignons

Les champignons sont des micro-organismes eucaryotes chimiotrophes et hétérotrophes. En effet, ils ne sont pas capables de réaliser la photosynthèse et tirent leur énergie de réactions d'oxydo-réduction. Ils n'utilisent pour leur développement qu'une source de carbone organique. Ils ont des actions de détérioration à la fois physique et chimique. Leur mécanisme de développement se fait par l'intermédiaire d'hyphes qui vont s'insérer dans les pores des substrats. Les champignons produisent également une grande quantité d'acides carboxyliques (acide acétique, formique, oxalique, glyoxylique, tartrique). Ces acides sont responsables de la solubilisation du calcaire dans les matrices minérales et de la chélation des ions calcium mais aussi d'ions métalliques tel que l'aluminium [Bock et Sand, 1993].

### I.1.2.4. Les mousses et lichens

Les lichens sont issus de la symbiose entre une algue et un champignon. L'algue fournit les sucres nécessaires au développement du champignon qui entretient l'humidité autour de l'algue, facilitant le métabolisme de cette dernière. Les mousses et les lichens se développent sur un « sol » qui se forme à l'interface entre le support et les micro-organismes. La formation de ce « sol » prend plusieurs années, raison pour laquelle leur développement sur les façades est plus lent [Deruelle, 1991; Ariño et al., 1997; Sand, 1997; Warscheid et Braams, 2000; Ascaso et al., 2002; Gaylarde et al., 2006; Gazzano et al., 2012].

### I.1.2.5. La succession biologique et les assemblages étudiés

Les études faites sur site sont des études de cas : à chaque substrat étudié, et selon l'environnement dans lequel il est situé, correspond un assemblage spécifique de micro-organismes.



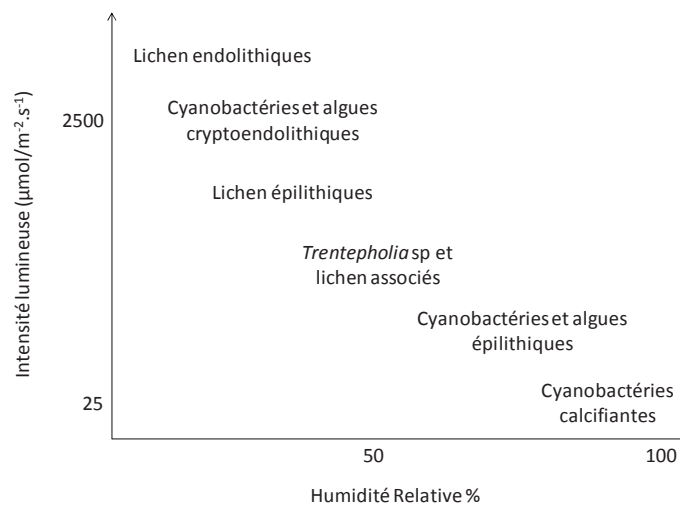
Ortega-Calvo et al. [1991] ont étudié les mécanismes de biodétérioration sur quatre monuments historiques par les cyanobactéries et les algues. Les cyanobactéries seraient les premiers colonisateurs, à cause de leur résistance à la dessiccation. L'enveloppe externe de leurs cellules agit comme un réservoir d'eau dans lequel les liaisons intermoléculaires sont très fortes, permettant de réagir à une absence d'eau en diminuant leur activité métabolique. La mobilité de trichomes (cellules terminales de structure allongée comme un poil) permet de s'étaler sur la surface et, si la porosité est suffisamment élevée, ces trichomes peuvent pénétrer jusqu'à quelques millimètres de profondeur dans la pierre. Leur faible besoin en lumière leur permet de se développer dans la pierre. Les trichomes se séparent de leur enveloppe par glissement, laissant une membrane vide qui contribue à la rétention d'eau à la surface de la pierre. Cette surface nouvellement créée est alors favorable à la colonisation par *Klebsormidium flaccidum*, micro-algue moins résistante à la sécheresse. Cette colonisation forme un réseau de filaments à la surface dans lequel une communauté microbienne se développe. Les organismes hétérotrophes vont dégrader les composés organiques produits par les cyanobactéries. Les surfaces gluantes de ces communautés favorisent l'adhérence de particules, telles que les poussières, le pollen et les spores. Il en résulte une « patine » ou croûte à la structure complexe, formée de la couche microbiologique, de débris (débris cellulaires, sous-produits microbiologiques, métabolites), de particules présentes dans l'air et de minéraux issus du substrat (quartz, carbonates et silicates).

Contrairement à ce qu'Ortega-Calvo et al. [1991] ont observé, Barberousse [2006] émet l'hypothèse que les algues vertes colonisent les revêtements avant les cyanobactéries. Ce sont les micro-organismes les plus fréquemment rencontrés lors de ses prélèvements en France. D'après cet auteur, les algues retiendraient l'humidité en sécrétant de la matière organique. La surface deviendrait alors favorable au développement d'autres micro-organismes tels que les champignons.

Herrera et Videla [2004] ont étudié les micro-organismes qui se développent sur une façade de l'église de Veracruz à Medellín en Colombie. Cette église est construite à base de péridotite, roche constituée de cristaux d'olivine et de pyroxène (silicates de magnésium et de fer). Les auteurs ont mis en évidence la présence de bactéries acidophiles qui vont, par sécrétion de métabolites acides, solubiliser les minéraux contenus dans la roche. Cela va provoquer la minéralisation partielle de la chlorophylle contenue dans les algues et les cyanobactéries et ainsi contribuer à la formation de patines et de croûtes. De plus, les mousses et lichens analysés présentent une quantité de calcium importante. Leur colonisation serait essentiellement faite par attaque chimique impliquant la production d'acides oxaliques et carboniques, ainsi que d'autres composés chélatants. L'action combinée de ces micro-organismes accentue le vieillissement de la roche causé par la pollution atmosphérique.

Ariño [1996] a montré que les cyanobactéries et les algues épilithiques (sur la pierre) s'installent dans les cavités de mortiers provenant de sites archéologiques du sud de l'Espagne. Les substances provenant des membranes mucilagineuses contribuent à l'adhérence des cellules. Les algues et les cyanobactéries cryptoendolithiques (cachées dans la pierre) se développent à plusieurs millimètres de profondeur grâce à des processus de dissolution et de précipitation de la matrice carbonatée. Les cyanobactéries calcifiantes sont capables de précipiter du carbonate de calcium, formant alors des filaments calcifiés à l'origine de

l'aspect grisâtre de la surface. Les paramètres climatiques, tels que l'intensité lumineuse et l'humidité relative, jouent un rôle déterminant dans la composition et la répartition des communautés phototrophes. Le développement épilithique a lieu essentiellement sur les façades peu exposées à la lumière ou à forte hygrométrie. Les cyanobactéries sont particulièrement bien adaptées et résistent à des conditions de haute luminosité et à des périodes alternées de mouillage et séchage du substrat. Les espaces exposés à la lumière directe ainsi qu'à des conditions de sécheresse intense sont colonisés préférentiellement par les micro-organismes de type cryptoendolithiques. En pénétrant dans la pierre, ils sont alors protégés des phénomènes de dessiccation, tout en étant à une profondeur suffisamment faible pour capter la lumière nécessaire à la photosynthèse. C'est le cas essentiellement des cyanobactéries. Enfin, les lichens se développent malgré des conditions de dessiccation importantes sur les zones exposées à la lumière directe.



**Figure I- 7 :** Schéma de la répartition des algues, cyanobactéries et lichens obtenus dans l'étude de Ariño [1996]

L'activité biologique provoque et accentue la perte de cohésion de la matrice minérale dès que les micro-organismes vont pénétrer dans le matériau. Cette pénétration se fait essentiellement par attaque chimique. La sécrétion d'acides organiques favorise la dissolution de carbonate, à l'origine d'une rugosité de surface étendue. C'est le cas à l'interface entre les lichens et le substrat.

### I.1.3. Influence de la composition chimique sur la colonisation biologique

Les observations faites sur site présentées précédemment montrent que la composition chimique de la matrice minérale influence le type de micro-organisme colonisateur. Depuis les vingt dernières années des essais de laboratoire se sont développés afin de pouvoir étudier la biodétérioration de manière accélérée. Cette partie présente les principaux travaux réalisés ainsi que les études portant sur l'influence de la composition chimique sur le développement des micro-organismes.

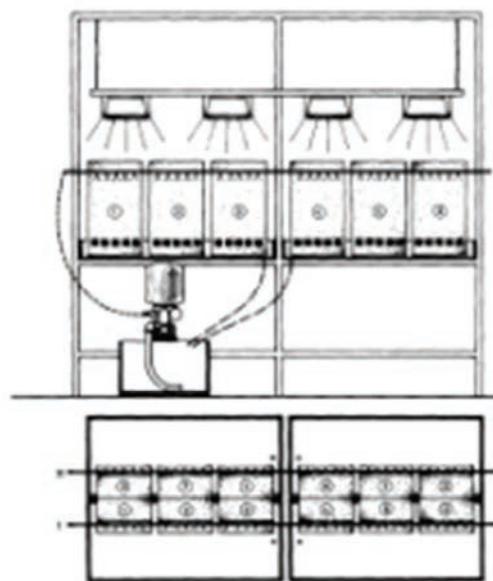
### I.1.3.1. Précédents travaux sur la biodétérioration accélérée en laboratoire

Une multitude d'essais a été développée et ces derniers dépendent essentiellement des micro-organismes étudiés.

#### I.1.3.1.i. Essais réalisés par Guillitte et Dreesen [1995] : Influence de la porosité

Le but de l'étude consiste à développer un essai de laboratoire permettant d'évaluer la bioréceptivité des matériaux de construction. Ce test est la suite du concept de bioréceptivité introduit par ce même auteur [Guillitte, 1995]. Pour ce faire, deux pierres naturelles (une pierre sédimentaire calcaire (Petit Granit) et une pierre siliceuse), deux matrices minérales commerciales (un béton cellulaire blanc et une brique en argile rouge) et un mortier fabriqué à base de Portland à faible concentration en laitier ont été sélectionnées. Une suspension de milieu nutritif (constitué d'eau enrichie en nutriments) contenant des diaspores d'algues, de cyanobactéries et de mousses est aspergée sur les surfaces durant 9 mois. Le banc d'essai est schématisé en Figure I- 8.

Les algues vertes (*Chlorella* spp, *Stichococcus bacillaris* et *Klebsormidium flaccidum*) sont les premières à se développer sur le béton cellulaire blanc. Les autres matériaux sont ensuite colonisés quinze jours après, excepté pour le Petit Granit. Viennent ensuite les cyanobactéries (*Lyngbya diguetii*) et les mousses (*T. muralis*). Après six mois d'essais, le béton cellulaire et la pierre siliceuse sont totalement recouverts. La pierre siliceuse est le matériau sur lequel le nombre et l'abondance des micro-organismes sont les plus élevés. Le mortier à base de Portland est moins recouvert, de même que la brique en argile. Le Petit Granit est faiblement recouvert et le nombre d'espèces identifiées est petit. D'après les résultats obtenus, plus les matériaux sont poreux et plus la quantité de micro-organismes et leur diversité sont importantes.



**Figure I- 8 :** Banc d'essai utilisé par Guillitte et Dreesen [1995]

I.1.3.1.ii. Essais de Dubosc et al. [2001] et de Escadeillas et al. [2009] :  
Influence de la porosité

La première étape de l'étude de Dubosc et al. [2001] a consisté à identifier les souches d'algues présentes sur les sites de prélèvements à Toulouse (*Gloeocapsa Chroococcus*, *Microspora*, *Chlorormidium* et *Trentepohlia*). La seconde étape a consisté à exposer des échantillons de mortiers à base de Portland à un arrosage de milieu nutritif en présence du mélange des souches d'algues préalablement identifiées. La surface recouverte est déterminée par analyse d'image. Les résultats montrent que plus la porosité est grande et plus la vitesse de recouvrement est élevée. Les résultats d'Escadeillas et al. [2009], obtenus sur une autre formulation à base de ciment Portland en présence d'un mélange de diaspores d'algues (*Cyanophycées* et *Chlorophycées*), sont similaires à ceux de Dubosc et al. [2001].

I.1.3.1.iii. Essais réalisés par Barberousse et al. [2007] : Influence de la  
porosité et de la rugosité

Le but de l'étude était de mettre en place un test accéléré, afin d'évaluer l'aptitude à la colonisation par les algues et les cyanobactéries de différents types d'enduits de façade (deux peintures commerciales, deux mortiers commerciaux prêts à l'emploi et un mortier, à base de Portland, conçu au laboratoire).

Le principe est le même que les précédents tests présentés : la suspension de micro-organismes va venir asperger le haut des échantillons. Les micro-organismes utilisés dans cette étude sont des souches isolées d'algues (*Klebsormidium flaccidum*, *Chlorella mirabilis* et *Stichococcus bacillaris*) et de cyanobactéries (*Chroococciopsis fissurarum*) obtenues suite à des prélèvements faits sur sites. Les souches ont été testées séparément. Barberousse et al. [2007] mettent en évidence que la porosité et la rugosité influencent fortement la colonisation. Plus les matériaux sont poreux et plus leur rugosité est élevée, plus ils sont colonisés. Ces résultats confirment ceux de Guillitte et Dreesen [1995] et de Dubosc et al. [2001]. Pour une même porosité l'influence de la composition chimique de deux des mortiers n'a pas été mise en évidence.

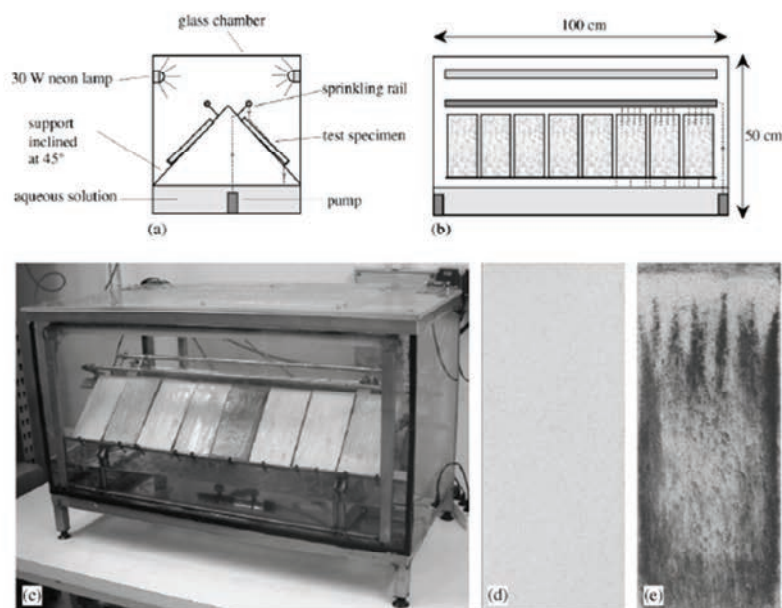


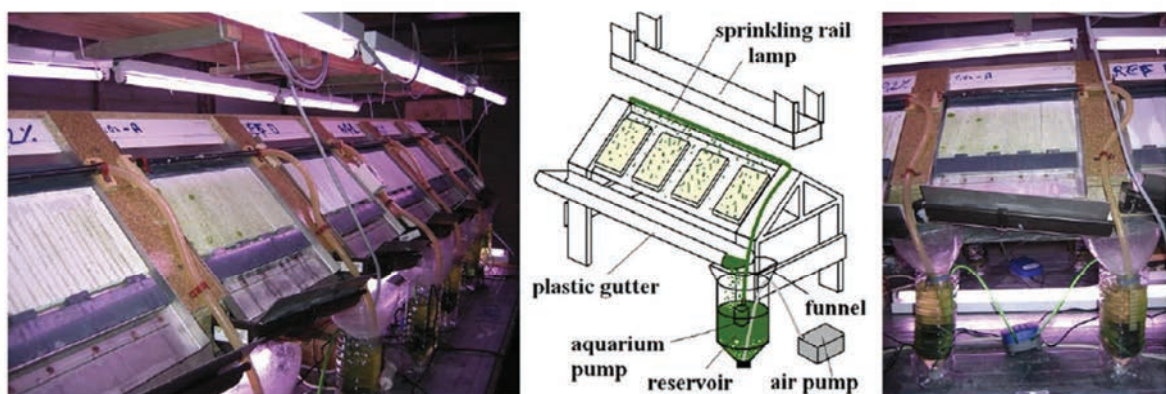
Figure I- 9 : Banc d'essai de laboratoire utilisé par Barberousse et al. [2007]

#### I.1.3.1.iv. Essais de Tran et al. [2012]: Influence de la porosité, de la rugosité et de la carbonatation (pH de surface)

Le banc d'essai est le même que celui de Barberousse et al. [2007]. L'influence de la carbonatation, de la rugosité et de la porosité de matrices cimentaires a été évaluée. Les formulations sont similaires à celle de Barberousse et al. [2007]. La carbonatation (pH de surface des éprouvettes plus bas) et la rugosité sont les paramètres prépondérants dans ces essais. L'effet de la porosité n'a pas été mis en évidence. En effet, le très fort taux d'humidité dans le banc ne permet pas le séchage des échantillons, masquant ainsi l'effet de ce paramètre.

#### I.1.3.1.v. Essais de De Muynck et al. [2009] et de Manso et al. [2014b]: Influence de biocides, d'agents hydrophobes et de ciments phosphomagnésiens

De Muynck et al. [2009] ont évalué l'influence de biocides (3-triméthoxy-silyl-propyl-diméthyl-octadécyl ammonium chloride, des zéolithes contenant des ions cuivre et argent, du 2,3,5,6-Tetrachloro-4-pyridine et des nanoparticules d'argent) et de composés hydrofuges (stéarates d'aluminium, un mélange de stéarates siloxane, et un alkyl alkoxy silane) étalés ou brossés à la surface de matrices cimentaires de porosités et de rugosités différentes. Le banc d'essai est légèrement différent de ceux présentés précédemment (Figure I- 10). La suspension algale est isolée dans un réservoir, séparée des échantillons, afin de ne pas modifier les conditions d'humidité dans lesquelles sont exposées les éprouvettes.



**Figure I- 10 :** Banc d'essai utilisé par l'équipe de l'Université de Gent [2009] et [2014b]

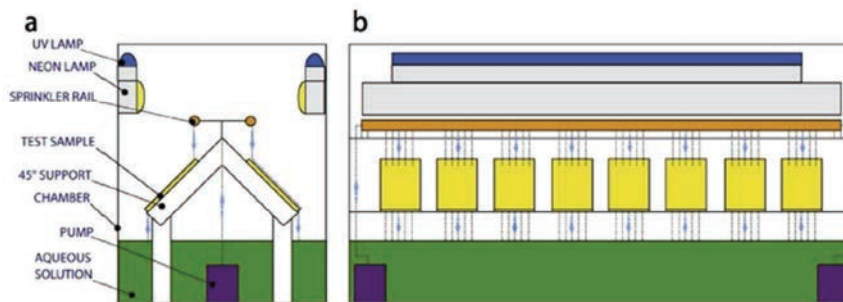
Dans le cas d'une matrice cimentaire peu poreuse, les biocides inhibent complètement le recouvrement des éprouvettes. Dans le cas des éprouvettes plus poreuses, les biocides augmentent le temps de latence sans modifier la vitesse de colonisation. L'effet des composés hydrofuges ne présente pas un comportement similaire aux biocides. Cependant ils ne peuvent pas être comparés aux biocides parce que le test a été initié avec une concentration algale différente. Cette observation souligne l'importance de la concentration initiale en biomasse au début de l'essai. L'application d'un biocide après celle d'un composé hydrofuge semble la meilleure solution pour retarder le recouvrement. Or, l'application de ces composés se faisant seulement en surface, le phénomène de lixiviation est à prendre en compte. Enfin, une fois que la première couche d'algue est installée, les nouvelles cellules qui vont se développer ne sont plus en contact avec le biocide, d'où une faible modification de la vitesse de recouvrement.



Manso et al. [2014b] ont comparé deux formulations de mortiers : une à base de Portland (OPC) et une à base de ciment phospho-magnésien (MPC). A chaque formulation, différentes rugosités et différentes porosités ont été fixées. Des agrégats de granulométrie différente ont également été utilisés. La différence entre ces deux types de ciments réside dans la composition chimique et le pH. Dans le cas du mortier Portland, une cure de carbonatation permet d'obtenir un pH de 9 et dans le cas des mortiers MPC, le pH initial est de 6,7. Cette différence de pH rend les mortiers MPC plus bioréceptifs que les OPC. La quantification de la biomasse est évaluée par corrélation entre la masse sèche et la fluorescence chlorophyllienne. Les résultats montrent que le pH est le paramètre qui influence le plus la vitesse de colonisation alors que la porosité a très peu d'influence.

#### I.1.3.1.vi. Essais de Radulovic et al. [2013] : Efficacité du $\text{TiO}_2$ photocatalytique sur l'encrassement de mortiers par des algues

Les essais de Radulovic et al. [2013] sont équivalents à ceux de Barberousse et al. [2007] et de Tran et al. [2012]. Les auteurs ont évalué l'influence de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans des émulsions de silane/siloxane brossées sur les surfaces de mortier, à différentes concentrations. Les mesures d'angle de contact montrent que la surface est hydrophobe lorsque la concentration en émulsion augmente. La vitesse de recouvrement diminue sous l'influence du traitement de surface. MacMullen et al. [2014], de la même équipe, ont testé dans les mêmes conditions l'influence de nanoparticules d'argent. Ils mettent également en évidence un retard à la colonisation. Cependant, les auteurs pensent qu'il s'agit plutôt d'un phénomène causé par l'hydrophobicité des surfaces.

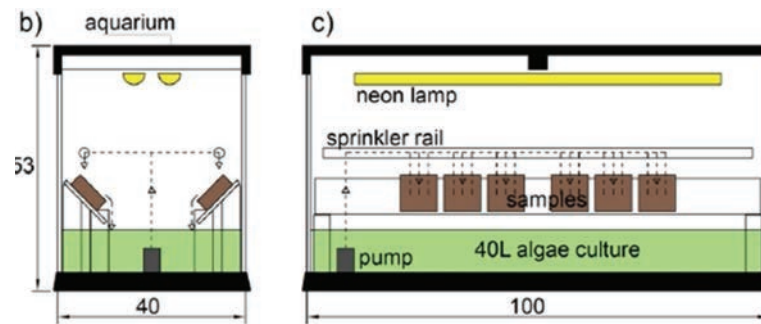


**Figure I- 11** : Banc d'essai de Radulovic et al. [2013]

#### I.1.3.1.vii. Essais de Graziani et al. [2013] : Efficacité du $\text{TiO}_2$ photocatalytique sur des briques en argile sur leur encrassement par des algues

Le même type de banc est utilisé, à la différence que les supports sont tournés vers l'intérieur au lieu d'être orientés vers les parois.

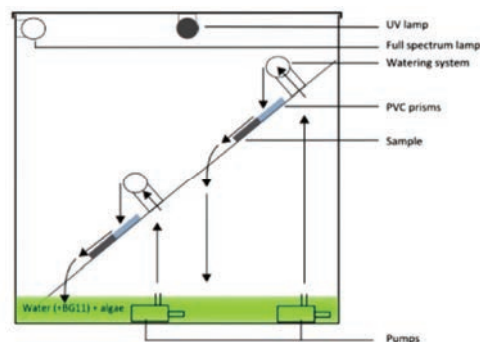
Cette étude vise à évaluer l'influence du  $\text{TiO}_2$  sur la colonisation algale de briques en argile commerciales. Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sont appliquées à différentes concentrations par pulvérisation. L'analyse d'image et la colorimétrie ne mettent pas en évidence l'influence du traitement sur la vitesse de colonisation. Cependant, les surfaces sont plus facilement nettoyées lorsqu'elles sont traitées avec une forte concentration en  $\text{TiO}_2$ . De même, l'épaisseur du biofilm détaché durant le lavage est plus grande pour les surfaces traitées. On notera que le procédé de lavage des surfaces n'est pas clairement précisé.



**Figure I- 12 :** Banc d’essai utilisé par Graziani et al. [2013]

#### I.1.3.1.viii. Essais de Martinez et al. [2014]: Efficacité du $\text{TiO}_2$ par photocatalytique et d’hydrofuge sur l’encrassement d’éprouvettes de mortiers par des algues

Martinez et al. [2014] ont évalué, par analyse d’image, le recouvrement de mortiers Portland traités soit par un revêtement photocatalytique ( $\text{TiO}_2$ ) soit par des hydrofuges (composés fluorés et à base de silane). La mesure de l’angle de goutte confirme l’hydrophobicité des surfaces traitées par les hydrofuges. Le banc d’essai de biodétérioration est représenté ci-dessous. Le micro-organisme sélectionné est l’algue verte *Graesiella emersonii*.



**Figure I- 13 :** Banc d’essai utilisé par Martinez et al. [2014]

Les auteurs n’ont pas mis en évidence l’influence du  $\text{TiO}_2$ , quelle que soit l’intensité lumineuse testée (élevée de 7 à  $12 \text{ W.m}^{-2}$  ou faible de 1,5 à  $3 \text{ W.m}^{-2}$ ). En effet, ils remettent en cause que, dès lors que la première couche d’algues recouvre les éprouvettes, cette dernière empêche la lumière d’initier la réaction photocatalytique. Cependant, les auteurs ont constaté que le développement algal était ralenti par le traitement avec les hydrofuges. En effet, l’hydrophobicité de la surface va empêcher la rétention d’eau et diminuer la bioréceptivité des éprouvettes.

#### I.1.3.1.ix. Conclusions des études de laboratoire

L’approche de l’étude de la biodétérioration accélérée s’est améliorée au fur et à mesure des années. Les essais en laboratoire permettent de faire varier les types de supports testés ainsi que les espèces microbiologiques. L’influence de la rugosité est clairement démontrée dans les essais présentés, tandis que l’effet de la porosité n’est pas évident. Les conditions expérimentales du test en sont essentiellement la cause. L’influence du pH de surface, surtout étudié par Tran et al. [2012] et Manso et al. [2014b], semblent être un des paramètres prépondérants dans la vitesse de colonisation. On notera que, excepté dans les études

de Barberousse [2007], de Tran et al. [2012], de Radulovic et al. [2013] et de Martinez et al. [2014], les profils de taux de recouvrement obtenus par analyse d'image ne correspondent pas à des sigmoïdes.

L'influence de composés biocides et notamment du TiO<sub>2</sub>, agissant en décomposant les constituants par effet photocatalytique, est très controversée. Whitehead et Verran [2007] et Radulovic et al. [2013] ont étudié l'effet du TiO<sub>2</sub> sur les vitesses de colonisation. Radulovic et al. [2013] ont constaté que l'hydrophobicité de la surface augmente avec la concentration en TiO<sub>2</sub>. Ils remarquent également que plus la surface est hydrophobe et moins cette dernière est colonisée. Cette observation est également confirmée par Martinez et al. [2014]. Cependant, Graziani et al. [2013] ne mettent pas en évidence l'influence du TiO<sub>2</sub> comme un composé biocide dans le sens où il ralentit la colonisation mais plutôt dans le sens où il facilite le nettoyage des surfaces. Enfin, Gladis et Schumann [2011] montrent que l'incorporation de TiO<sub>2</sub> n'a aucun effet sur le développement des micro-organismes phototrophes. Les auteurs remettent en cause les radiations UV insuffisantes pour activer la réaction photocatalytique. Martinez et al. [2014] n'ont pas mis en évidence l'influence du TiO<sub>2</sub>, remettant en cause l'inefficacité du procédé photocatalytique une fois que la première couche d'algue est formée à la surface. Elle agirait alors comme une barrière empêchant les UV de passer et d'initier la photocatalyse.

Le Tableau I- 2 récapitule les conditions expérimentales des essais de laboratoire, le Tableau I- 3 récapitule les caractérisations des matrices minérales et le Tableau I- 4 synthétise les différents essais évoqués.

**Tableau I- 2: Conditions expérimentales des bancs d'essai**

| Référence                    | Photopériode | Intensité lumineuse   | Diurne |        | Nocturne |        | Cycle d'arrosage     | Durée essai |
|------------------------------|--------------|---|--------|--------|----------|--------|----------------------|-------------|
|                              |              |   | %HR    | T (°C) | %HR      | T (°C) |                      |             |
| [Guillitte et Dreesen, 1995] | 16h : 8h     | n. d.   | 80%    | 25°C   | 80%      | 30°C   | n. d.                | 9 mois      |
| [Dubosc et al., 2001]        | 12h :12h     | 2000lux<br>(34 μmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> PPF)   | 80%    | 25°C   | 95%      | 21°C   | 3h/jour              |             |
| [Escadeillas et al., 2009]   | 12h :12h     | 1600lux<br>(27 μmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> PPF)   | n. d.  | 23°C   | n. d.    | 21°C   | 3h/jour              | 2-3 mois    |
| [Barberousse et al., 2007]   | 12h :12h     | 1500lux<br>(25 μmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> PPF)   | n.d.   | 24°C   | n. d.    | 24°C   | 90min /12h<br>20L/h  | 1 mois ½    |
| [Tran et al., 2012]          | 12h :12h     | 1500lux<br>(25 μmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> PPF)   | 83%    | 30°C   | 100%     | 24°C   | 90min /12h,<br>26L/h | 3 mois ½    |
| [De Mynck et al., 2009]      | 12h :12h     | De 448lux à 800lux<br>(distance avec néons)   | 86%    | 21,5°C | 93%      | 19,5°C | 90min /12h           | 3 mois      |
| [Manso et al., 2014b]        |              | (de 7 à 13 μmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> PPF)   |        |        |          |        |                      |             |
| [Radulovic et al., 2013]     | 12h :12h     | 1800lux<br>(30 μmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> PPF)<br>+ lampe UV   | 100%   | 35°C   | 31%      | 19,5°C | 90min /12h           | 2 mois ½    |
| [Graziani et al., 2013]      | 14h :10h     | 1900lux<br>(31 μmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> PPF)<br>+ lampe UV   | 80-90% | n. d.  | 80-90%   | n. d.  | 15min /6h<br>5L/h    | 2 mois ½    |
| [Martinez et al., 2014]      | 12h :12h     | Vis: 715-1300lux<br>(12- 22 μmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> PPF)<br>+ lampe UV<br>De 1785 à 2857 lux<br>Et de 357 à 714 lux | n. d.  | n. d.  | n. d.    | n. d.  | 90min /12h           | 5 mois ½    |



**Tableau I- 3 :** Caractéristiques des matrices minérales étudiées \_ Txt : texture ; G : angle de contact (tension de surface), PO : porosité ouverte ; Ra : rugosité ; Wa : Absorption d'eau ; K : perméabilité ; pH<sub>s</sub> : pH de surface ; pH<sub>m</sub> : pH du milieu ; C : Composition chimique de la matrice ; R<sub>m</sub> : résistance mécanique

| Référence                    | Txt | G | PO % | Ra (µm) | Densité (g/cm <sup>3</sup> ) | Wa | K | pH <sub>surface</sub> | pH <sub>milieu</sub> | C | R <sub>m</sub> |
|------------------------------|-----|---|------|---------|------------------------------|----|---|-----------------------|----------------------|---|----------------|
| [Guillitte et Dreesen, 1995] | x   |   | x    |         |                              |    |   |                       | x                    | x |                |
| [Dubosc et al., 2001]        |     |   | x    |         |                              | x  |   |                       |                      |   |                |
| [Escadeillas et al., 2009]   | x   |   | x    | x       |                              | x  |   |                       |                      | x | x              |
| [Barberousse et al., 2007]   |     |   | x    | x       | x                            | x  | x |                       |                      |   |                |
| [De Muynck et al., 2009],    |     |   | x    | x       |                              |    |   |                       |                      |   | x              |
| [Manso et al., 2014]         |     |   | x    | x       | x                            | x  |   | x                     |                      | x | x              |
| [Tran et al., 2012]          |     |   | x    | x       | x                            | x  | x | x                     | x                    | x |                |
| [Radulovic et al., 2013]     |     | x | x    | x       | x                            | x  | x |                       |                      |   |                |
| [Graziani et al., 2013]      | x   |   | x    | x       | x                            |    |   |                       |                      |   |                |
| [Martinez et al., 2014]      |     | x |      |         |                              | x  |   | x                     |                      |   |                |

**Tableau I- 4:** Récapitulatif des essais accélérés de biodétérioration en laboratoire

| Lithotype                  | Carrière   | Nature   | Micro-organisme testé   | Quantification de la biomasse  | Référence                    |
|----------------------------|------------|--|---|--|------------------------------|
| Petit Granit               | Belgique   | Calcaire   |   |  |                              |
| Pierre siliceuse           | Belgique   | Calcaire   |   |  |                              |
| Béton cellulaire           | Commercial | Portland   | Mélange d'algue, de cyanobactéries et de mousses  | Observation visuelle   | [Guillitte et Dreesen, 1995] |
| Mortier                    | Fabriqué   | Portland   |   |  |                              |
| Brique                     | Commercial | Argile   |   |  |                              |
| Mortiers                   | Fabriqué   | Portland CEMI  | Mélange des genres <i>Gloeocapsa-Chroococcus</i> , <i>Microspora</i> , <i>Chlorhormidium</i> et <i>Trentepohlia-Gloeocapsa</i>  | Analyse d'image  | [Dubosc et al., 2001],       |
| Mortiers                   | Fabriqué   | Portland CEMI  | Cyanophycées<br><i>Chroococcidiopsis</i> , <i>Lyngbya</i> ,<br><i>Nostoc</i><br>Chlorophycées<br><i>Chlorella</i> , <i>Chlorhormidium</i> ,<br><i>Stichococcus</i> , <i>Haematococcus</i> ,<br><i>Tentepohlia</i> | Analyse d'image (scanner de bureautique)<br>Réflectance (spectrocolorimètre)<br>Chl <i>a</i> et Pheo <i>a</i>          | [Escadeillas et al., 2009]   |
| Peinture                   | Commercial | Acrylique  | Algues  |  |                              |
| Finition organique         | Commercial | Acrylique  | <i>Klebsormidium flaccidum</i> ,<br><i>Chlorella cf mirabilis</i> et  | Analyse d'image (scanner de bureautique)   | [Barberousse et al., 2007]   |
| Enduit A                   | Commercial | Prêt à l'emploi  | <i>Stichococcus bacillaris</i>  |  |                              |
| Enduit B                   | Commercial | Prêt à l'emploi  | Cyanobactérie   |  |                              |
| Mortier                    | Fabriqué   | Portland CEMI  | <i>Chroococcidiopsis fissurarum</i>   |  |                              |
| Mortier carbonaté ou non   | Fabriqué   | Portland CEMI  | <i>Klebsormidium flaccidum</i>  | Analyse d'image (scanner de bureautique)<br>Colorimétrie,<br>Fluorescence, masse sèche, DO,<br>chromatographie ionique | [Tran et al., 2012]          |
| Béton blanc                |            | Portland   |   |  |                              |
| Béton cellulaire autoclavé | Fabriqué   | CEMII traités avec des biocides et des hydrofuges        | <i>Chlorella vulgaris</i>   | Analyse d'image (scanner de bureautique)<br>Colorimétrie   | [De Muynck et al., 2009]     |
| Mortiers                   | Fabriqué   | Portland CEMI MPC  | <i>Chlorella vulgaris</i>   | Analyse d'image (scanner de bureautique)<br>Colorimétrie, Chl <i>a</i> ,<br>Fluorescence et masse sèche                | [Manso et al., 2014]         |
| Mortiers                   | Fabriqué   | Portland traité avec du TiO <sub>2</sub> en émulsion     | Mixture provenant de Canoe Lake (Portsmouth, UK) contenant les algues<br><i>Chlorella</i> , <i>Volvox</i> ,<br><i>Aphanothece</i> , <i>Mallomonas</i>   | Analyse d'image (scanner de bureautique)<br>Colorimétrie   | [Radulovic et al., 2013]     |
| Briques                    | Commercial | Argile + traitement TiO <sub>2</sub>                     | Mélange de souches algales<br><i>Chlorella mirabilis</i> et<br><i>Chroococcidiopsis fissurarum</i>  | Analyse d'image (scanner de bureautique)<br>Colorimétrie, microscopie confocale  | [Graziani et al., 2013]      |
| Mortiers                   | Fabriqué   | Portland CEMI traité avec TiO <sub>2</sub> et hydrofuges | <i>Graesiella emersonii</i>   | Analyse d'image (scanner de bureautique)   | [Martinez et al., 2014]      |

### I.1.3.2. Les biocides, l'aluminium et le silicium

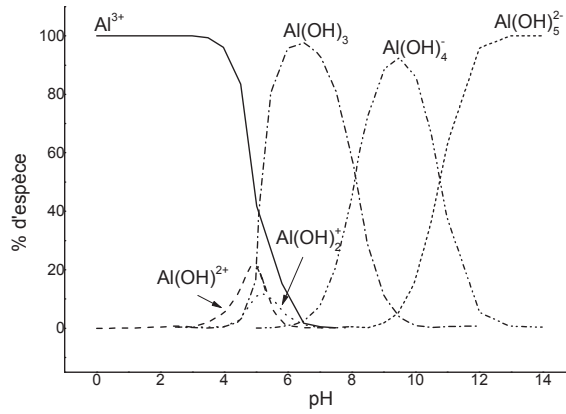
#### I.1.3.2.i. Quelques composés biocides

Outre l'effet photocatalytique du dioxyde de titane, d'autres auteurs ont testé différents composés à effet biocide. Grant et Bravery [1985] ont employé des biocides à base d'ammonium quaternaires. Ils ont été déposés à l'aide d'un pinceau sur des surfaces de mortiers, de pierre et de chaux préalablement immergées dans du milieu de culture. Les auteurs observent une influence du biocide car la « cinétique de croissance » (mesurée visuellement) est différente avec ou sans biocide. L'utilisation des ammoniums quaternaires n'est pas anodine. Warscheid et Braams [2000] ont également souligné le caractère biocide de ce type de molécules. La structure chimique (encombrement stérique, présence de cycles aromatiques) caractérise leur aptitude à interagir avec les microorganismes. Leur mécanisme d'action serait basé sur la dégradation de la membrane cellulaire par inactivation des protéines et des enzymes. Turakhia et al. [1983] ont également employé un ammonium quaternaire, l'éthylène glycol-bis( $\beta$ -aminoethyl ether)-N, N tetraacetic acid (EGTA), dans une solution tampon et aspergée sur les parois d'un tube d'assainissement. Cet ammonium quaternaire permet le détachement immédiat du biofilm formé, même après l'arrêt de l'aspersion. L'auteur n'a pas identifié le micro-organisme utilisé car il s'agit d'un mélange issu de boues. Il souligne cependant, que si l'EGTA permet de décrocher ce type de biofilm, le mécanisme devrait être le même pour un seul micro-organisme.

Un brevet a été déposé par Kao [2009] pour inhiber la croissance d'algues en milieu aquatique. La présence de glucosamine permettrait d'éviter le développement de micro-organismes. D'autres composés ont été évalués pour leur pouvoir biocide, parmi eux se trouvent des sels de magnésium [Popescu, 2003; Whitehead et Verran, 2007] ou un mélange de thiocyanate et de nitrilopropionamide [Whitekettle et Wisler, 1982].

#### I.1.3.2.ii. Accumulation de métaux dans les micro-organismes

Dans un contexte sociétal où l'environnement prend toute sa dimension, l'étude de la diffusion des métaux dans le sol est importante. Stevens et al. [2001] utilisent l'algue *Klebsormidium rivulare* afin d'estimer les contaminations en aluminium, fer, zinc et manganèse dans des sols miniers. Les auteurs montrent que cette algue est un bon traceur du fer mais pas de l'aluminium, du zinc et du manganèse. De plus, la métabolisation des métaux ou ions métalliques par les micro-organismes dépend de l'espèce chimique prépondérante sous laquelle le métal se trouve. En effet, selon le pH d'une solution contenant de l'aluminium, la réponse biologique des micro-organismes tels que *Rhizobium trifoli* (bactéries présentes dans les légumineuses) sera différente [Wood et Cooper, 1988]. La présence d'aluminium provoque un stress des bactéries, limitant leur développement. De plus l'influence de l'aluminium serait plus néfaste durant le cycle de division cellulaire. Karlik et al. [1980] ont observé directement l'influence de l'aluminium sur l'ADN à différents pH et différentes concentrations. Selon le pH, les réactions de complexation de l'ADN sont différentes car l'aluminium est sous différentes formes ioniques (Figure I-14).



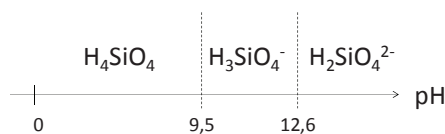
**Figure I- 14 :** Diagramme de prédominance de l'aluminium et de ses oxydes d'après [Cathalifaud et al., 1997]

Lindemann et al. [1990] soulignent que la toxicité de l'aluminium est connue pour des pH acides (~5,5) alors qu'ils mettent en évidence un ralentissement de la croissance algale pour des pH neutres (~6,5), domaine de pH où l'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  est prépondérant (Figure I- 14). Les travaux sur les matrices cimentaires à base de ciments d'aluminates de calcium mettent en évidence un possible effet bactériostatique d' $AH_3$ . Cela a été observé dans le cas de matrices cimentaires exposées à des bactéries acidophiles présentes dans les réseaux d'assainissement [Hérisson, 2013 ; Hondjuila Miokono, 2013].

En médecine, le rôle de l'aluminium est controversé, notamment par la nature des tests mis en œuvre. Jaffe [2005] ne considère pas l'aluminium comme faisant partie des éléments toxiques pour l'homme. Cependant, Soleng et al. [2005] évaluent l'influence de l'ion aluminium  $Al^{3+}$  sur des parasites présents sur la peau des saumons. Les auteurs ont exposés les saumons pendant un mois à des concentrations élevées en  $Al^{3+}$ . Au bout d'une semaine, il n'y a plus de parasite. Et, lorsque l'eau du bassin est ré-appauvri en aluminium, la croissance de ces parasites est ré-initiée. L'étude n'indique pas l'état des saumons à la fin du test, mais ce type d'étude démontre bien que l'influence de l'aluminium est différente selon le type d'organisme vivant étudié. Il est également à noter que la notion de toxicité de l'aluminium est encore plus abstraite dans le cas de cultures cellulaires en laboratoire car l'adaptation cellulaire est également un facteur important dans les études biologiques.

**I.1.3.2.iii. Rôle du silicium dans les plantes**

Contrairement à l'aluminium, le silicium n'a pas un effet biocide. En effet, c'est un des composés le plus abondant sur Terre. La littérature dans le domaine de la géoscience indique que le silicium joue un rôle important dans le développement des plantes. Il précipite pour former des phytolithes (microfossiles) dans les plantes. Certains phytolithes peuvent être dégradés par des bactéries. Leur solubilité est proche de celle de la silice amorphe et leur taux de dissolution est pH dépendant (Figure I- 15) [Frayse et al., 2006]. Le silicium pourrait jouer un rôle de désintoxication de l'aluminium dans le cas de pluies acides [Meunier et al., 2001].



**Figure I- 15 :** Diagramme de prédominance des silicates [Concours Mines, 2004]

## I.2. Caractéristiques de l'algue *Klebsormidium flaccidum*

La partie précédente nous a permis de mettre en évidence que l'algue *Klebsormidium flaccidum* est l'algue prépondérante qui se développe sur les façades en France. Cette partie sera consacrée aux protocoles de culture utilisés pour ce micro-organisme ainsi que sa description cellulaire.

### I.2.1. Milieux nutritifs de *Klebsormidium flaccidum*

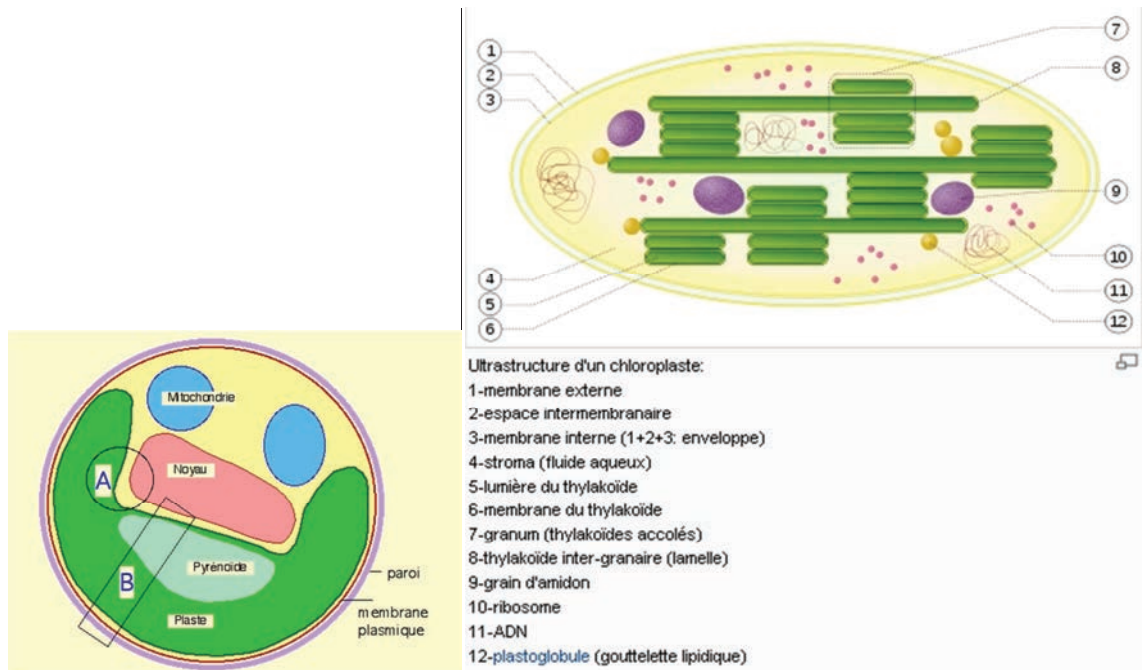
Le choix du milieu de culture est primordial. Il existe au moins 80 compositions chimiques de milieu de culture. Cependant, de la même manière qu'un micro-organisme se développera sur un support spécifique, il se développera favorablement dans un milieu de culture particulier. L'algue *Klebsormidium flaccidum* a été cultivée dans quatre milieux de culture différents (Bold Basal BB, Bold Basal simplifié, Knop's medium et Jaworski's medium). La norme selon le CCAP (Culture Collection of Algae and Protozoa) au Royaume-Uni indique que le Bold Basal est le milieu de culture à utiliser mais, il est tout à fait possible d'en modifier la composition pour avoir une croissance sélective [Rindi et Guiry, 2004; Gaylarde et Gaylarde, 2005]. Les variations de concentration des constituants des milieux de culture ne sont pas clairement expliquées. Le milieu de culture doit simplement contenir des macro-éléments (tels que l'azote, le phosphore, le soufre, l'oxygène) mais aussi d'autres éléments en quantités moins importantes, appelés oligo-éléments (ou micro-éléments). Ces oligo-éléments sont généralement du cobalt, du cuivre, du manganèse, du nickel et/ou du zinc. Chaque milieu de culture a, en plus, d'autres oligo-éléments « exotiques » tels que le molybdène, le vanadium ou encore les vitamines B1, B9 et B12. L'ajout de tampons pH (tels que l'hydrogénophosphate de potassium) est indispensable afin de maintenir le milieu liquide dans un domaine de pH viable pour les micro-organismes. La culture d'espèces phototrophes nécessite en outre une simulation des cycles jour/nuit permettant d'apporter l'énergie nécessaire à la photosynthèse. Le Tableau I- 5 reprend les conditions de culture de l'algue *Klebsormidium flaccidum*.

**Tableau I- 5 :** Conditions de culture en fonctions des milieux nutritifs utilisés

| Milieu de culture | Température | Photopériode | Intensité lumineuse  | Références                   |
|-------------------|-------------|--------------|--|------------------------------|
| BB                | 18°C        | 14 : 10 h    | 25 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ PPF<br>(Photosynthetic Photon Flux)   | [Rindi et al., 2011]         |
| BB simplifié      | 20°C        | 12 : 12 h    | 17 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ PPF<br>(Conversion à partir de :<br>OSRAM Fluora L36W/77<br>[Takehiko, 1999]) | [Tran, 2011]                 |
|                   | 20°C        | 16 : 8h      | 15 $\pm$ 3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ PPF   | [Barberousse, 2006]          |
| Knop's Medium     | 25°C        | n. d.        | Incubateur   | [Gaylarde et Gaylarde, 2005] |
| Jaworski's Medium | 15°C        | 16 : 8 h     | 20-25 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ PPF  | [Rindi et Guiry, 2004]       |

## I.2.2. Phylogénie de *Klebsormidium flaccidum*

La structure type d'une cellule phototrophe est représentée sur la Figure I- 16.

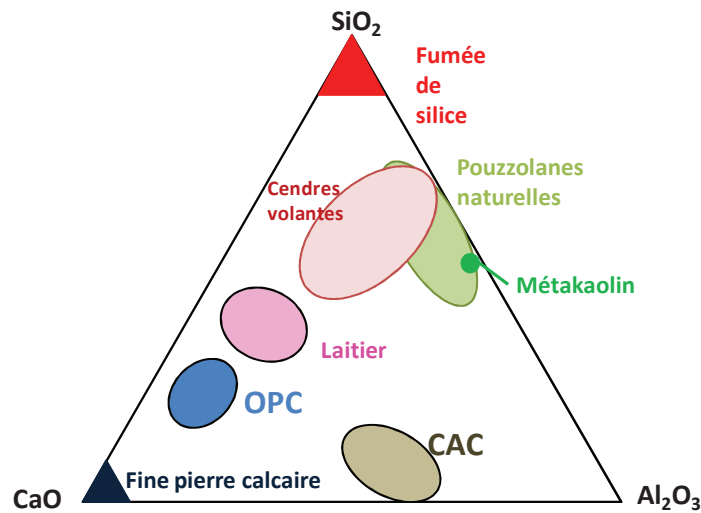


**Figure I- 16** : Structure d'une cellule

La description des cellules de *Klebsormidium flaccidum*, est la suivante : ce sont des « *filaments longs de 6 à 8  $\mu\text{m}$ , pas ou peu recroquevillés. Les cellules sont cylindriques, leur paroi cellulaire est fine ou peu épaisse. Les cellules sont en forme de H, le chloroplaste recouvre entre la moitié et les 2/3 de la paroi cellulaire. Le pyrénoïde est large, entouré par plusieurs couches d'amidon. Dans un milieu de culture liquide, les cellules forment des touffes. Dans l'agar solide, les cellules forment des vagues de colonies* » [Rindi et al., 2011]. La présence de Polymères Saccharidiques Extra-cellulaires (EPS) est également une caractéristique de *Klebsormidium flaccidum* [Fogg, 2001; Barberousse, 2006; Annuk et Moran, 2010].

## I.3. Les matériaux cimentaires

Les ciments Portland (OPC) sont les principaux liants hydrauliques utilisés dans le BTP. Ils sont constitués majoritairement de silice et de chaux issus du calcaire et des argiles et donc peu coûteux. Les ciments alumineux (CAC), contiennent quant à eux majoritairement de l'alumine et de la chaux, issus de la bauxite et du calcaire. Leur utilisation est bien moins répandue que celle des ciments Portland et ils sont essentiellement utilisés pour leurs propriétés réfractaires ou pour leur résistance aux attaques acides.

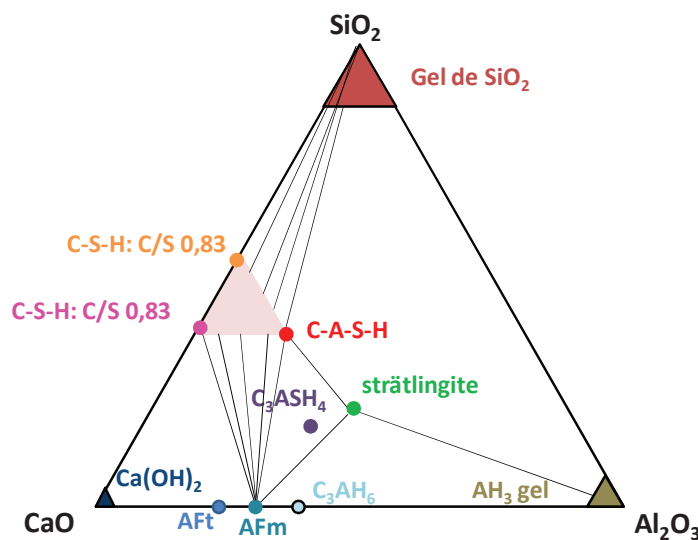


**Figure I- 17 :** Matériaux cimentaires dans le diagramme ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> modifié d’après Lothenbach et al. [2011]

Cette partie sera consacrée à l’étude des mécanismes réactionnels qui interviennent durant l’hydratation, la carbonatation et la lixiviation des ciments Portland et des ciments alumineux.

### I.3.1. Minéralogie et hydratation

Les phases anhydres présentes dans les ciments Portland (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>A) et celles présentes dans les ciments alumineux (CA, C<sub>3</sub>A, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>) vont réagir avec l’eau par des réactions successives de dissolution et de précipitation pour former des composés hydratés stables. La Figure I- 18 représente les différents hydrates pouvant être formés dans le diagramme ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.



**Figure I- 18 :** Répartition des différentes phases hydratées dans le diagramme ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [Lothenbach et al., 2011]

En fonction du ciment utilisé, les compositions minéralogiques des phases anhydres sont différentes et, par conséquent, celles des phases hydratées le seront également. Le Tableau I- 6 récapitule les principales phases hydratées.

**Tableau I- 6 : Résumé des principales phases hydratées**

| Phases   |     | Structure cristalline     | Densité |
|--|-----|---------------------------|---------|
| CH (portlandite)   |     | Hexagonal                 | 2,22    |
| C-S-H  |     | Variable, souvent amorphe |         |
| CaCO <sub>3</sub> (calcite)  |     | Rhomboédrique             | 2,7     |
| CaCO <sub>3</sub> (vatérite)   |     | Hexagonal                 | 2,8     |
| CaCO <sub>3</sub> (aragonite)  |     | Orthorhombique            | 2,95    |
| CAH <sub>10</sub>  |     | Hexagonal                 | 1,72    |
| γAH <sub>3</sub> (gibbsite)  |     | Monoclinique              | 2,48    |
| AH <sub>3</sub>  |     | Variable, souvent amorphe |         |
| C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (hydrogrenat)   |     | Cubique                   | 2,52    |
| C <sub>3</sub> A.3CaSO <sub>4</sub> .32H <sub>2</sub> O (Ettringite)   | AFt | Hexagonal                 | 1,75    |
| C <sub>3</sub> A.CaSO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O (Monosulfoaluminate)  |     | Hexagonal                 | 2,0     |
| C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>  |     | Hexagonal                 | 2,05    |
| C <sub>3</sub> A.CaCO <sub>3</sub> .11H <sub>2</sub> O (Monocarboaluminate)  |     | Hexagonal                 | 2,17    |
| C <sub>3</sub> A.(CaCO <sub>3</sub> ) <sub>1/2</sub> .(Ca(OH) <sub>2</sub> ) <sub>1/2</sub> .10.5H <sub>2</sub> O (Hémicarboaluminate) | AFm | Hexagonal                 | -       |
| C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>   |     | Hexagonal                 | 1,95    |
| C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> (Strätlingite)   |     | Hexagonal                 | 1,94    |

### I.3.1.1. Hydratation du ciment Portland de type CEMI

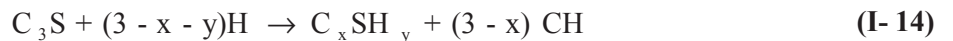
La réaction d'hydratation du C<sub>3</sub>A avec l'eau, en présence de gypse, va former de l'ettringite (notée phase AFt) :



Lorsque le gypse est consommé, la solution interstitielle devient sous saturée par rapport au sulfate. Le C<sub>3</sub>A excédentaire réagit avec l'ettringite pour former du monosulfoaluminate de calcium hydraté (noté AFm):



En parallèle, le silicate tricalcique C<sub>3</sub>S réagit selon la réaction globale :



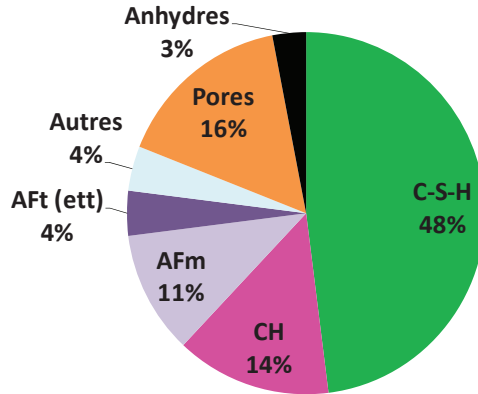
Avec  $x$  correspond au rapport C/S des C-S-H (voisin de 1,7) et  $y$  représente le ratio H/S des C-S-H (voisin de 4 à 25°C).

Les C-S-H ont une structure en feuillets avec des ions calcium et des molécules d'eau situés dans l'espace interfeuillelet. La structure des C-S-H varie en fonction du rapport C/S, modifiant ainsi leurs propriétés, et notamment leur solubilité [Chen et al., 2004]. Les C-S-H se forment autour des grains de C<sub>3</sub>S, soit par extension progressive, soit par consommation du C<sub>3</sub>S à l'intérieur du grain. Lorsque la solution



devient sursaturée par rapport à la portlandite (CH), elle précipite et le pH atteint alors des valeurs de l'ordre de 12,8. La portlandite, contrairement aux C-S-H, se forme préférentiellement dans la porosité capillaire. Le C<sub>2</sub>S présente le même type de réaction que le C<sub>3</sub>S, excepté que la cinétique d'hydratation est plus lente.

Les hydrates formés occupent différentes proportions volumétriques dans la pâte de ciment. La Figure I-19 représente leur répartition en volume :



**Figure I- 19:** Répartition volumique % des différentes phases du ciment Portland adapté de [Taylor, 1997a]

#### I.3.1.1.i. Phase AFt

L'ettringite est la phase AFt majoritaire. La formule générale des phases AFt (*Aluminate Ferrite trisubstitué*) est  $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot yH_2O$ ,  $X$  étant un groupement anionique divalent [Taylor, 1997]. Dans le cas de l'ettringite,  $X$  est le groupement  $SO_4^{2-}$ . La quantité d'eau présente dans l'ettringite est importante. De ce fait, sa stabilité est grandement influencée par la pression de vapeur saturante et la température [Zhou et Glasser, 2001]. Le domaine de stabilité de l'ettringite est compris entre  $10,43 < pH < 12,52$  à  $25^\circ C$  [Damidot et Glasser, 1992].

La forme carbonatée de l'ettringite  $C_3A \cdot 3(C\bar{C}) \cdot H_{32}$  a une structure similaire à celle-ci. La phase AFt est stabilisée en présence d'ion carbonate [Matschei et Glasser, 2010]. Les ions carbonate, moins volumineux, remplacent les ions sulfate, diminuant alors le paramètre de maille [Poellmann et al., 1990]. Les réactions de carbonatation de l'ettringite et les équilibres qui existent entre ettringite carbonatée et thaumasite (de formule  $Ca_6(SO_4)_2(CO_3)_2[Si(OH)_6]_2 \cdot 24H_2O$ ) sont actuellement peu connues [Glasser et al., 1999; Matschei et Glasser, 2010].

#### I.3.1.1.ii. Phase AFm

La formule représentative de la phase AFm (*Aluminate Ferrite monosubstitué*) est:

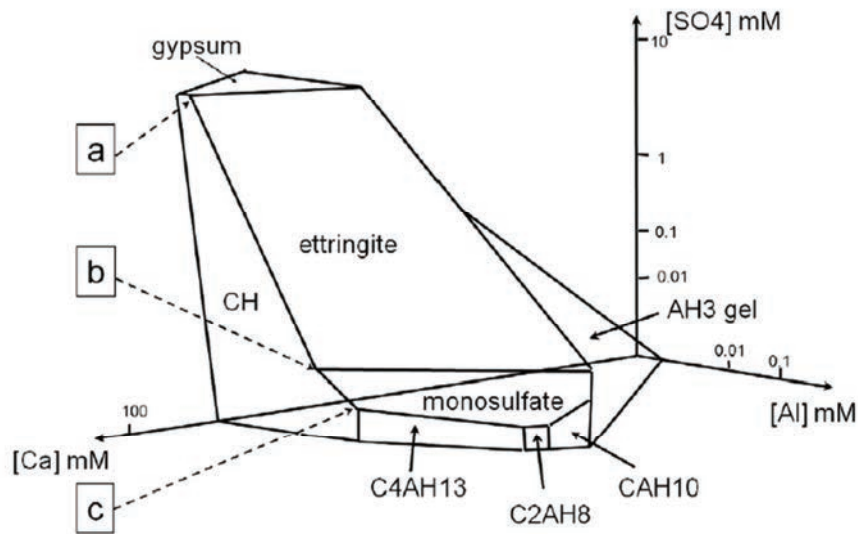


où  $X$  peut être un anion monovalent, comme des ions hydroxyde ( $OH$ ) et chlorure ( $Cl$ ) ou bivalent, comme des ions sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) et carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) [Glasser et al., 1999].  $X$  peut également être un aluminosilicate, dans ce cas la charge de l'anion est hémivalente. La structure de l'AFm est constituée de feuillets d'ions octaédriques comme celle de la portlandite où un cation  $Ca^{2+}$  est remplacé par un ion



trivalent comme  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ . Les feuillets ainsi formés sont positivement chargés, et les anions équilibrant les charges sont positionnés dans l'espace interfeuille.

Le monosulfoaluminate n'est pas stable à 25°C à cause d'une plus grande stabilité thermodynamique de l'hydrogrenat ( $C_3AH_6$ ). Néanmoins, la cinétique de formation de l'hydrogrenat est très lente, ce qui conduit à la formation de monosulfoaluminate en équilibre avec l'ettringite comme indiqué par le diagramme de phase métastable du système  $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$  à 25°C (Figure I-19). Plus la concentration en ions sulfate dans la solution est importante et plus la formation d'ettringite sera favorisée par rapport à la formation hydroxyl-AFm ou au monosulfoaluminate. En revanche, lorsque le gypse est consommé, la concentration en sulfates diminue favorisant la formation de monosulfoaluminate et la consommation de l'ettringite [Damidot et al., 2011].



**Figure I- 20** : Formation de monosulfoaluminate à 25°C dans le système  $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$  métastable vis-à-vis du  $C_3AH_6$  [Damidot et al., 2011]

### I.3.1.1.iii. Réseau poreux dans les ciments Portland

D'un point de vue macroscopique, les C-S-H gouvernent les propriétés mécaniques de la pâte de ciment. L'eau présente dans la structure va influencer la distribution du réseau poreux. Le modèle structurel proposé par Folliot et Buil [1982] présente deux catégories d'eau d'énergie de liaison différentes. La première, appelée eau liée (non évaporable), est l'eau interfeuille fixée par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles. La seconde, appelée eau libre (évaporable), est l'eau adsorbée partiellement dans les capillaires et dans les pores du gel. Le produit de l'hydratation occupant plus d'espace que l'anhydre, les pores capillaires sont définis comme les vestiges du volume initialement occupé par l'eau.

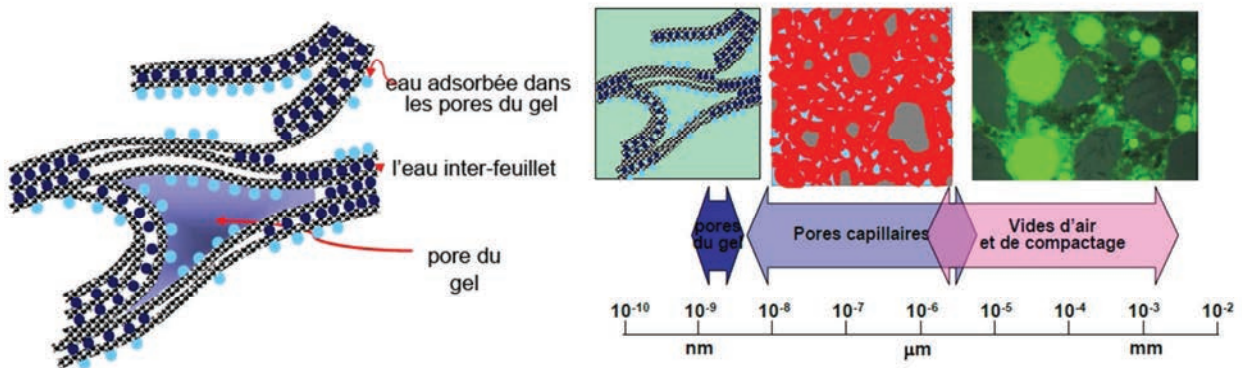


Figure I- 21 : Modèle du gel de C-S-H [EPFL, 2013]

Pour des raisons rhéologiques, la quantité d'eau est souvent en excès vis-à-vis de la quantité stœchiométrique. Cet excès conduit à la formation d'une porosité capillaire additionnelle. De plus, des porosités plus grossières peuvent être dues à des défauts de compactage ou à la présence de bulles d'air (notés vide d'air et de compactage, Figure I- 21).

### I.3.1.2. Hydratation des ciments à base d'aluminates de calcium

L'hydratation des ciments à base d'aluminate de calcium (CAC) se fait également par réactions de dissolution/précipitation successives. Cependant, contrairement aux hydrates du ciment Portland, identiques pour les températures courantes d'usage (-10 à +85°C), les hydrates formés lors de l'hydratation d'un CAC varient entre 15 et 35°C :



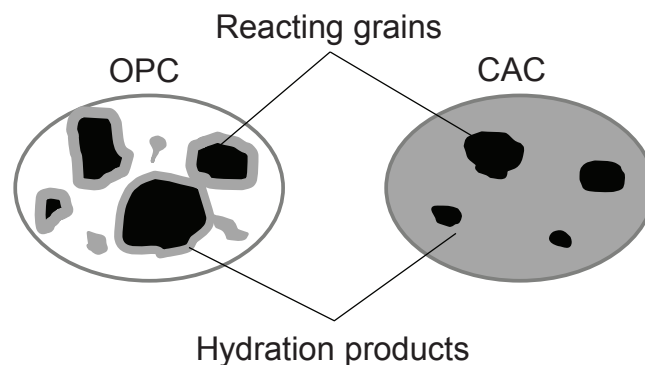
Néanmoins,  $C_3AH_6$  est l'hydrate stable et, si les conditions cinétiques le permettent (comme la présence d'eau),  $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$  se transformeront progressivement en  $C_3AH_6$ . Or,  $C_3AH_6$  est plus dense que  $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$  (Tableau I- 6), conduisant à une augmentation de la porosité capillaire (détaillée dans le paragraphe suivant).

### I.3.1.3. Variations volumétriques durant l'hydratation

La quantité d'eau liée dans les hydrates de ciments va influencer leurs densités et donc indirectement celle de la matrice cimentaire. L'ettringite, qui a une capacité à lier l'eau particulièrement importante, a une faible densité qui va contribuer à remplir les pores capillaires, diminuant ainsi la porosité de la matrice. Considérer le volume spécifique occupé par les solides peut donner des informations sur les propriétés de perméation de la pâte durcie de ciment [Matschei et Glasser, 2010].

## I.3.1.3.i. Comparaison des réseaux poreux entre OPC et CAC

A la différence des ciments Portland où les hydrates se forment à la surface des grains anhydres, les produits d'hydratation des aluminates de calcium se répartissent de façon plus homogène dans la porosité capillaire (Figure I- 22).



**Figure I- 22 :** Comparaison entre hydratation des ciments Portland et des ciments alumineux [Newman et Choo, 2003]

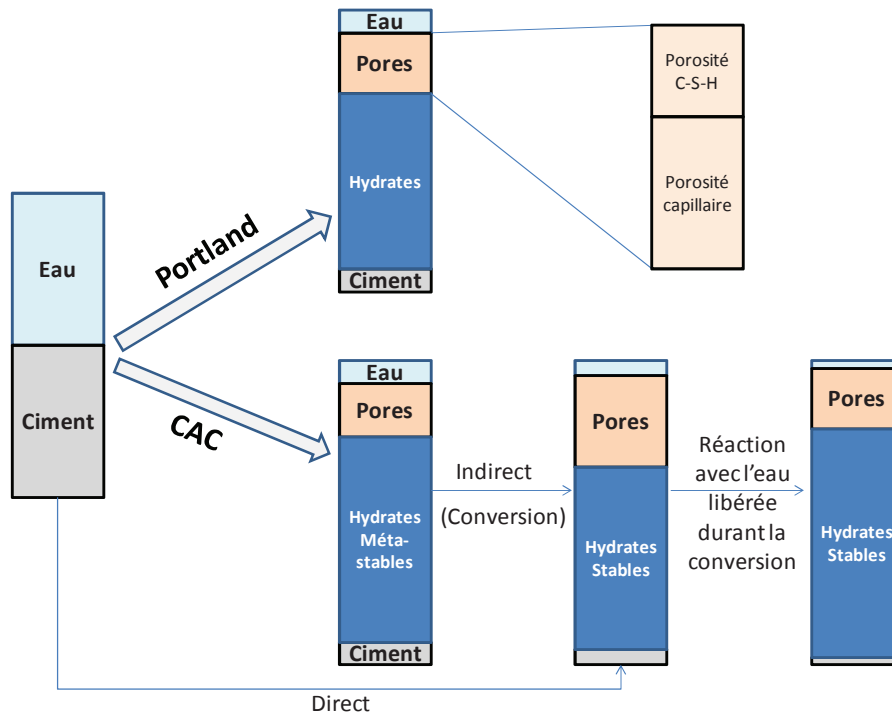
Alors que la cinétique d'hydratation des ciments Portland diminue au cours du temps, les hydrates d'aluminates de calcium ont une cinétique de formation beaucoup plus rapide, réduisant la porosité capillaire de la matrice [Newman et Choo, 2003]. Néanmoins, tout comme le ciment Portland, le volume des hydrates d'un CAC reste inférieur au volume initial. Donc, malgré une distribution poreuse différente selon le type de ciment, il existe toujours une porosité capillaire résiduelle même pour une réaction d'hydratation complète. Le pourcentage volumique des pores en pâte pure est de l'ordre de 10-12%, taux quasiment équivalent à celui des ciments Portland (Figure I- 19) [Newman et Choo, 2003; Scrivener et Capmas, 2003]. De plus, comme l'hydratation est beaucoup plus rapide pour les ciments alumineux, le retrait induit par la dépression capillaire se produit à des échéances plus courtes que celles du ciment Portland.

Dans le cas des CAC, la conversion des hydrates métastables en  $C_3AH_6$  provoque une augmentation de la porosité capillaire variable en fonction de l'hydrate métastable converti. Le retrait induit sera plus ou moins important selon la composition de l'hydrate formé (Tableau I- 7).

**Tableau I- 7 :** Estimation du retrait chimique induit par la conversion dans le cas d'un CAC

| Réactions d'hydratation                       | Retrait chimique estimé [Scrivener et Capmas, 2003] |
|---|---|
| $CA+10H \rightarrow CAH_{10}$                 | -   |
| $2CA+11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$          | 16%   |
| $3CA+12H \rightarrow C_3AH_6 + AH_3$          | 25%   |
| $2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$   | -   |
| $3CAH_{10} \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3 + 18H$ | 53%   |
| $3C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6 + AH_3 + 9H$   | 34%   |

Les variations volumiques qui ont lieu durant l'hydratation sont représentées en Figure I- 23.



**Figure I- 23 :** Evolution des répartitions volumiques durant l’hydratation d’un Portland et d’un CAC, à  $E/C=0,5$  ; Les volumes relatifs ne sont pas à l’échelle ; Adapté de [Scrivener et Capmas, 2003] et de [Neuvillle, 2008]

Lors de la conversion des hydrates métastables ( $CAH_{10}$  et  $C_2AH_8$ ) en hydrates stables ( $C_3AH_6$  et  $AH_3$ ), l’eau libérée va pouvoir réagir avec les phases anhydres n’ayant pas encore réagi, augmentant ainsi le volume de solide et réduisant la porosité capillaire [Scrivener et Capmas, 2003].

#### I.3.1.4. Influence des rétenteurs d’eau sur la porosité

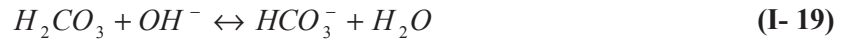
Les éthers de cellulose sont les adjuvants les plus couramment utilisés dans les formulations d’enduits de façade [Plank, 2004]. Ce sont des rétenteurs d’eau qui agissent sur les propriétés rhéologiques [Poinot et al., 2013, 2014], la cinétique d’hydratation et la stabilisation de bulles d’air [Pourchez et al., 2010]. L’ajout de rétenteurs d’eau permet, entre autre, d’augmenter le rapport  $E/C$  tout en évitant les phénomènes de ségrégation.

### I.3.2. Carbonatation

Dans la partie traitant de la biodétérioration (I.1), nous avons constaté que les matrices cimentaires étaient biodisponibles à cause des réactions de carbonatation qui vont abaisser le pH de surface. Cette partie se veut être une vue d’ensemble des connaissances sur les mécanismes de carbonatation des matériaux cimentaires. Le dioxyde de carbone va se dissoudre dans la solution interstitielle de la matrice cimentaire selon la réaction suivante :



La présence d’ions hydroxyles dans la solution interstitielle va favoriser la dissolution de l’acide carbonique selon les réactions acido-basiques suivantes :



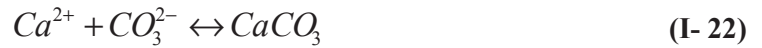
Il en résulte alors une diminution du pH.

### I.3.2.1. Ciments Portland

La carbonatation des Portland est bien connue de la littérature [RILEM, 1972; Houst, 1992; Chaussadent, 1997; Bertos et al., 2004; Thiery, 2005; Regnault, 2008; Younsi, 2011; Saillio, 2012]. La diminution du pH dans la solution interstitielle va favoriser la dissolution de la portlandite :



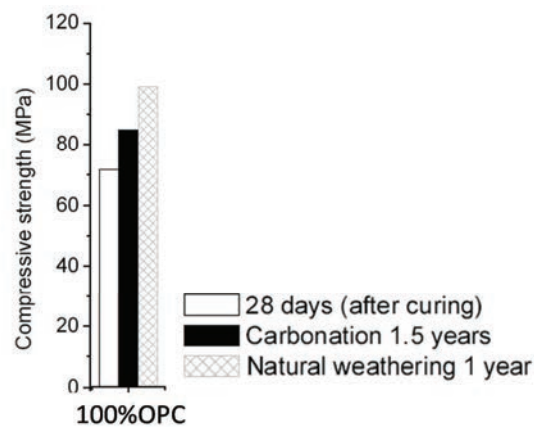
Les ions calcium libérés vont réagir avec les ions carbonate présents dans la solution interstitielle pour former du carbonate de calcium :



La calcite est la forme stable, à température ambiante du carbonate de calcium. L'aragonite et la vaterite en sont les formes métastables. Le volume molaire de la calcite est plus grand que celui de la portlandite. L'augmentation du volume est estimée à 11%. Cela signifie que la calcite formée durant le processus de carbonatation aura tendance à boucher les pores et à conduire à une diminution de la porosité. Cependant, la diminution de la porosité est également due à la carbonatation des gels de C-S-H [Thiery, 2005]. La carbonatation des C-S-H va entraîner la diminution de leur rapport C/S et favoriser la formation de gel de silice :



Le modèle développé par Thiery [2005] met en évidence que la teneur en portlandite diminue tandis que celle en carbonate de calcium augmente. En parallèle, les C-S-H consomment également du  $CO_2$ , contribuant à la diminution de la porosité totale, et du volume poreux entre 0,01  $\mu m$  et 0,1  $\mu m$  [Thiery, 2005]. Le resserrement du réseau poreux va alors conduire à une augmentation des résistances à la compression [Lamberet, 2005] :



**Figure I- 24 :** Evolution des résistances mécaniques d'un mortier à base de Portland (d'après [Lamberet, 2005])

La profondeur de carbonatation est proportionnelle à la racine carrée du temps selon l'équation suivante [Houst, 1992] :

$$x_c(t) = x_{c,0} + K\sqrt{t} \quad (\text{I- 24})$$

Avec :

$x_c$  : épaisseur carbonatées (mm)

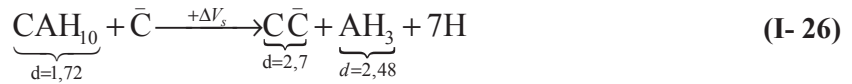
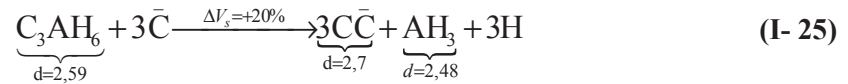
$x_{c,0}$  : épaisseur carbonatée initiale

$K$  : coefficient lié aux caractéristiques de la matrice cimentaire (porosité) et aux conditions environnementales telles que l'humidité relative et la concentration en  $\text{CO}_2$ .

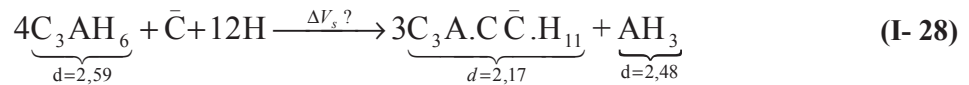
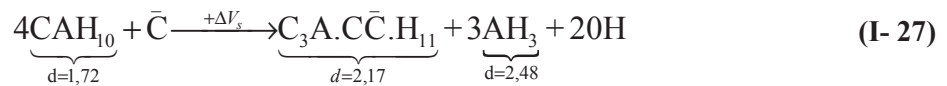
La vitesse de carbonatation est maximale lorsque l'humidité relative est comprise entre 45% et 70% [Verbeck, 1958].

### I.3.2.2. Ciments Alumineux

Les réactions de carbonatation des CAC sont, comme les réactions d'hydratation, thermo-dépendantes. La carbonatation de l'hydrogrenat  $\text{C}_3\text{AH}_6$  conduit à la formation de calcite et de gel d' $\text{AH}_3$ . Le  $\text{CAH}_{10}$  va réagir de manière similaire à l'hydrogrenat [Scrivener et Capmas, 2003; Lamberet, 2005]:

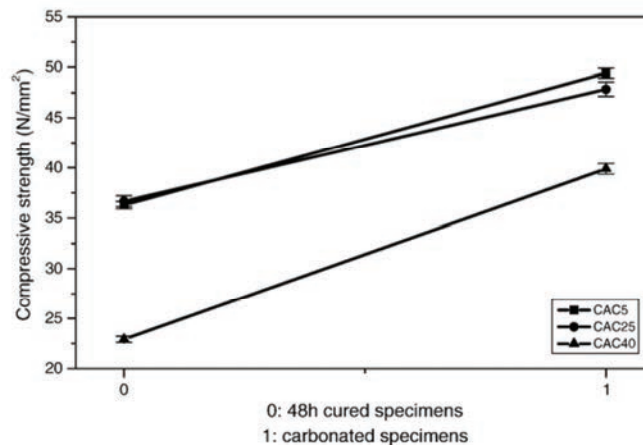


Du monocarboaluminate peut éventuellement se former en produit de transition [Scrivener and Capmas, 2003]:



L' $\text{AH}_3$  formé est un gel [Scrivener et Capmas, 2003; Lamberet, 2005]. Cependant la forme cristalline (gibbsite,  $\gamma\text{AH}_3$ ) est souvent détectée [del Cura et al., 1999; Blanco-Varela et al., 2005; Fernández-Carrasco et al., 2008]. Les densités exprimées dans les réactions sont celles de la gibbsite. Le monocarboaluminate a une densité plus élevée que les hydrates métastables. Cependant l'effet de la carbonatation sur la porosité totale n'est pas très clair. Il est possible que, par un échange dans l'espace interfeuillet entre les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et les ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , il y ait formation de monocarboaluminate avant carbonatation totale [Kuzel, 1996; Lamberet, 2005]. Ce phénomène serait exacerbé à des températures proches de  $0^\circ\text{C}$  [Matschei et Glasser, 2010]. Le  $\text{CaCO}_3$  formé peut se trouver sous forme de calcite, mais également sous ses formes métastables (aragonite et vaterite) [del Cura et al., 1999; Blanco-Varela et al., 2005; Fernández-Carrasco et al., 2008].

Les études d'Alcocel et al. [2000] et de Fernández-Carrasco et al. [2008] sur la carbonatation des CAC montrent qu'elle peut être bénéfique dans le cas des mortiers convertis (c'est-à-dire en présence de  $C_3AH_6$  uniquement). En effet, la perte des performances mécaniques dues à la conversion des hydrates est partiellement compensée par la carbonatation (Figure I-23). Les échantillons convertis ont une porosité plus grande, favorisant la diffusion du  $CO_2$  et la formation de carbonate. Dans le cas des mortiers non convertis (contenant des hydrates métastables), Alcocel et al. [2000] n'ont pas observé de différence minéralogique suite à la réaction de carbonatation. Les auteurs attribuent l'absence de différence minéralogique entre CAC carbonaté et CAC non carbonaté à la formation éventuelle de phases amorphes. Fernández-Carrasco et al. [2008] ont au contraire montré que tous les hydrates sont transformés en carbonate de calcium et en  $AH_3$  cristallin.



**Figure I- 25 :** Evolution des résistances à la compression en fonction de la carbonatation [Alcocel et al. 2000]

L'approche thermodynamique faite par Matschei et Glasser [2010] montre que la présence de calcite en excès va favoriser la substitution des ions sulfate de l'ettringite par des ions carbonate et que la présence de  $CO_2$  facilite cet échange ionique.

### I.3.2.3. Comparaison entre CAC et OPC

Zhang et Glasser [2005] ont estimé que la profondeur de carbonatation évaluée grâce au test à la phénolphthaléine était équivalente entre les CAC et les OPC lorsque le rapport E/C est d'environ 0,55-0,6. Moins le matériau est poreux et moins il sera carbonaté. L'auto dessiccation de la matrice empêche la diffusion du  $CO_2$  dans la solution interstitielle. Berger et Klemm [1972] ont compacté sous flux de  $CO_2$  des pâtes pures de  $C_3S$ , de  $C_2S$ , de  $C_3A$  et de  $C_{12}A_7$  à faible E/C. Les auteurs ont mis en évidence une amélioration des performances mécaniques sur les C-S-H mais pas sur les hydrates d'aluminate de calcium.

### I.3.3. Lixiviation d'une matrice cimentaire

L'autre type de vieillissement des matrices minérales est leur lixiviation. Les eaux plus ou moins chargées en ions vont laver la surface, altérant superficiellement les matériaux. Ces phénomènes sont, comme la carbonatation, relativement bien connus dans la littérature. Dans cette partie nous rappellerons brièvement les mécanismes mis en jeu, ainsi que l'influence de la composition chimique, que ce soit de la solution lixivante ou de la matrice cimentaire, sur la lixiviation.



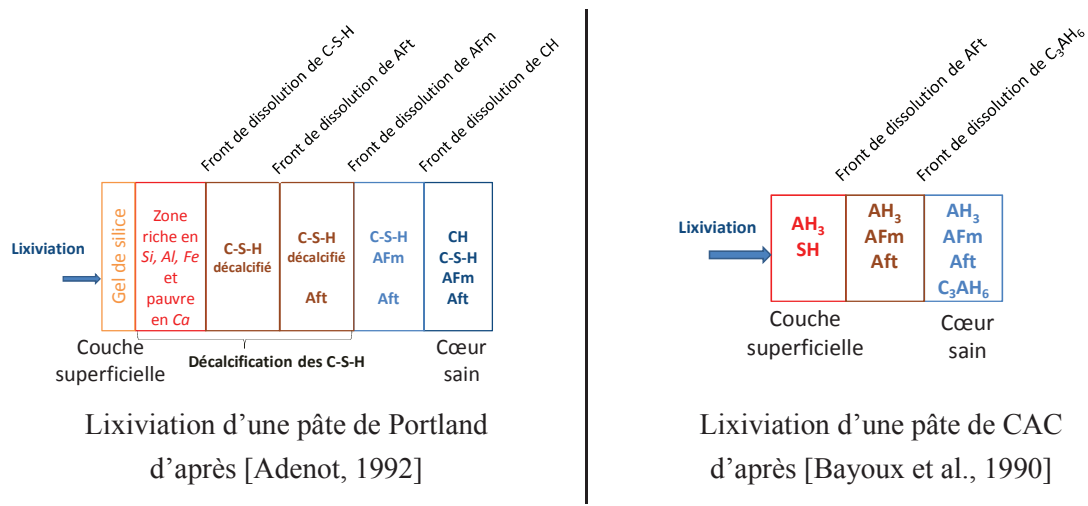
La modélisation des phénomènes de lixiviation est basée sur le transport en fonction de la direction de pénétration du liquide. Adenot [1992] introduit dans son modèle de transport réactif à une dimension, un terme de diffusion et un terme de réaction chimique :

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_{ij}}{\partial x^2} - \frac{1}{p_i} \cdot \frac{\partial S_{ij}}{\partial t} \tag{I- 29}$$

Avec :

- $C_{ij}$  : Concentration de l'espèce i dans la phase liquide dans la zone j (mol/l de solution)
- $S_{ij}$  : Concentration de l'espèce i en phase solide dans la zone j (mol/l de solide+solution)
- $D_i$  : Coefficient de diffusion dans la zone j (m<sup>2</sup>/s)
- $t$  : Temps (s)
- $p_i$  : Porosité de la zone j
- $x$  : Distance par rapport à la surface attaquée (m)

Les schémas de dégradation d'une pâte de ciment Portland et d'une pâte d'aluminate de calcium hydraté au cours d'un lessivage par de l'eau pure sont les suivants :



**Figure I- 26** : Schématisation de la lixiviation

Dans le cas des matrices à base de Portland, la lixiviation est caractérisée par des fronts de dissolution-précipitation successifs de portlandite, de C-S-H, d'Aft et d'AFm. Carde et al. [1996] mettent en évidence que la dissolution de la portlandite est le paramètre prépondérant de la diminution des performances mécaniques et de l'augmentation de la porosité. De plus, dans le cas où le rapport C/S diminue dans les C-S-H, leur décalcification est moins importante. Pour le CAC, la lixiviation conduit principalement à la formation d'une couche de gibbsite qui peut être protectrice si la solution lixiviante n'est pas suffisamment acide pour la dissoudre [Bayoux et al., 1990].

La lixiviation est évidemment un phénomène pH-dépendant, puisqu'elle dépend de la solubilité des différentes phases présentes. Engelsen et al. [2009] utilise différentes solutions lixiviantes à pH différents sur des pâtes de ciment Portland. Les auteurs mettent en évidence que la lixiviation :

- du silicium est pH-dépendant de 1 à 13



- du soufre n'a lieu qu'à pH>11
- du fer est pH-dépendant pour pH<6
- du calcium et du magnésium sont pH-dépendants à partir de pH~6
- de l'aluminium est fonction du pH lorsque le pH de la solution lixiviane est compris entre 3 et 6 et entre 9 et 13.

On peut également noter que les liants à bas pH (Ciments composés de Portland en présence de fumée de silice et/ou cendre volante) forment des C-S-H à faible ratio C/S, leur conférant ainsi une meilleure résistance à la lixiviation [García Calvo et al., 2010].

## I.4. Synthèse des données acquises

Les phénomènes de biodétérioration esthétiques des matériaux cimentaire sont issus d'une combinaison entre la bioréceptivité de la matrice, les agressions environnementales et la présence de micro-organismes. La carbonatation et la lixiviation de la matrice cimentaire vont non seulement modifier sa porosité mais aussi diminuer son pH de surface. Ce dernier étant plus faible, la colonisation biologique est alors favorisée. Le développement d'algues, de champignons et de cyanobactéries va engendrer une coloration du support, qui peut, dans le cas des études sur site, être à l'origine de biodétérioration chimique ou physique.

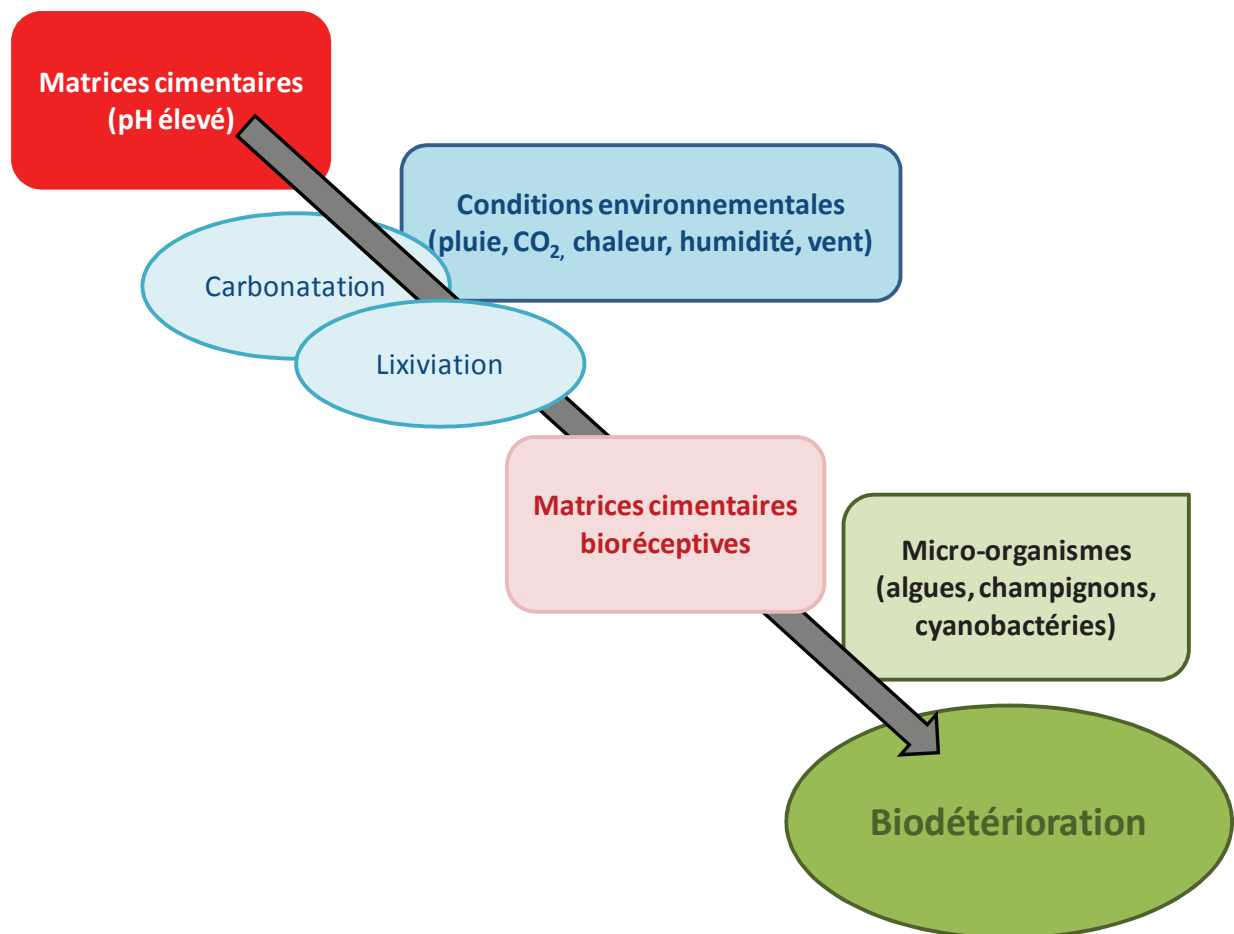


Figure I- 27 : Processus de biodétérioration de matrices cimentaires

L'influence de la composition chimique du support a essentiellement été étudiée par l'ajout de composés biocides ou photocatalytique comme le  $\text{TiO}_2$ . L'influence de la formulation des matrices cimentaires sur leur encrassement biologique a surtout été étudiée d'un point de vue du « pH de surface ». Cependant aucune d'entre elles n'a étudié l'influence des aluminates de calcium sur leur résistance à la biodétérioration par les algues.

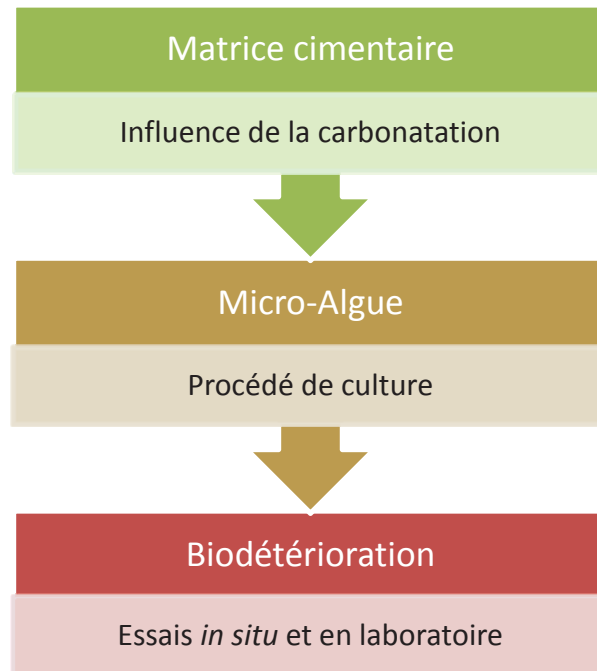
La durabilité des matériaux cimentaires dépend de leur porosité et de leur composition chimique. La carbonatation des matrices à base de ciment Portland va conduire à la transformation de la portlandite et des C-S-H en  $\text{CaCO}_3$  et en gel de silice, alors que leur lixiviation va favoriser la dissolution de la portlandite. La durabilité des aluminates de calcium serait essentiellement due à la formation d' $\text{AH}_3$  qui agit comme un agent passivant de la surface. C'est donc naturellement que la comparaison sera effectuée entre les ciments Portland, riches en carbonate de calcium et en gel de silice, et les ciments alumineux, riches en  $\text{AH}_3$ , sur leurs surfaces. L'influence de la carbonatation sur la composition minéralogique des mortiers sera décrite dans le protocole expérimental présenté dans le chapitre suivant.



## Chapitre II. MATERIELS ET METHODES

## II.1. Introduction et démarche expérimentale

L'influence de la composition chimique de matériaux cimentaires sur leur d'encrassement nécessite d'une part la connaissance des caractéristiques physico-chimiques des matrices cimentaires utilisées et, d'autre part la maîtrise du procédé de culture de la micro-algue sélectionnée. La Figure II- 1 représente le synopsis de notre étude.



**Figure II- 1** : Démarche expérimentale de l'étude

La première étape de l'étude (notée Matrice cimentaire en Figure II- 1) consiste à identifier l'effet de la carbonatation accélérée sur les mortiers préparés à base de ciment Portland et à base de ciment alumineux. Une attention particulière sera portée sur la diminution du pH de surface, la modification du réseau poreux et de la composition minéralogique des éprouvettes au cours des réactions de carbonatation. La représentativité des conditions de carbonatation accélérée par rapport à la carbonatation naturelle sera également évoquée. La seconde étape (notée Micro-algue en Figure II- 1) consiste à maîtriser la culture de la micro-algue *Klebsormidium flaccidum* avant d'initier les essais de biodétérioration accélérée de laboratoire. Enfin, la dernière étape, notée Biodétérioration en Figure II- 1, traitera des moyens développés pour étudier la biodétérioration en conditions accélérées en laboratoire ainsi qu'en condition réelles.

## II.2. Sélection des matériaux cimentaires

Dans cette section seront présentées les différentes formulations de mortiers sélectionnées ainsi que leur mise en œuvre. La composition chimique de ces mortiers est modifiée en utilisant des ciments de minéralogies différentes. Deux ciments Portland (CEM), riches en silicates de calcium et deux ciments alumineux (CAC) riches en aluminates de calcium constituent les quatre ciments de minéralogies

différentes de notre étude. Un seul sable a été utilisé, quel que soit le type de ciment et la porosité envisagée. La porosité est modifiée en augmentant le rapport eau sur ciment (E/C). A partir d'une formulation simplifiée constituée de 70% de sable et de 30% de ciment, il n'est possible d'obtenir un mortier homogène de E/C=1 qu'en ajoutant à la formulation un rétenteur d'eau. Celui qui a été sélectionné pour notre étude est un éther de cellulose. La rugosité est modifiée grâce à la finition utilisée lors de la confection des éprouvettes. Les surfaces lisses sont obtenues par une finition à la règle tandis que les surfaces rugueuses sont obtenues à l'aide d'un rouleau à crépi. La carbonatation accélérée des éprouvettes est réalisée dans une enceinte de carbonatation alors que les éprouvettes non carbonatées sont stockées sous atmosphère inerte.

## II.2.1. Formulations et mise en œuvre

Dans un premier temps seront présentées les caractéristiques physico-chimiques des ciments, du sable et du rétenteur d'eau. Le protocole opératoire employé pour confectionner les éprouvettes de mortier ainsi que les deux modes de stockage seront abordés dans un second temps.

### II.2.1.1. Matières premières

Les quatre ciments utilisés sont définis par leur composition chimique déterminée par Fluorescence X (FX). Les compositions minéralogiques des ciments anhydres ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX) et par analyse thermogravimétrique (ATG). La composition chimique du sable a également été déterminée par FX. Sa distribution granulométrique a été déterminée par granulométrie laser. L'éther de cellulose utilisé est aussi caractérisé par sa distribution granulométrique et par sa capacité de rétention d'eau. Les caractéristiques de ces matières premières ainsi que les notations utilisées sont présentées dans cette partie.

#### II.2.1.1.i. Ciments utilisés

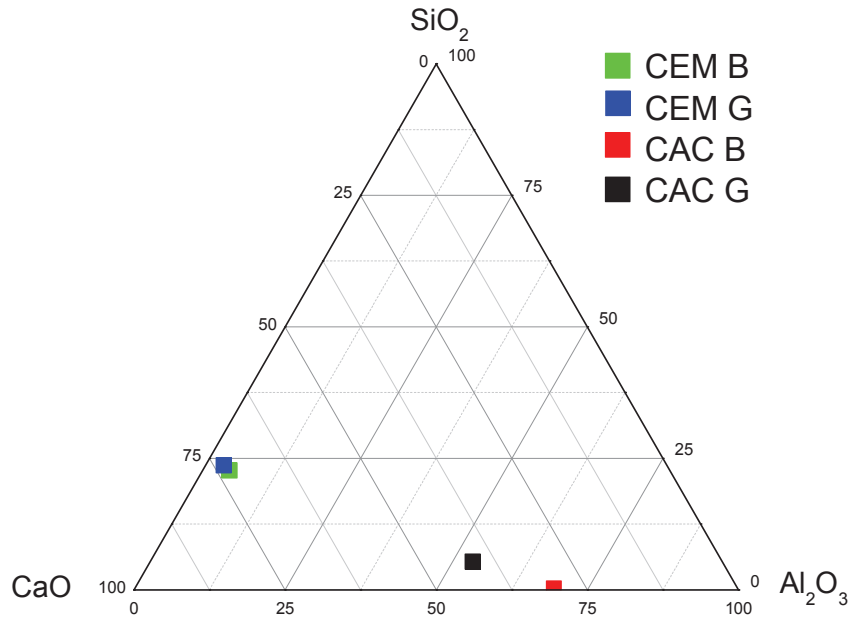
Quatre ciments sont utilisés dans cette étude :

- Un Portland « blanc », noté CEM B, fourni par Italcementi de référence CEMI-52,5N-CP2-SB
- Un Portland « gris », noté CEM G, fourni par Lafarge de référence CEMI-52,5N-PM-ES-CP2
- Un ciment alumineux « blanc », le Ternal White®, fourni par Kerneos, noté CAC B
- Un ciment alumineux « gris », le Secar51®, également fourni par Kerneos, noté CAC G.

Les compositions chimiques sont reportées dans le Tableau II- 1. La différence entre les quatre ciments étudiés provient essentiellement de leur composition en chaux, silice et alumine. Les CEM sont majoritaires en calcium et en silicium alors que les CAC sont majoritaires en aluminium et en calcium. Le diagramme ternaire  $Al_2O_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub> (Figure II- 2) représente graphiquement ces différences. La teneur en dioxyde de titane (provenant de la phase CT : CaO.TiO<sub>2</sub>) est la plus élevée dans le CAC G et le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (issu de la phase C<sub>4</sub>AF) se trouve en quantité plus importante dans le CEM G. On notera également la présence de carbonates plus importante dans les CEM que dans les CAC (la perte au feu est de 2,79% pour le CEM B contre 0,56% pour le CAC B).

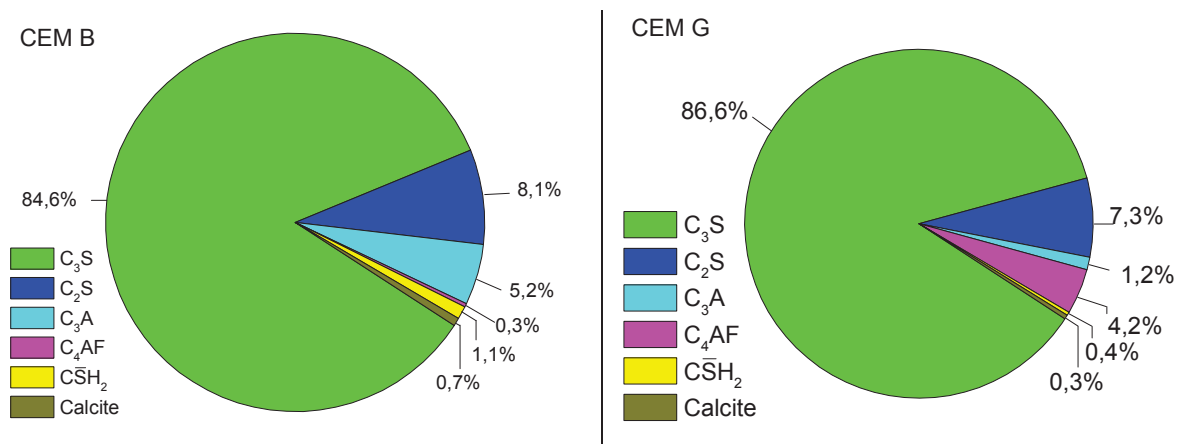
**Tableau II- 1 :** Compositions chimiques des 4 ciments de l'étude déterminées par FX et exprimées en équivalent oxyde (% massique)

| %            | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | LOI  |
|--------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------|
| <b>CEM B</b> | 21,70            | 0,16             | 4,25                           | 0,41                           | 0,01 | 0,79 | 69,53 | 0,32              | 0,07             | 0,05                          | 4,6             | 2,79 |
| <b>CEM G</b> | 22,40            | 0,15             | 2,87                           | <b>2,22</b>                    | 0,05 | 0,91 | 69,34 | 0,19              | 0,18             | 0,07                          | 3,6             | 1,65 |
| <b>CAC B</b> | 0,25             | 0,38             | 69,8                           | 0,18                           | 0,03 | 0,46 | 30,61 | 0,18              | 0,42             | 0,12                          | 0,15            | 0,56 |
| <b>CAC G</b> | 4,98             | <b>1,89</b>      | 49,9                           | 1,7                            | 0,06 | 0,58 | 38,61 | 0,39              | 0,26             | 0,15                          | 0,03            | 0,47 |



**Figure II- 2 :** Composition chimique des ciments étudiés dans le diagramme ternaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>

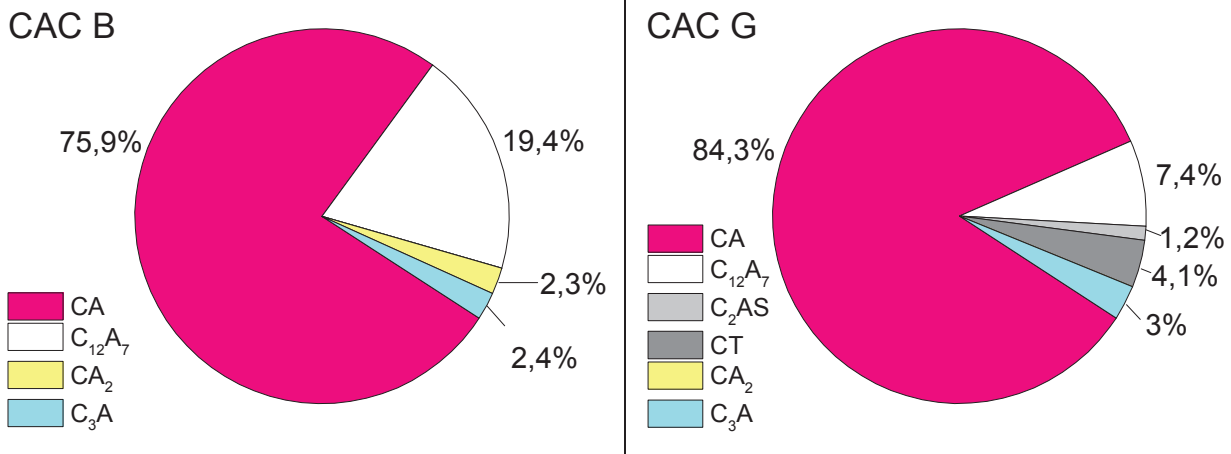
Suite à l'analyse par DRX (les diffractogrammes sont reportés en annexe, p. 195), l'évaluation semi-quantitative des phases minéralogique par affinement Rietveld a été effectuée sur les quatre ciments. Les pourcentages des phases présentes sont reportés dans les graphes de la Figure II- 4 pour les ciments Portland CEM B et CEM G et dans les graphes de la Figure II- 4 pour les ciments alumineux CAC B et CAC G.



**Figure II- 3 :** Pourcentages massiques des phases déterminés par affinement Rietveld dans les ciments Portland anhydres



Les deux ciments sont majoritaires en  $C_3S$ , il y a plus de  $C_2S$  et de  $C_3A$  dans le CEM B que dans le CEM G. Le CEM G contient plus de  $C_4AF$ . De plus, le CEM G ne contient quasiment pas de gypse, à la différence du CEM B. Ces résultats sont cohérents avec les caractéristiques techniques des fournisseurs : le CEM G est destiné aux environnements agressifs de type eaux à haute teneur en sulfate, désigné par « ES » dans sa nomenclature. Cela signifie qu'il est limité en  $C_3A$  afin de mieux résister aux ions sulfate.

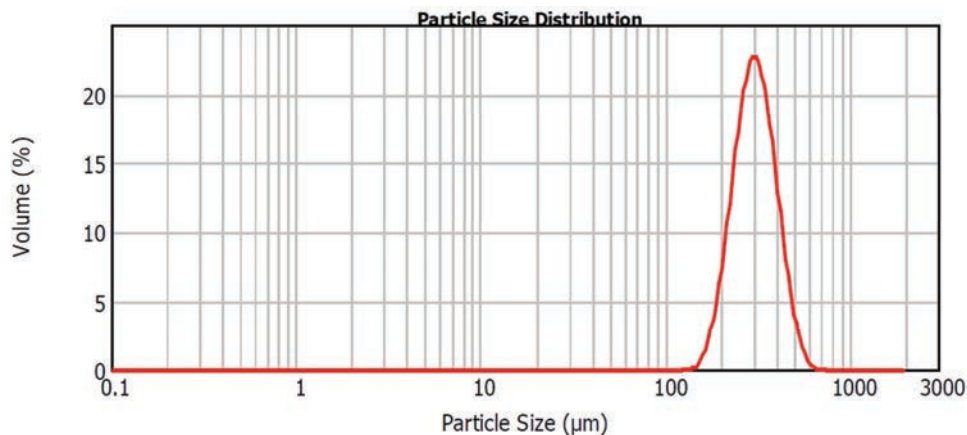


**Figure II- 4 :** Pourcentages massiques des phases déterminés par affinement Rietveld dans les ciments alumineux anhydres

La phase majoritaire commune aux deux CAC est l'aluminat monocalcique CA (Figure II- 4). Le CAC B en contient légèrement moins que le CAC G (75,9% contre 84,3%), mais cette légère différence est compensée par une teneur en  $C_{12}A_7$  plus importante. Le CAC B en contient 19,4% contre 7,4% pour le CAC G. La nature même des phases minoritaires complète la différenciation entre les deux ciments alumineux. Le CAC B contient du  $CA_2$  à hauteur de 2,3% tandis que le CAC G du  $C_2AS$  et du CT à hauteur de 1,2% et 4,1%.

#### II.2.1.1.i. Sable Sifracco DU 0,1/0,35

Le sable utilisé dans toutes les formulations testées est du sable Sifracco Durance DU 0,1/0,35. Ce sable a une granulométrie suffisamment fine qui facilite la maniabilité des mortiers simplifiés. La mesure par granulométrie laser en voie sèche (Malvern Mastersizer 2000) est représentée sur la figure ci-dessous. Le diamètre moyen des particules ( $d_{50}$ ) est de 303  $\mu m$ , valeur relativement proche du  $d_{50}$  obtenu par la méthode des tamis (254  $\mu m$ ), donnée par le fournisseur.



**Figure II- 5 :** Répartition granulométrique du sable Durance DU 0,1/0,35\_ Mesure en voie sèche 0,5 bars, 30% d'obscurisation

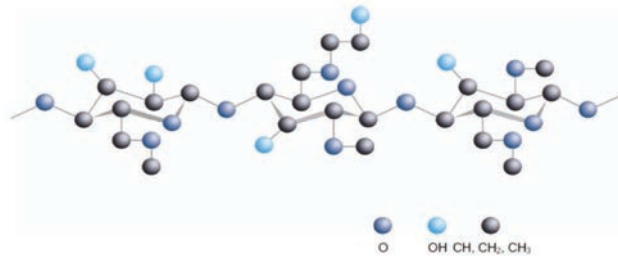
La composition chimique a également été déterminée par fluorescence X (Tableau II- 2). On remarquera que l'oxyde d'aluminium est la principale impureté du sable.

**Tableau II- 2 :** Composition chimique du sable déterminée par fluorescence X exprimée en équivalent oxyde (% massique)

|   | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | LOI |
|---|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----|
| % | 97,44            | 0,04             | <b>1,15</b>                    | 0,1                            | 0   | 0,07 | 0,15 | 0,39              | 0,53             | 0,01                          | 0,2 |

### II.2.1.1.ii. Rétenteur d'eau : l'éther de cellulose

L'éther de cellulose utilisé est un hydroxyéthylméthyle cellulose (HEMC) dont le nom commercial est le Tylose MH 6000 (de référence P6DEAT 05 17 85), fourni par ShinEtsu GmbH. La formule chimique est représentée en Figure II- 6.



**Figure II- 6 :** Formule développée de l'hydroxyéthylméthyle cellulose (HEMC)

A titre d'information, la distribution granulométrique de l'éther de cellulose ainsi que son analyse thermique sont fournis en annexe (p. 197). Le  $d_{50}$  mesuré est de 88  $\mu\text{m}$ , sachant que le fournisseur spécifie un  $d_{50}$  de 90  $\mu\text{m}$ . Le fournisseur présente l'HEMC comme un produit avec une rétention d'eau très élevée. Cette dernière a été déterminée et les résultats obtenus sont donnés en annexe (p. 197).

### II.2.1.2. Formulations

La formulation simplifiée initiale est composée de 30% de ciment et de 70% de sable et d'un E/C de 0,5. Afin d'augmenter la porosité de cette formulation simplifiée, il est nécessaire d'augmenter le rapport E/C et donc d'ajouter un agent rétenteur d'eau. La quantité d'HEMC est fixée à 0,3% et le rapport E/C est imposé à 1. La composition des mortiers est donnée dans le Tableau II- 3.

**Tableau II- 3 :** Composition des mortiers de l'étude \_ % en masse

|         | Ciment | Sable | Eau | Ether de cellulose | Notation |          |
|---------|--------|-------|-----|--------------------|----------|----------|
| E/C=0,5 | CEM B  | 30%   | 70% | 0,5xC              | -        | CEM B 05 |
|         | CEM G  | 30%   | 70% | 0,5xC              | -        | CEM G 05 |
|         | CAC B  | 30%   | 70% | 0,57xC             | -        | CAC B 05 |
|         | CAC G  | 30%   | 70% | 0,54xC             | -        | CAC G 05 |
| E/C=1   | Tous   | 30%   | 70% | 1xC                | 0,3%     | 1        |

Pour les formulations à E/C=0,5, de petits ajustement de E/C ont été nécessaires afin de faciliter la mise en œuvre des mortiers. Pour des raisons de simplicité, la notation est fixée à 05 mais il est à noter que les mortiers à base de CAC B ont un E/C de 0,57 et que les mortiers à base de CAC G ont un E/C de 0,54. Ces ajustements permettent d'avoir des mortiers de même consistance quel que soit le ciment utilisé.

La mise en œuvre des mortiers se fait dans un malaxeur Perrier de 20 L. La poudre est mélangée dans le malaxeur pendant 2 minutes. L'eau est ensuite ajoutée. Le temps de gâchée (malaxage) est fixé selon la norme NF-EN 196-1. Le mortier frais est ensuite coulé dans des moules en polystyrène de dimensions 50x50x1 cm. L'élimination des bulles d'air se fait par passage sur table vibrante et finition à la règle. Pour les finitions rugueuses, un rouleau à crépi est appliqué durant le temps d'ouvrabilité, temps ouvert situé entre le début et la fin de prise (Tableau II- 4). Les valeurs de rugosités sont déterminées après vieillissement (partie II.2.2). Les temps de prise ont été déterminés selon la norme NF-EN-196-3. La détermination des temps de prise est primordiale dans la finition des surfaces. Les résultats sont représentés dans le Tableau II- 4. Le début de prise correspond au temps maximum à ne pas dépasser pour la finition à la règle. La fin de prise correspond au temps limite à ne pas dépasser pour la finition au rouleau à crépi.

**Tableau II- 4 :** Temps de prise des mortiers déterminés au prisomètre Vicat (à 20°C) \_ DP : Début de Prise, FP : Fin de Prise

|       | E/C = 0,5 |        | E/C = 1 |       |
|-------|-----------|--------|---------|-------|
|       | DP        | FP     | DP      | FP    |
| CEM B | 20min     | 30min  | 12h     | 14h   |
| CEM G | 15min     | 25 min | 13h     | 14h   |
| CAC B | 2h        | 2h10   | 13h     | 13h30 |
| CAC G | 55 min    | 1h     | 13h     | 14h   |

Les plaques sont ensuite stockées 7 jours à 100% d'humidité relative (notée HR) et 20°C avant d'être découpées à la scie à pointe de diamant. Les dimensions finales des plaques sont de 8x20x1 cm. Après leur découpe, une partie des éprouvettes est stockée sous atmosphère inerte, c'est-à-dire à 100% HR, à 20°C et sous flux de diazote. Ces éprouvettes sont considérées comme les références de l'étude et sont appelées non carbonatées, notées NC. L'autre partie des éprouvettes est carbonatée (noté C) dans une enceinte de carbonatation à 60% HR, à 20°C et sous un flux de CO<sub>2</sub> pur. La partie II.3 est consacrée à l'influence de la carbonatation sur les caractéristiques physico-chimiques des éprouvettes.

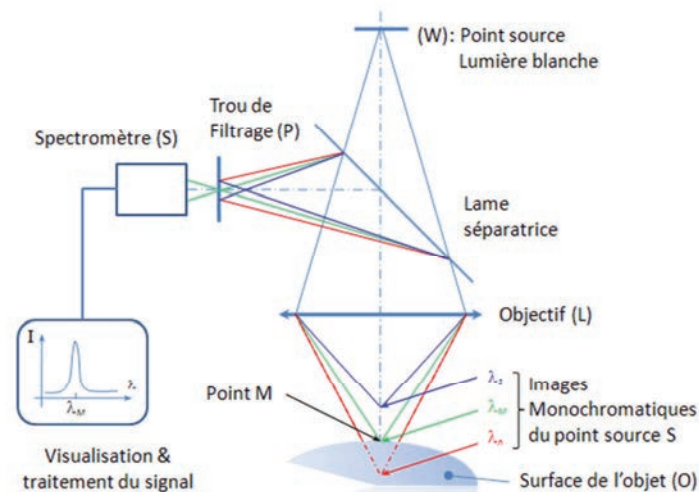
## II.2.2. Rugosités

Les valeurs de rugosités de la surface des éprouvettes sont obtenues par profilométrie optique. Le dispositif est constitué d'un coffret optoélectronique (CHR 150), de fibre optique et de deux crayons optiques (CL2MG140 et OP24000). Le coffret optoélectronique comprend une source de lumière (lampe Halogène) et un spectromètre pour capter la lumière réfléchi par l'échantillon. Les caractéristiques des deux crayons utilisés sont données dans le Tableau II- 5.

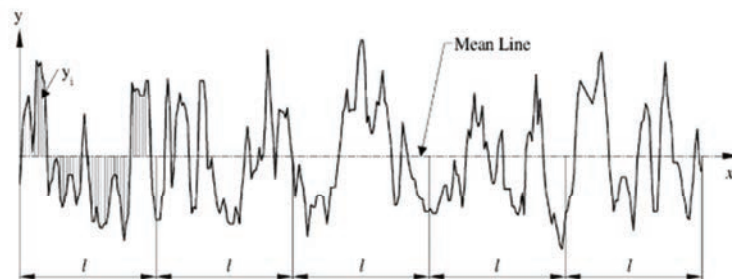
**Tableau II- 5** : Principales caractéristiques des deux crayons optiques utilisés pour les mesures de rugosité

|                             | CL2MG140          | OP24000             |
|-----------------------------|-------------------|---------------------|
| Plage de mesure             | 150 $\mu\text{m}$ | 12000 $\mu\text{m}$ |
| Distance de travail         | 11mm              | 22cm                |
| Diamètre du spot            | 3,1 $\mu\text{m}$ | 50 $\mu\text{m}$    |
| Résolution axiale (selon z) | 5 $\mu\text{m}$   | 50 $\mu\text{m}$    |
| Pas de mesure (selon x)     | 100 $\mu\text{m}$ | 100 $\mu\text{m}$   |

Un point de lumière blanche (point M, Figure II- 7) va balayer 50 cm<sup>2</sup> de la surface des éprouvettes (5x10 cm) avec un pas selon l'axe y imposé par l'appareil de 0,5 mm. Le pas de mesure selon x est modifié en fonction du crayon utilisé. La lumière blanche, qui provient de la source halogène, va traverser une lentille (Objectif L) permettant de séparer les longueurs d'onde, dont chacune correspond à un point du champ de mesure. Un filtrage spatial permet de sélectionner la longueur d'onde présentant le plus d'intensité lumineuse. L'intensité de ce pic maximum est convertie et détermine l'altitude du point M, grâce à un spectromètre (noté S).

**Figure II- 7** : Schéma de principe de la profilométrie optique

Selon [Gadelmawla et al., 2002], la définition de la rugosité arithmétique est schématisée Figure II- 8.

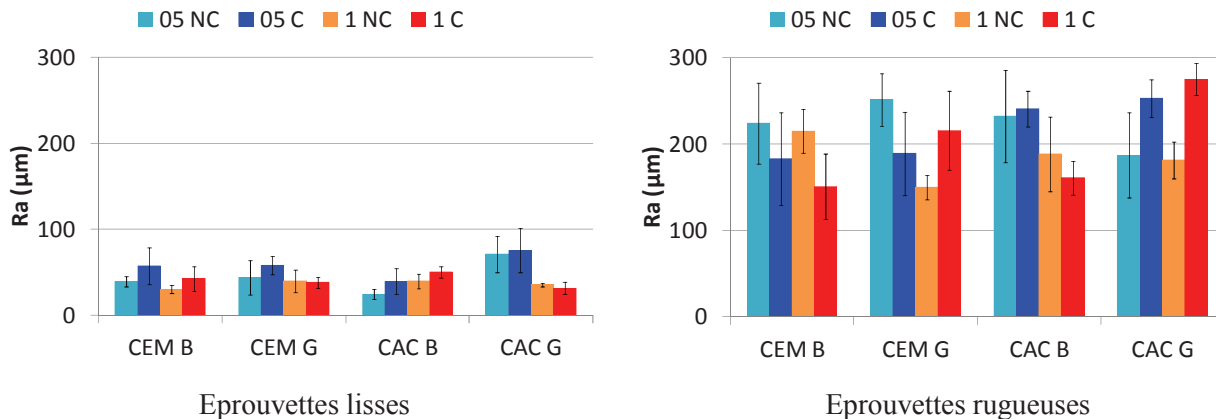
**Figure II- 8** : Représentation de la rugosité arithmétique d'après [Gadelmawla et al., 2002]

La valeur extraite de l'ensemble de ces relevés est la rugosité arithmétique calculée comme suit :

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (\text{II-1})$$

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (\text{II-2})$$

La Figure II- 9 synthétise les valeurs de rugosité selon le type de finition, à la règle pour les surfaces lisses et au rouleau à crépi pour les surfaces rugueuses.



**Figure II- 9 :** Valeurs de rugosité arithmétique (Ra) des éprouvettes

Globalement les surfaces lisses ont des valeurs de rugosités moyennes inférieures à 60 µm et les surfaces rugueuses ont des valeurs supérieures à 180 µm. La disparité des valeurs obtenues par la finition au rouleau à crépi est plus grande que celle obtenue par la finition à la règle. En effet, le crayon optique utilisé pour déterminer les surfaces lisses a une précision plus grande que celui utilisé pour déterminer les surfaces rugueuses. Les différences de valeurs obtenues entre les surfaces carbonatées et non carbonatées sont faibles. La valeur du rapport E/C n'influence pas non plus les variations de rugosités : pour un même ciment, l'augmentation du rapport E/C entraîne peu de variations de rugosités. On peut considérer que les valeurs des rugosités pour un type de finition (règle ou rouleau à crépi) sont équivalentes quel que soit le ciment utilisé. Cela signifie que les temps déterminés pour les deux finitions sont bien adaptés aux formulations.

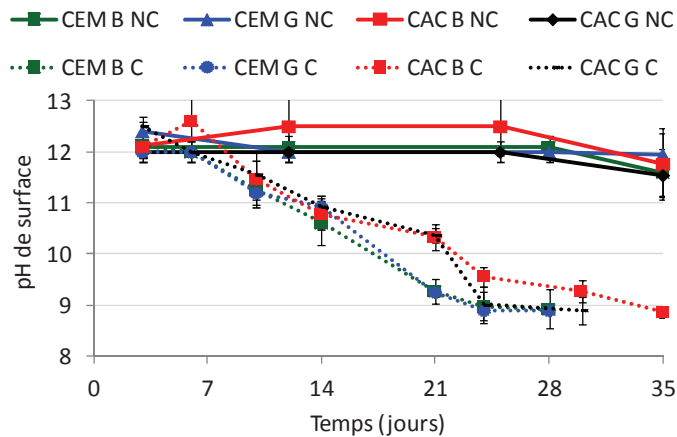
### II.3. Vieillessement accéléré par carbonatation

Les réactions de carbonatation consomment des ions hydroxydes présents dans la solution interstitielle de la matrice cimentaire, diminuant ainsi son pH. L'objectif principal de la carbonatation accélérée est d'abaisser suffisamment le pH de surface des éprouvettes. D'une part, il faut que les éprouvettes aient un pH équivalent, indépendamment de leur composition minéralogique [Gaylarde et al., 2003; De Muynck et al., 2009; Escadeillas et al., 2009; Tran et al., 2012, 2014]. D'autre part, il est nécessaire que ces valeurs de pH constituent un paramètre discriminant par rapport aux éprouvettes non carbonatées, considérées comme les échantillons de référence. La carbonatation en enceinte climatique permet de contrôler les conditions d'humidité (60%HR), de température (20°C) et de flux de CO<sub>2</sub> pur. Ces conditions sont fixées de façon à favoriser la réaction de carbonatation [Houst, 1992; Ramachandran et Beaudoin, 1999; Thiery, 2005]. La durée de l'étape de carbonatation va dépendre de la diminution plus ou moins rapide du pH de surface selon

la formulation. Les éprouvettes à base de CAC nécessitent une durée de carbonatation légèrement plus longue (35 jours) que pour les CEM (28 jours). Le vieillissement est arrêté lorsque toutes les éprouvettes d'une même formulation ont atteint la valeur cible de  $\text{pH} \sim 8,8$ . L'influence de la carbonatation sur la microstructure et sur les modifications minéralogiques est évaluée par porosimétrie mercure, analyse thermogravimétrique et diffractométrie des rayons X.

### II.3.1. Suivi du pH de surface

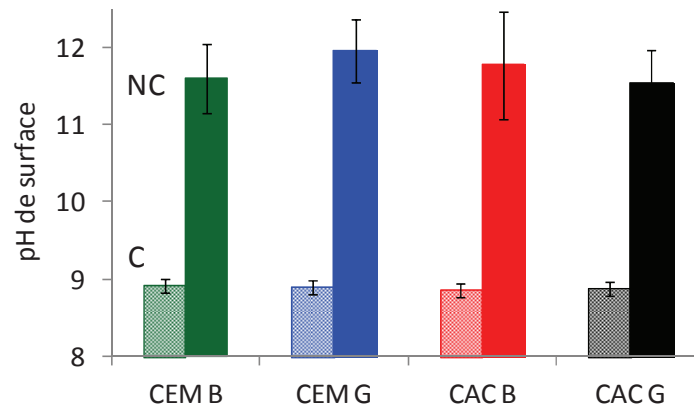
Le pH de surface est mesuré à l'aide d'une électrode pH de surface SentixSur, commercialisée par WTW. La diminution du pH de surface (Figure II- 10) est similaire entre les CEM et les CAC durant les 12 premiers jours de vieillissement accéléré. Au-delà de 15 jours, il y a un plateau pour les CAC qui n'est pas observé sur les CEM. La carbonatation est arrêtée lorsque le pH de surface atteint la valeur cible de  $8,8 \pm 0,2$ . Le but est d'obtenir, quelle que soit la formulation des éprouvettes, un pH de surface équivalent. Le pH de 8,8 est mesuré dès 23 jours sur les éprouvettes de CEM B, de CEM G et de CAC G. Cependant, les éprouvettes de CAC B n'ayant pas encore atteint cette valeur, la durée de cure sera alors plus grande pour cette formulation.



**Figure II- 10 :** Evolution du pH de surface des éprouvettes

Les éprouvettes stockées sous atmosphère inerte (100%HR, 20°C, sous flux de diazote) ont un pH final moyen de 11,8. Les valeurs élevées de pH indiquent que la carbonatation n'a quasiment pas eu lieu, malgré une légère diminution au bout de 35 jours de stockage. L'objectif du stockage sous atmosphère inerte est d'obtenir *in fine* des éprouvettes dont le pH de surface est suffisamment élevé par rapport aux éprouvettes carbonatées.

Les valeurs finales des pH de surface des éprouvettes carbonatées (C) et non carbonatées (NC) sont reportées dans le graphe Figure II- 11. Il s'agit des valeurs moyennes par formulation sur l'ensemble des gâchées réalisées. Les valeurs finales des pH de surface des éprouvettes non carbonatées sont de  $11,8 \pm 0,2$  et celles des éprouvettes carbonatées sont de l'ordre de  $8,8 \pm 0,2$ , toutes formulations confondues.



**Figure II- 11 :** Valeurs finales des pH de surface ; (C) : Carbonaté, (NC) : non carbonaté

### II.3.2. Influence de la carbonatation sur la minéralogie

Les compositions chimiques des éprouvettes sont déterminées par analyse thermogravimétrique (ATG) et par diffraction des rayons X (DRX). Les échantillons sont préalablement broyés puis « stoppés », d'abord par trois lavages à l'acétone afin de capter l'eau libre dans les échantillons par extraction solide-liquide, puis par un lavage à l'éther. L'hydratation ainsi « stoppée » permet de faire une analyse de la composition chimique sans contrainte de temps. Le diamètre maximum des poudres de mortiers est fixé à 75  $\mu\text{m}$ . Le même échantillon est analysé en DRX et en ATG. Une analyse de la surface des CAC par DRX en incidence rasante (GIRDX) a également été effectuée.

#### II.3.2.1. Analyse thermique

L'analyse thermique permet d'obtenir des informations sur la minéralogie d'un matériau en lui faisant subir une augmentation progressive de température. A chaque phase constitutive d'un mortier est attribuée une température de décomposition. Cette température est caractéristique soit d'un départ d'eau pour les phases hydratées soit d'un départ de dioxyde de carbone pour les phases carbonatées.

##### II.3.2.1.i. Protocole d'analyse

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées sur une thermobalance Setaram TG-92. La gamme de température s'étend de 30°C à 1000°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium et le creuset est en alumine. Les pertes de masses sont déterminées par la méthode des tangentes. Les résultats présentés sont la moyenne de trois échantillons issus de trois gâchées différentes.

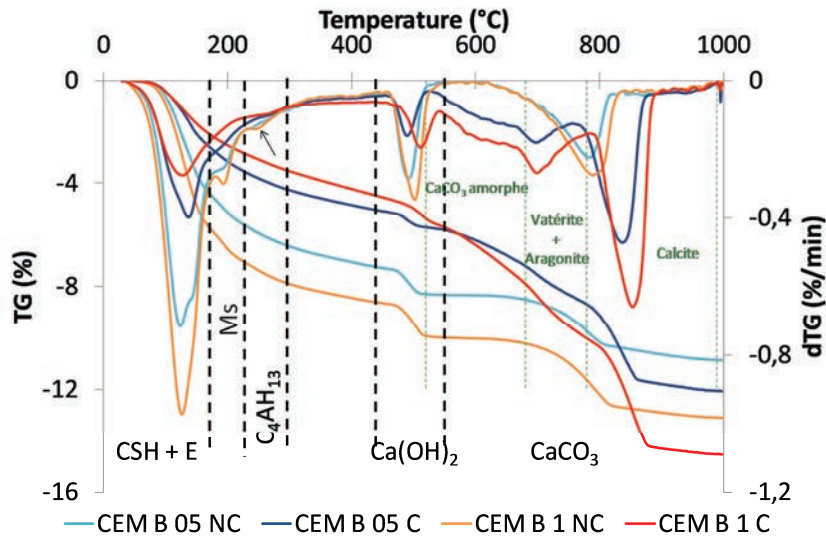
##### II.3.2.1.ii. Mortiers à base de CEM

Les thermogrammes des échantillons de CEM B sont reportés en Figure II- 12 et ceux du CEM G sont présentés Figure II- 13. Les pics observés correspondent à la décomposition thermique du gel de C-S-H, de l'ettringite (noté CSH+E sur les thermogrammes) à 140°C et à la deshydroxylation de la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) à 490°C [Ramachandran et Beaudoin, 1999]. La décarbonatation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est observée à partir de 520°C [Ramachandran et Beaudoin, 1999; Thiery, 2005]. La décomposition du monosulfoaluminate (Ms) correspond à l'épaulement situé à 180°C [Murat, 1982]. Un second épaulement à 210°C correspond à la décomposition du  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  [Murat, 1982].



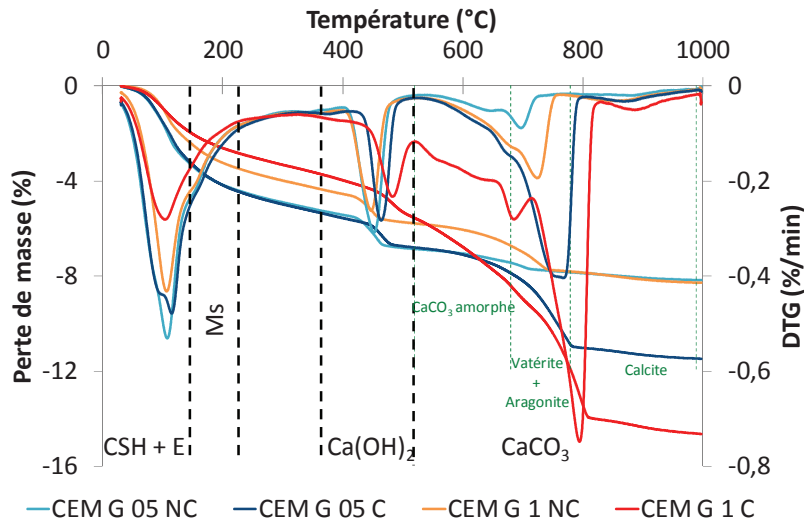
Les pertes de masse associées aux hydrates (C-S-H+E) et à la portlandite sont plus faibles dans les échantillons carbonatés que dans les échantillons non carbonatés, quel que soit le rapport E/C et le ciment utilisé, indiquant leur carbonatation. L'épaulement attribué à la décomposition du monosulfoaluminate n'est quasiment plus observé dans les échantillons carbonatés, indiquant que cet hydrate a également été carbonaté, et ce, quel que soit le E/C. On notera que l'épaulement caractéristique de  $C_4AH_{13}$  dans l'échantillon CEM B 1 NC n'est plus observé sur le thermogramme CEM B 1 C, indiquant sa probable carbonatation.

La décarbonatation du  $CaCO_3$  qui a lieu au-delà de  $520^\circ C$  présente deux profils différents en fonction du vieillissement des éprouvettes. Les éprouvettes non carbonatées présentent un seul pic de décarbonatation vers  $780^\circ C$ . Les éprouvettes carbonatées ont des thermogrammes qui présentent un épaulement vers  $600^\circ C$  et deux pics à  $697^\circ C$  et à  $840^\circ C$ . Thiery [2005] a mis en évidence que la carbonatation des CEM se faisait selon 3 modes. Le 1<sup>er</sup> correspond à la formation de calcite, forme la plus stable du carbonate de calcium. Sa décomposition est observée en ATG entre  $780^\circ C$  et  $990^\circ C$ . Le 2<sup>ème</sup> mode correspond à la formation de formes métastables telles que l'aragonite et la vatérite. Leur intervalle de température de décomposition est situé entre  $680^\circ C$  et  $780^\circ C$  en ATG. Le dernier mode correspond à la formation de carbonate de calcium amorphe dont la décomposition est détectée entre  $550^\circ C$  et  $680^\circ C$ . La calcite serait préférentiellement formée à partir de la portlandite tandis que la vatérite et l'aragonite seraient issues de la carbonatation des C-S-H. L'analyse thermique démontre ainsi que nos conditions expérimentales de carbonatation accélérée permettent de carbonater la portlandite et les C-S-H. Ces observations sont confirmées par la littérature [Houst, 1992; Thiery, 2005; Neuville, 2008]. Les pertes de masse associées à la décomposition de  $CaCO_3$  dans les échantillons non carbonatés sont faibles par rapport à celles des échantillons carbonatés. Cette observation confirme l'efficacité du stockage des éprouvettes non carbonatées sous atmosphère inerte.



| T max (°C) | Intervalle de T (°C) | Phase               | Pertes de masse (%) |           |           |           |
|------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
|            |                      |                     | 05 NC               | 05 C      | 1 NC      | 1 C       |
| 140        | 60-160               | CSH gel + E         | 4,6 ± 0,2           | 2,4 ± 0,0 | 5,5 ± 0,6 | 1,9 ± 0,5 |
| 490        | 450-520              | Ca(OH) <sub>2</sub> | 2,5 ± 0,5           | 1,4 ± 0,3 | 1,8 ± 0,3 | 0,5 ± 0,1 |
| 697        | 520-790              | CaCO <sub>3</sub>   | -                   | 2,9 ± 0,9 | -         | 2,0 ± 0,6 |
| 780        | 600-850              | CaCO <sub>3</sub>   | 2,2 ± 0,4           | -         | 2,1 ± 0,9 | -         |
| 840        | 790-900              | CaCO <sub>3</sub>   | -                   | 3,3 ± 0,5 | -         | 4,0 ± 0,8 |

Figure II- 12 : Analyse thermogravimétrique du CEM B et pertes de masse associées aux différentes réactions de décomposition (en vert : décarboxylation selon [Thierry, 2005])

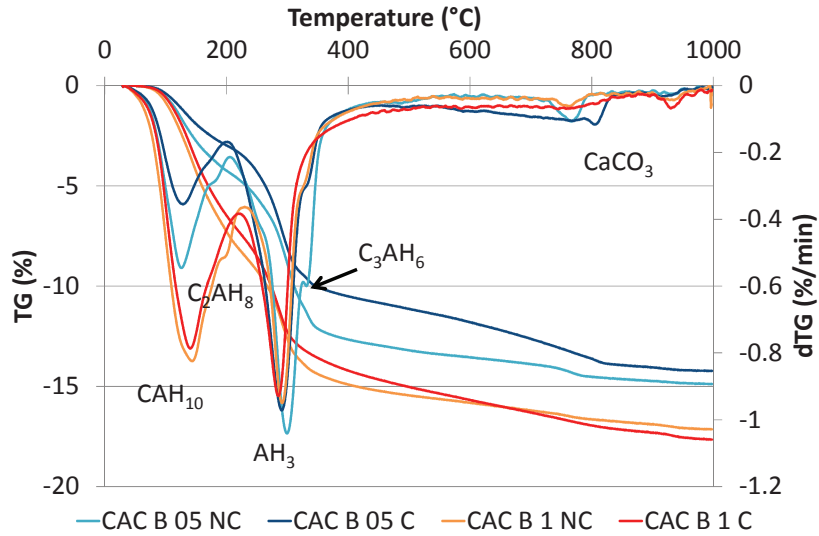


| T max (°C) | Intervalle de T (°C) | Phase               | Pertes de masse (%) |           |           |           |
|------------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
|            |                      |                     | 05 NC               | 05 C      | 1 NC      | 1 C       |
| 140        | 60-160               | CSH gel + E         | 4,2 ± 0,5           | 3,1 ± 0,5 | 2,6 ± 0,3 | 1,7 ± 0,3 |
| 490        | 450-520              | Ca(OH) <sub>2</sub> | 1,9 ± 0,3           | 1,2 ± 0,1 | 1,4 ± 0,2 | 0,8 ± 0,4 |
| 685        | 520-720              | CaCO <sub>3</sub>   | -                   | -         | -         | 3,6 ±     |
| 697        | 580-730              | CaCO <sub>3</sub>   | 0,2 ± 0,1           | -         | -         | -         |
| 726        | 520-760              | CaCO <sub>3</sub>   | -                   | -         | 1,5 ± 0,4 | -         |
| 770        | 520-800              | CaCO <sub>3</sub>   | -                   | 4,5 ± 0,6 | -         | -         |
| 796        | 720-825              | CaCO <sub>3</sub>   | -                   | -         | -         | 4,9 ± 0,4 |

Figure II- 13 : Analyse thermogravimétrique du CEM G et pertes de masse associées aux différentes réactions de décomposition (en vert : décarboxylation selon [Thierry, 2005])

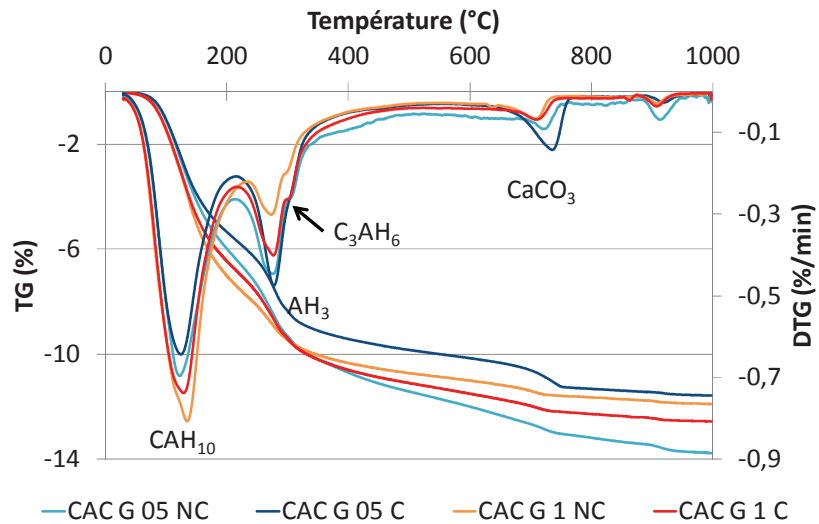
II.3.2.1.iii. Mortiers à base de CAC

La carbonatation des CAC est moins évidente à détecter par analyse thermogravimétriques (Figure II- 14 pour le CAC B et Figure II- 15 pour le CAC G).



| $T_{max}$ (°C) | Intervalle de $T$ (°C) | Phase                          | Pertes de masse (%) |           |           |           |
|----------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
|                |                        |                                | 05 NC               | 05 C      | 1 NC      | 1 C       |
| 125            | 60-160                 | CAH <sub>10</sub>              | 3,5 ± 0,6           | 2,1 ± 0,4 | 6,7 ± 0,5 | 5,4 ± 0,3 |
| 170            | 160-200                | C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> | 1,6 ± 0,5           | 1,8 ± 0,7 | 2,0 ± 0,2 | 2,1 ± 0,2 |
| 295            | 200-325                | AH <sub>3</sub>                | 5,8 ± 0,7           | 6,5 ± 0,5 | 4,2 ± 0,6 | 6,3 ± 0,4 |
| 330            | 325-400                | C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> | 1,8 ± 0,9           | 0,9 ± 0,4 | 1,3 ± 0,3 | 0,5 ± 0,3 |
| 765            | 600-900                | CaCO <sub>3</sub>              | 0,5 ± 0,1           | 1,2 ± 0,6 | 1,0 ± 0,2 | 1,4 ± 0,4 |

Figure II- 14 : Analyse thermogravimétrique du CAC B et les pertes de masse associées



| $T_{max}$ (°C) | Intervalle de $T$ (°C) | Phase                          | Pertes de masse (%) |           |           |           |
|----------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
|                |                        |                                | 05 NC               | 05 C      | 1 NC      | 1 C       |
| 125            | 20-160                 | CAH <sub>10</sub>              | 5,8 ± 0,3           | 5,2 ± 0,3 | 6,8 ± 0,5 | 5,9 ± 0,6 |
| 295            | 200-325                | AH <sub>3</sub>                | 3,6 ± 0,5           | 3,8 ± 0,4 | 2,7 ± 0,3 | 3,5 ± 0,7 |
| 330            | 325-400                | C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> | 0,3 ± 0,1           | 0,9 ± 0,4 | 0,3 ± 0,1 | 0,3 ± 0,1 |
| 765            | 600-900                | CaCO <sub>3</sub>              | 1,1 ± 0,2           | 1,1 ± 0,1 | 0,5 ± 0,0 | 0,5 ± 0,1 |

Figure II- 15 : Analyse thermique du CAC G et les pertes de masse associées

Quel que soit le rapport E/C et le mode de vieillissement des échantillons, tous les thermogrammes présentent cinq pics, à 125°C, 170°C, 295°C, 330°C et 765°C. Ces pics sont caractéristiques respectivement de la décomposition du  $\text{CAH}_{10}$ , du  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , de l' $\text{AH}_3$ , du  $\text{C}_3\text{AH}_6$  et du  $\text{CaCO}_3$ . Dans le cas du CAC G, le pic de décomposition du  $\text{C}_2\text{AH}_8$  n'est pas observé.

La perte de masse totale, associée à la décomposition totale du matériau est sensiblement la même que les échantillons soient carbonatés ou non carbonatés. D'après Scrivener et Capmas [2003], la réaction de carbonatation des aluminates hydratés diminue la quantité d'hydrates et entraîne la formation d' $\text{AH}_3$  et de  $\text{CaCO}_3$ . Cependant, l'évolution des pertes de masse associées aux hydrates ne montre qu'une légère diminution de la quantité de  $\text{CAH}_{10}$  et de  $\text{C}_3\text{AH}_6$  au profit de la formation d' $\text{AH}_3$ . Malgré une faible perte de masse associée à la décomposition du  $\text{CaCO}_3$ , l'évolution des pertes de masse associées à la décomposition des hydrates montre que la carbonatation a tout de même eu lieu.

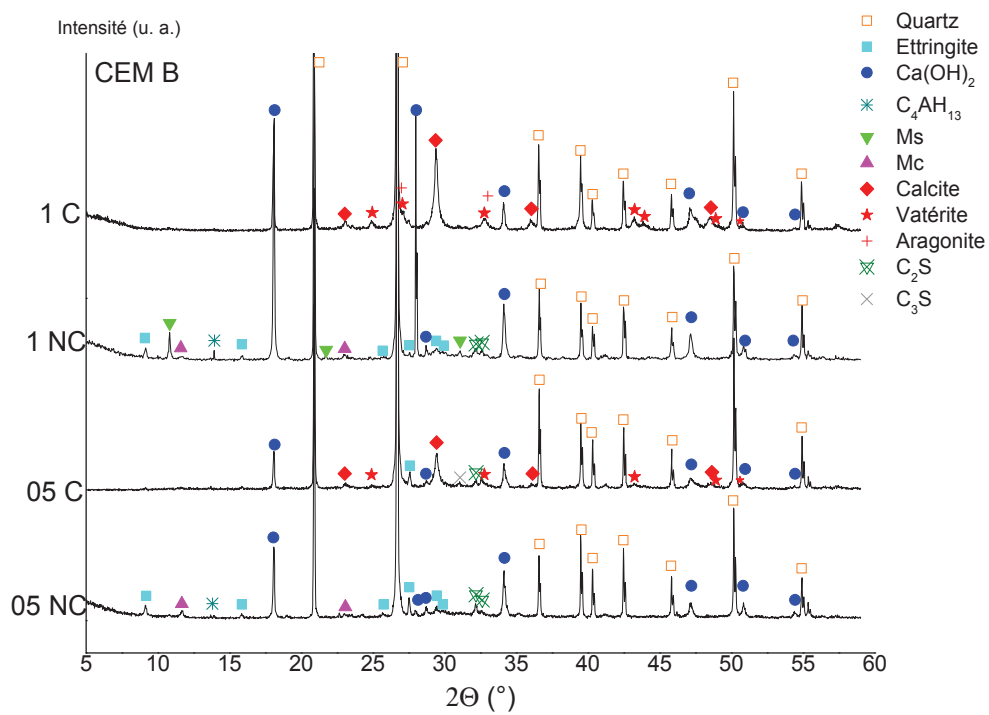
### II.3.2.2. Diffractométrie des rayons X

L'analyse par DRX est effectuée sur un appareil Bruker D5000. La configuration utilisée est en  $\theta$ -2 $\theta$ . La mesure est effectuée de 5° à 60° avec un pas de 0,02°, le temps d'acquisition est fixé à 13 secondes. La raie utilisée est celle du  $\text{CuK}\alpha$ . L'analyse des diffractogrammes se fait grâce au logiciel EVA. D'après les résultats d'analyse thermogravimétrique, la carbonatation des échantillons à base de CEM est facilement détectée. Cependant, concernant les CAC, elle est moins évidente. C'est pourquoi deux types d'analyse ont été effectués sur ces échantillons : une analyse sur poudre, permettant de confirmer les résultats d'ATG et une analyse de surface en incidence rasante (GIRDX) permettant d'identifier les phases présentes à la surface des éprouvettes.

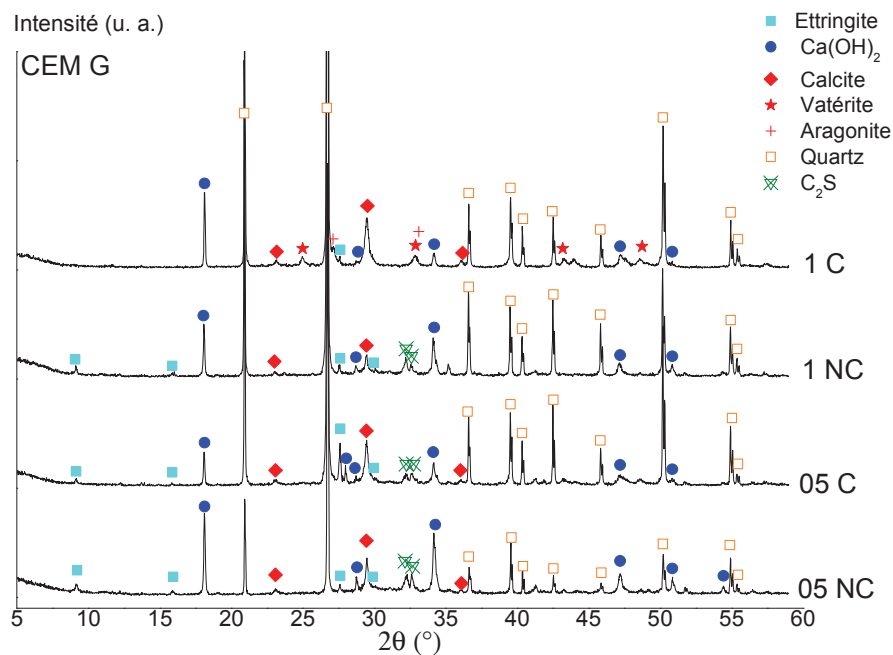
#### II.3.2.2.i. Analyse sur poudre

Les diffractogrammes des échantillons de CEM B et de CEM G sont présentés en Figure II- 16 et Figure II- 17.

Les diffractogrammes sont cohérents avec les analyses thermogravimétriques. Les échantillons non carbonatés ont tous de l'ettringite et de la portlandite. La carbonatation a pour conséquence la diminution voire la disparition des pics d'ettringite, de portlandite, de monocarboaluminate et de monosulfoaluminate au profit de la formation de calcite, vaterite et d'aragonite. Des pics de calcite apparaissent pour les échantillons de CEM G non carbonatés. L'apparition de ces pics pourrait provenir d'orientation préférentielle des cristallites lors de la préparation de l'échantillon. En effet, d'après la thermogravimétrie, le CEM G NC est moins carbonaté que le CEM B NC. L'analyse thermogravimétrique semble plus adaptée au suivi de la carbonatation des CEM. Enfin, l'hydratation n'est pas totale puisqu'il reste du  $\text{C}_2\text{S}$ .

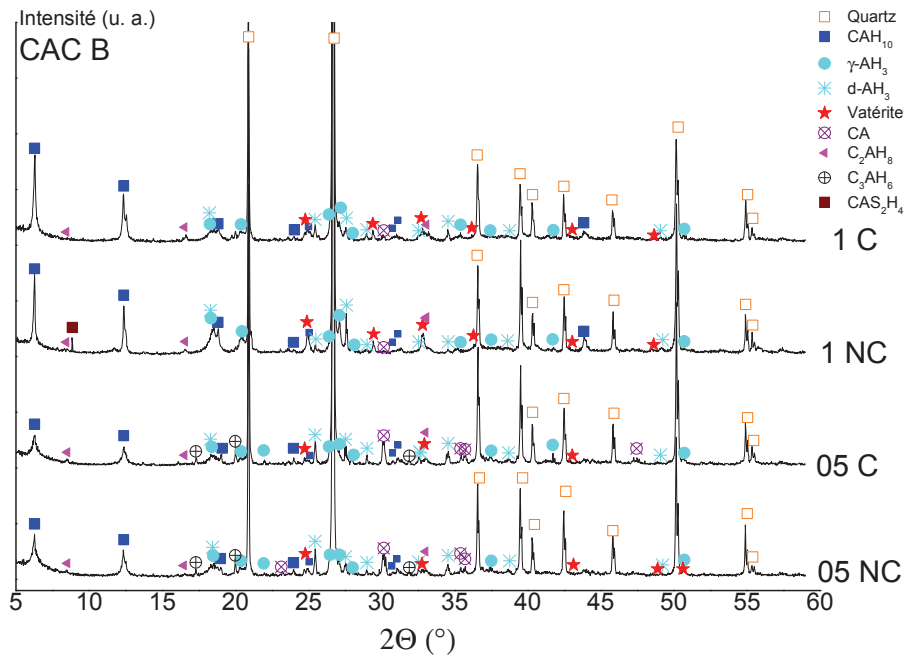


**Figure II- 16 :** DRX des éprouvettes broyées de CEM B\_ Ms : Monosulfoaluminate ; Mc : monocarboaluminate



**Figure II- 17 :** DRX des éprouvettes broyées de CEM G

Les analyses sur poudres des échantillons de CAC B confirment également les observations faites en ATG.



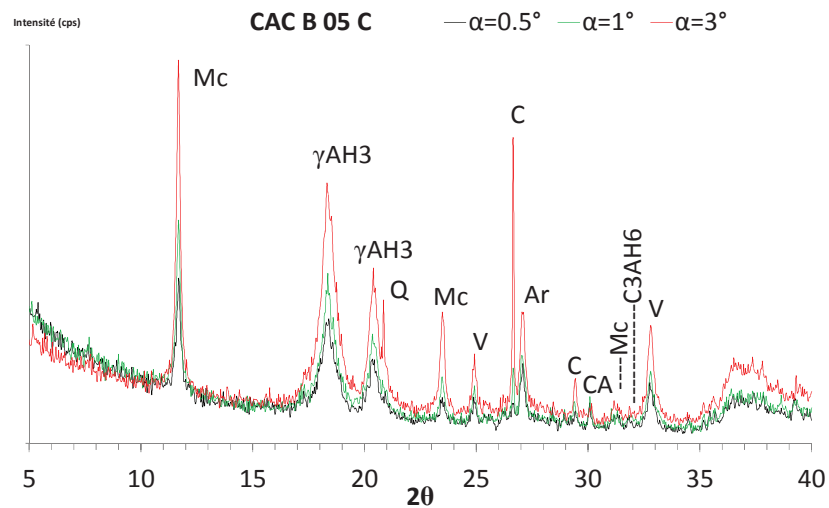
**Figure II- 18** : DRX des éprouvettes broyées de CAC B.  $\gamma$ -AH<sub>3</sub> : gibbsite\_monoclinique, d-AH<sub>3</sub> : doyleite\_triclinique

Les hydrates sont aussi bien observés sur les échantillons de CAC B NC que sur les échantillons de CAC B C. La phase anhydre CA est également détectée. La calcite n'est pas détectée, en revanche, tous les échantillons de CAC B contiennent de la vatérite. L'analyse DRX du CAC G broyé (fournie en annexe p. 198) ne révèle pas non plus de différences entre échantillon carbonaté et non carbonaté. La vatérite est aussi identifiée sur tous les échantillons de CAC G. La carbonatation des CAC n'étant pas mise en évidence avec ce protocole d'analyse, une analyse de surface en incidence rasante a donc été envisagée.

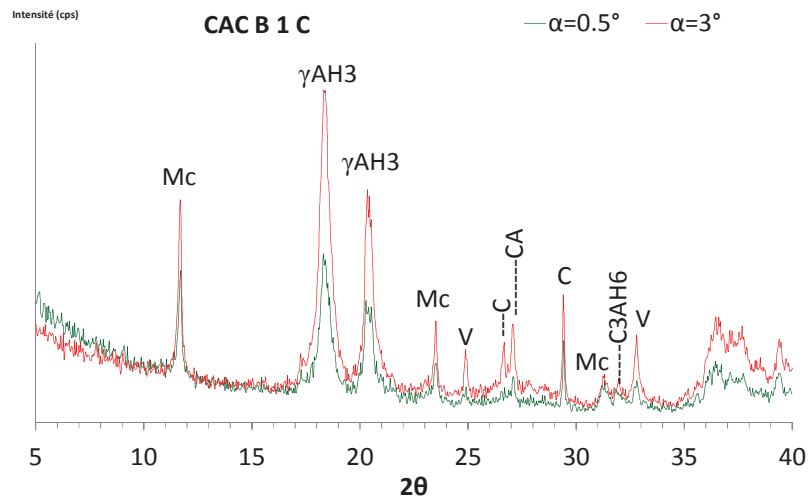
### II.3.2.2.ii. Analyse de surface (GIRDX)

La diffraction des rayons X sous faible incidence (Grazing X-Ray Diffraction) permet d'évaluer la composition minéralogique à la surface des échantillons. La carbonatation des CEM ayant été clairement identifiée précédemment, l'analyse en incidence rasante a été uniquement effectuée sur les CAC. La méthodologie utilisée est inspirée de celle de Delair [2008]. L'analyse se fait directement sur la surface des éprouvettes, sous différents angles d'incidence  $\alpha$ . L'angle d'incidence  $\alpha$  des rayons X sur l'échantillon est fixé à 0,5°, 1° et 3°. L'angle  $2\theta$  varie de 5° à 40°, avec un pas angulaire de 0,04° et un temps d'acquisition par pas de 15 secondes.

Ainsi, l'analyse du CAC B met en évidence la présence de calcite, de vatérite et d'aragonite ainsi que du monocarboaluminate. Du C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, déjà observé sur les poudres, est également détecté. En revanche, l'autre forme cristalline d'AH<sub>3</sub> (la doyleite), n'est pas détectée. Or, l'analyse thermogravimétrique met en évidence une augmentation de la quantité d'AH<sub>3</sub> sous l'effet de la carbonatation, ainsi l'AH<sub>3</sub> formé serait amorphe.



**Figure II- 19 :** GIRDX du CAC B 05 C \_  $\gamma\text{AH}_3$  : gibbsite ; Mc : Monocarboaluminate ; Q : quartz ; V : vatérite ; C : Calcite ; Ar : Aragonite



**Figure II- 20 :** GIRDX du CAC B 1 C \_  $\gamma\text{AH}_3$  : gibbsite ; Mc : Monocarboaluminate ; Q : quartz ; V : vatérite ; C : Calcite

L'analyse GIRDX du CAC G, présente beaucoup de similarités avec celle du CAC B. Les trois formes de carbonate de calcium sont observées. Cependant, le pic de monocarboaluminate est beaucoup moins intense. Le pic de quartz est beaucoup plus grand, probablement la conséquence de la méthode de finition appliquée lors de la mise en œuvre des éprouvettes.

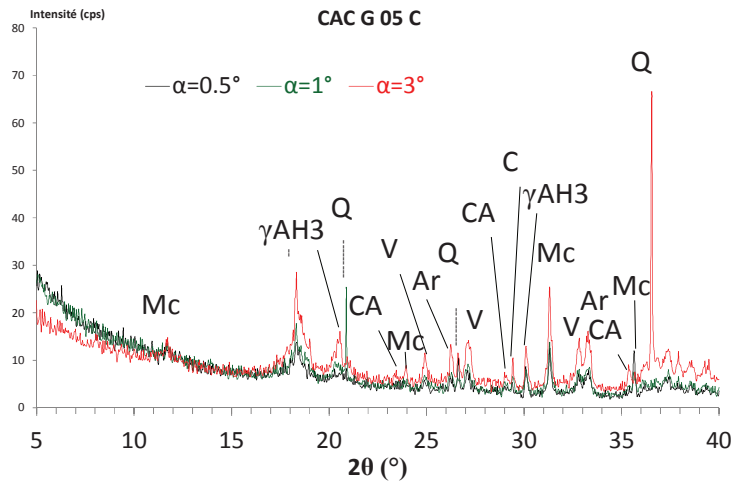


Figure II- 21 : GIRDIX du CAC G 05 C \_  $\gamma$ AH<sub>3</sub> : gibbsite ; Mc : Monocarboaluminate ; Q : quartz ; V : vatérite ; C : Calcite ; Ar : Aragonite

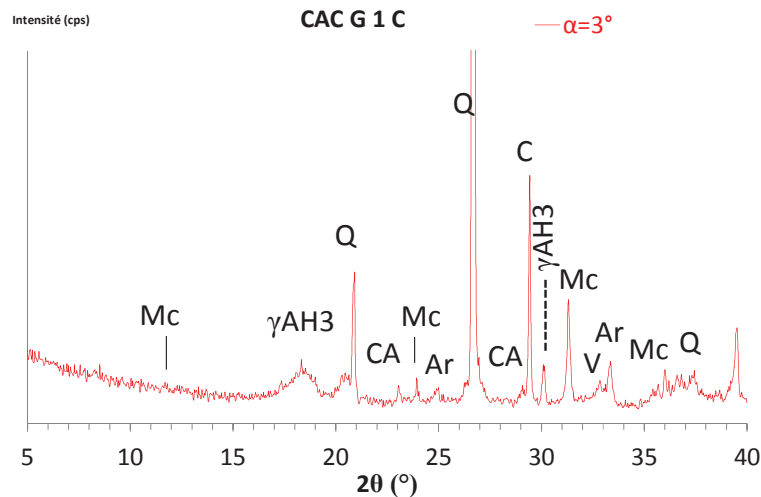


Figure II- 22 : GIRDIX du CAC G 1 C \_  $\gamma$ AH<sub>3</sub> : gibbsite ; Mc : Monocarboaluminate ; Q : quartz ; V : vatérite ; C : Calcite ; Ar : Aragonite

La carbonatation des éprouvettes à base de ciment Portland (CEM) a pour effet la diminution du pH de surface, la formation de calcite mais aussi de vatérite et d'aragonite. La réaction de carbonatation se fait non seulement sur la portlandite mais aussi sur les gels de C-S-H, le monosulfoaluminate et l'ettringite. L'impact de la carbonatation sur la composition minéralogique des éprouvettes à base de ciment alumineux (CAC) est moins évident que pour les CEM. En effet, en utilisant le même protocole d'analyse que pour le CEM, les analyses thermogravimétriques et de diffraction des rayons X ne mettent pas autant en évidence l'impact de la carbonatation malgré une diminution du pH de surface. C'est pourquoi l'analyse de la surface des éprouvettes s'est avérée être une meilleure méthode de détection. Le postulat était d'admettre la carbonatation des CAC comme un phénomène de surface et non diffusif. Les analyses de surface ont mis en évidence la présence de calcite, d'aragonite et de vatérite mais également d'un intermédiaire réactionnel, le monocarboaluminate. L'augmentation de la quantité d'AH<sub>3</sub> dans les échantillons carbonatés est probablement due à la formation d'AH<sub>3</sub> amorphe et éventuellement à une augmentation de la quantité de gibbsite.



### II.3.3. Porosités

La porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) permet de déterminer la distribution poreuse ainsi que la porosité totale des éprouvettes. La porosité totale a également été mesurée sur l'ensemble des éprouvettes par l'intermédiaire de la masse volumique apparente et de la densité mesurée par pycnométrie hélium. La partie II.3.3.1 traitera de la porosimétrie par intrusion mercure et la partie II.3.3.2 détaillera la détermination des porosités totales mesurées par masses volumique apparente. L'objectif ici est non seulement de quantifier l'influence de l'augmentation du rapport E/C mais aussi de déterminer l'influence de la carbonatation sur la porosité.

#### II.3.3.1. Porosimétrie par intrusion mercure (PIM)

Le porosimètre utilisé est le Micrometrics Autopore IV 9500 V1.03. La mesure est effectuée sur des échantillons d'éprouvette préalablement séchés à 60°C pendant 24 h. Le Tableau II- 6 récapitule les porosités totales obtenues par mesure PIM.

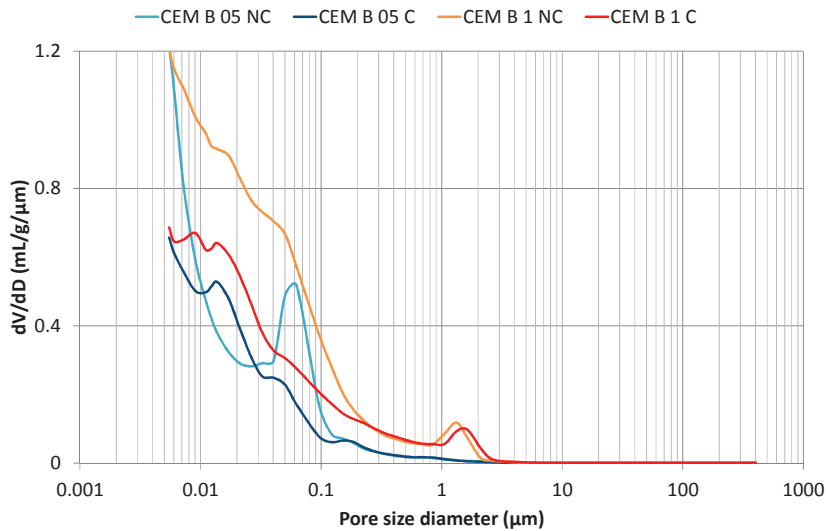
**Tableau II- 6 :** Porosités totales (%) déterminées par intrusion mercure

| E/C   | 0,5    |        | 1      |        |
|-------|--------|--------|--------|--------|
|       | NC     | C      | NC     | C      |
| CEM B | 18 ± 1 | 11 ± 2 | 37 ± 2 | 34 ± 2 |
| CEM G | 15 ± 2 | 14 ± 3 | 35 ± 2 | 33 ± 2 |
| CAC B | 13 ± 2 | 18 ± 2 | 31 ± 2 | 36 ± 2 |
| CAC G | 12 ± 1 | 13 ± 1 | 30 ± 1 | 31 ± 1 |

L'augmentation du rapport E/C a permis de doubler les porosités des éprouvettes de mortier, quel que soit le ciment utilisé. Les CEM et les CAC réagissent différemment à la carbonatation. En effet, la carbonatation des CEM a pour conséquence la diminution de la porosité totale tandis que celle des CAC entraîne une augmentation de la porosité. Les sous parties qui suivent détaillent la distribution du réseau poreux par type de ciment dans les formulations de mortier. La dernière partie sera consacrée à la comparaison entre tous les mortiers de l'étude.

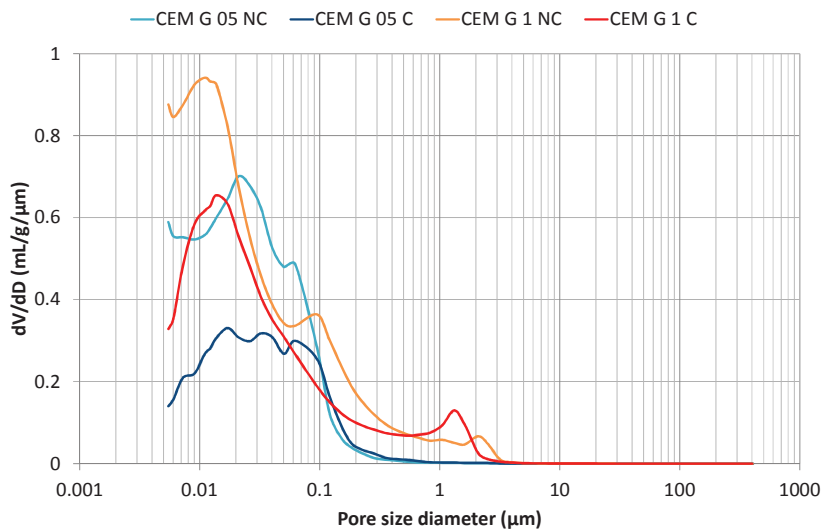
##### II.3.3.1.i. Porosité des CEM

La Figure II- 23 représente la distribution du réseau poreux des échantillons de CEM B. La Figure II- 24 celle des échantillons de CEM G. Quel que soit le ciment utilisé, une augmentation du rapport E/C favorise la formation de pores de tailles supérieure à 1 µm. Les éprouvettes de CEM B 05 NC présente une famille de pores capillaires dont le diamètre d'entrée est centré sur 0,06 µm. Cette famille n'est quasiment plus observée dans l'échantillon carbonaté. Pour les échantillons à E/C=1, deux populations apparaissent. Une famille dont la taille de pores est comprise entre 0,01 µm et 0,3 µm ainsi qu'une autre famille de taille plus grande, centrée sur 1,5 µm.



**Figure II- 23** : Répartition poreuse des éprouvettes à base de CEM B

Les éprouvettes de CEM G 05 présentent une large distribution de pores entre 0,01  $\mu\text{m}$  et 0,1  $\mu\text{m}$  et nos conditions expérimentales de carbonatation entraînent, comme pour le CEM B, une diminution du volume poreux dans cet intervalle de taille. Ces observations confirment celles faites par Thierry [2005]. Les échantillons CEM G 1 présentent trois populations distinctes : une première famille est observée entre 0,01 et 0,05  $\mu\text{m}$ , Une deuxième population à 0,1  $\mu\text{m}$  et une dernière population à 1-2  $\mu\text{m}$ . Le volume de pores à 1  $\mu\text{m}$  dans CEM G 1 NC est plus petit que celui observé dans l'échantillon CEM G 1 C. Le volume poreux de la famille à 2  $\mu\text{m}$  diminue sous l'effet de la carbonatation.

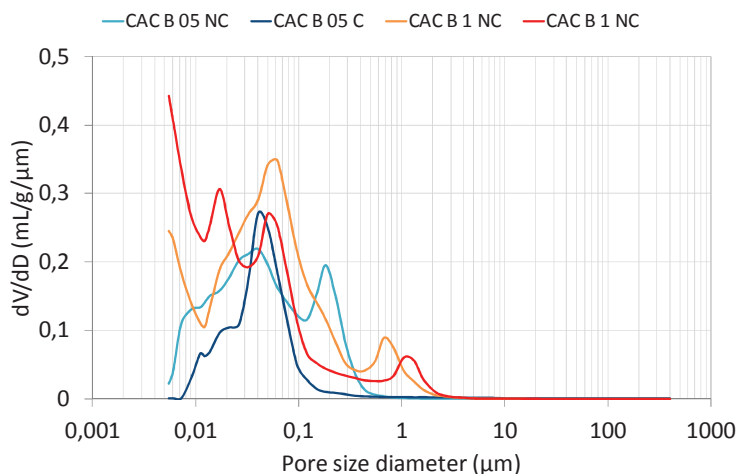


**Figure II- 24** : Répartition poreuse des éprouvettes à base de CEM G

**La formation de carbonate de calcium, de volume molaire plus grand que la portlandite, implique que les carbonates de calcium vont boucher les pores diminuant ainsi la porosité [RILEM, 1972; Houst, 1992; Chaussadent, 1997; Bertos et al., 2004; Regnault, 2008; Younsi, 2011; Saillio, 2012]. L'augmentation du rapport E/C dans les formulations et les propriétés d'entraineur d'air des éthers de cellulose favorisent la formation d'une famille de pores de diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$  [Jenni et al., 2005; Pourchez et al., 2010].**

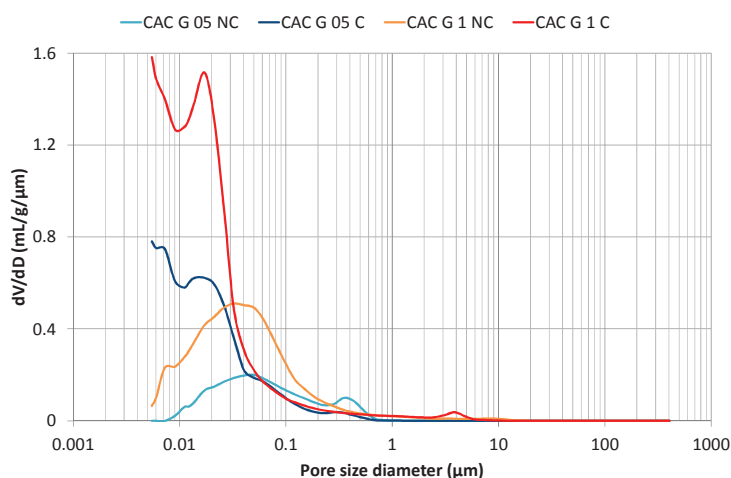
## II.3.3.1.ii. Porosité des CAC

La distribution du réseau poreux dans les échantillons de CAC B et de CAC G est représentée Figure II-25 et Figure II-26.



**Figure II- 25 :** Répartition poreuse du CAC B

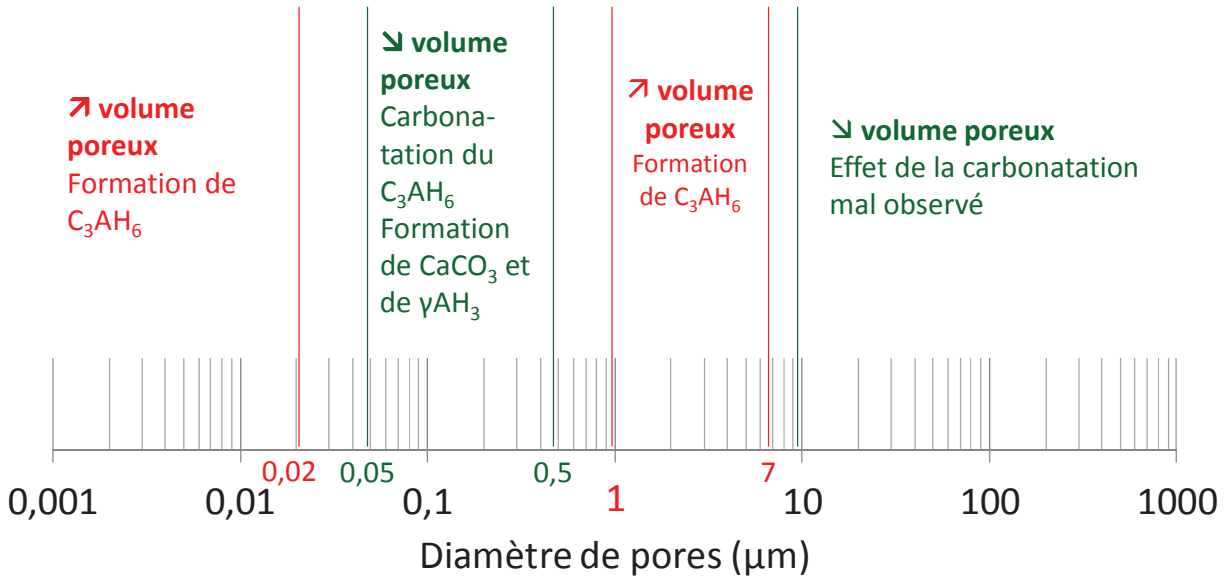
Il y a trois gammes de diamètre poreux qui évoluent différemment lors du vieillissement accéléré par carbonatation des CAC B. Pour les pores de diamètre d'entrée centré sur  $0,02 \mu\text{m}$  et ceux compris entre  $1 \mu\text{m}$  et  $8 \mu\text{m}$ , la carbonatation entraîne une augmentation du volume poreux. Pour les pores dont le diamètre d'entrée est compris entre  $0,05 \mu\text{m}$  et  $0,2 \mu\text{m}$ , la carbonatation a pour effet une diminution du volume poreux.



**Figure II- 26 :** Répartition poreuse du CAC G

La carbonatation des CAC G engendre une augmentation du volume poreux pour les pores dont le diamètre d'entrée est compris entre  $0,01 \mu\text{m}$  et  $0,2 \mu\text{m}$ , pour les deux E/C, ainsi que pour les pores de diamètre d'entrée centré sur  $4 \mu\text{m}$  pour les échantillons CAC G 1. Les échantillons de rapport E/C=0,5 présentent une famille de pores, de diamètre d'entrée compris entre  $0,2 \mu\text{m}$  et  $0,6 \mu\text{m}$ , dont le volume poreux va diminuer sous l'effet de la carbonatation.

D'après Scrivener et Capmas [2003] et Lamberet [2005], deux phénomènes antagonistes sont mis en jeu durant le vieillissement. D'une part la conversion des hydrates métastables et d'autre part les réactions de carbonatation. La conversion des hydrates  $C_2AH_8$  et  $CAH_{10}$  en hydrates plus stables et plus denses ( $C_3AH_6$  et la gibbsite  $\gamma-AH_3$ ) génère de la porosité. Ces hydrates, identifiés par DRX et par ATG, indiquent qu'ils peuvent être responsables des variations de porosité. Or la carbonatation du  $C_3AH_6$  conduit à la formation de carbonate de calcium et de gibbsite qui ont un volume molaire plus grand que le  $C_3AH_6$  (partie I.3.2.2). La réaction de carbonatation (par analogie aux CEM) implique donc une diminution de la porosité. En fonction des deux phénomènes mis en évidence, nous avons envisagé le schéma suivant :

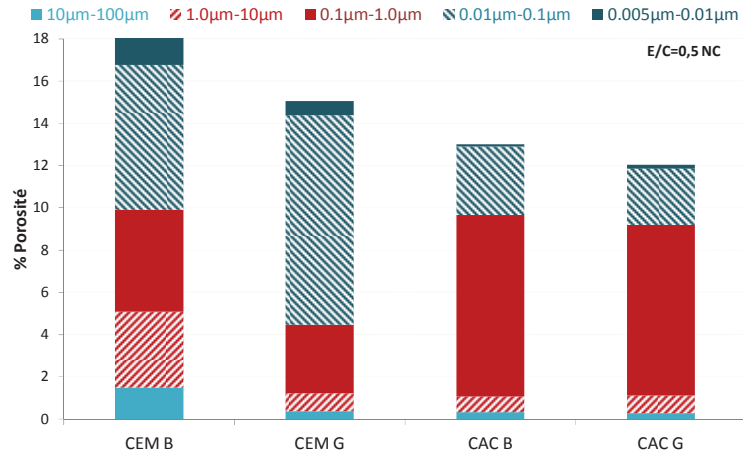


**Figure II- 27** : Représentation schématique de l'effet du vieillissement accéléré sur les CAC

Les CAC ont la particularité d'avoir une évolution de composition chimique et de structure des hydrates beaucoup plus complexe que les CEM. Dans nos conditions spécifiques de vieillissement par carbonatation, la compétition entre la formation d'hydrates stables ( $C_3AH_6$ ) et la carbonatation influence fortement la distribution du réseau poreux. La réaction de carbonatation, que ce soit pour les CEM ou pour les CAC influence la même taille de pores (entre 0,05  $\mu\text{m}$  et 0,5  $\mu\text{m}$ ).

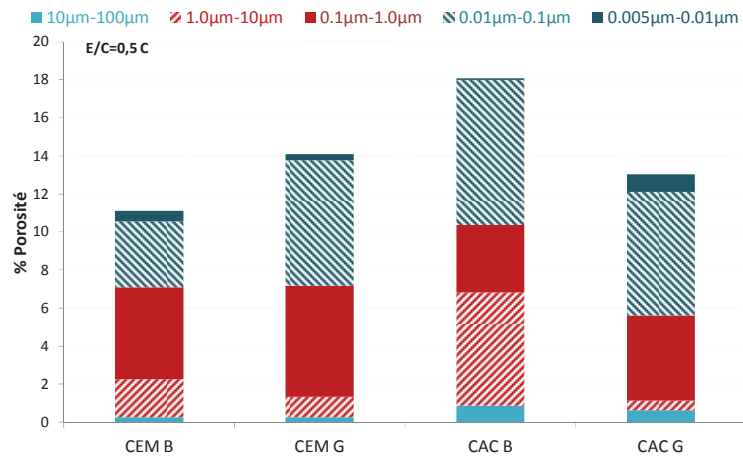
II.3.3.1.iii. Comparaison entre distributions poreuses des CEM et des CAC

Il a déjà été évoqué l'influence de la porosité sur la biodétérioration des substrats (I.1.3). Dans cette partie, il est envisagé de mettre en évidence les différences de réseau poreux propres à chaque formulation. Les Figure II- 28, Figure II- 29, Figure II- 30 et Figure II- 31 représentent les pourcentages de chaque famille de pores obtenus par PIM en fonction du type de ciment utilisé. Les pourcentages sont déterminés à partir du volume d'intrusion cumulé et de la porosité totale.



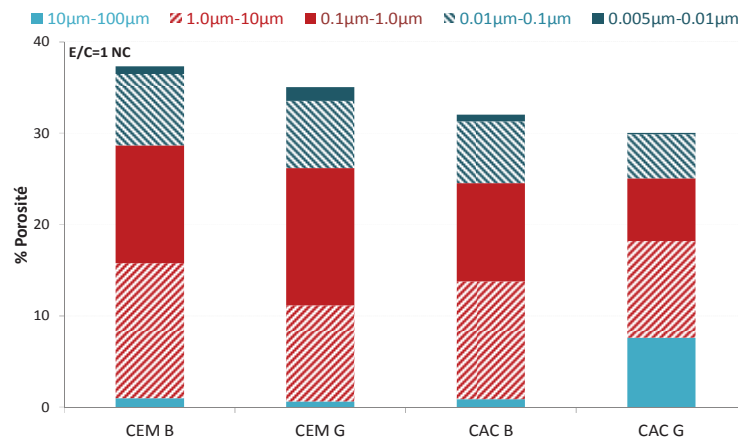
**Figure II- 28 :** Répartition des différentes gammes de pores des éprouvettes de E/C=0,5 non carbonatées

Les échantillons de CEM non carbonatés ont une famille de pores majoritairement comprise entre 0,01 µm et 0,1 µm tandis que la famille majoritaire des échantillons de CAC est de taille légèrement plus grande (entre 0,1 µm et 1 µm). Les larges pores (de 10 à 100 µm) sont quasiment en quantités équivalentes quel que soit le ciment utilisé. Les pores capillaires (de 0,01 µm à 0,1 µm) semblent être en plus grande quantité dans les CEM B que dans les autres échantillons.



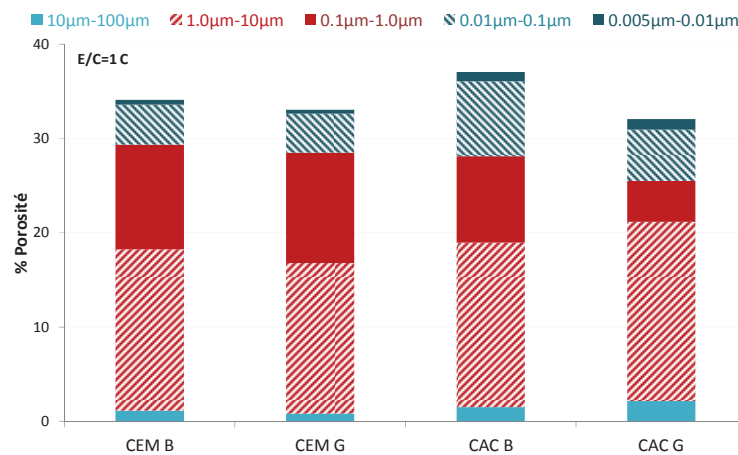
**Figure II- 29 :** Répartition des différentes gammes de pores des éprouvettes de E/C=0,5 carbonatées

L'échantillon carbonaté de CAC B est celui qui présente la plus grande valeur de porosité totale, mais c'est également cette formulation qui a une proportion de pores compris entre 1 µm et 10 µm plus importantes par rapport aux autres formulations. La proportion en pores capillaires est relativement équivalente à celle mesurée sur le CAC G.



**Figure II- 30** : Répartition des différentes gammes de pores des éprouvettes de E/C=1 non carbonatées

Le CAC G 1 NC est celui qui présente la plus grande proportion en très larges pores (diamètres de 10 µm à 100 µm). Les autres formulations présentent des proportions similaires par famille de pores. Les échantillons carbonatés ont des proportions de pores relativement identiques d'un ciment à l'autre.



**Figure II- 31** : Répartition des différentes gammes de pores des éprouvettes de E/C=1 carbonatées

L'augmentation du rapport E/C (de 0,5 à 1) permet de doubler les valeurs de porosité totale, quel que soit le type de ciment utilisé (CEM ou CAC). De plus, il y a création d'une famille de pores de diamètre supérieur à 1 µm, à cause, d'une part de l'augmentation de la quantité d'eau dans les formulations, et d'autre part, à cause des propriétés d'entraineur d'air des éthers de cellulose. La formation de carbonate de calcium, lors de la carbonatation des CEM, de volume molaire plus grand que celui de la portlandite, va boucher les pores, rendant leur diamètre d'entrée plus petit et diminuant les valeurs de porosité totale. La carbonatation des CAC est en compétition avec les réactions de conversion des hydrates métastables. D'une part, il y a formation d'hydrates plus denses dû à la conversion des hydrates métastables, favorisant alors la formation de porosités. D'autre part la réaction de carbonatation du  $C_3AH_6$  va conduire à la formation de carbonate de calcium et d' $AH_3$  cristallin ou amorphe, entraînant une obturation du réseau poreux. A priori, la conversion serait le processus prépondérant puisque la porosité totale augmente avec la carbonatation.

### II.3.3.2. Porosité totale et masses volumique par pycnométrie Hélium

La porosité totale des éprouvettes est un élément important de l'étude puisque cette valeur prend en compte les écarts de mise en œuvre dus à l'incertitude du manipulateur. La méthode consiste à calculer le volume d'une éprouvette à partir des mesures de ses dimensions (longueur, largeur, hauteur) à l'aide d'un pied à coulisse, à peser l'éprouvette, et d'en déduire ainsi sa masse volumique apparente, notée  $\rho_a$ . En parallèle, la masse volumique vraie ( $\rho_v$ ) est déterminée par pycnométrie Hélium. La porosité totale est alors calculée comme suit :

$$p(tot)\% = 100 \times \frac{\rho_v - \rho_a}{\rho_v} \quad (\text{II- 3})$$

Les valeurs de porosités totales sont synthétisées dans le Tableau II- 7. La comparaison avec les valeurs de porosimétrie par intrusion mercure (PIM) est présentée partie II.3.3.3.

**Tableau II- 7 :** Porosités totales (%) calculées via pycnométrie Hélium

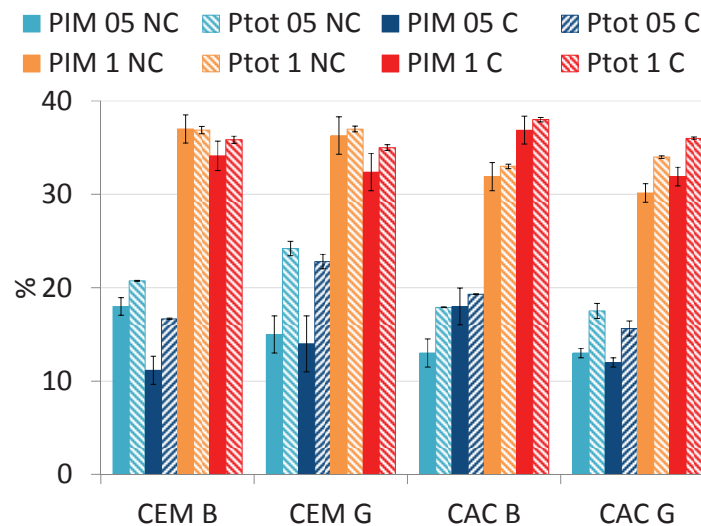
| E/C   | 0,5        |            | 1          |            |
|-------|------------|------------|------------|------------|
|       | NC         | C          | NC         | C          |
| CEM B | 21,0 ± 0,1 | 18,0 ± 0,1 | 37,0 ± 0,4 | 35,0 ± 0,3 |
| CEM G | 23,0 ± 0,8 | 21,0 ± 0,8 | 36,0 ± 0,3 | 35,0 ± 0,4 |
| CAC B | 17,9 ± 0,5 | 19,3 ± 0,1 | 33,0 ± 0,2 | 38,0 ± 0,1 |
| CAC G | 15,6 ± 0,8 | 17,5 ± 0,8 | 34,0 ± 0,1 | 36,0 ± 0,2 |

Comme cela a été observé pour les mesures de porosité totale par intrusion mercure, l'augmentation du rapport E/C permet d'augmenter les porosités. Les valeurs de porosité des CEM carbonatés sont inférieures aux valeurs des éprouvettes non carbonatées et elles augmentent pour les éprouvettes à base de CAC.

### II.3.3.3. Comparaison entre la PIM et la porosité apparente

Le graphe Figure II- 32 regroupe l'ensemble des valeurs de porosités, obtenues par PIM et par mesure de la masse volumique apparente.





**Figure II- 32 :** Comparaison porosités totales PIM et porosités totales apparente

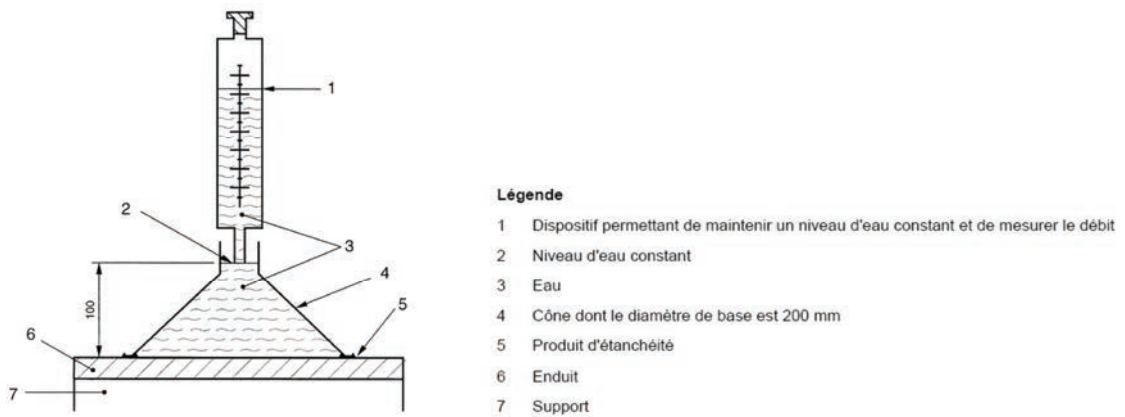
Les valeurs de porosité totales par mesure de  $\rho_a$  sont plus élevées que celles obtenues par la PIM. En effet, lors de la mesure du volume des éprouvettes, on considère qu'elles sont totalement lisses, les aspérités et les vides générés par les finitions de surface sont intégrés dans le calcul du volume. De plus, la PIM ne prend pas en compte la porosité fermée. Les valeurs obtenues par mesure de  $\rho_a$  sont donc supérieures. Les tendances observées en PIM sont les mêmes que celles obtenues par mesure de la masse volumique apparente. La carbonatation des CEM diminue les valeurs de porosité totales tandis qu'elle augmente les valeurs de porosité des CAC.

### II.3.4. Perméabilité à l'eau des mortiers

La perméabilité à l'eau permet d'évaluer les capacités de transport de l'eau sous un gradient de pression en régime dynamique des différentes formulations. La mesure de perméabilité à l'eau des éprouvettes donne une indication supplémentaire sur leur éventuel comportement durant les essais de biodétérioration.

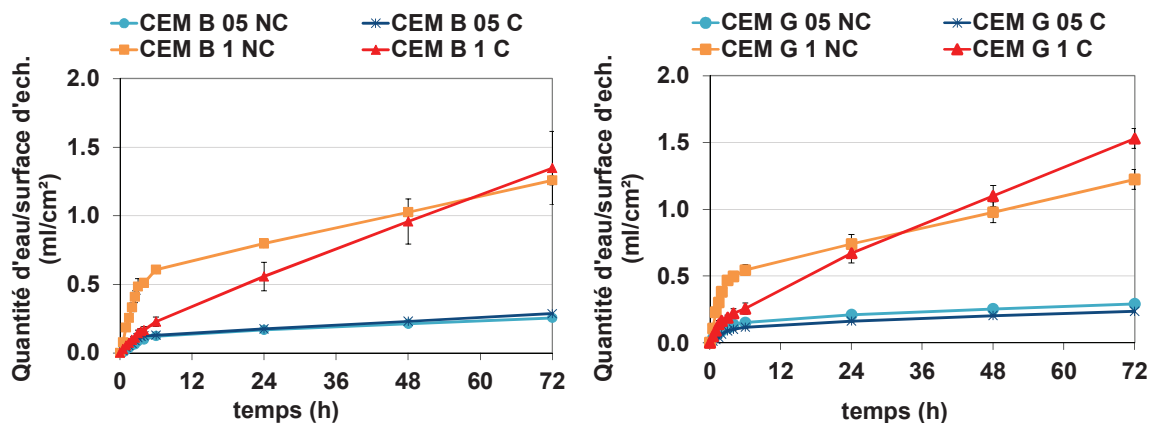
#### II.3.4.1. Méthode de mesure de la perméabilité à l'eau

La mesure de perméabilité à l'eau est inspirée de la norme NF-EN1015-21. La mesure consiste à évaluer la quantité d'eau absorbée en régime dynamique. Le système est constitué d'un support sur lequel les éprouvettes sont placées (Figure II- 33). La partie supérieure de l'éprouvette est totalement immergée dans l'eau et le niveau d'eau est maintenu constant tout au long de l'essai. Une burette remplie d'eau située au-dessus du dispositif permet de mesurer la quantité d'eau ajoutée toutes les 30 minutes pendant les six premières heures de l'essai puis à 24 h, 48 h et 72 h. Les éprouvettes cylindriques de 11 cm de diamètre sont confectionnées selon le même protocole de gâchée énoncé en partie II.2.1.2.



**Figure II- 33 :** Schéma du dispositif de mesure de la perméabilité [NF-EN1015-21]

Le suivi de l'absorption d'eau est représenté pour les CEM en Figure II- 34 et pour les CAC en Figure II- 35.



**Figure II- 34 :** Suivi de l'absorption d'eau des éprouvettes de CEM

Durant les premières 24 h d'essai, le flux d'eau augmente rapidement, caractéristique de l'absorption et de l'intrusion d'eau dans les pores. Au-delà de 24 h, le flux d'eau se stabilise, caractéristique de la phase stationnaire de l'essai [Malatrait, 1992; Tran, 2011]. La principale différence dans les mesures de quantité d'eau absorbée provient du fait que les échantillons les plus poreux absorbent plus d'eau que les échantillons de rapport E/C=0,5. Quel que soit le CEM (B ou G), les profils sont similaires. Il n'y a pas de différence entre les éprouvettes 05 carbonatées et les éprouvettes 05 non carbonatées. Pour les éprouvettes à E/C=1, il y a une différence sur la vitesse d'absorption dès les premières heures de l'essai : elle est plus importante pour les éprouvettes non carbonatées. Lors de la phase stationnaire, la pente obtenue est plus importante pour les éprouvettes carbonatées que celle des éprouvettes non carbonatées malgré une porosité plus faible. Ce phénomène pourrait être lié à une diminution de la tortuosité lors de la carbonatation.

Le comportement des CAC (Figure II- 35) montre une influence de la porosité totale sur la vitesse d'absorption : plus la porosité est grande et plus l'intrusion d'eau est importante. Il n'y a pas de différence entre les éprouvettes non carbonatées et les éprouvettes carbonatées, quelle que soit la porosité.

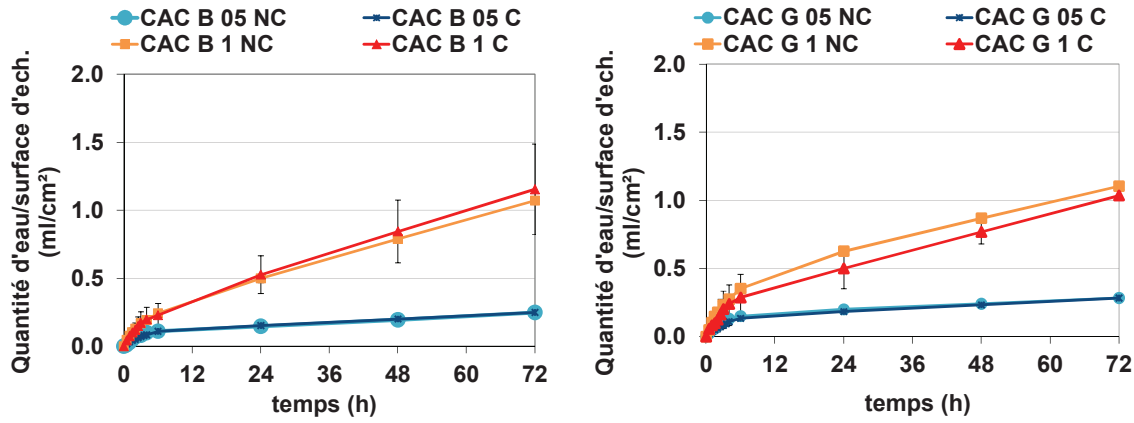


Figure II- 35 : Suivi de l'absorption d'eau des éprouvettes de CAC

### II.3.4.2. Valeurs de perméabilité

A partir de ces données d'absorption d'eau au cours du temps, la perméabilité à l'eau est calculée selon l'équation suivante :

$$k = \frac{Q \times e}{A \times \Delta h} \tag{II- 4}$$

Avec :

- $k$  Perméabilité à l'eau liquide (m/s)
- $Q$  Vitesse de flux d'eau ( $m^3.s^{-1}$ )
- $e$  Epaisseur de l'éprouvette (m)
- $A$  Surface utile de l'éprouvette perpendiculaire à la direction du flux d'eau ( $m^2$ )
- $\Delta h$  Hauteur de la colonne d'eau (m)

La Figure II- 36 représente les valeurs de perméabilité en fonction de la formulation des éprouvettes. Il y a très peu de différences pour les éprouvettes de faible porosité. A  $E/C=0,5$ , l'influence de la carbonatation est quasiment nulle. Il en est de même pour les éprouvettes de CAC à  $E/C=1$ , la carbonatation a très peu d'influence sur les valeurs de perméabilité.

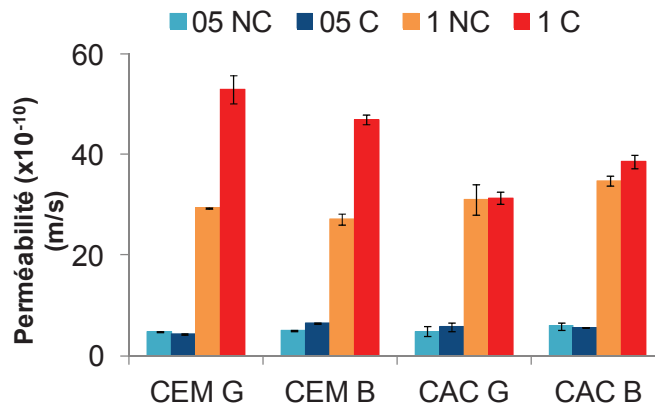
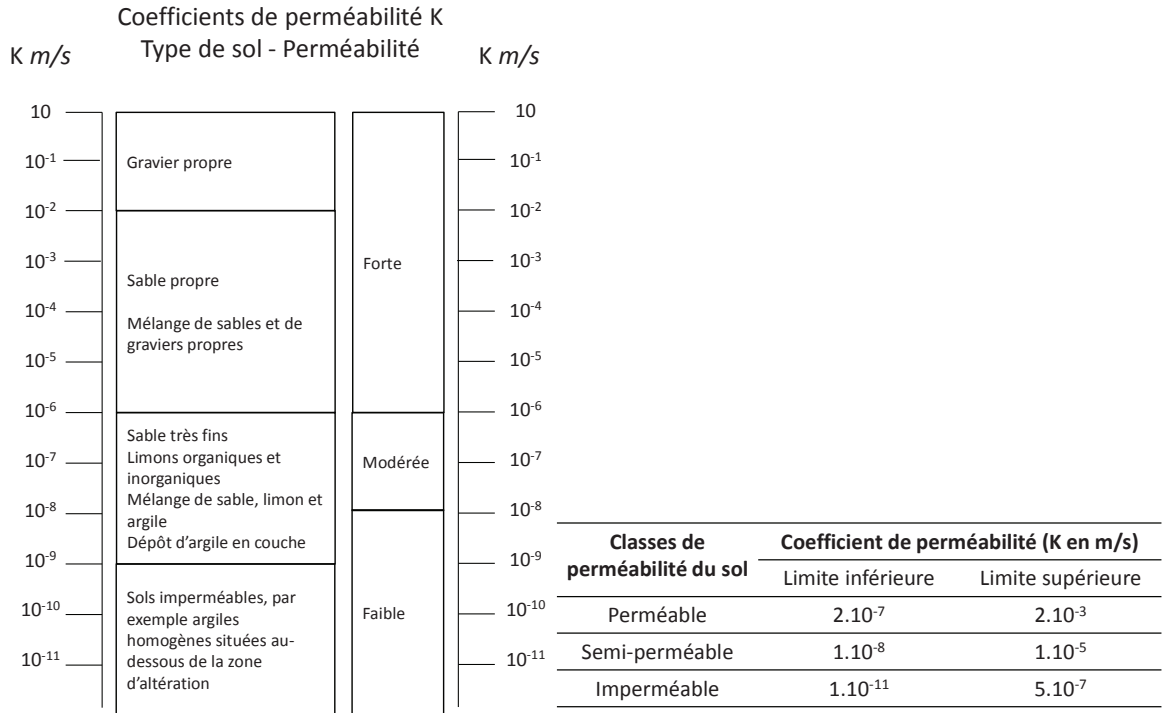


Figure II- 36 : Valeurs de perméabilités

En revanche, concernant les éprouvettes de CEM les plus poreuses (E/C=1), la carbonatation a pour conséquence une augmentation du coefficient de perméabilité. Cela signifie que l'eau circule plus vite dans les échantillons carbonatés que dans les échantillons non carbonatés. La diminution de tortuosité pourrait expliquer ce résultat. En effet, Thierry [2005] a également observé que la tortuosité est réduite après carbonatation.

A titre informatif, les valeurs standards en géologie sont reportées dans les tableaux Figure II- 37.



**Figure II- 37 :** Valeurs standards de perméabilité des sols, d’après [“Perméabilité du sol”, 2006]

Toutes les éprouvettes confectionnées ont un très faible coefficient de perméabilité (entre  $5.10^{-10}$  m/s et  $50.10^{-10}$  m/s), ce qui correspond à des valeurs de matériaux imperméable.

## II.4. Souches de micro-algues *Klebsormidium flaccidum*

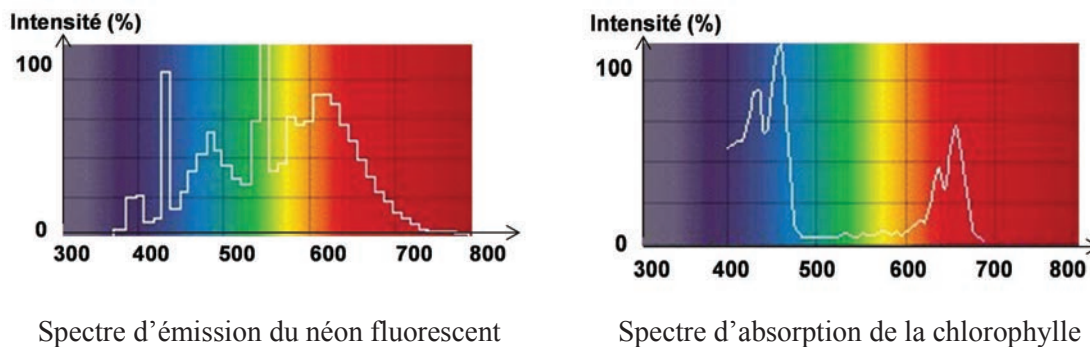
Les essais de biodétérioration de laboratoire nécessitent la culture de micro-algues. La littérature a mis en évidence que l’espèce majoritaire qui se développe sur les façades des régions tempérées est l’algue *Klebsormidium flaccidum* (I.1.1.2). Cette souche algale a été fournie par le Museum National d’Histoire Naturelle de Paris. Dans cette partie seront présentés le protocole de culture de cette algue ainsi que les différentes techniques de caractérisation de la croissance algale.

### II.4.1. Conditions de culture

*Klebsormidium flaccidum* est un organisme phototrophe, c’est-à-dire que son développement se fait grâce à la photosynthèse. Les conditions de culture imposent une photopériode de 12h. La lumière utilisée

doit avoir des longueurs d'émission qui correspondent aux longueurs d'ondes d'absorption de la chlorophylle des algues (Figure II- 38). Les néons sont des lampes fluorescentes de type Fluora Osram de 1200 lux ( $20\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{PPF}$ , Photon Photosynthetic Flux).

La salle de culture est régulée en température et en hygrométrie à  $20^\circ\text{C}$  et 65% HR. Les algues sont filamenteuses, il est nécessaire de maintenir une agitation constante mais faible (80 trs/min) de la culture afin d'avoir une culture homogène. Les cultures se font dans des erlenmeyers de 5 L contenant 2 L de milieu nutritif. Le volume de la suspension algale est suffisant pour qu'un seul erlenmeyer serve à l'inoculation de trois bancs de biodétérioration de laboratoire. La culture d'algue doit avoir une concentration suffisante en cellules algales (400 mg/L environ), afin d'inoculer le banc de biodétérioration de laboratoire avec une concentration de 4 mg/L.

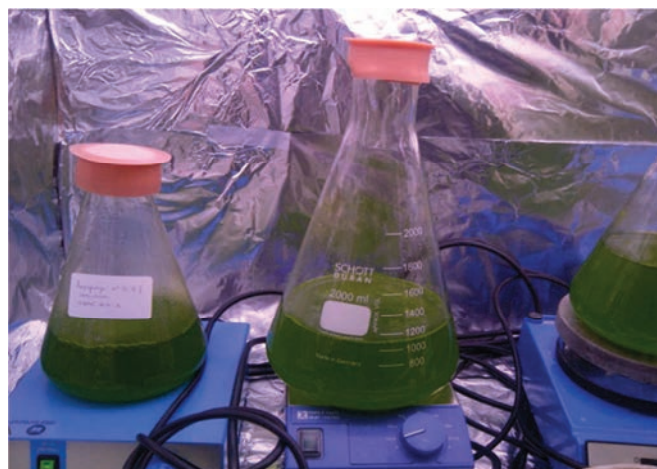


Spectre d'émission du néon fluorescent

Spectre d'absorption de la chlorophylle

**Figure II- 38 :** Comparaison entre les spectres d'émission de la lampe de culture et de la chlorophylle

Les bouchons utilisés sont spécifiques aux cultures aérobies. En effet, l'apport d'oxygène est nécessaire à la photosynthèse. Les repiquages sont effectués sur trois répliques, toutes les 3 semaines. Nous discuterons de cette échéance ultérieurement. Un repiquage consiste à renouveler le milieu nutritif en prélevant un volume de suspension algale que l'on réintroduit dans 10 volumes de milieu nutritif. Les repiquages, les prélèvements pour caractérisation et la préparation de l'inoculum destiné aux bancs de biodétérioration laboratoire se font en conditions stériles, c'est-à-dire sous un Poste de Sécurité Microbiologique (PSM). Le matériel de culture est également stérilisé par un cycle d'autoclavage de 20 minutes correspondant à une pression de 1 bar et une température de  $120^\circ\text{C}$ .



**Figure II- 39 :** Cultures d'algue en erlenmeyer sous agitation magnétique

Le milieu nutritif utilisé est le Medium Bold de Base Modifié et sa composition chimique est donnée dans le Tableau II- 8. Les trois solutions mères sont préparées individuellement. L'ordre d'ajout des constituants est le même que celui noté dans le Tableau II- 8. Chaque constituant est ajouté après dissolution complète du constituant précédent. Le volume d'eau miliQ est complété à 1 L. Les solutions mères sont ensuite stérilisées à l'autoclave. Elles peuvent être conservées plusieurs semaines au réfrigérateur. Pour préparer 1 L de milieu nutritif, il faut 10 mL de solution A, 10 mL de solution B et 1 mL de solution traces et compléter avec de l'eau miliQ. Cette préparation se fait également sous PSM. Le pH du milieu nutritif est compris entre 6,5 et 6,7.

**Tableau II- 8 :** Composition des solutions mères nécessaires à la préparation du Bold de Base Modifié

|                 | Constituant   | Concentration g/L |
|-----------------|---|-------------------|
| Solution A      | NaNO <sub>3</sub>   | 25                |
|                 | CaCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O   | 2,5               |
|                 | MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O   | 7,5               |
|                 | Fe EDTA   | 2                 |
| Solution B      | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>   | 7,5               |
|                 | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>   | 17,5              |
|                 | NaCl  | 2                 |
| Solution traces | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 2,4               |
|                 | MnCl <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O   | 1,8               |
|                 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> , 4H <sub>2</sub> O | 0,02              |
|                 | ZnSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O   | 0,22              |
|                 | CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O   | 0,08              |
|                 | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 0,09              |
|                 | VO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O                                 | 0,043             |

## II.4.2. Caractérisation des algues

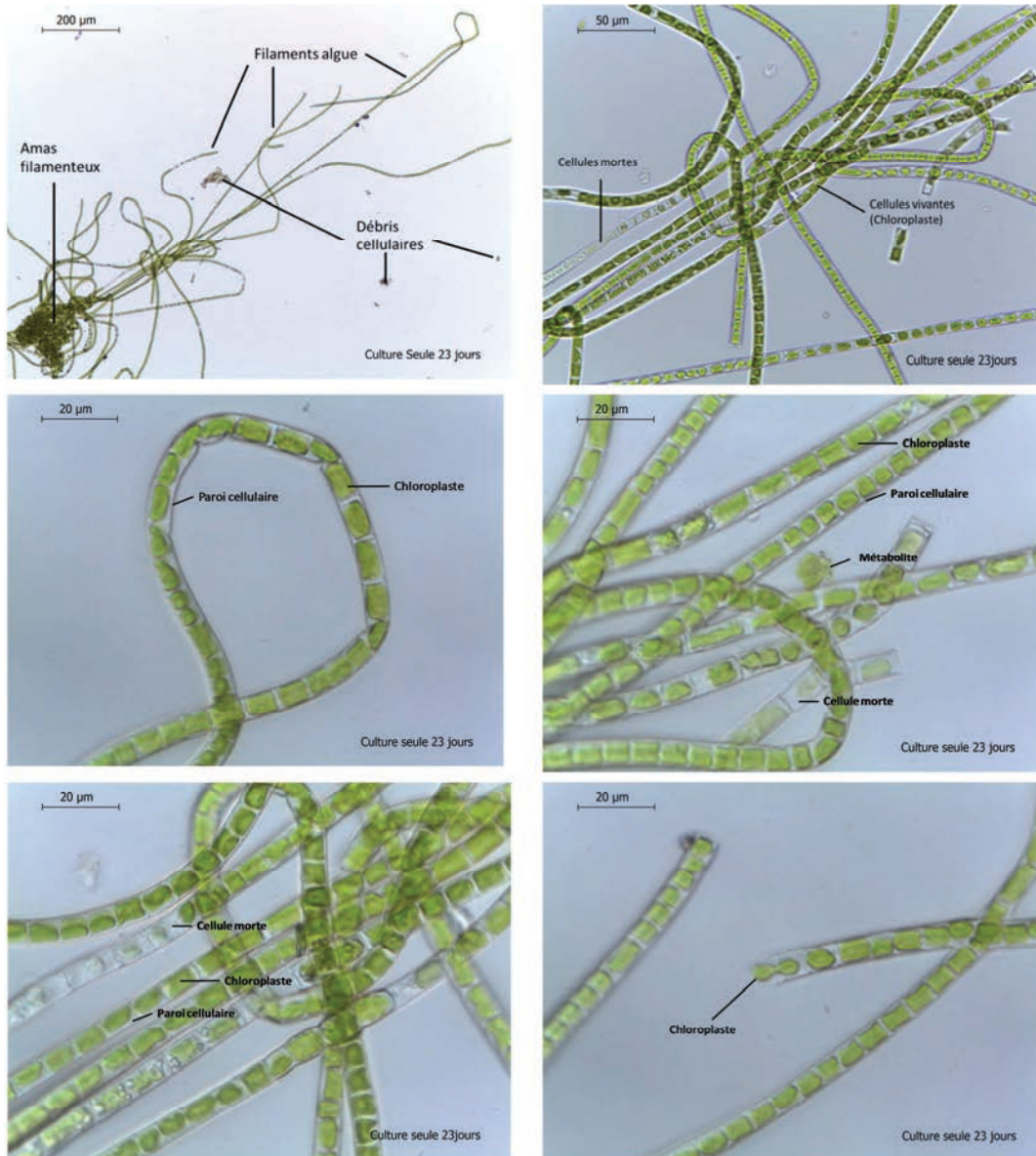
Le suivi de la croissance des algues se fait qualitativement par microscopie optique. La détermination de la concentration algale se fait par comptage cellulaire, mesure de densité optique, de masse sèche et de fluorescence chlorophyllienne. Le suivi de la composition du milieu nutritif est effectué par chromatographie ionique. Le pH de la suspension est également mesuré au cours du temps. Le prélèvement d'un échantillon de 50 mL nécessaire à la caractérisation de la suspension algale se fait sous PSM. Afin d'obtenir un prélèvement homogène, la suspension algale est d'abord agitée pendant 15 minutes à 280 trs/min. Le prélèvement se fait à la pipette graduée stérile. Avant chaque caractérisation (microscopie, masse sèche, densité optique et fluorescence chlorophyllienne), le prélèvement est passé 10 secondes au vortex afin d'homogénéiser la suspension.

### II.4.2.1. Microscope optique

Le microscope optique à transmission utilisé est le LEICA ICC50HD. Les observations des filaments d'algue sont présentées Figure II- 40. La taille d'une cellule varie entre 6 µm et 8 µm. La taille d'un filament est extrêmement variable et dépend du nombre de cellules qui constitue le filament. Les cellules



sont en forme de H. L'intérieur de la cellule est essentiellement constitué de chloroplaste (partie verte). Lorsque les cellules sont mortes, il n'y a plus de chloroplaste, seule la paroi cellulaire reste et va constituer les débris quelquefois observés.



**Figure II- 40** : Observation de *Klebsormidium flaccidum* au microscope optique

#### II.4.2.2. Suivi de la croissance des algues

Les techniques utilisées pour le suivi de la croissance algale sont présentées dans cette partie et les résultats obtenus sont les valeurs moyennes de 6 repiquages.

##### II.4.2.2.i. Masse sèche

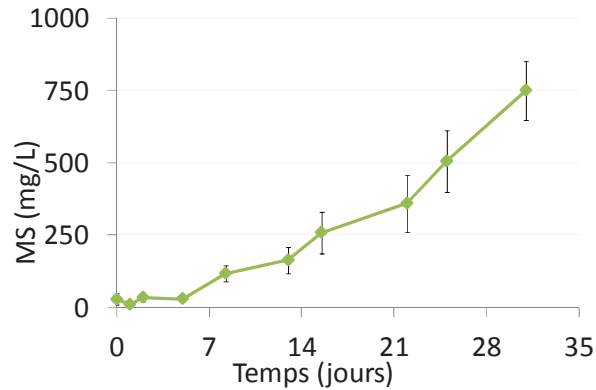
La détermination de la masse sèche consiste à peser un filtre en fibre de verre dont le seuil de coupure est de  $0,45 \mu\text{m}$ , préalablement séché 24 h à l'étuve à  $60^\circ\text{C}$  (noté  $m_{tare}$ ). 20 mL de suspension algale sont ensuite filtrés sous vide. Le filtre est de nouveau séché 24 h à l'étuve à  $60^\circ\text{C}$ , puis pesé ( $m_s$ ). La masse



sèche (notée MS, exprimée en mg/L de suspension) est la différence entre la masse sèche totale et la tare du filtre par unité de volume :

$$MS = \frac{m_s - m_{tare}}{20.10^{-3}} \quad (\text{II- 5})$$

La Figure II- 41 représente l'évolution de la concentration algale au cours du temps.

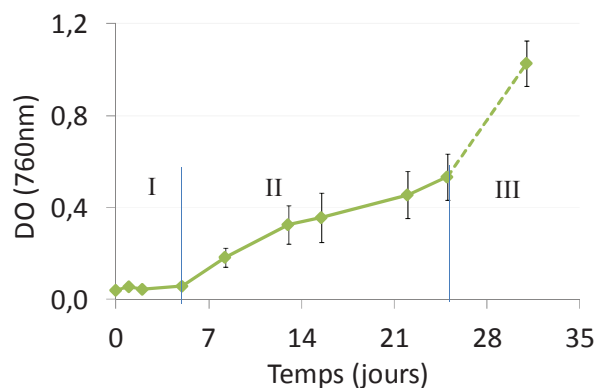


**Figure II- 41 :** Evolution de la masse sèche au cours du temps

Cette technique permet de quantifier les algues sans distinction de cellules vivantes ou mortes. Le filtrat obtenu est ensuite séparé en deux, une partie servira à mesurer le pH et l'autre sera analysée par chromatographie ionique.

#### II.4.2.2.ii. Densité optique

La mesure de densité optique est réalisée par spectrophotométrie UV-visible. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre bi-faisceau Cary 300 Varian. La présence des pigments va modifier le spectre d'absorption de la suspension algale. Leur signal étant à 685 et 467 nm, la longueur d'onde pour laquelle le signal ne dépendra que de la concentration cellulaire sans dépendre des pigments est fixée à 760 nm [Védrine, 2003]. La densité optique (DO) des algues représente l'absorbance de la suspension à cette longueur d'onde. La mesure d'un échantillon est effectuée sur trois prélèvements différents. Au-delà de 0,8, une dilution est effectuée afin d'obtenir un spectre qui ne dépasse pas 1 en absorbance.



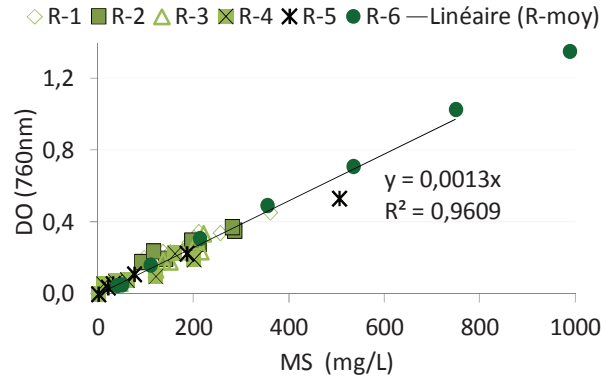
**Figure II- 42 :** Evolution de la densité optique (DO) à 760nm au cours du temps

L'évolution de la DO est caractérisée par 3 phases (I, II, III sur le graphique Figure II- 42). La première (Phase I) correspond à une phase de latence de 5 jours pendant laquelle les algues vont s'adapter au milieu nutritif. La phase II est caractéristique de la croissance de la biomasse. La concentration augmente au cours

du temps de façon linéaire. La phase III débute à 25 jours, la concentration augmente plus rapidement que dans la phase II. La chromatographie ionique (II.4.2.4) indique une diminution de la concentration en ions nitrate importante au-delà de cette échéance. Les repiquages ont donc été fixés à 25 jours.

#### II.4.2.2.iii. Relation masse sèche-densité optique

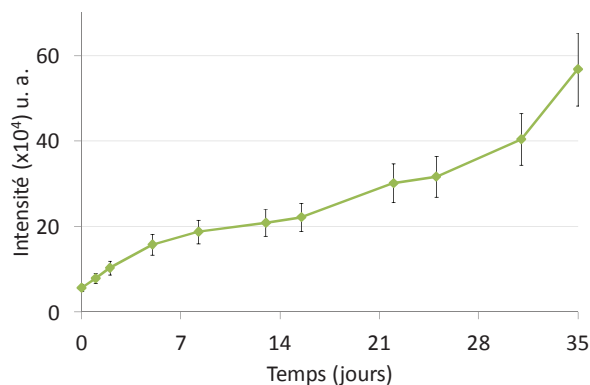
La relation entre MS et DO est un très bon indicateur de l'état de la culture. Plus le coefficient de régression est bon et plus cela implique une concentration en cellules vivantes importante. Le graphe donnant la relation entre masse sèche et densité optique regroupe l'ensemble des points obtenus sur les 6 repiquages.



**Figure II- 43 :** Relation linéaire entre masse sèche et densité optique (à 760nm)

#### II.4.2.2.iv. Fluorescence chlorophyllienne

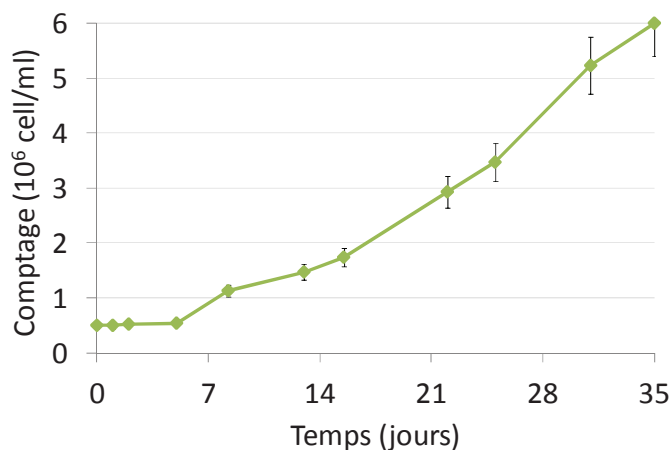
La fluorescence chlorophyllienne est mesurée grâce au spectrofluorimètre Spex Fluorolog 0.22m 1681. Une lampe xénon de 150W produit la lumière d'excitation et la fluorescence est analysée par un photomultiplicateur R928 Hamamatsu. L'algue *Klebsormidium flaccidum* a un maximum d'émission à 685 nm et le maximum de la longueur d'onde d'excitation est obtenu à 467 nm. L'acquisition de la fluorescence se fait sur 4 mL de suspension, pendant 420 secondes sous agitation, à raison d'un temps d'intégration de 0,1 seconde par nanomètre. Le développement algal implique une augmentation de la concentration en algues, caractérisée par une augmentation de fluorescence [Védrine, 2003; Škaloud, 2006; Tran, 2011; Manso et al., 2014b].



**Figure II- 44 :** Fluorescence chlorophyllienne au cours du temps

#### II.4.2.2.v. Comptage cellulaire

Le comptage cellulaire est effectué au microscope optique sur cellule de Thoma.

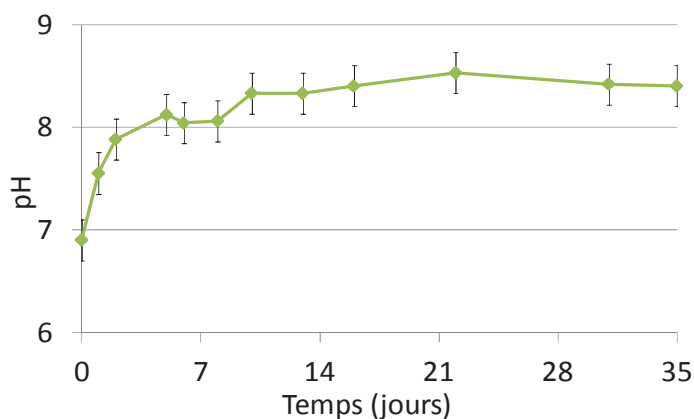


**Figure II- 45 :** Numération cellulaire au cours du temps

Les barres d'erreur augmentent avec le temps de culture à cause de la quantité importante d'amas d'algues. Cette technique offre des résultats satisfaisants, mais elle dépend très fortement de l'échantillonnage.

### II.4.2.3. pH du milieu de culture

La culture algale a un pH qui va augmenter au cours du temps à cause du développement de la biomasse. La consommation des ions nitrate au cours du temps (II.4.2.4) est compensée par la production d'ions hydroxyle, augmentant le pH de la suspension. Le pH est mesuré sur le filtrat obtenu lors de la détermination de la masse sèche.



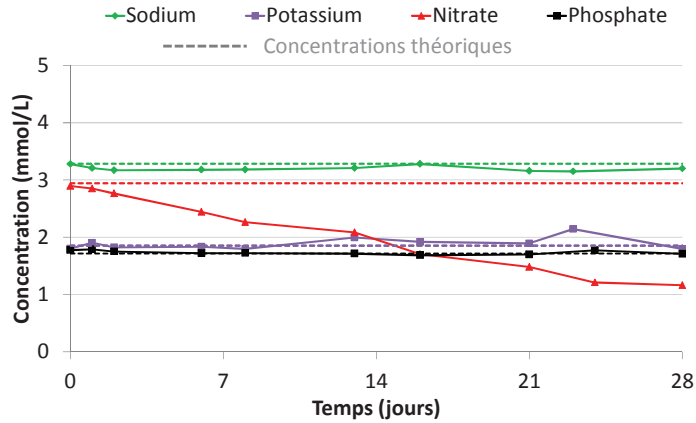
**Figure II- 46 :** Augmentation progressive du pH de la suspension algale dans le temps

Le pH atteint 8,5 en fin de culture. Cela indique que les algues sont résistantes à des pH légèrement basiques et confirme les observations de Škaloud [2006] où il évoque un pH viable pouvant atteindre 9,5.

### II.4.2.4. Concentrations ioniques

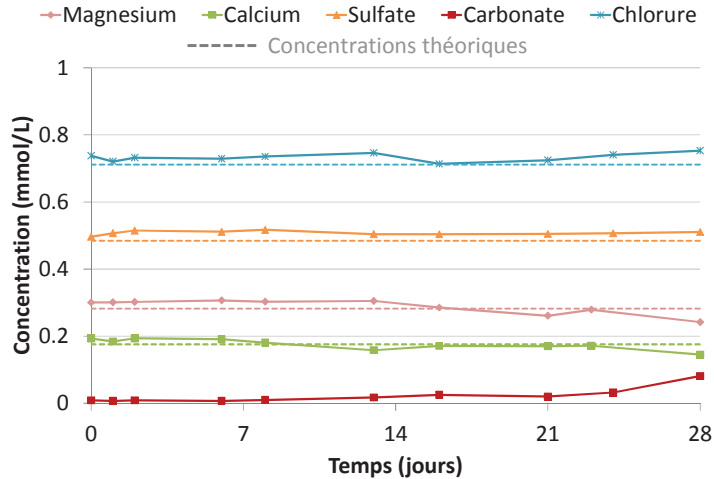
La consommation des éléments du milieu nutritif est suivie par chromatographie ionique. L'appareil utilisé est le Dionex ICS 5000+. Une dilution préalable au 1/5 est nécessaire pour cette analyse. Le temps de mesure est fixé à 15 minutes. Le débit en soude pour l'analyse des anions est de 0,38 mL/min avec une

concentration de 30 mM et le débit en acide méthane sulfonique (MSA) pour l'analyse des cations est de 0,25 mL/min avec une concentration de 20 mM. Le débit total d'analyse est fixé à 3 mL/min. L'analyse est effectuée sur le filtrat obtenu lors de la détermination de masse sèche. L'évolution des concentrations ioniques est représentée en Figure II- 47 pour les éléments dont la concentration est supérieure à 1 mmol/l et en Figure II- 48 pour les éléments dont la concentration n'excède pas 1 mmol/l.



**Figure II- 47 :** Evolution de la composition chimique du milieu nutritif algal \_ Concentrations initiales supérieures à 1 mmol/L

Le nitrate est le seul constituant dont la concentration diminue au cours du temps. Il s'agit du réactif limitant la croissance des algues [Bourat, 1992]. Au bout de 25 jours, la concentration en nitrate est faible, confirmant la nécessité de renouvellement du milieu nutritif à cette échéance. Les concentrations en sodium, potassium et phosphate n'évoluent pas.



**Figure II- 48 :** Evolution de la composition chimique du milieu nutritif algal \_ Concentrations initiales inférieures à 1 mmol/L

Les concentrations en magnésium, sulfate, calcium et chlorure n'évoluent pas. La concentration en carbonate augmente légèrement à partir de 21 jours. La culture étant aérobie, il est fort possible qu'elle se carbonate au cours du temps. Les analyses par chromatographie ionique ont également mis en évidence la présence, en faible quantité (0,2  $\mu\text{mol/L}$ ), de lactate dans nos prélèvements. Il pourrait s'agir d'un produit formé pendant le développement algal.

## II.5. Caractérisation de l'encrassement biologique

Les éprouvettes de mortier que nous avons préalablement caractérisées vont être soumises aux essais de biodétérioration. L'influence des caractéristiques physico-chimiques des éprouvettes sur leur encrassement biologique est évaluée selon deux modes. Le suivi du taux de recouvrement se fait, d'une part, par numérisation des éprouvettes et traitement d'image et, d'autre part, par spectrorimétrie. Dans le cadre des essais de laboratoire, les mesures se font 7 heures après la fin du cycle d'arrosage. La numérisation des éprouvettes exposées *in situ* se fait après les avoir stockées 24 h à l'étuve à 20°C.

### II.5.1. Taux de recouvrement déterminé par analyse d'image

Les surfaces des éprouvettes exposées à la biodétérioration sont numérisées à l'aide d'un scanner de bureautique. A partir de l'image obtenue dans l'espace couleur RGB, le logiciel Aphélon® permet sa transformation en image à différents niveaux de gris, dans l'espace couleur YIQ. Il s'agit d'une conversion linéaire de repère couleur selon la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} Y \\ I \\ Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,299 & 0,587 & 0,114 \\ 0,596 & -0,274 & -0,321 \\ 0,211 & -0,523 & 0,311 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} \quad (\text{II- 6})$$

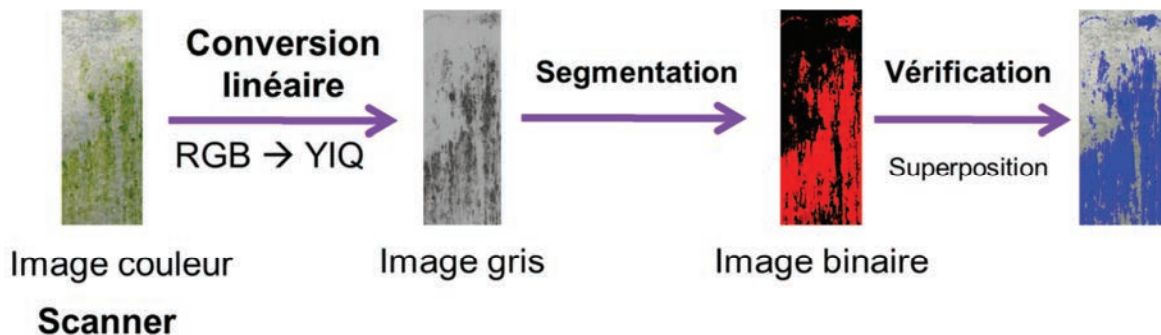


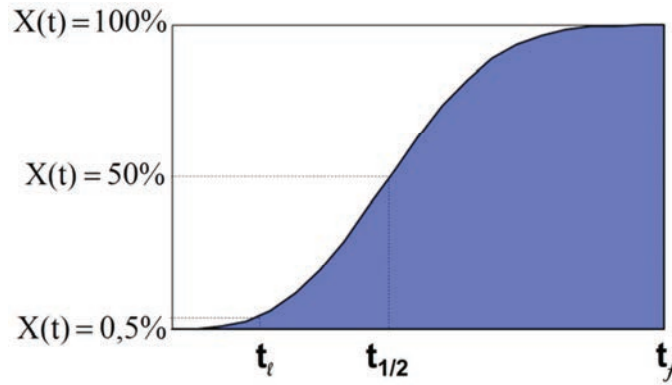
Figure II- 49 : Illustration des différentes étapes du traitement d'image

Le canal Q est sélectionné car c'est le canal qui permet une identification plus facile des zones colonisées par les algues par rapport à la surface saine. L'image binaire obtenue est représentée en Figure II- 49. Les pixels rouges représentent la surface colonisée par les algues et le noir représente la surface non colonisée. La détermination du taux de recouvrement  $X(t)$  (en %) est calculé selon l'équation suivante :

$$X(t) = 100 \times \frac{S_t^a}{S_0} \quad (\text{II- 7})$$

Avec  $S_t^a$  la surface colonisée par les algues à l'instant  $t$  et  $S_0$  la surface totale de l'éprouvette.

Dans nos expériences, le taux de recouvrement évolue au cours du temps en formant une sigmoïde (Figure II- 50).



**Figure II- 50 :** Temps caractéristiques de l'encrassement biologique

L'exploitation du taux de recouvrement a été déterminée en fixant trois paramètres : le temps de latence  $t_l$ , le temps de demi-colonisation  $t_{1/2}$ , et le temps final  $t_f$ . Les taux de recouvrement que nous avons fixés pour déterminer ces temps caractéristiques correspondent respectivement à 0,5%, 50% et 100% de recouvrement [Tran, 2011]. Nous avons remarqué que dans certains essais de laboratoire, le taux de recouvrement n'atteint jamais 100%. A partir du moment où ce dernier est constant à des valeurs supérieures à 95% pendant une semaine, les valeurs sont alors normalisées à 100%. Ainsi, le terme temps final correspond à un temps limite asymptotique.

## II.5.2. Spectrocolorimétrie

La mesure de couleur fournit des informations supplémentaires en termes de densité d'encrassement. Deux méthodes ont été sélectionnées : l'évolution de la couleur dans l'espace CieLAB et la densité d'encrassement mesurée par perte de réflectance. La couleur est définie par la teinte (rouge, jaune, vert, bleu, etc.), la clarté (luminosité) et la saturation (vive ou grisâtre). L'espace couleur  $L^*a^*b^*$  représente un solide de couleur dans lequel  $L^*$  définit la clarté,  $a^*$  et  $b^*$  la chromaticité (ou direction des couleurs). L'intervalle  $[-a^* ; +a^*]$  correspond aux variations de couleur du vert au rouge et  $[-b^* ; +b^*]$  s'étend du bleu au jaune. Le centre du diagramme est achromatique, plus les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  sont grandes et plus la saturation augmente. Le spectrocolorimètre utilisé est le Konica Minolta CM 2600d. Trois paramètres sont fixés pour les mesures [Ana, 2008]:

- L'illuminant, permettant un éclairage uniforme de l'échantillon sélectionné, est l'illuminant standard D65. Il correspond à la lumière du jour.
- L'observateur Standard Supplémentaire  $10^\circ$  est sélectionné. Ce paramètre fixe l'angle d'observation (ou champ de vision).
- La géométrie de mesure définit l'angle sous lequel la lumière incidente atteint l'objet et l'angle sous lequel l'objet est observé. La géométrie utilisée est  $d/8^\circ$ , c'est-à-dire que l'éclairage de l'échantillon est uniforme et que la mesure est effectuée à  $8^\circ$  par rapport à la normale.

Les variations de couleur sont définies en fonction du temps par :

$$\Delta L_t^* = L_t^* - L_{t_0}^* \quad (\text{II- 8})$$

$$\Delta a_t^* = a_t^* - a_{t_0}^* \quad (\text{II- 9})$$

$$\Delta b_t^* = b_t^* - b_{t_0}^* \quad (\text{II- 10})$$

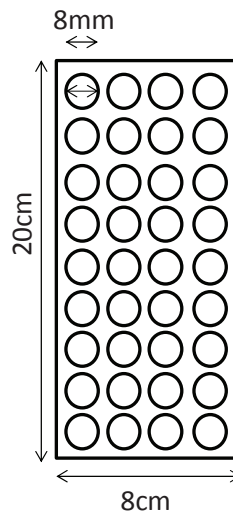
$L_t^*$ ,  $a_t^*$  et  $b_t^*$  correspondent aux valeurs mesurées à l'instant t

$L_{t_0}^*$ ,  $a_{t_0}^*$  et  $b_{t_0}^*$  correspondent aux valeurs mesurées à l'instant initial.

La différence totale de couleur  $\Delta E$  est calculée comme suit [Berger-Schunn, 1994]:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (\text{II- 11})$$

Les éprouvettes sont analysées sur 36 points de 8 mm de diamètre fixés sur l'ensemble de leur surface (Figure II- 51).



**Figure II- 51** : Représentation schématique de l'analyse colorimétrique de la surface des éprouvettes

La réflectance est le pourcentage de lumière réfléchi par un échantillon. Cette valeur dépend de la longueur d'onde. La mesure est également effectuée à l'aide du spectrocolorimètre Konica Minolta CM 2600d. La gamme de longueur d'onde de mesure s'étend de 360 nm à 740 nm. Plus la colonisation algale est importante et plus la quantité de chlorophylle et de caroténoïde va augmenter. Cette augmentation de pigments engendre des variations de réflectance des éprouvettes aux longueurs d'onde caractéristiques à 670 nm et de 360 nm à 480 nm. La densité d'encrassement (DE en %) est définie comme la différence de valeurs de réflectance (R en %) à 730 nm et à 670 nm à l'instant t par rapport à celle à l'instant initial [De Muynck et al., 2009]:

$$DE = (R_{730\text{nm}} - R_{670\text{nm}})_t - (R_{730\text{nm}} - R_{670\text{nm}})_{t_0} \quad (\text{II- 12})$$

Le chapitre suivant présente les essais de laboratoire, leur mise en œuvre ainsi que les résultats obtenus.



## Chapitre III. BIODETERIORATION ACCELEREE DE LABORATOIRE

## III.1. Introduction

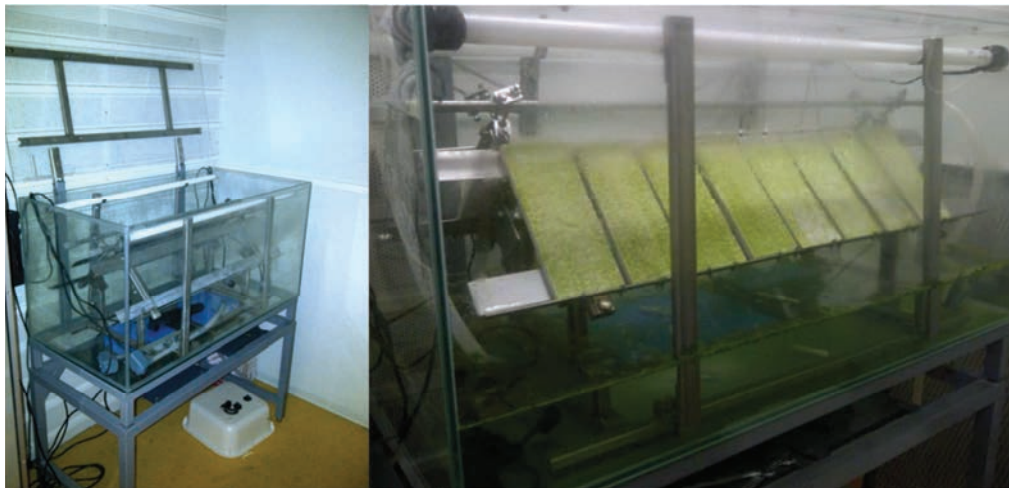
Les bancs d'essais de biodétérioration accélérés de laboratoire sont les mêmes que ceux utilisés par Tran et al. [2012] et présentés dans le Chapitre I. Il s'agit d'un banc dans lequel la suspension algale va asperger les éprouvettes de mortier. Le test de biodétérioration de laboratoire permet d'évaluer l'encrassement biologique de manière accélérée. Dans un premier temps, la mise en œuvre du test de biodétérioration sera détaillée, puis l'influence de la carbonatation, de la rugosité et de la porosité sera évaluée en fonction du ciment utilisé dans les formulations. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'influence de la composition chimique des mortiers sur leur encrassement biologique.

## III.2. Mise en œuvre du test de biodétérioration accéléré

Dans cette partie sont présentés le banc d'essai ainsi que les caractéristiques des formulations testées.

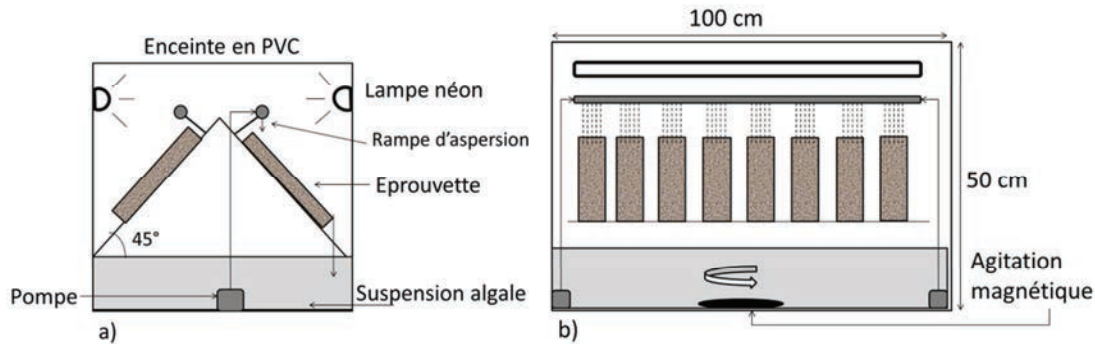
### III.2.1. Dispositif expérimental

Les conditions de développement des algues dans le banc sont les mêmes que les conditions de culture de la suspension seule (Chapitre II) : la photopériode est fixée à 12h, la température de la suspension est fixée à 24°C à l'aide d'un thermorégulateur d'aquarium. Les lampes nécessaires à la photopériode ont aussi les mêmes caractéristiques en termes d'intensité lumineuse que celles utilisées pour la culture d'algues (1200 lux). La température de l'enceinte dans laquelle sont situés les bancs d'essais est réglée à 20°C, conditions également identiques à celles de la culture d'algues.



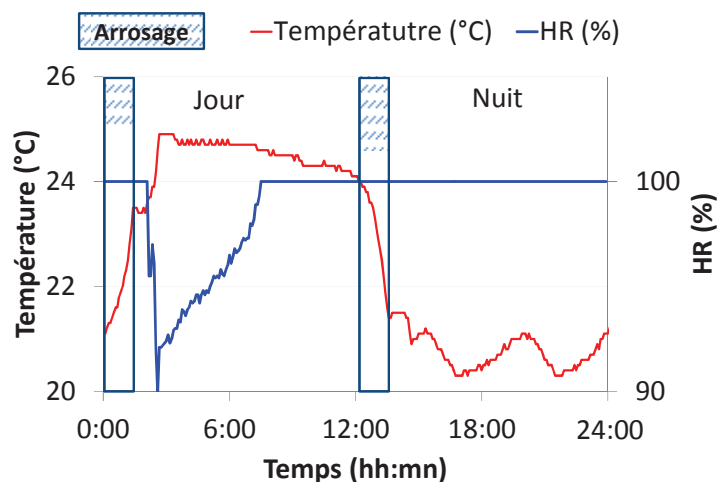
**Figure III- 1** : Dispositif expérimental de l'essai de biodétérioration accéléré

La suspension algale est pompée à l'aide de quatre pompes d'aquarium, afin d'alimenter les deux rampes d'aspersion. Deux cycles d'arrosage de 90 minutes chacun sont imposés par 24 h. Le débit d'arrosage est réglé à 26 L/h. Le cycle d'arrosage des éprouvettes démarre en même temps que le début de la période diurne.



**Figure III- 2 :** Schéma de principe du dispositif de biodétérioration accélérée

La température et l'humidité dans le banc varient selon la photopériode. La Figure III- 3 représente cette évolution sur 24 h d'essai de biodétérioration.



**Figure III- 3 :** Evolution de la température et de l'humidité durant 24h d'essai de biodétérioration

La température de l'atmosphère dans le banc varie de 25°C à 20°C et l'humidité relative est comprise entre 90% HR et 100% HR en fonction des périodes diurne ou nocturne. Durant la période diurne, la température dans le banc atteint un maximum de 25°C et le minimum d'humidité (90% HR), sous l'effet des néons. L'humidité augmente pour atteindre 100% HR au bout de 6 h. Parallèlement, la température diminue légèrement jusqu'à 24,5°C. A la fin de la période diurne, les lampes s'éteignent et la température diminue jusqu'à 21°C. Durant les 12 h sans lumière, la température va osciller entre 20°C et 21°C et l'humidité reste constante à 100% HR jusqu'au cycle d'arrosage suivant.

### III.2.2. Eprouvettes de mortier testées

Les formulations testées ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques sont récapitulées dans le Tableau III- 1. Un banc d'essai de biodétérioration contient 16 éprouvettes de mortier à raison de quatre éprouvettes par formulation. Afin de s'affranchir des variations de pH et des différences de compositions provoquées par la lixiviation des échantillons, les éprouvettes carbonatées sont testées séparément des éprouvettes non carbonatées. Pour les mêmes raisons, un seul type de ciment est testé par banc, à raison de deux rugosités et deux porosités différentes. Les résultats présentés sont les résultats moyens des 4 éprouvettes. L'ensemble des résultats obtenus par éprouvette est récapitulé en annexe (p. 203).

**Tableau III- 1 :** Récapitulatif des formulations testées en laboratoire (porosité totale via masse volumique apparente, rugosité et pH de surface initial sur éprouvettes carbonatées C et non carbonatées NC)

| Notation      | Ciment | E/C   | Porosité totale (%) | Rugosité Ra ( $\mu\text{m}$ ) | pH de surface initial |                |
|---------------|--------|-------|---------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------|
| CEM B 05 L NC | CEM B  | 0,5   | 19,8 $\pm$ 0,8      | 42,4 $\pm$ 5,5                | 11,5 $\pm$ 0,1        |                |
| CEM B 05 R NC |        |       | 20,4 $\pm$ 0,8      | 218,9 $\pm$ 28,4              | 11,6 $\pm$ 0,1        |                |
| CEM B 1 L NC  |        | 1     | 34,5 $\pm$ 1,8      | 27,8 $\pm$ 1,8                | 11,2 $\pm$ 0,0        |                |
| CEM B 1 R NC  |        |       | 34,2 $\pm$ 1,7      | 209,1 $\pm$ 24,9              | 11,0 $\pm$ 0,1        |                |
| CEM B 05 L C  |        | CEM B | 0,5                 | 15,2 $\pm$ 1,4                | 46,7 $\pm$ 11,2       | 8,7 $\pm$ 0,1  |
| CEM B 05 R C  |        |       |                     | 15,2 $\pm$ 1,1                | 182,7 $\pm$ 53,4      | 8,7 $\pm$ 0,2  |
| CEM B 1 L C   |        |       | 1                   | 35,3 $\pm$ 1,3                | 42,2 $\pm$ 14,4       | 8,9 $\pm$ 0,1  |
| CEM B 1 R C   |        |       |                     | 35,0 $\pm$ 1,4                | 154,3 $\pm$ 29,4      | 9,0 $\pm$ 0,1  |
| CEM G 05 L NC | CEM G  |       | 0,5                 | 23,8 $\pm$ 0,6                | 61,8 $\pm$ 11,4       | 11,6 $\pm$ 0,1 |
| CEM G 05 R NC |        |       |                     | 24,6 $\pm$ 1,4                | 168,5 $\pm$ 19,7      | 11,8 $\pm$ 0,5 |
| CEM G 1 L NC  |        |       | 1                   | 39,0 $\pm$ 0,3                | 40,0 $\pm$ 6,1        | 12,2 $\pm$ 0,2 |
| CEM G 1 R NC  |        |       |                     | 38,6 $\pm$ 1,0                | 92,3 $\pm$ 16,0       | 12,0 $\pm$ 0,4 |
| CEM G 05 L C  |        | CEM G | 0,5                 | 21,6 $\pm$ 0,3                | 30,0 $\pm$ 4,8        | 8,9 $\pm$ 0,4  |
| CEM G 05 R C  |        |       |                     | 23,9 $\pm$ 0,9                | 208,6 $\pm$ 11,6      | 8,8 $\pm$ 0,3  |
| CEM G 1 L C   |        |       | 1                   | 35,7 $\pm$ 0,9                | 37,9 $\pm$ 6,4        | 8,9 $\pm$ 0,1  |
| CEM G 1 R C   |        |       |                     | 35,0 $\pm$ 1,3                | 163,1 $\pm$ 50,0      | 8,9 $\pm$ 0,0  |
| CAC B 05 L NC | CAC B  |       | 0,5                 | 17,2 $\pm$ 1,5                | 23,5 $\pm$ 6,6        | 11,7 $\pm$ 0,2 |
| CAC B 05 R NC |        |       |                     | 18,4 $\pm$ 1,2                | 138,0 $\pm$ 17,4      | 10,9 $\pm$ 0,4 |
| CAC B 1 L NC  |        |       | 1                   | 33,0 $\pm$ 0,2                | 47,9 $\pm$ 4,6        | 11,6 $\pm$ 0,5 |
| CAC B 1 R NC  |        |       |                     | 33,9 $\pm$ 0,7                | 154,2 $\pm$ 19,1      | 11,9 $\pm$ 1,0 |
| CAC B 05 L C  |        | CAC B | 0,5                 | 17,2 $\pm$ 1,5                | 27,2 $\pm$ 8,5        | 8,7 $\pm$ 0,1  |
| CAC B 05 R C  |        |       |                     | 21,4 $\pm$ 1,2                | 135,8 $\pm$ 71,2      | 9,0 $\pm$ 0,1  |
| CAC B 1 L C   |        |       | 1                   | 37,5 $\pm$ 0,4                | 53,2 $\pm$ 7,2        | 8,9 $\pm$ 0,0  |
| CAC B 1 R C   |        |       |                     | 38,5 $\pm$ 1,2                | 159,9 $\pm$ 24,5      | 8,8 $\pm$ 0,4  |
| CAC G 05 L NC | CAC G  |       | 0,5                 | 17,3 $\pm$ 0,7                | 34,3 $\pm$ 7,8        | 11,8 $\pm$ 0,1 |
| CAC G 05 R NC |        |       |                     | 17,8 $\pm$ 0,9                | 222,2 $\pm$ 23,2      | 10,9 $\pm$ 0,2 |
| CAC G 1 L NC  |        |       | 1                   | 35,7 $\pm$ 1,9                | 29,7 $\pm$ 11,4       | 11,6 $\pm$ 0,2 |
| CAC G 1 R NC  |        |       |                     | 36,3 $\pm$ 2,6                | 281,0 $\pm$ 24,1      | 11,3 $\pm$ 0,4 |
| CAC G 05 L C  |        | CAC G | 0,5                 | 15,8 $\pm$ 1,3                | 31,4 $\pm$ 5,7        | 8,9 $\pm$ 0,1  |
| CAC G 05 R C  |        |       |                     | 15,5 $\pm$ 1,0                | 231,7 $\pm$ 13,5      | 8,9 $\pm$ 0,2  |
| CAC G 1 L C   |        |       | 1                   | 35,3 $\pm$ 0,9                | 27,2 $\pm$ 11,4       | 9,0 $\pm$ 0,2  |
| CAC G 1 R C   |        |       |                     | 34,1 $\pm$ 1,8                | 214,7 $\pm$ 4,1       | 9,0 $\pm$ 0,2  |

### III.2.3. Inoculation des bancs d'essai

L'algue *Klebsormidium flaccidum* est inoculée dans le banc d'essai en même temps que les éprouvettes y sont placées. Le volume d'inoculum est calculé en fonction des concentrations en masse sèche de culture de telle sorte que la concentration algale initiale dans le banc d'essai de biodétérioration soit de 4 mg/L. Le volume varie donc entre 471 mL et 571 mL de biomasse, correspondant à des concentrations initiales comprises entre 356 et 424 mg/L. Le volume ajouté est faible par rapport aux 50 L de solution, par conséquent les variations de volume d'inoculum sont considérées comme négligeables. Afin d'avoir un inoculum homogène, une agitation préliminaire de la suspension algale pendant 15 min à 280 trs/min est nécessaire. Les concentrations des inoculas de chaque banc sont reportées en annexe (p. 201).

### III.1. Biodétérioration du CEM B

L'influence de la carbonatation, de la rugosité et de la porosité ont été évaluées sur les éprouvettes à base de CEM B.

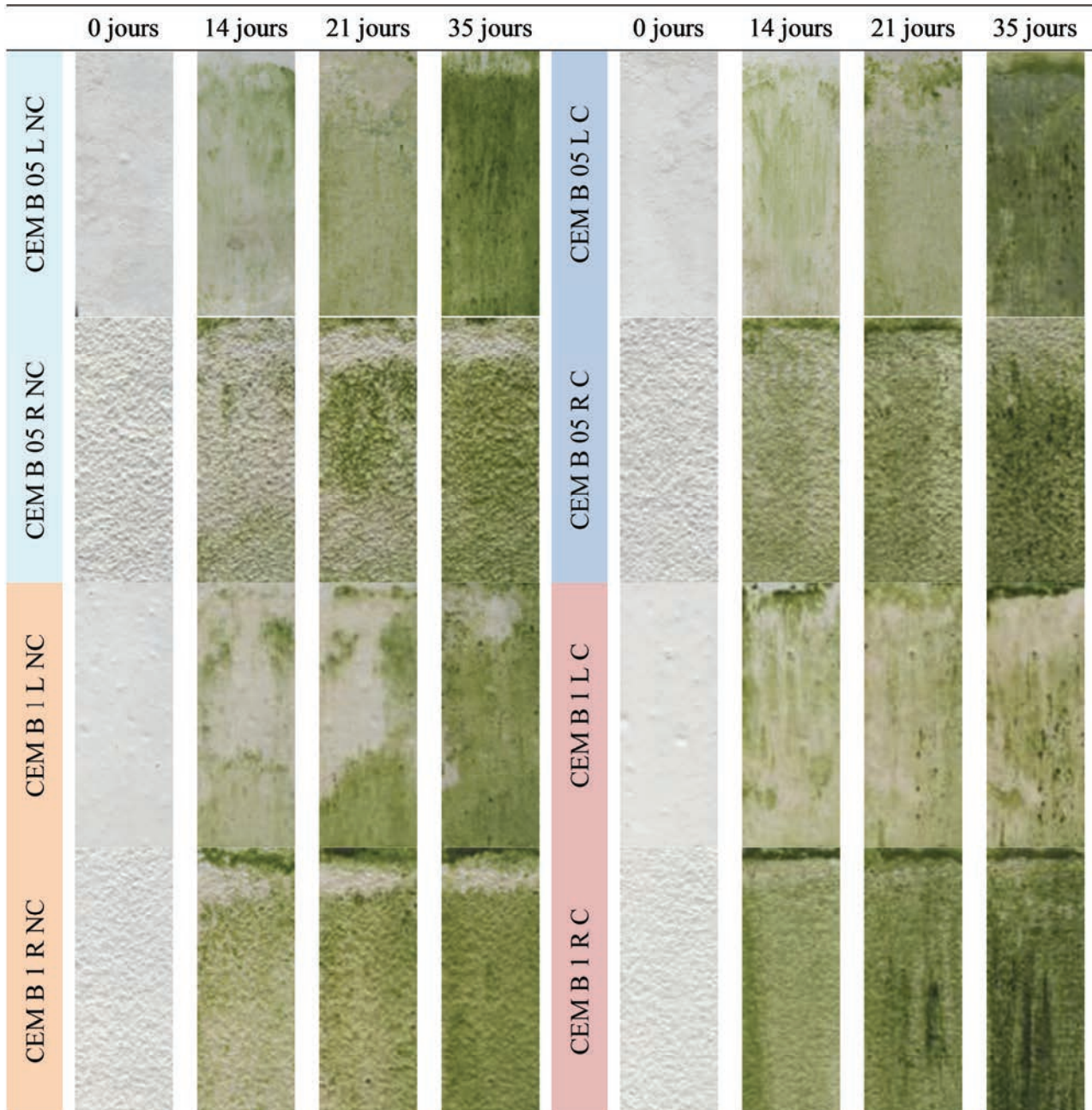
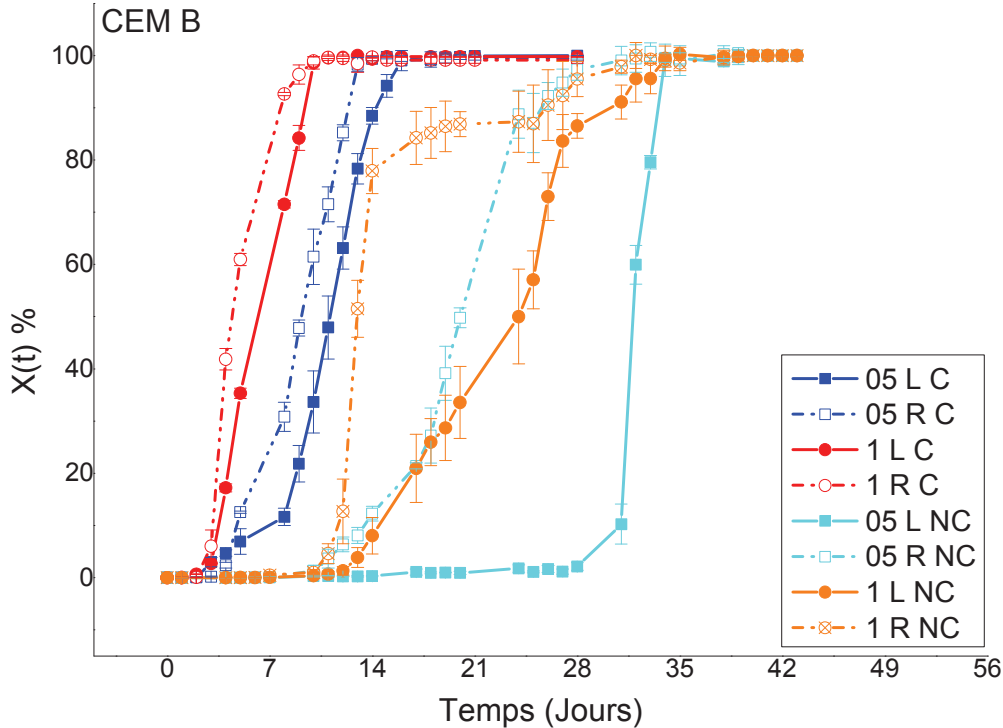


Figure III- 4 : Evolution des éprouvettes de CEM B



### III.1.1. Caractérisation du recouvrement par analyse d'image

Le recouvrement des éprouvettes est caractérisé par analyse d'image, intensité d'encrassement et suivi colorimétrique. Le taux de recouvrement moyen, obtenu par analyse d'image, de chaque formulation au cours du temps est présenté en Figure III- 5.



**Figure III- 5 :** Taux de recouvrement des éprouvettes de CEM B

Les éprouvettes carbonatées sont colonisées avant les éprouvettes non carbonatées. Les surfaces rugueuses sont recouvertes avant les surfaces lisses. Les éprouvettes les plus poreuses ( $E/C=1$ ) sont colonisées avant celles confectionnées à  $E/C=0,5$ . Un plateau est observé entre 15 jours et 25 jours d'essai pour la formulation 1 R NC. Le taux de recouvrement est stabilisé à 85% avant d'augmenter à nouveau pour atteindre 100% de recouvrement à 32 jours. Ce plateau correspond à la dernière zone colonisée qui se situe sur la partie supérieure des éprouvettes (Figure III- 4). C'est à cet endroit que la suspension algale vient asperger les éprouvettes. On notera qu'en termes de vitesse, c'est-à-dire de pentes des taux de recouvrement, il est difficile de déterminer une tendance particulière en fonction des paramètres de rugosité, de porosité et de pH de surface. Cependant les temps caractéristiques de l'encrassement (Tableau III- 2) mettent bien en évidence l'influence de ces paramètres sur l'encrassement des éprouvettes de CEM B.

Tableau III- 2 : Temps caractéristiques de recouvrement des éprouvettes de CEM B

|         | $t_{latence}$ | $t_{1/2}$ | $t_{final}$ |
|---------|---------------|-----------|-------------|
| 05 L C  | 3 ± 1         | 12 ± 2    | 16 ± 2      |
| 05 R C  | 3 ± 1         | 9 ± 1     | 14 ± 1      |
| 1 L C   | 2 ± 1         | 7 ± 1     | 11 ± 2      |
| 1 R C   | 3 ± 1         | 5 ± 1     | 11 ± 1      |
| 05 L NC | 16 ± 1        | 32 ± 0    | 35 ± 0      |
| 05 R NC | 8 ± 1         | 20 ± 1    | 31 ± 2      |
| 1 L NC  | 11 ± 1        | 24 ± 1    | 34 ± 2      |
| 1 R NC  | 8 ± 1         | 14 ± 1    | 32 ± 3      |

Les temps caractéristiques exprimés en fonction du pH de surface initial (Figure III- 6) montrent l'influence de la carbonatation sur l'encrassement biologique. Les temps de latence, temps de demi-colonisation et temps finaux sont plus courts pour les éprouvettes carbonatées que pour les éprouvettes non carbonatées. Ceci est observé sur les deux rugosités testées et les deux porosités. L'effet de la carbonatation est mis en évidence et confirme les précédents travaux [Guillitte, 1995; Warscheid and Braams, 2000; Roberts et al., 2002; Welton et al., 2005; Bastidas-Arteaga et al., 2008; Gaylarde et al., 2011; Martinez et al., 2014; Tran et al., 2013, 2014; Verdier et al., 2014; Manso et al., 2014a]. Lorsque le pH de surface est plus faible, la colonisation est plus rapide car le matériau devient bioréceptif. Le pH des surfaces carbonatées correspond au domaine de viabilité de cette algue, facilitant ainsi son développement [Fogg, 2001; Škaloud, 2006; Rindi et al., 2008; Škaloud et al., 2011; Leliaert et al., 2012].

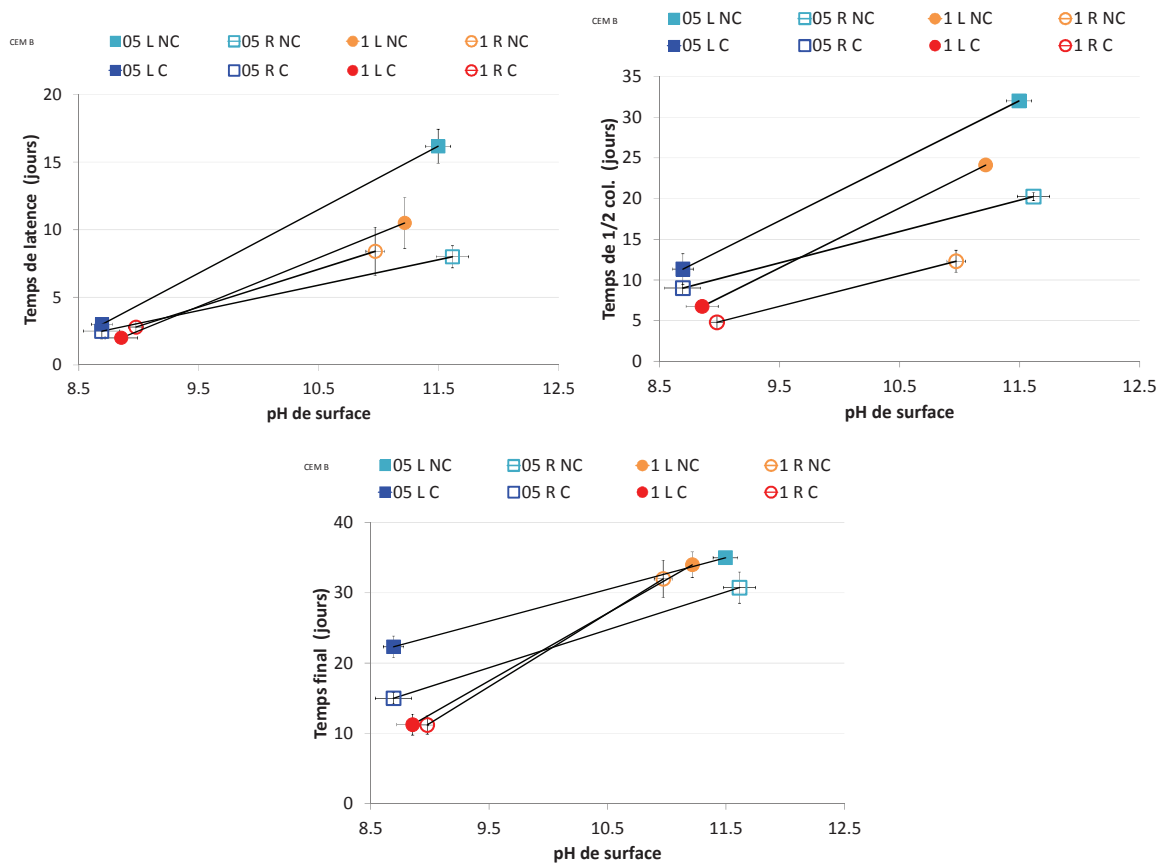
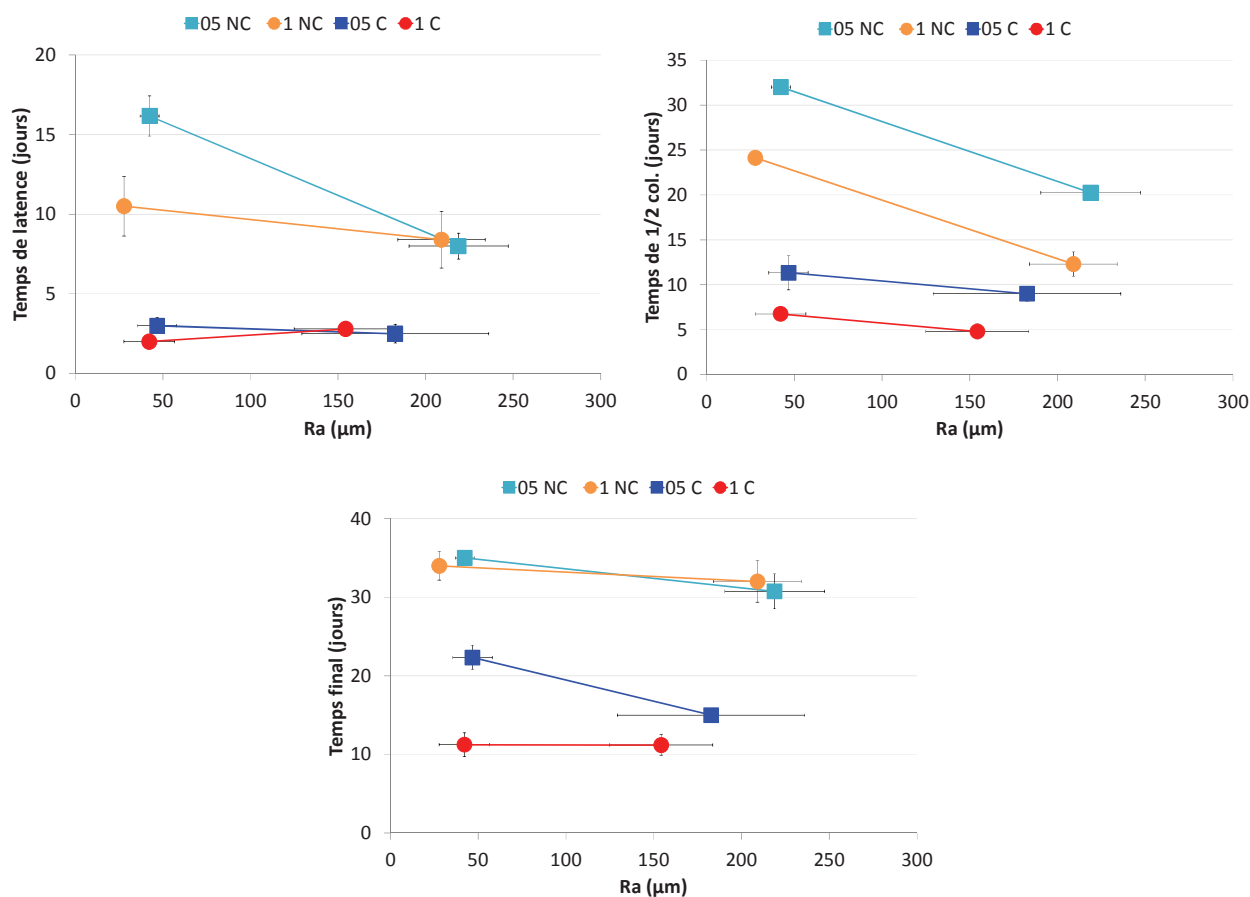


Figure III- 6 : Temps caractéristiques en fonction du pH de surface initial des éprouvettes

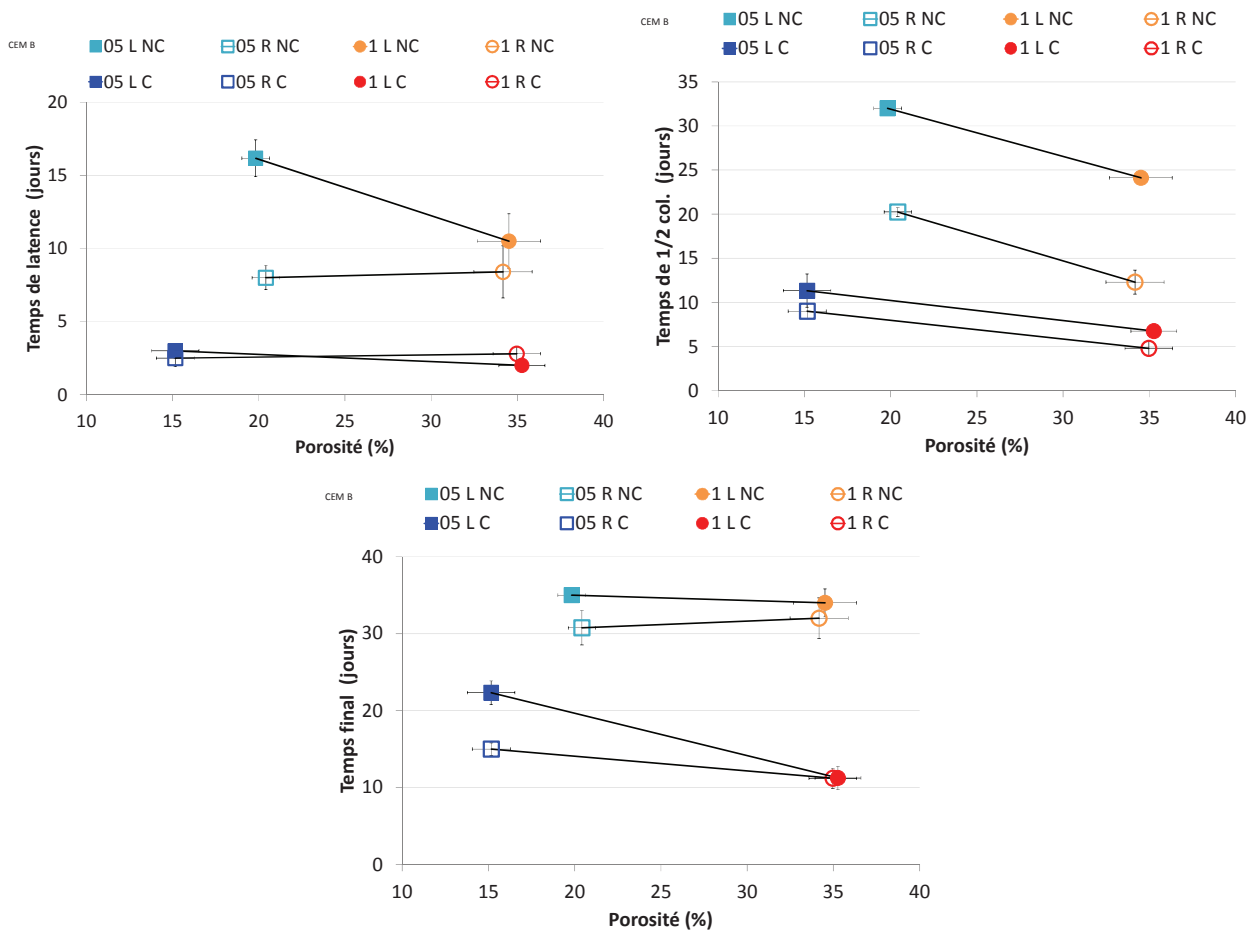


Les surfaces rugueuses sont colonisées avant les surfaces lisses et cette différence est beaucoup plus marquée sur les échantillons non carbonatés. L'effet de la rugosité sur les temps caractéristiques est exprimé sur les graphiques de la Figure III- 7. La rugosité élevée des surfaces constitue des points d'ancrage qui vont faciliter l'accroche et augmenter la vitesse de recouvrement [Tomaselli et al., 2000; Giannantonio et al., 2009; Tran et al., 2014, 2013; Manso et al., 2014b]. Cependant, la carbonatation diminue le temps d'adaptation des algues, rendant l'effet de la rugosité moins discriminant. L'effet de la rugosité est mis en évidence dans le cas des éprouvettes non carbonatées. En effet, un pH plus élevé augmente les temps caractéristiques et permet de mieux observer l'effet de la rugosité.



**Figure III- 7 :** Temps caractéristiques en fonction de la rugosité des éprouvettes

L'effet de la porosité totale calculée à partir des densités apparentes (chapitre II) est évalué sur les temps caractéristique en Figure III- 8. Plus les éprouvettes sont poreuses et plus les temps caractéristiques sont faibles. Les éprouvettes les plus poreuses ( $E/C=1$ ) sont colonisées avant les éprouvettes de  $E/C=0,5$ . L'influence de la porosité, pour une même rugosité, est majoritairement observée sur les temps de demi-colonisation. Le réseau poreux va se remplir progressivement de suspension algale. Plus la porosité est grande et plus la suspension va s'accumuler à la surface. La suspension riche en nutriment va donc favoriser le développement des algues à la surface [Tomaselli et al., 2000; Warscheid et Braams, 2000; Barberousse et al., 2007; Manso et al., 2014b]. Comme cela a été constaté sur l'effet de la rugosité, l'effet du pH de surface est prépondérant et va masquer l'effet de la porosité pour les échantillons carbonatés.

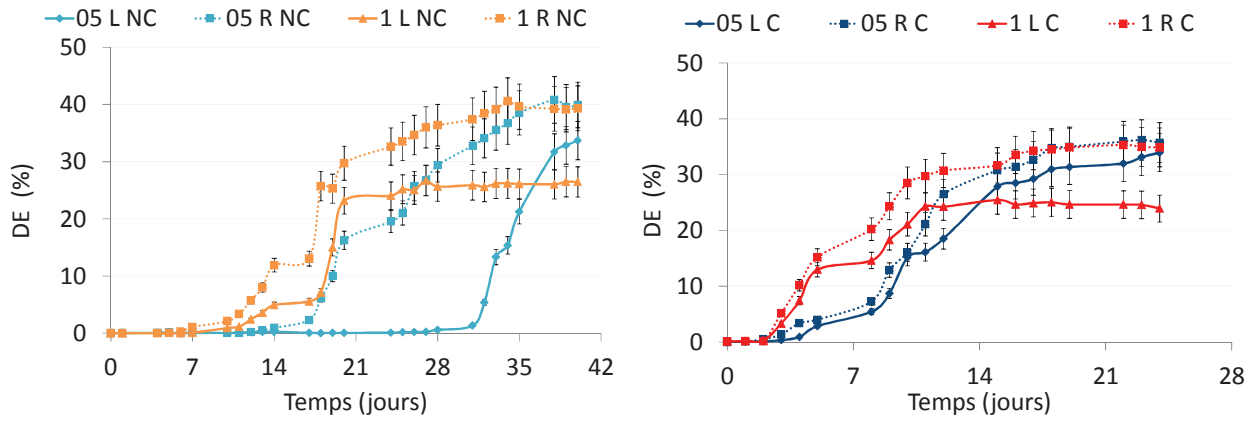


**Figure III- 8 :** Temps caractéristiques en fonction de la porosité totale des éprouvettes

L'effet de premier ordre est dû au pH de surface. Plus il est faible et plus la colonisation est rapide. Un pH de surface élevé ralentit la colonisation des mortiers par les algues et favorise la mise en évidence des effets de second ordre dus à la rugosité et la porosité. Dans ce cas, lorsque la rugosité et porosité augmentent, la colonisation des éprouvettes de CEM B est plus rapide.

### III.1.2. Caractérisation de l'intensité d'encrassement par perte de réflectance

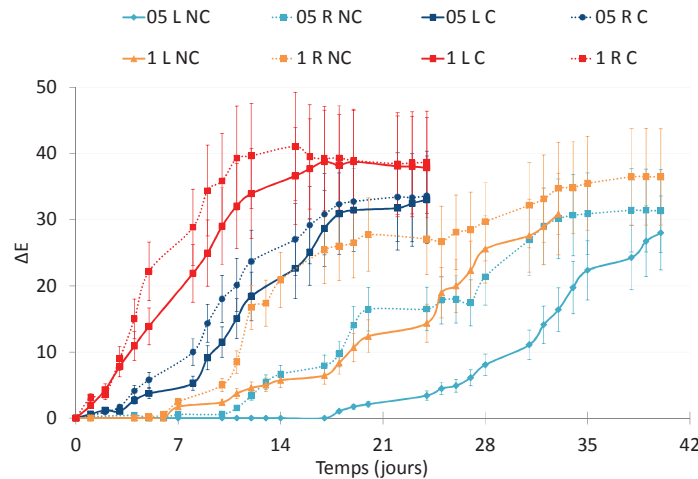
Les mesures d'encrassement par perte de réflectance permettent également de constater les influences de la carbonatation, de la porosité et de la rugosité. Les temps caractéristiques déterminés par analyse d'image correspondent au début d'encrassement mesuré par perte de réflectance (Figure III- 9). Les valeurs de densité d'encrassement finales sont comprises entre 25% et 40%, que ce soit pour les éprouvettes carbonatées ou non carbonatées. Les intensités d'encrassement sont plus importantes pour les surfaces rugueuses que pour les surfaces lisses. En effet, lorsque les éprouvettes rugueuses sont totalement recouvertes, l'essai continue puisque les éprouvettes lisses ne sont pas encore recouvertes à 100%.



**Figure III- 9 :** Intensité d’encrassement par perte de réflectance des éprouvettes CEM B

### III.1.3. Caractérisation de la densité d’encrassement par colorimétrie CieLAB

L’évolution de la couleur  $\Delta E$  obtenues par colorimétrie sont présentées Figure III- 10.



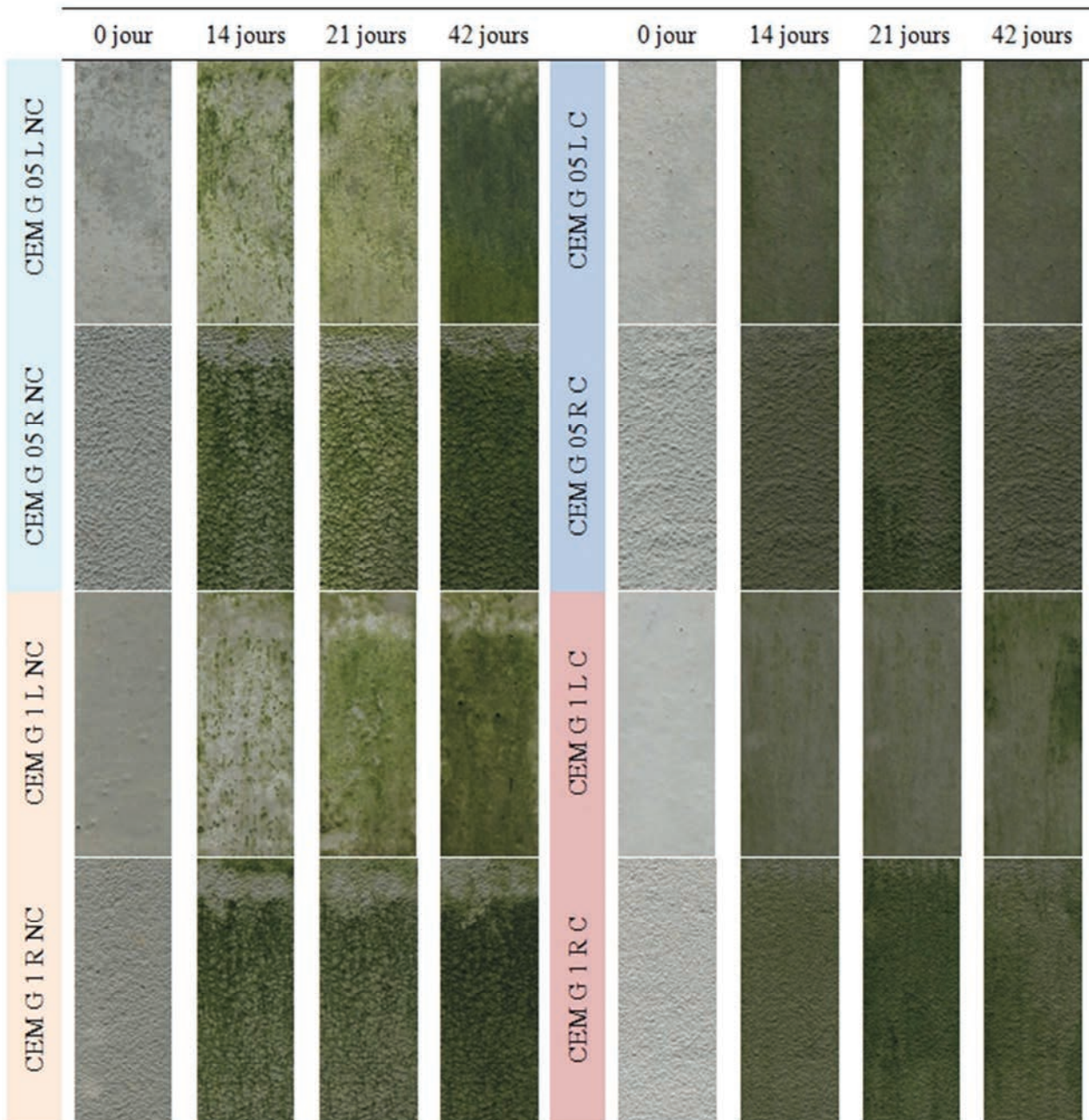
**Figure III- 10 :** Densités d’encrassement dans l’espace CieLAB

Malgré les barres d’erreur importantes, il y a une cohérence entre l’évolution de la couleur et celle des taux de recouvrement obtenus par analyse d’image. L’influence de la rugosité, de la porosité et l’effet de la carbonatation sont observés. Les éprouvettes carbonatées sont colonisées en premier et ont une évolution plus rapide de la couleur par rapport aux éprouvettes non carbonatées. Il en est de même pour les surfaces rugueuses par rapport aux surfaces lisses. Les éprouvettes les plus poreuses ( $E/C=1$ ) ont une intensité d’encrassement qui augmente avant les éprouvettes de  $E/C=0,5$ .

**Les essais de biodétérioration du CEM B ont mis en évidence que la porosité, la rugosité et la carbonatation ont une influence sur le taux de recouvrement des éprouvettes ainsi que sur leur intensité d’encrassement biologique. La carbonatation est le paramètre de premier ordre qui influence l’encrassement des éprouvettes de CEM B. Lorsque leur recouvrement est plus lent, les effets de second ordre (rugosité et porosité) sont alors mis en évidence.**

## III.2. Biodétérioration du CEM G

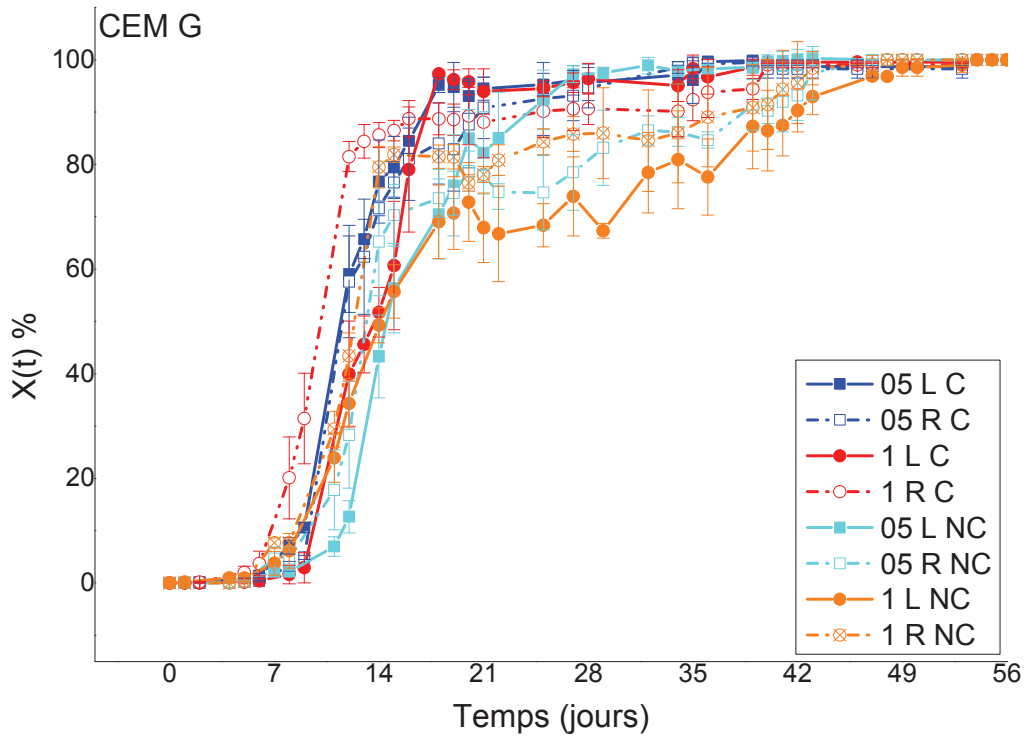
Le même schéma d'étude que celui du CEM B est employé dans le cas du CEM G.



**Figure III- 11** : Biodétérioration des éprouvettes de CEM G \_ Observation visuelle

### III.2.1. Caractérisation du recouvrement par analyse d'image

Quelle que soit la formulation à base de CEM G, toutes les courbes de recouvrement suivent la même tendance (Figure III- 12).



**Figure III- 12 :** Taux de recouvrement des éprouvettes de CEM G

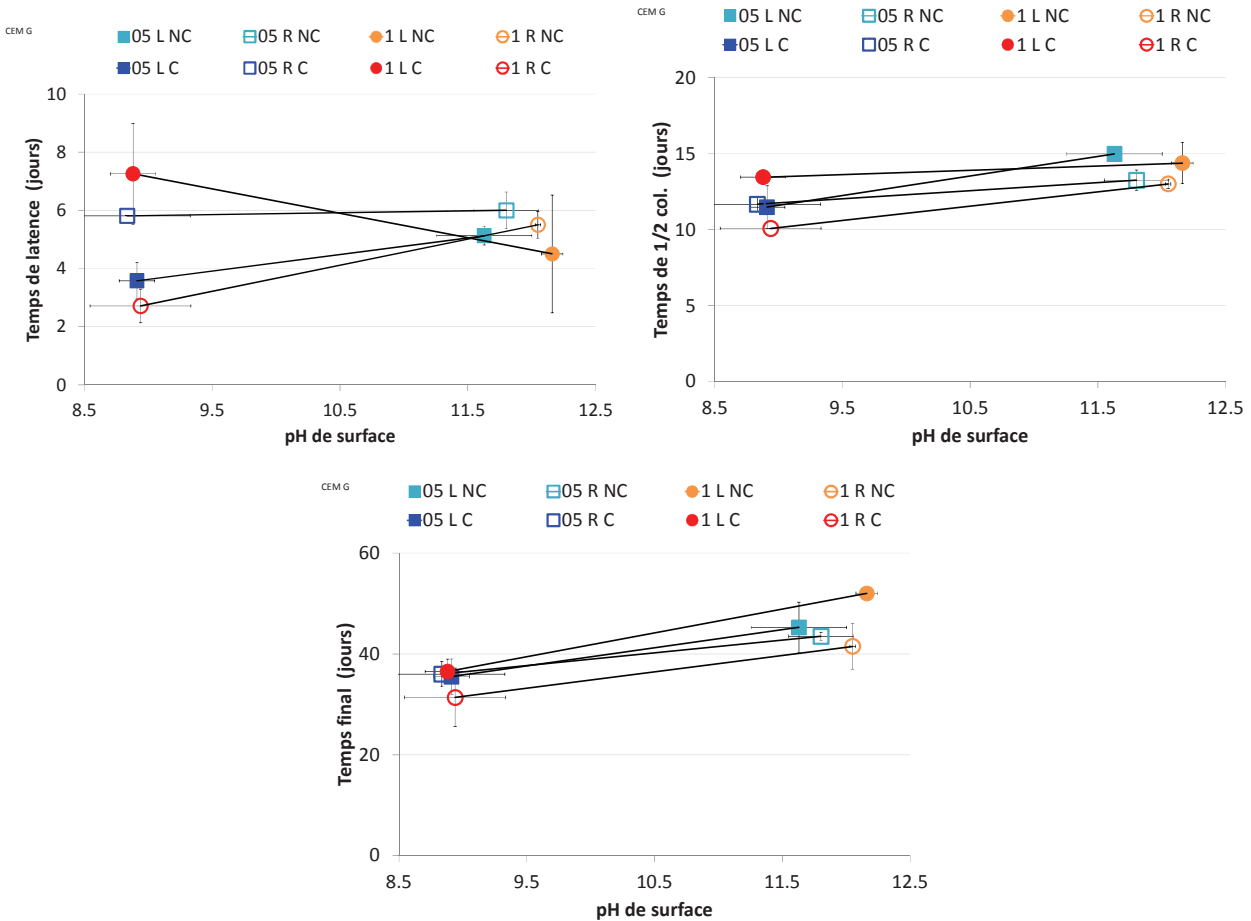
Il n'y a quasiment pas de différences entre les éprouvettes carbonatées et les éprouvettes non carbonatées, quelles que soient leur porosité et leur rugosité. Cependant, on peut constater que le taux de recouvrement augmente plus rapidement pour les éprouvettes rugueuses, de  $E/C=1$ , carbonatées. Et que les éprouvettes de plus faible porosité ( $E/C=0,5$ ) lisses non carbonatées sont les dernières à être colonisées. On notera également que les éprouvettes 1 L NC, 1 R NC et 05 R NC présentent un plateau à partir de 21 jours d'essai, ce qui aura pour conséquence d'augmenter leur temps final de colonisation. La vitesse de colonisation semble également équivalente quelle que soit la formulation de CEM G utilisée.

Le Tableau III- 3 récapitule les temps caractéristiques. Malgré des faibles écarts d'une formulation à l'autre, l'influence de la rugosité, de la porosité et de la carbonatation est observée sur les trois temps caractéristiques.

**Tableau III- 3:** Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CEM G

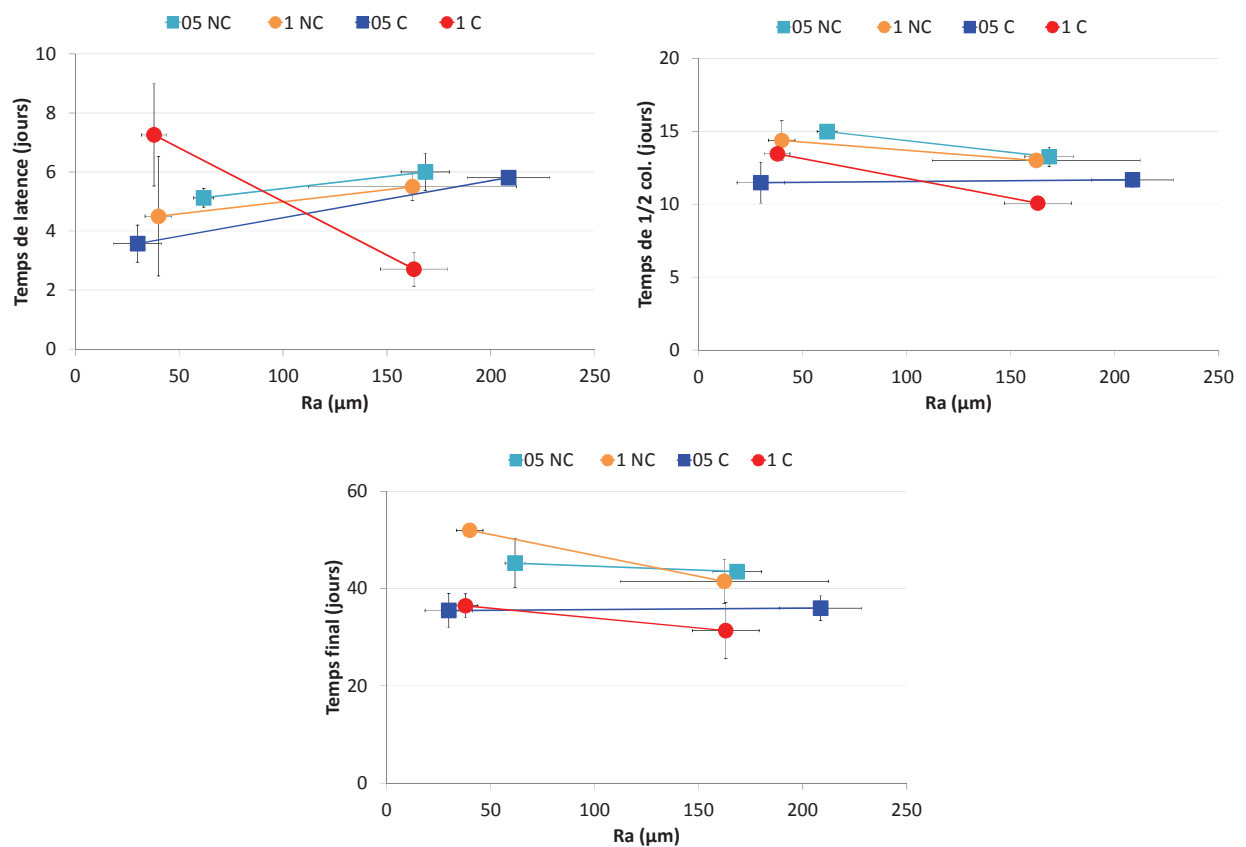
|         | $t_{\text{latence}}$ (jours) | $t_{1/2}$ (jours) | $t_{\text{final}}$ (jours) |
|---------|------------------------------|-------------------|----------------------------|
| 05 L C  | $4 \pm 0$                    | $11 \pm 0$        | $36 \pm 5$                 |
| 05 R C  | $6 \pm 0$                    | $12 \pm 1$        | $35 \pm 1$                 |
| 1 L C   | $7 \pm 2$                    | $13 \pm 1$        | $37 \pm 1$                 |
| 1 R C   | $3 \pm 1$                    | $10 \pm 0$        | $31 \pm 4$                 |
| 05 L NC | $5 \pm 1$                    | $15 \pm 1$        | $45 \pm 4$                 |
| 05 R NC | $6 \pm 0$                    | $13 \pm 1$        | $44 \pm 3$                 |
| 1 L NC  | $5 \pm 2$                    | $14 \pm 1$        | $52 \pm 3$                 |
| 1 R NC  | $6 \pm 1$                    | $13 \pm 0$        | $42 \pm 6$                 |

L'effet du pH de surface sur les temps caractéristiques, représenté en Figure III- 13, est essentiellement observé sur les temps de demi-colonisation et les temps finaux. Excepté pour les éprouvettes lisses de E/C=1, lorsque le pH de surface initial augmente, les temps caractéristiques (temps de latence, temps de 1/2 colonisation et temps final) ont tendance à augmenter. Concernant les éprouvettes de E/C=1 lisses, le temps de latence des éprouvettes carbonatées est supérieur à celui des éprouvettes non carbonatées. Cependant, cette inversion n'est plus observées sur le  $t_{1/2}$  ni sur le  $t_{final}$ .



**Figure III- 13 :** Influence de la carbonatation sur les temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CEM G

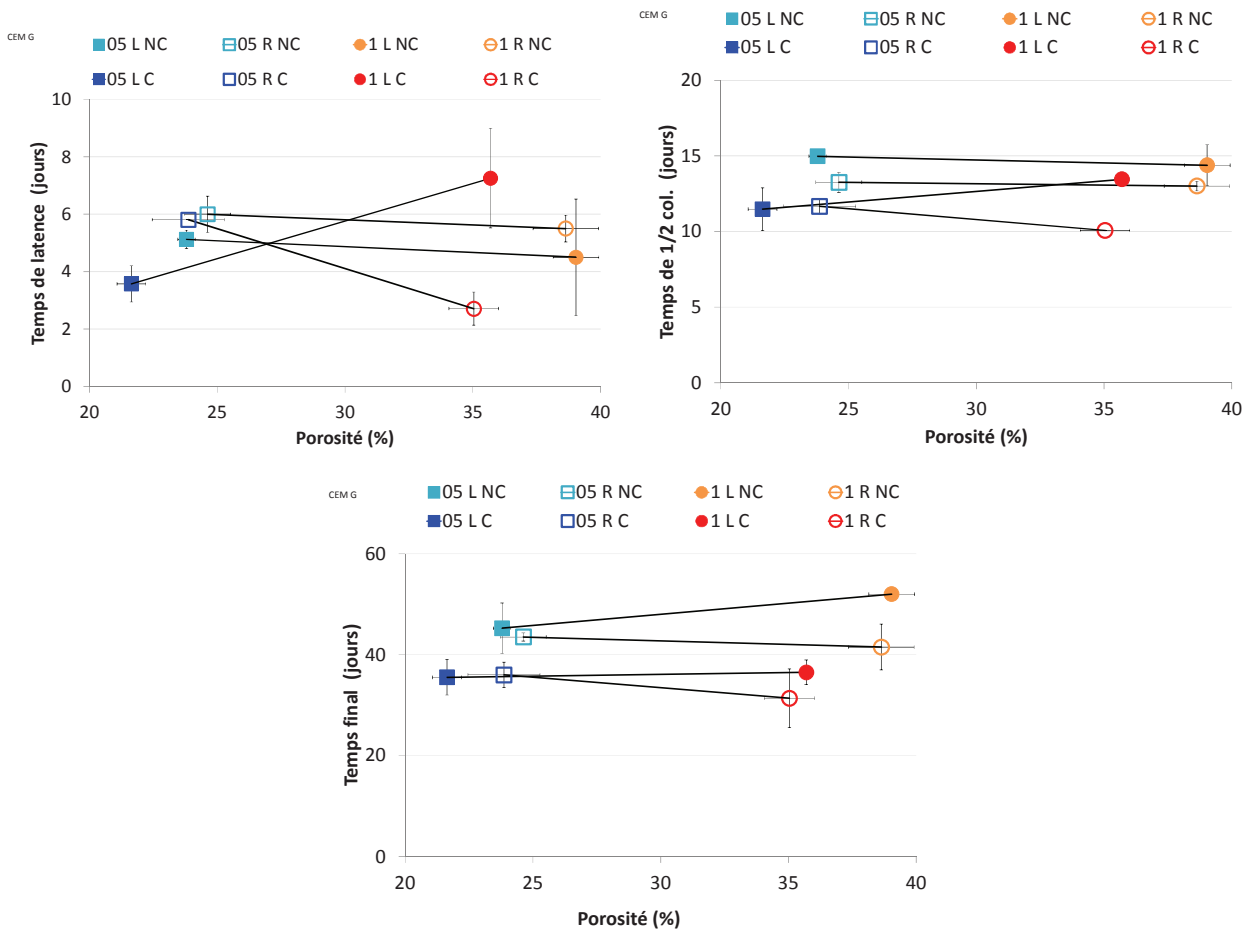
L'effet de la rugosité sur les temps caractéristiques est présentée en Figure III- 14. Les différences observées sont faibles et le recouvrement des éprouvettes de CEM G est peu influencé par la rugosité. De plus, les faibles écarts entre les valeurs de temps de latence et la forte dispersion des résultats provoquent des inversions. Excepté pour le CEM G 1 C, le temps de latence a tendance à augmenter avec la rugosité. Mais cette inversion n'est observée que sur le  $t_{latence}$ . Le temps de demi-colonisation et le temps final ont tendance à légèrement diminuer lorsque la rugosité augmente.



**Figure III- 14 :** Influence de la rugosité sur les temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CEM G

L'expression des temps caractéristiques en fonction de la porosité totale est reportée dans les graphes Figure III- 15. L'influence de la porosité sur les temps caractéristiques est difficilement mise en évidence. Dans le cas des éprouvettes lisses carbonatées, lorsque la porosité augmente, les temps caractéristiques augmentent. En revanche, concernant les autres formulations, les temps caractéristiques ont tendance à légèrement diminuer lorsque la porosité augmente. On notera que les temps finaux des éprouvettes lisses non carbonatées augmentent avec la porosité. Cependant, les écarts sont faibles et la dispersion des résultats importante. La mise en évidence d'un effet de la porosité est difficilement observable.





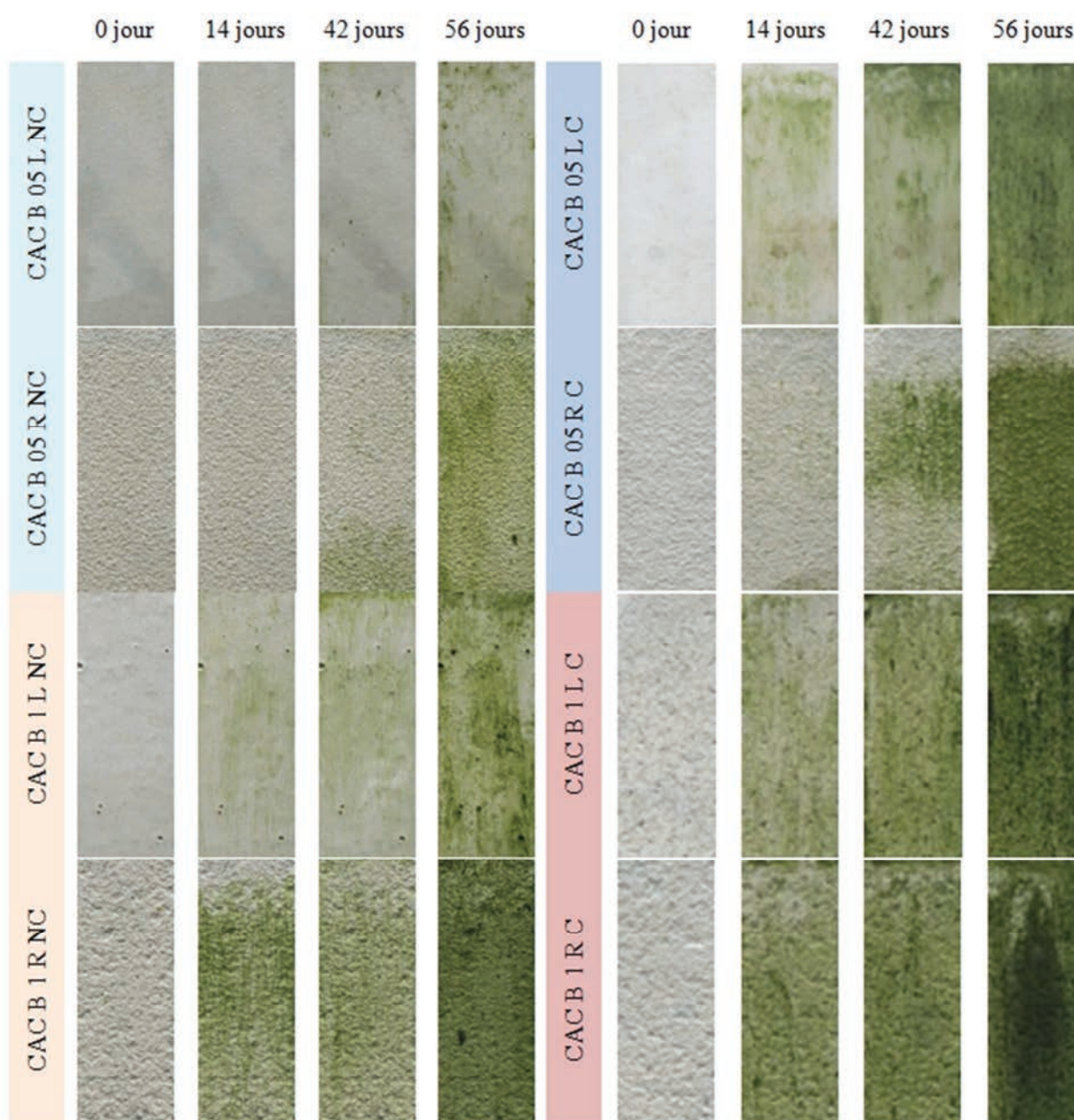
**Figure III- 15 :** Influence de la porosité totale sur les temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CEM G

Tran [2012] a utilisé ce type de ciment dans son étude. L'auteur avait mis en évidence l'influence de la rugosité et de la carbonatation de manière plus flagrante que dans nos essais. Cependant, nous pouvons remarquer que la modification de la rugosité n'a pas été faite selon le même protocole que le nôtre et que ses formulations contenaient en plus un filler calcaire. Ce constituant a pu amplifier l'effet du pH sur les taux de recouvrement. L'évolution de la colorimétrie est similaire au taux de recouvrement, elle est reportée en annexe (p. 202).

Contrairement à ce qui a été observé sur le CEM B, l'influence des paramètres étudiés sur la colonisation des éprouvettes de CEM G est moins marquée et plus difficilement observable. Il y a globalement peu d'influence de la rugosité, de la carbonatation et de la porosité sur le recouvrement des éprouvettes à base de CEM G. Les temps caractéristiques sont relativement courts mais dans la majorité des cas, lorsque le pH augmente les temps caractéristiques ont tendance à augmenter et lorsque la rugosité augmente, les temps caractéristiques ont tendance à diminuer. Cependant, des inversions de tendances sont observées, essentiellement sur l'effet de la porosité.

### III.3. Biodétérioration du CAC B

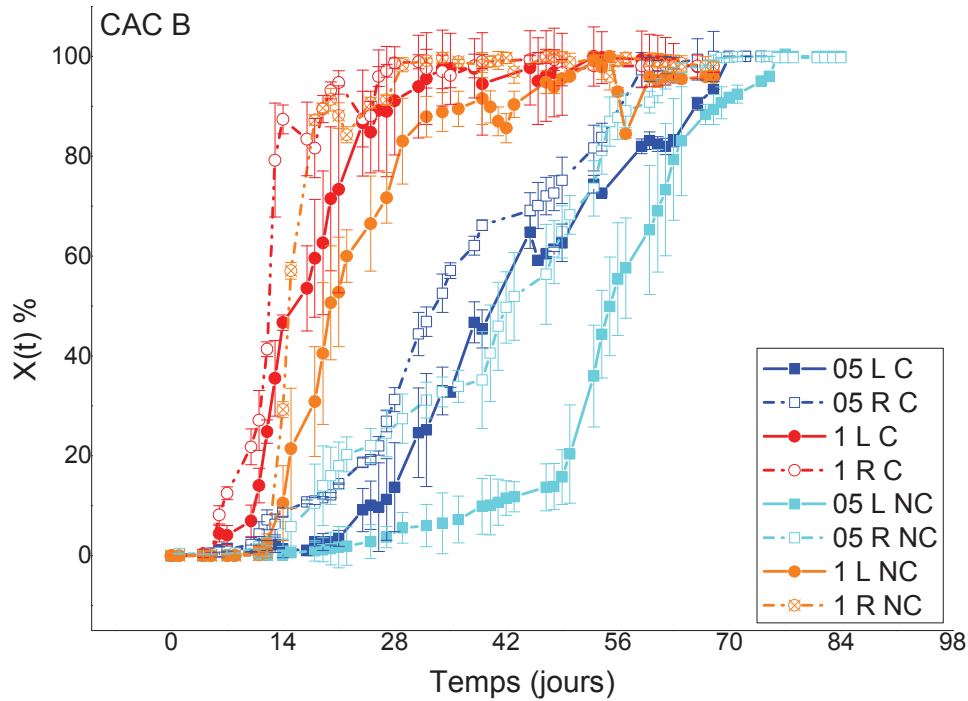
Dans cette partie sont présentés les essais de biodétérioration du CAC B.



**Figure III- 16 :** Recouvrement des éprouvettes de CAC B \_ Observation visuelle

#### III.3.1. Caractérisation du recouvrement par analyse d'image

Le taux de recouvrement et les temps caractéristiques obtenus par analyse d'image sont présentés Figure III- 16 et Figure III- 17. L'effet de la porosité est clairement mis en évidence dans le cas du CAC B. Les éprouvettes à  $E/C=1$  sont colonisées en premier par rapport aux éprouvettes à  $E/C=0,5$ . La vitesse de colonisation des éprouvettes de CAC B semble également plus élevée lorsque la porosité augmente.



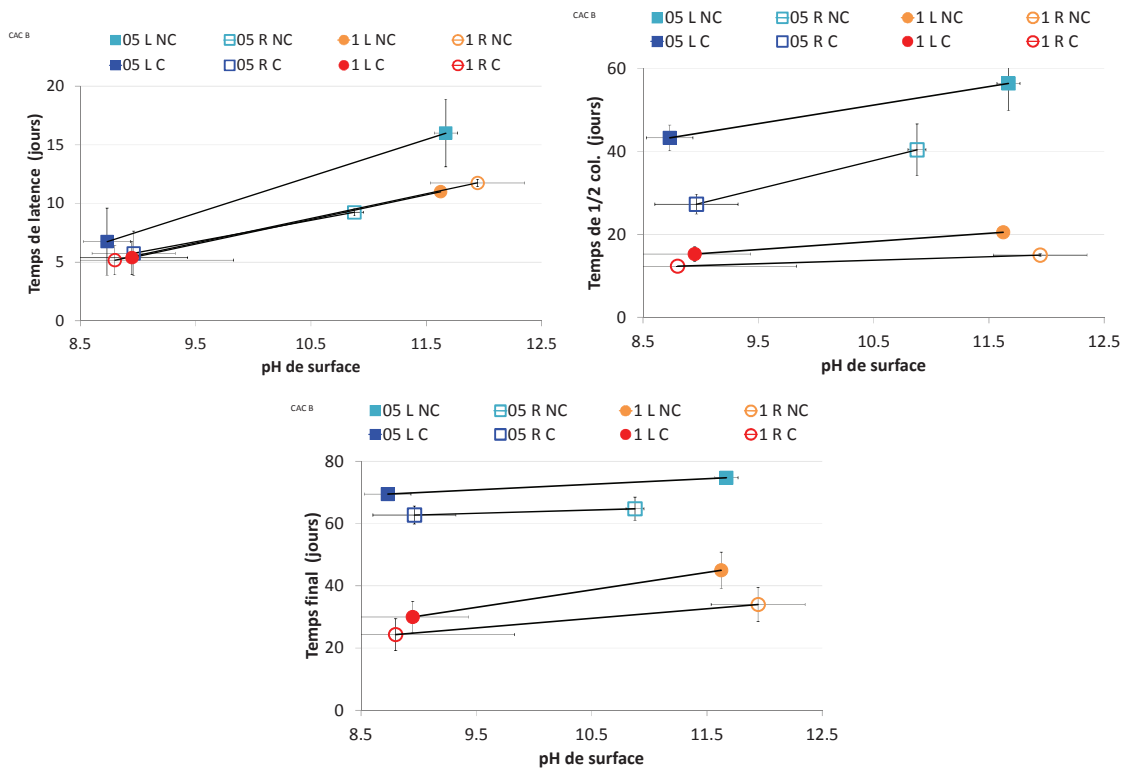
**Figure III- 17 :** Taux de recouvrement des éprouvettes de CAC B

L'influence de la carbonatation est plus marquée sur les éprouvettes de faible porosité que sur les éprouvettes de  $E/C=1$ . Les éprouvettes rugueuses sont colonisées avant les éprouvettes lisses, toutes porosités et pH de surface confondus. La rugosité et la carbonatation ne semblent pas influencer la vitesse de colonisation, puisque pour une même porosité, les pentes sont sensiblement équivalentes, quel que soit le pH de surface et la rugosité des éprouvettes.

**Tableau III- 4 :** Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes de CAC B

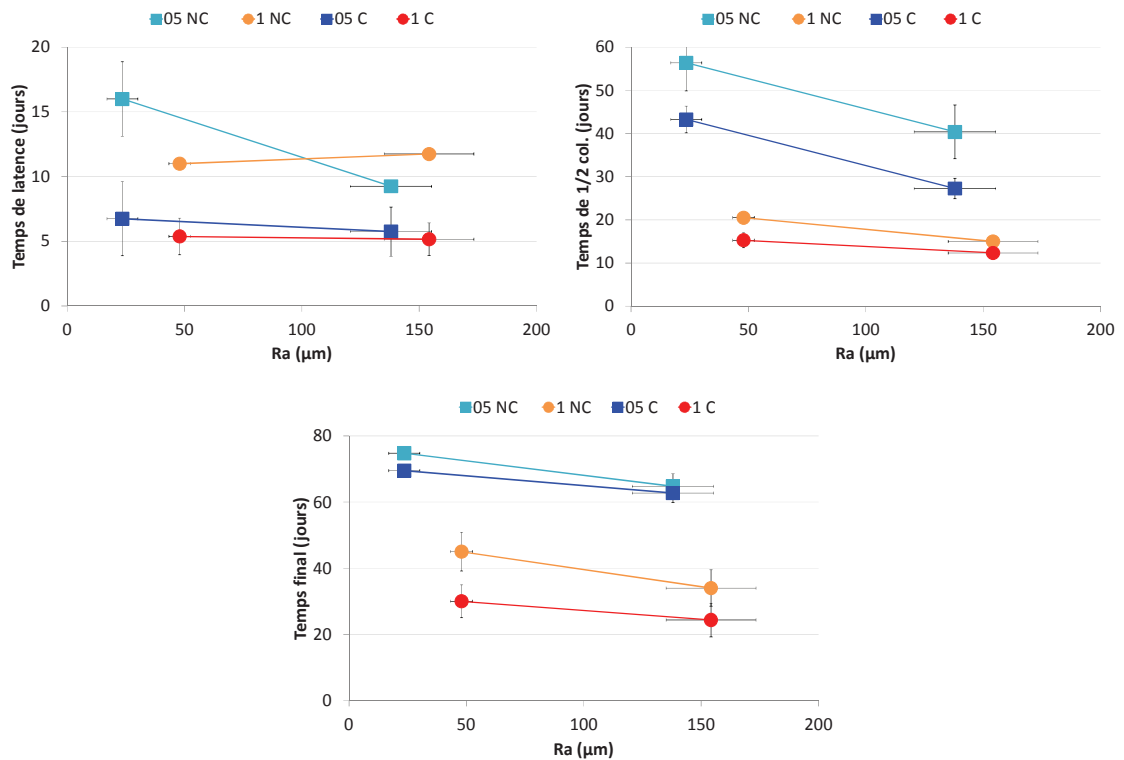
|         | $t_{latence}$ | $t_{1/2}$  | $t_{final}$ |
|---------|---------------|------------|-------------|
| 05 L C  | $7 \pm 3$     | $43 \pm 7$ | $70 \pm 1$  |
| 05 R C  | $6 \pm 1$     | $35 \pm 6$ | $63 \pm 4$  |
| 1 L C   | $5 \pm 1$     | $15 \pm 1$ | $30 \pm 6$  |
| 1 R C   | $5 \pm 1$     | $12 \pm 1$ | $24 \pm 6$  |
| 05 L NC | $16 \pm 3$    | $56 \pm 3$ | $75 \pm 1$  |
| 05 R NC | $9 \pm 2$     | $40 \pm 2$ | $65 \pm 3$  |
| 1 L NC  | $11 \pm 1$    | $20 \pm 2$ | $45 \pm 5$  |
| 1 R NC  | $12 \pm 1$    | $15 \pm 0$ | $34 \pm 5$  |

La Figure III- 18 représente les temps caractéristiques en fonction du pH de surface initial. Plus le pH de surface est bas et plus les temps caractéristiques auront tendance à diminuer. En effet, les temps de latence augmentent avec le pH, quelle que soit la porosité des éprouvettes. Les différences de  $t_{1/2}$  entre éprouvettes carbonatées et non carbonatées sont plus grandes dans le cas des éprouvettes les moins poreuses ( $E/C=0,5$ ). Cependant, les différences de  $t_{final}$  sont plus grandes dans le cas des éprouvettes les plus poreuses ( $E/C=1$ ). L'effet de la carbonatation est, dans le cas du CAC B, mis en évidence sur les trois temps caractéristiques.



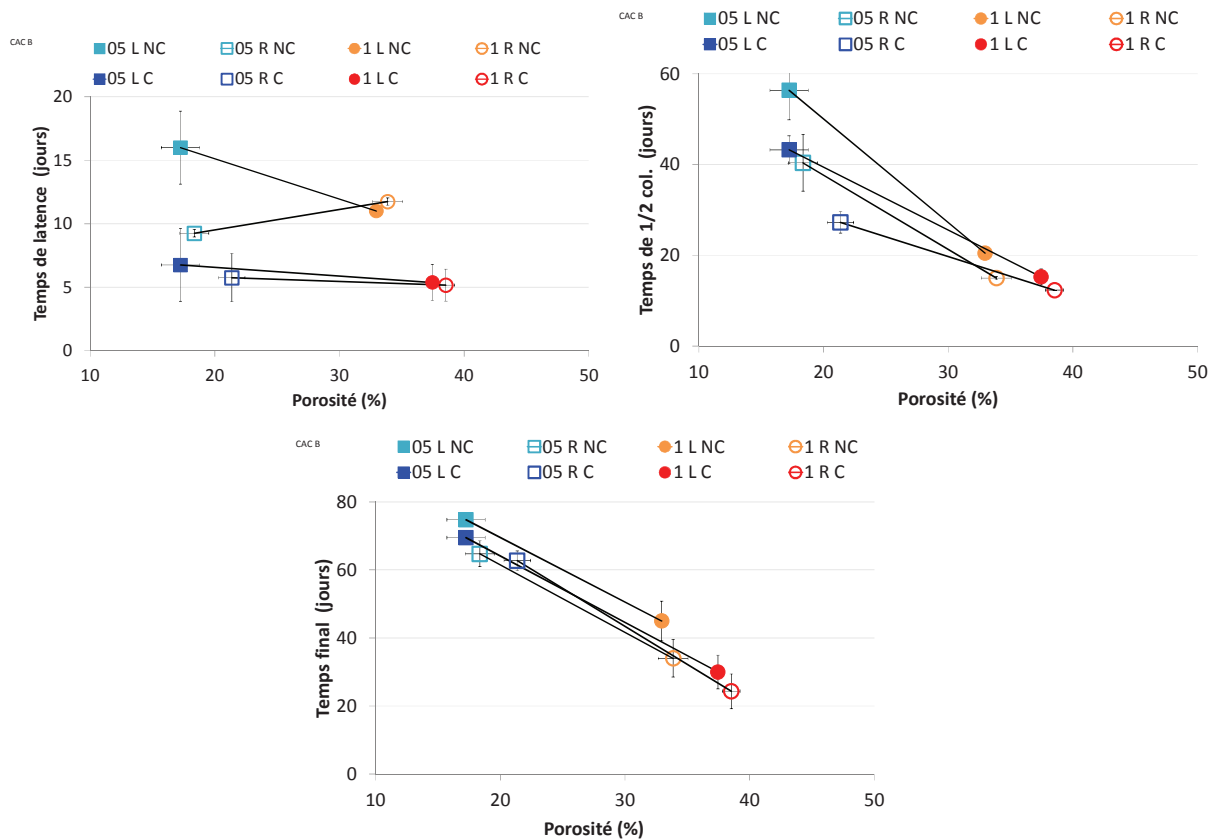
**Figure III- 18 :** Effet de la carbonatation sur les temps de latence, temps de 1/2 colonisation et temps final

L'effet de la rugosité est également observé (Figure III- 19 et Tableau III- 4). Les temps caractéristiques ont tendance à diminuer lorsque la rugosité augmente. Ce phénomène est plus marqué sur les éprouvettes de E/C=0,5 que sur les éprouvettes plus poreuses. On notera la légère augmentation du temps de latence pour les éprouvettes 1 NC. Cependant l'écart est très faible et donc négligeable.



**Figure III- 19 :** Effet de la rugosité sur les temps de latence, temps de 1/2 colonisation et temps final

L'effet de la porosité est marqué sur les trois temps caractéristiques (Tableau III- 4et Figure III- 20). Lorsque la porosité augmente les temps de colonisation diminuent. L'influence de la porosité est légèrement plus marquée sur les éprouvettes non carbonatées que sur les éprouvettes carbonatées.



**Figure III- 20 :** Effet de la porosité sur les temps de latence, temps de 1/2 colonisation et temps final

Dans le cas du CAC B, l'effet de la porosité est de premier ordre sur le recouvrement des éprouvettes. Les temps de colonisation sont plus courts quand la porosité est grande. La vitesse de colonisation semble également augmenter avec la porosité. La rugosité et la carbonatation sont des effets de second ordre. Plus la colonisation est lente et plus les effets de la rugosité et de la carbonatation sont marqués. Les éprouvettes les moins poreuses ( $E/C=0,5$ ) ont un encrassement plus lent que les éprouvettes les plus poreuses ( $E/C=1$ ). Ainsi à  $E/C=0,5$ , il est plus aisé d'observer que les temps de colonisation sont plus courts lorsque la rugosité augmente. De même, lorsque le pH de surface diminue, la colonisation des éprouvettes les moins poreuses est plus rapide.

### III.3.2. Caractérisation de l'intensité d'encrassement par perte de réflectance

Les intensités d'encrassement mesurées par perte de réflectance (Figure III- 21) augmentent avec le recouvrement mesuré par analyse d'image. L'augmentation de la densité d'encrassement est fonction de la porosité, de la rugosité et du pH de surface des éprouvettes de mortier.

Les éprouvettes poreuses ont des densités d'encrassement qui augmentent plus tôt que les éprouvettes de  $E/C=0,5$ , que les éprouvettes soient carbonatées ou non. L'effet de la rugosité est également constaté : les éprouvettes lisses ont des densités d'encrassement qui augmentent plus tard que les éprouvettes rugueuses. La carbonatation semble avoir un effet sur les densités d'encrassement. D'une part, les vitesses d'encrassement semblent plus élevées pour les éprouvettes carbonatées que les éprouvettes non carbonatées. D'autre part, les valeurs finales des densités d'encrassement sont supérieures pour les éprouvettes carbonatées, indiquant un développement plus intense des algues sur les surfaces carbonatées.

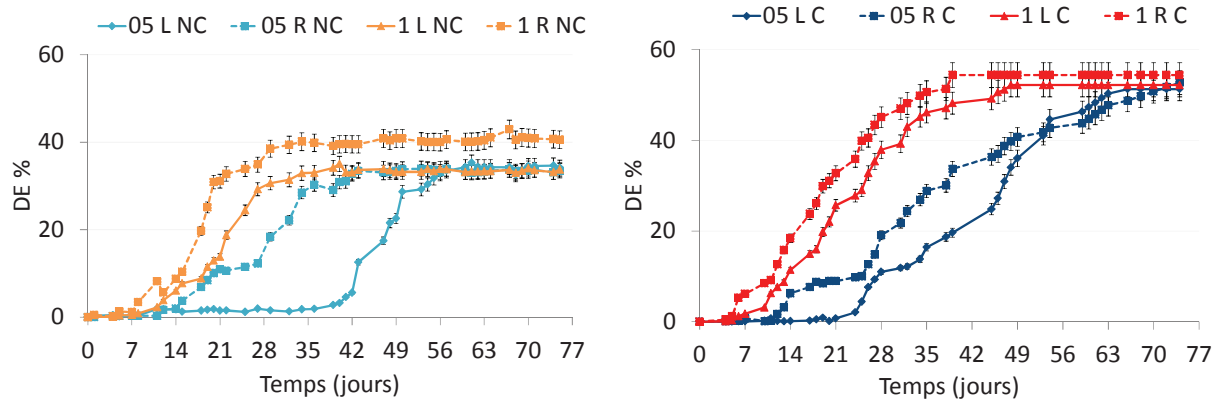


Figure III- 21 : Densités d'encrassement par perte de réflectance

### III.3.3. Caractérisation de la densité d'encrassement dans l'espace CieLAB

Les intensités d'encrassement mesurées par colorimétrie confirment les observations faites sur les mesures de perte de réflectance et celles faites par analyse d'image (Figure III- 22). Les éprouvettes de  $E/C=1$  ont un changement de couleur plus rapide que les éprouvettes de  $E/C=0,5$ . Il n'y a quasiment pas de différence entre les éprouvettes rugueuses carbonatées et non carbonatées, quelle que soit la porosité. En revanche, concernant les éprouvettes lisses, il y a une influence de la carbonatation sur l'encrassement, les éprouvettes non carbonatées changent de couleur après les éprouvettes carbonatées.

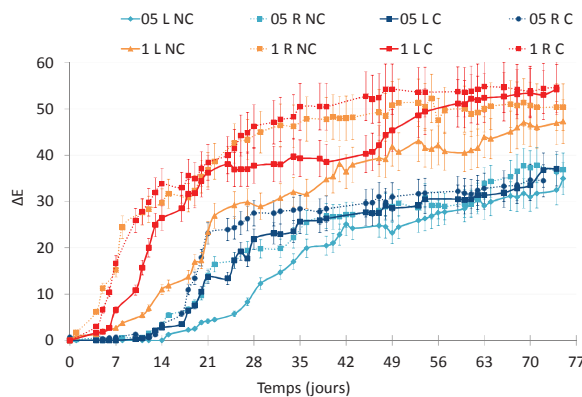


Figure III- 22 : Intensités d'encrassement dans l'espace CieLAB



Le recouvrement des éprouvettes à base de CAC B est essentiellement fonction de la porosité. La rugosité et la carbonatation sont des effets de second ordre. La spectrocolorimétrie confirme ces observations. Cependant les plus faibles valeurs de densités d'encrassement mesurées sur les éprouvettes non carbonatées indiquent que le développement des algues est favorisé lorsque le pH de surface est faible.

### III.4. Biodétérioration du CAC G

Le dernier ciment à avoir été testé est le CAC G.

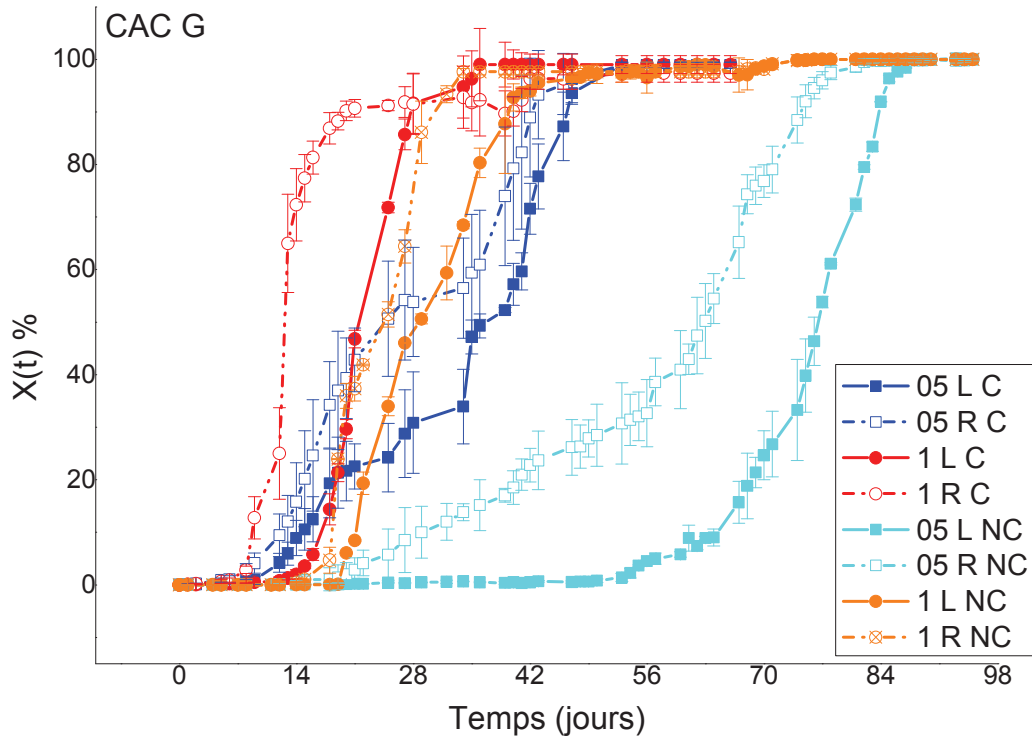


Figure III- 23 : Evolution des éprouvettes de CAC G durant leur biodétérioration \_ Observation visuelle



### III.4.1. Caractérisation du recouvrement par analyse d'image

Le taux de recouvrement ainsi que les temps caractéristiques de l'encrassement sont présentés Figure III- 23 et Figure III- 24. Les formulations à base de CAC G montrent un comportement différent par rapport aux autres formulations. Contrairement à ce qui a été observé sur les éprouvettes de CAC B, la carbonatation influence le taux de recouvrement des éprouvettes. Les éprouvettes carbonatées sont colonisées avant les éprouvettes non carbonatées. Les éprouvettes rugueuses sont colonisées avant les éprouvettes lisses et les éprouvettes les plus poreuses sont colonisées avant les éprouvettes de  $E/C=0,5$ . La vitesse de colonisation semble essentiellement influencée par la porosité. Plus cette dernière sera grande et plus la vitesse de colonisation augmente.



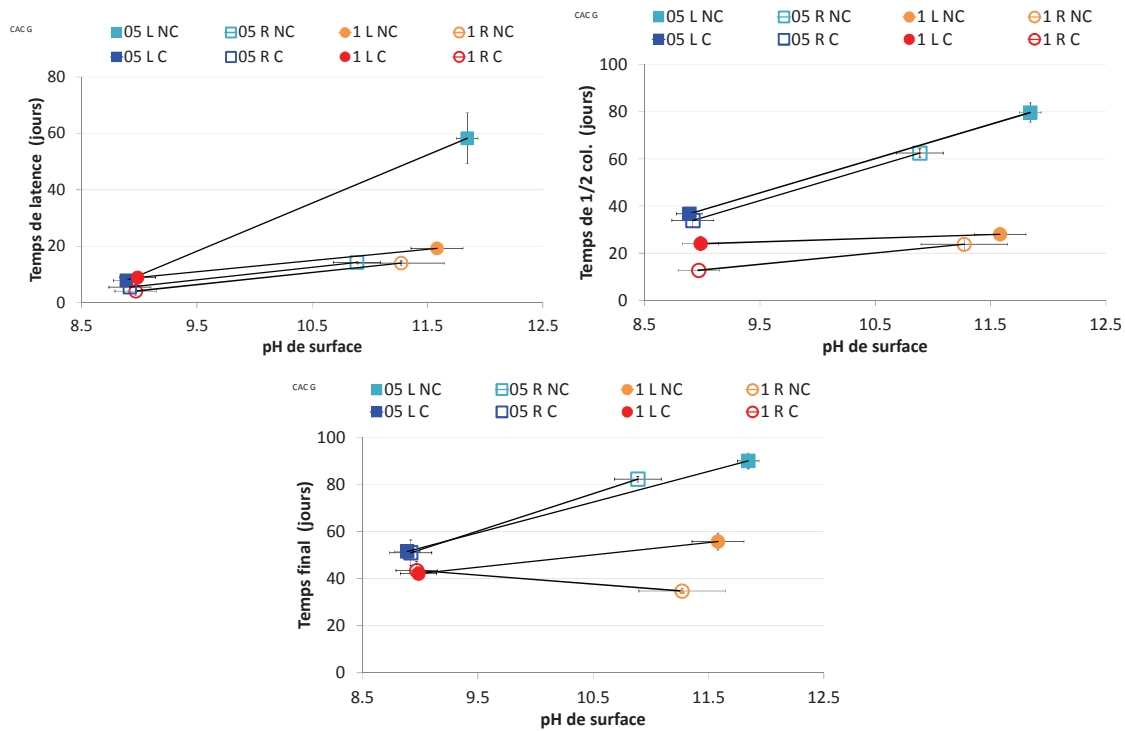
**Figure III- 24 :** Taux de recouvrement moyen des éprouvettes de CAC G

On remarquera également que c'est le banc d'essai CAC G NC qui a duré le plus longtemps (quasiment 100 jours) par rapport à l'ensemble des autres formulations testées. Ce sont les éprouvettes 05 L NC qui ont mis le plus de temps à être colonisées.

**Tableau III- 5 :** Temps caractéristiques moyens de l'encrassement du CAC G

|         | $t_{latence}$ | $t_{1/2}$  | $t_{final}$ |
|---------|---------------|------------|-------------|
| 05 L C  | $8 \pm 2$     | $37 \pm 1$ | $52 \pm 3$  |
| 05 R C  | $6 \pm 2$     | $34 \pm 3$ | $51 \pm 5$  |
| 1 L C   | $9 \pm 1$     | $21 \pm 3$ | $36 \pm 2$  |
| 1 R C   | $4 \pm 2$     | $13 \pm 1$ | $44 \pm 4$  |
| 05 L NC | $58 \pm 9$    | $80 \pm 4$ | $90 \pm 3$  |
| 05 R NC | $14 \pm 1$    | $63 \pm 2$ | $82 \pm 1$  |
| 1 L NC  | $19 \pm 1$    | $28 \pm 1$ | $56 \pm 4$  |
| 1 R NC  | $14 \pm 1$    | $24 \pm 3$ | $34 \pm 1$  |

L'effet de la carbonatation sur les temps caractéristiques est représenté en Figure III- 25. L'influence de la carbonatation est mise en évidence, lorsque les pH sont bas, les temps de colonisation sont plus courts. Le temps de latence des éprouvettes 05 L NC est quasiment divisé par 10 sous l'influence de la carbonatation. Le temps de demi-colonisation et le temps final présentent les mêmes tendances. On note également que le temps final de la formulation 1 R C est supérieur à celui de la formulation 1 R NC. Ce résultat semble être la conséquence d'un palier apparaissant à 20 jours.



**Figure III- 25 :** Effet de la carbonatation des éprouvettes de CAC G sur les temps de latence, temps de  $\frac{1}{2}$  colonisation et temps final

Excepté pour les éprouvettes non carbonatées peu poreuses (05 NC), la rugosité a une faible influence sur les temps caractéristiques (Tableau III- 5 et Figure III- 26). Il apparaît néanmoins que plus les surfaces sont rugueuses et plus les temps caractéristiques sont courts.

L'effet de la porosité (Tableau III- 5 et Figure III- 27) a les mêmes tendances que les résultats obtenus sur les autres ciments. Lorsque la valeur de porosité augmente, les temps caractéristiques diminuent. La carbonatation masque légèrement ce phénomène.

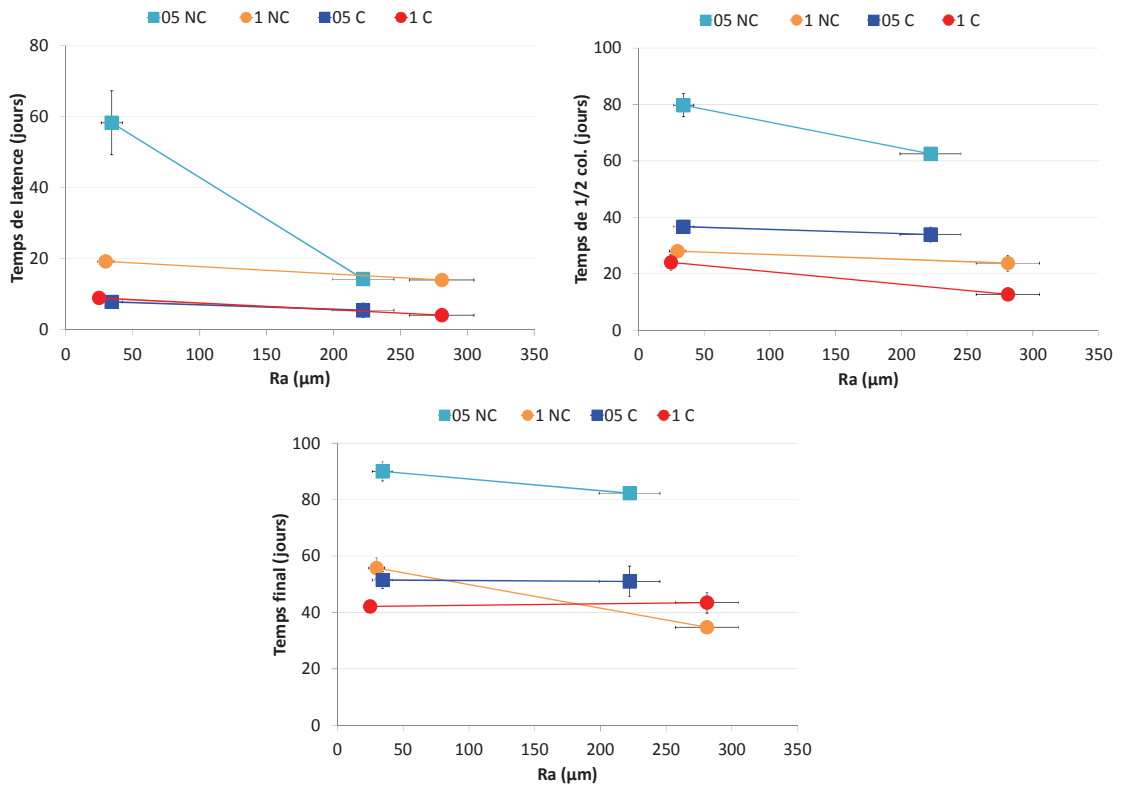


Figure III- 26: Effet de la rugosité des éprouvettes de CAC G sur les temps de latence, temps de 1/2 colonisation et temps final

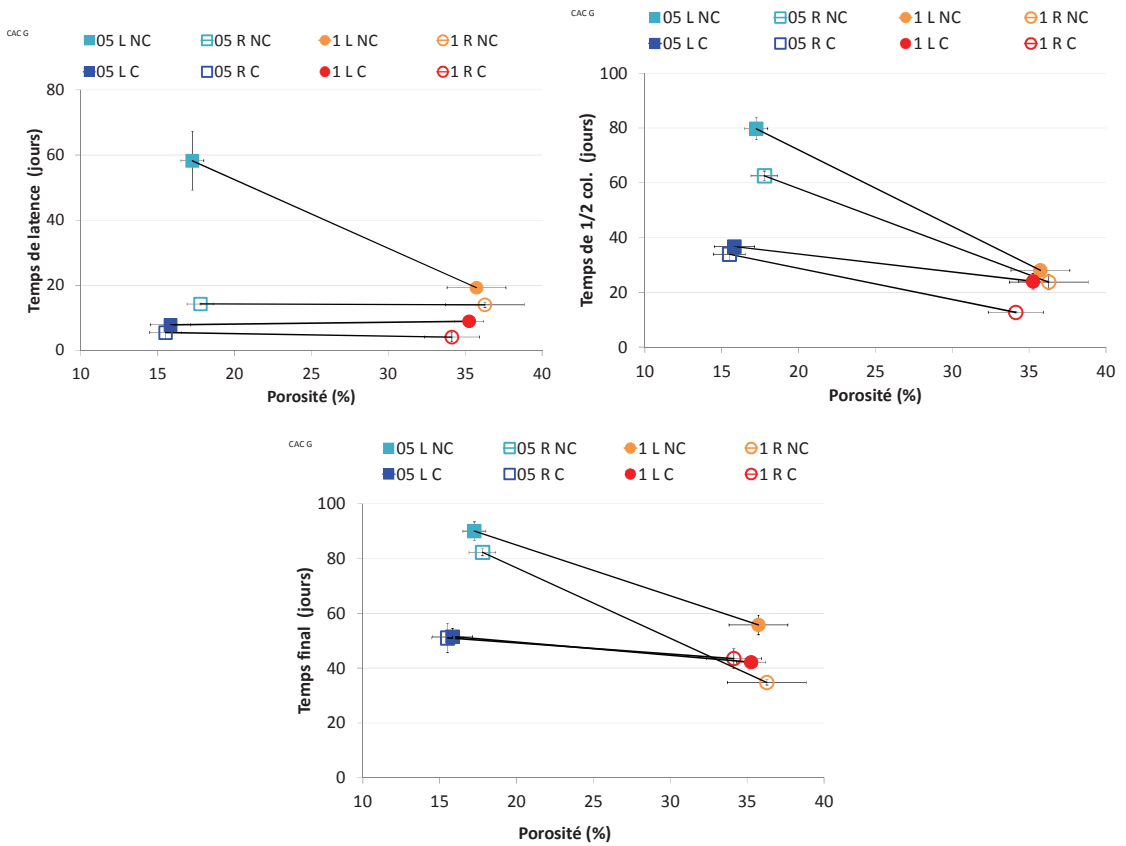
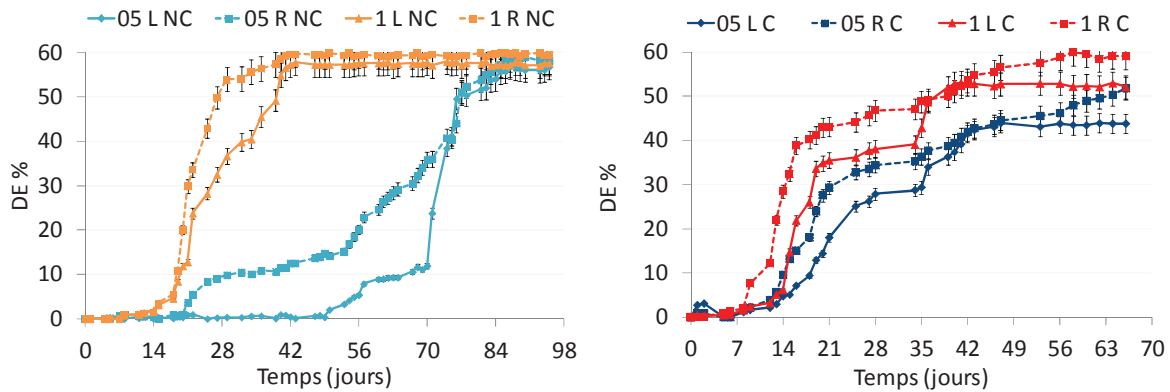


Figure III- 27 : Effet de la porosité des éprouvettes de CAC G sur les temps de latence, temps de 1/2 colonisation et temps final

### III.4.2. Caractérisation de l'intensité d'encrassement par perte de réflectance

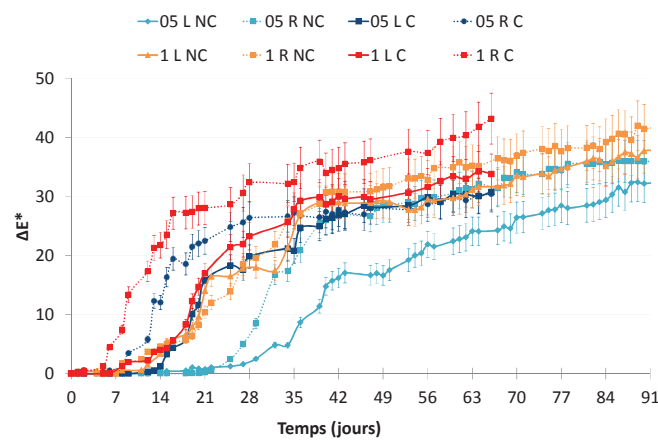
L'intensité d'encrassement mesurée par perte de réflectance confirme les observations faites par analyse d'image. Les intensités d'encrassement augmentent comme le taux de recouvrement, que les éprouvettes soient carbonatées ou non.



**Figure III- 28 :** Densités d'encrassement par perte de réflectance des éprouvettes de CAC G

Les éprouvettes poreuses (confectionnées à  $E/C=1$ ) non carbonatées ont une densité d'encrassement qui augmente avant les éprouvettes moins poreuses ( $E/C=05$ ). Les grandes différences de temps observées sur les taux de recouvrement sont cohérentes avec celles mesurées par perte de réflectance. Les vitesses de recouvrement semblent plus élevées pour les éprouvettes rugueuses que pour les éprouvettes lisses. Les valeurs finales de densité d'encrassement sont globalement les mêmes quelle que soit la porosité et la rugosité des éprouvettes.

### III.4.3. Caractérisation de la densité d'encrassement dans l'espace CieLAB



**Figure III- 29 :** Intensités d'encrassement dans l'espace CieLAB des éprouvettes de CAC G

Les densités d'encrassement mesurées par spectrophotométrie sont présentées Figure III- 29. La couleur augmente plus rapidement pour les éprouvettes carbonatées que pour les éprouvettes non carbonatées. Les éprouvettes rugueuses ont un  $\Delta E$  qui augmente avant les éprouvettes lisses (que ce soit pour les éprouvettes carbonatées ou non carbonatées). Les éprouvettes poreuses ( $E/C=1$ ) ont également un  $\Delta E$  qui augmente avant les éprouvettes de  $E/C=0,5$ . Ces observations sont cohérentes avec celles faites par perte de réflectance et par analyse d'image.

**Le recouvrement des éprouvettes de CAC G est fortement influencé par la carbonatation et la porosité alors que le rôle de la rugosité est moins marqué. Les densités d'encrassement mesurées par perte de réflectance et colorimétrie confirment les observations faites sur le taux de recouvrement déterminé par analyse d'image.**

### III.5. Conclusions intermédiaires

Chaque ciment (CEM B, CEM G, CAC B et CAC G) a fait l'objet d'une étude individuelle sur l'influence de la rugosité, de la porosité et de la carbonatation. Nous avons mis en évidence que ces paramètres ont soit un effet de premier ordre soit un effet de second ordre sur l'encrassement des éprouvettes de mortier. Ces effets dépendent du ciment étudié. Les effets de second ordre ne peuvent être mis en évidence uniquement lorsque le recouvrement est plus lent. Le Tableau III- 6 récapitule de manière qualitative l'influence de la carbonatation, de la porosité et de la rugosité selon le type de ciment testé dans les essais de biodétérioration de laboratoire.

**Tableau III- 6 :** Récapitulatif des résultats obtenus pour chaque ciment

|                      | CEM B | CEM G | CAC B | CAC G |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| Effet du pH          | +++   | +     | +     | ++    |
| Effet de la porosité | +     | +     | +++   | +++   |
| Effet de la rugosité | +     | +     | ++    | +     |

Dans le cas du CEM B, l'effet de premier ordre est la carbonatation. Le recouvrement du CEM G est trop rapide pour mettre en évidence un paramètre de premier ordre. Le recouvrement des éprouvettes de CAC B et du CAC G dépend essentiellement de la porosité.

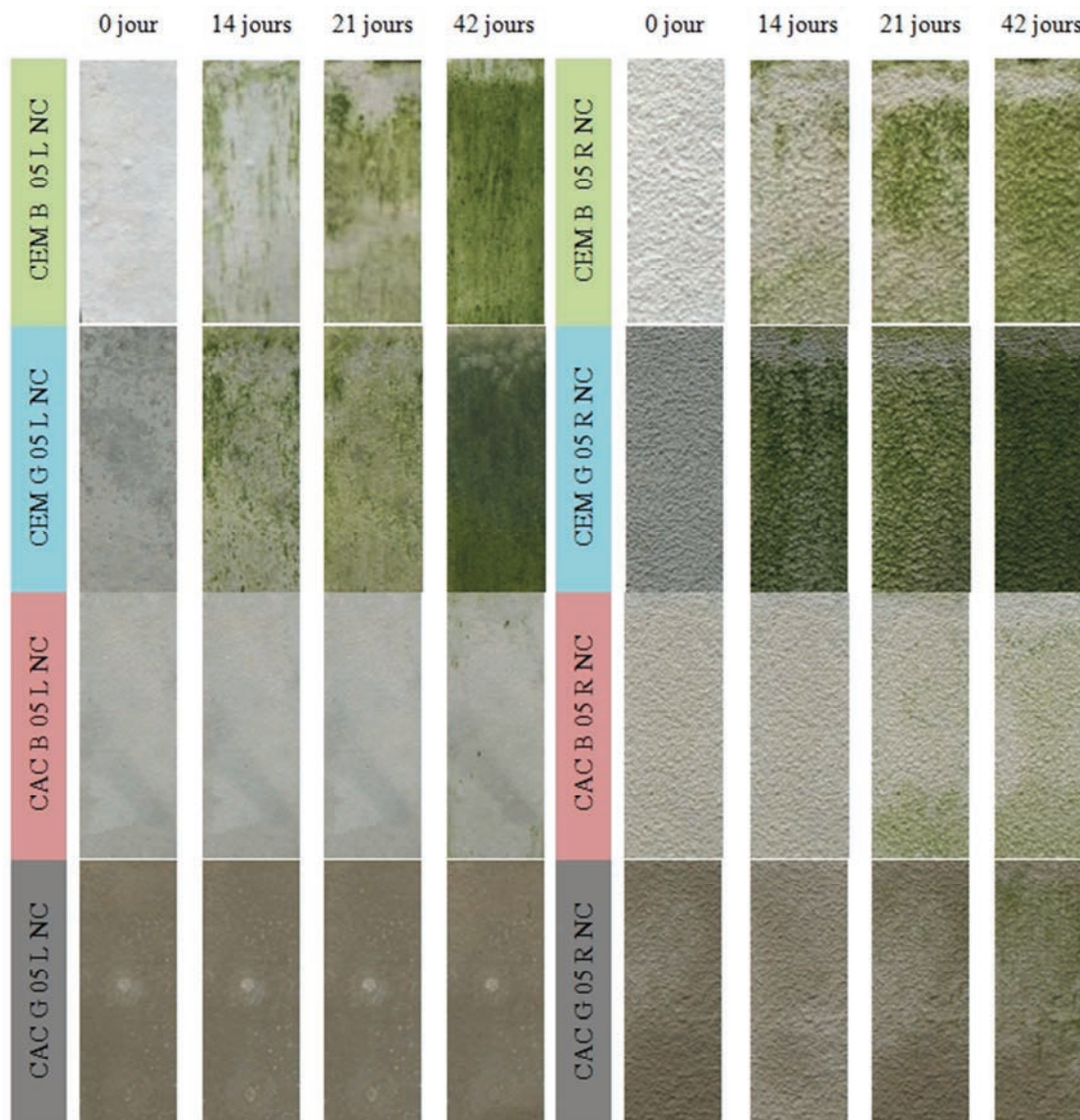
La carbonatation est caractérisée par une diminution des temps de colonisation. Cette observation confirme les travaux précédents [Guillitte, 1995; Warscheid and Braams, 2000; Roberts et al., 2002; Welton et al., 2005; Bastidas-Arteaga et al., 2008; Gaylarde et al., 2011; Tran et al., 2014, 2013; Verdier et al., 2014; Martinez et al., 2014]. L'influence de la porosité, pour une même rugosité, a un effet majoritairement observé sur les temps de demi-colonisation. Le réseau poreux se remplit progressivement de suspension algale, favorisant le développement des algues [Tomaselli et al., 2000; Warscheid and Braams, 2000; Barberousse et al., 2007; Manso et al., 2014b]. La rugosité élevée des surfaces constitue des points d'ancrage qui vont faciliter l'accroche et augmenter le taux de recouvrement [Tomaselli et al., 2000; Giannantonio et al., 2009; Tran et al., 2014, 2013; Manso et al., 2014b].

## III.6. Influence de la composition chimique des éprouvettes de mortiers sur leur encrassement

Ainsi pour chaque porosité, chaque rugosité et chaque pH de surface, la rapidité d'encrassement varie selon le ciment utilisé. Par conséquent, la dernière partie de ce chapitre consiste à évaluer l'influence de la composition chimique, pour chaque paramètre fixé (rugosité, porosité et pH de surface initial), sur leur taux de recouvrement par analyse d'image.

### III.6.1. Eprouvettes non carbonatées

Le recouvrement des éprouvettes peu poreuses ( $E/C=0,5$ ) non carbonatées est présenté en Figure III-30.



**Figure III- 30 :** Comparaison visuelle de la biodétérioration des éprouvettes non carbonatées de  $E/C=0,5$

III.6.1.1. E/C=0,5

Les taux de recouvrement sont présentés sur le graphe Figure III- 31. Les temps caractéristiques associés sont présentés dans le Tableau III- 7.

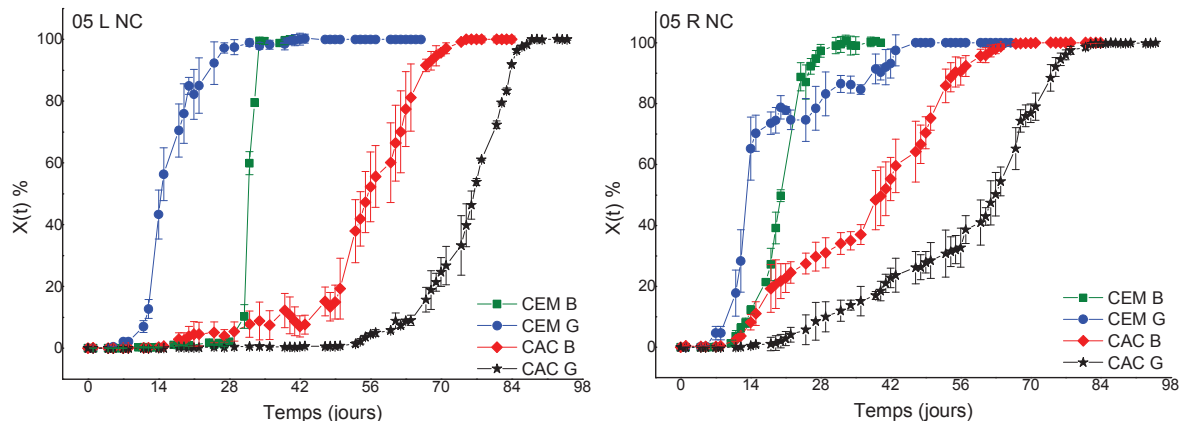


Figure III- 31 : Recouvrement des éprouvettes non carbonatées de E/C=0,5

Pour un E/C=0,5 et un pH de surface élevé (non carbonaté), les deux rugosités présentent des comportements similaires : les temps caractéristiques sont plus longs pour les CAC que pour les CEM. Les temps caractéristiques les plus courts sont ceux des CEM G. Le CAC G est le dernier à être colonisé. Malgré des temps de latence équivalents entre les éprouvettes de CEM B et ceux des éprouvettes de CAC B, les temps de demi-colonisation et finaux des CEM B sont largement plus courts que ceux des CAC B. Les tendances sont similaires pour les surfaces rugueuses. Les vitesses de recouvrement semblent également plus élevées dans le cas des éprouvettes à base de CEM par rapport à celles des éprouvettes à base de CAC.

Tableau III- 7 : Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes 05 NC

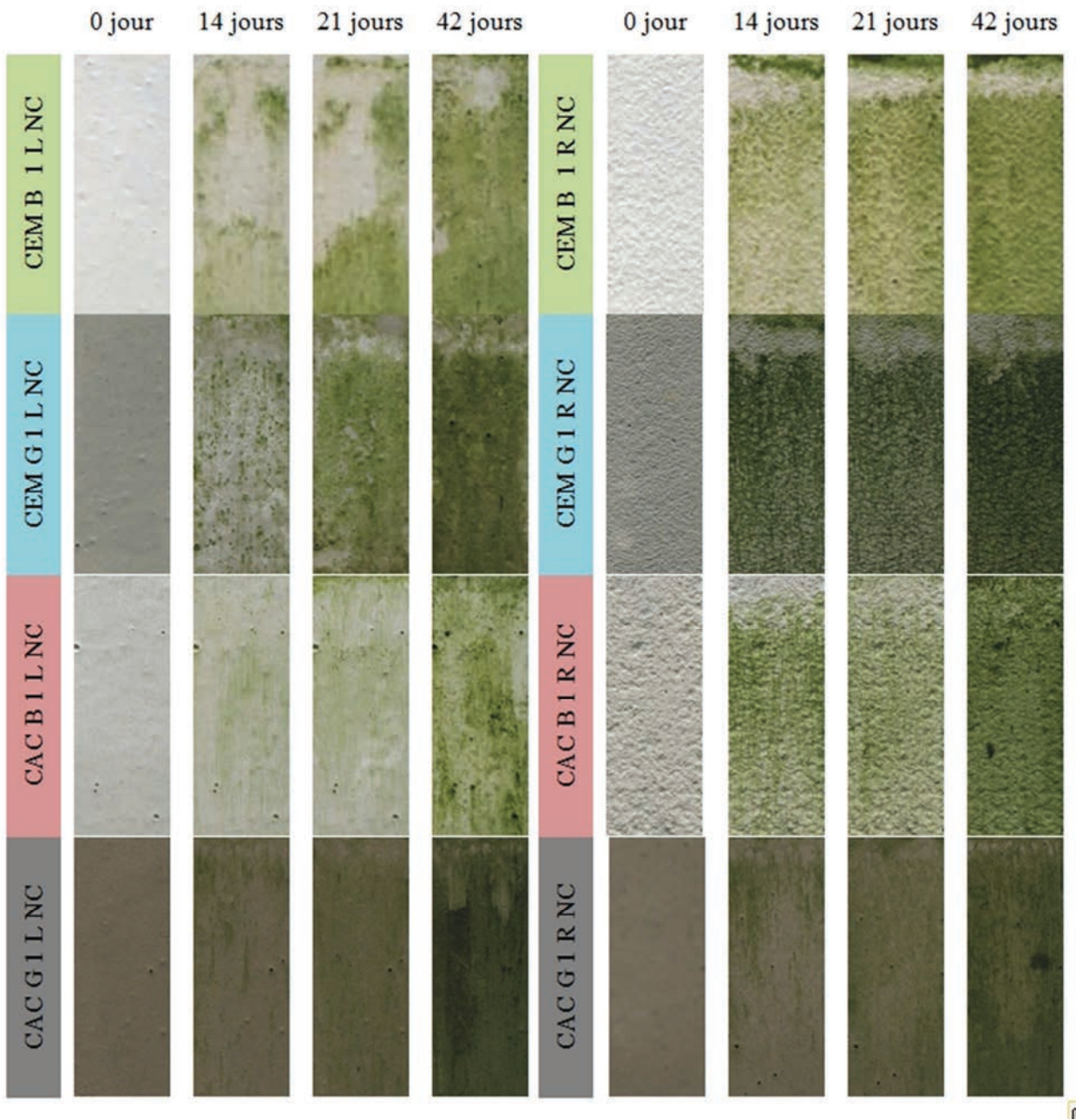
|         | $t_{latence}$ | $t_{1/2}$ | $t_{final}$ |
|---------|---------------|-----------|-------------|
| CEM B L | 16 ± 1        | 32 ± 0    | 35 ± 0      |
| CEM B R | 8 ± 1         | 20 ± 1    | 31 ± 2      |
| CEM G L | 5 ± 1         | 15 ± 1    | 45 ± 4      |
| CEM G R | 6 ± 0         | 13 ± 1    | 44 ± 3      |
| CAC B L | 16 ± 3        | 56 ± 3    | 75 ± 1      |
| CAC B R | 9 ± 2         | 40 ± 2    | 65 ± 3      |
| CAC G L | 58 ± 9        | 80 ± 4    | 90 ± 3      |
| CAC G R | 14 ± 1        | 63 ± 2    | 82 ± 1      |

Pour des éprouvettes de faible porosité (E/C=0,5), l'effet de la composition chimique est clairement mis en évidence. Les temps caractéristiques sont plus courts et les vitesses de colonisation plus élevées pour les CEM que pour les CAC. Les CEM G sont les premiers colonisés, puis les CEM B suivi des CAC B et les CAC G sont colonisés en dernier.



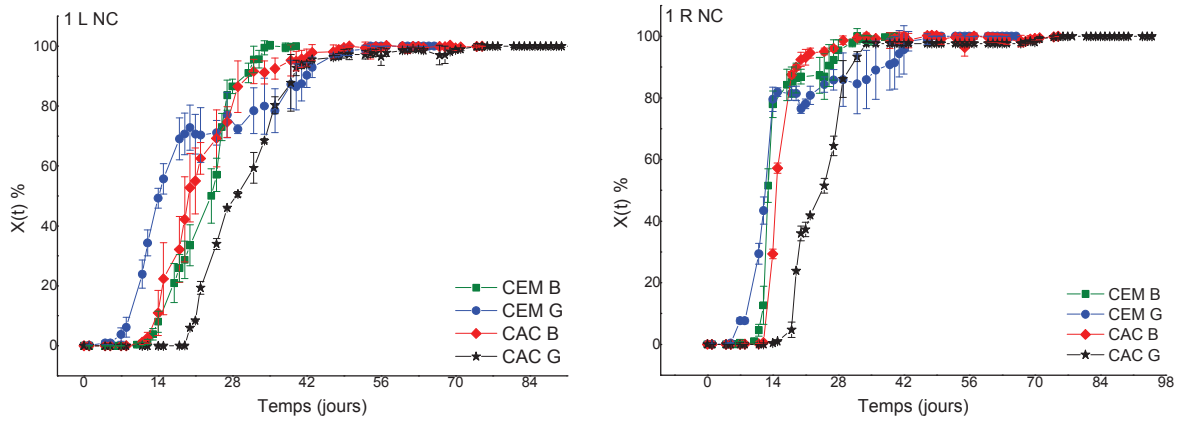
## III.6.1.2. E/C=1

Les recouvrements des éprouvettes plus poreuses (E/C=1) non carbonatées sont présentés en Figure III-32.



**Figure III- 32 :** Comparaison visuelle de la biodétérioration des éprouvettes non carbonatées de E/C=1

Les taux de recouvrement ainsi que les temps caractéristiques des différents ciments de E/C=1 non carbonatés sont présentés Figure III- 33 et Tableau III- 8.



**Figure III- 33 :** Taux de recouvrement des éprouvettes non carbonatées de E/C=1

L’influence de la composition chimique des éprouvettes de E/C=1 est beaucoup moins évidente que pour E/C=0,5. En effet, les taux de recouvrement des surfaces lisses (1 L NC) sont assez proches. Dans le cas des éprouvettes rugueuses, les tendances sont similaires, voire même amplifiées. Cependant, les éprouvettes à base de CAC G ont tout de même une vitesse de colonisation plus faible que les autres formulations, comme cela a été observé sur les éprouvettes de E/C=0,5. Les temps de latence et  $t_{1/2}$  sont les plus courts pour les éprouvettes à base de CEM G. Cependant le plateau observé entre 14 jours et 35 jours retarde la fin de sa colonisation. Le CEM B et le CAC B ont des taux de recouvrement similaires. A l’erreur près, il semble que les résultats soient très proches. Les trois temps caractéristiques sont quasiment équivalents pour les formulations à base de CEM B et de CAC B à l’exception du temps final du CAC B lisse. De même, les vitesses de recouvrement semblent équivalentes quel que soit le ciment utilisé.

**Tableau III- 8 :** Temps caractéristiques (jours) de la colonisation des éprouvettes de E/C=1 lisses et rugueuses non carbonatées

|         | $t_{latence}$ | $t_{1/2}$ | $t_{final}$ |
|---------|---------------|-----------|-------------|
| CEM B L | 11 ± 1        | 24 ± 1    | 34 ± 2      |
| CEM B R | 8 ± 1         | 14 ± 1    | 32 ± 3      |
| CEM G L | 5 ± 2         | 14 ± 1    | 52 ± 3      |
| CEM G R | 6 ± 1         | 13 ± 0    | 42 ± 6      |
| CAC B L | 11 ± 1        | 20 ± 2    | 45 ± 5      |
| CAC B R | 12 ± 1        | 15 ± 0    | 34 ± 5      |
| CAC G L | 19 ± 1        | 28 ± 1    | 56 ± 4      |
| CAC G R | 14 ± 1        | 24 ± 3    | 34 ± 1      |

L’étude des éprouvettes de E/C=1 non carbonatées confirme les observations faites sur les éprouvettes moins poreuses (E/C=0,5). Les CEM sont colonisés avant les CAC. Cependant, l’augmentation de porosité a tendance à minimiser l’influence de la composition chimique. Ainsi, la porosité est un effet de premier ordre sur l’encrassement de nos éprouvettes. Les vitesses de colonisation sont plus élevées lorsque la porosité est grande. Lorsque le recouvrement des éprouvettes est plus lent, l’influence de la composition chimique est alors exacerbée. Pour deux rugosités différentes, les tendances sont similaires. Dans notre cas,

une augmentation de la rugosité augmente le taux de recouvrement mais cette influence est minimisée par rapport à celle de la porosité et de la composition chimique.

### III.6.2. Eprouvettes carbonatées

La comparaison entre éprouvettes non carbonatées ayant montré une influence de la composition chimique sur l'encrassement biologique, le même type d'étude est maintenant présenté sur les éprouvettes carbonatées.

#### III.6.2.1. E/C=0,5

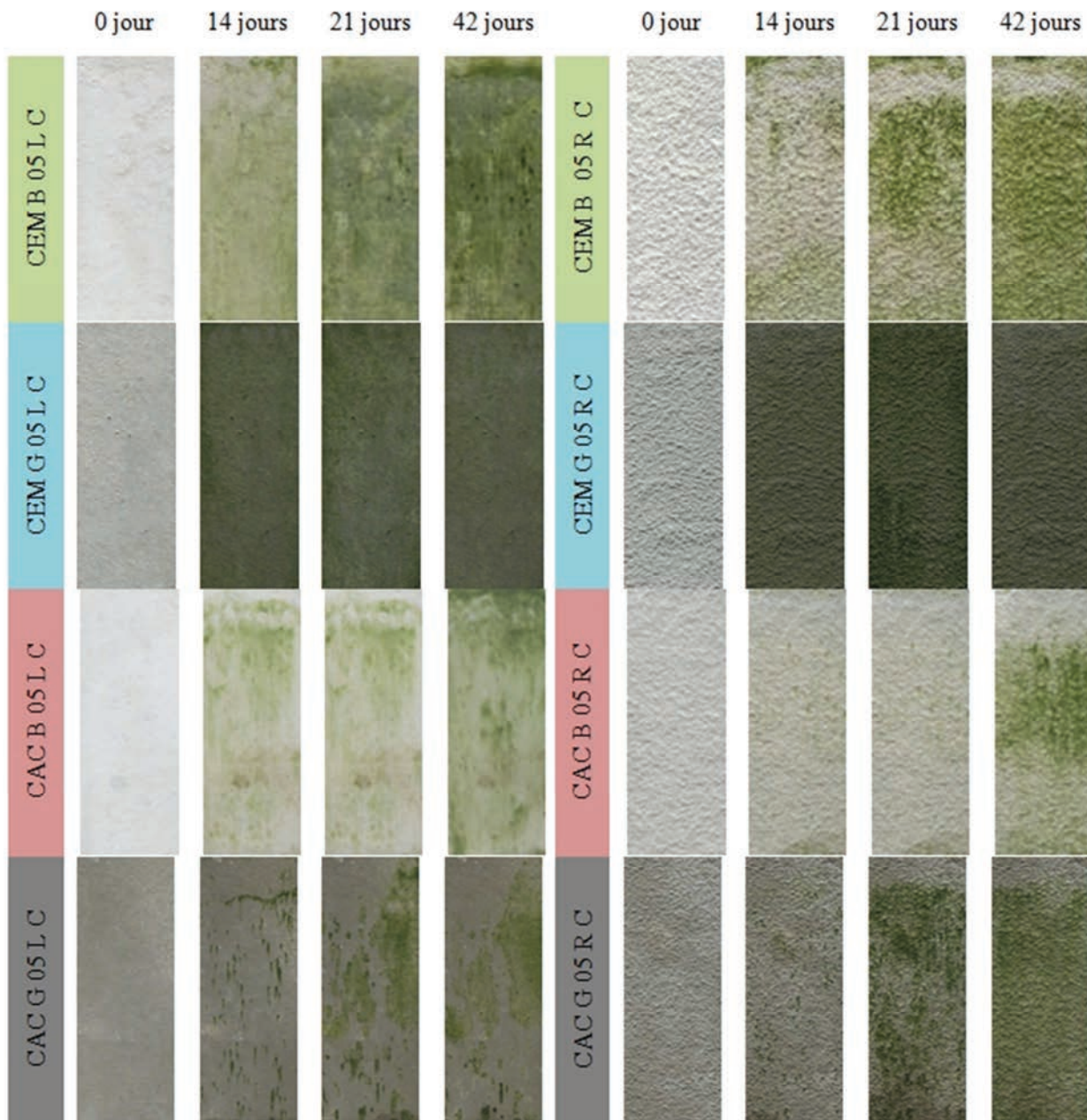
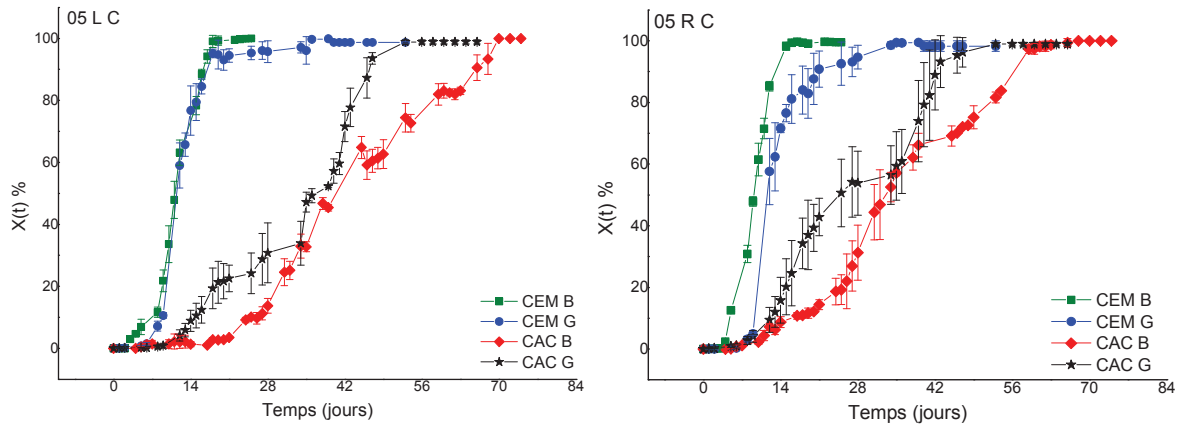


Figure III- 34 : Comparaison visuelle de la biodétérioration des éprouvettes carbonatées de E/C=0,5



Les taux de recouvrement des éprouvettes lisses et rugueuses de E/C=0,5 carbonatées sont représentés Figure III- 35. Comme cela a été observé sur les éprouvettes non carbonatées, les CEM sont colonisés avant les CAC.



**Figure III- 35 :** Recouvrement des éprouvettes lisses et rugueuses, E/C=0,5, carbonatées \_ Influence de la composition chimique

Les recouvrements des éprouvettes de CEM sont relativement similaires entre eux. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas des éprouvettes non carbonatées, le CEM B 05 R C est colonisé légèrement avant le CEM G 05 R C. En effet, dans le cas des éprouvettes non carbonatées le CEM G était toujours colonisé en premier. L’analyse des taux de colonisation des CAC met également en évidence que les éprouvettes à base de CAC G sont colonisées avant les éprouvettes de CAC B. Les temps caractéristiques sont récapitulés dans le Tableau III- 9. Les vitesses de recouvrement sont plus grandes dans le cas des éprouvettes à base de CEM que dans celui des éprouvettes à base de CAC. Les surfaces rugueuses ont des temps caractéristiques plus courts que les surfaces lisses. Les différences de vitesses d’encrassement entre les CEM et les CAC sont moins marquées, cependant l’encrassement des éprouvettes de CEM est plus rapide que celui des éprouvettes de CAC..

**Tableau III- 9 :** Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes 05 C

|         | $t_{latence}$ | $t_{1/2}$ | $t_{final}$ |
|---------|---------------|-----------|-------------|
| CEM B L | 3 ± 1         | 12 ± 2    | 16 ± 2      |
| CEM B R | 3 ± 1         | 9 ± 1     | 14 ± 1      |
| CEM G L | 4 ± 0         | 11 ± 0    | 36 ± 5      |
| CEM G R | 6 ± 0         | 12 ± 1    | 35 ± 1      |
| CAC B L | 7 ± 3         | 43 ± 7    | 70 ± 1      |
| CAC B R | 6 ± 1         | 35 ± 6    | 63 ± 4      |
| CAC G L | 8 ± 2         | 37 ± 1    | 52 ± 3      |
| CAC G R | 6 ± 2         | 27 ± 3    | 51 ± 5      |

Dans le cas des éprouvettes carbonatées de faible porosité, la composition chimique influence fortement leurs vitesses de colonisation. De plus, les éprouvettes de CAC sont colonisées après les éprouvettes de

CEM. Que le CEM B soit colonisé légèrement avant le CEM G peut s'expliquer par le fait que le CEM B est fortement influencé par la carbonatation. En effet, nous avons montré précédemment que l'encrassement du CEM B était très sensible à la carbonatation (effet du premier ordre). Ainsi il en résulte que la colonisation du CEM B sera plus rapide que celle du CEM G. Dans le cas du CAC G, son encrassement est légèrement plus rapide que celle du CAC B. Nous avons précédemment observé qu'à faible porosité (effet du premier ordre), la carbonatation (effet du second ordre) influence la colonisation de cette formulation. Ainsi, dans ce cas précis, le CAC G est alors colonisé en avant dernier.

### III.6.2.2. E/C=1

La dernière porosité étudiée est celle de E/C=1 des éprouvettes carbonatées.

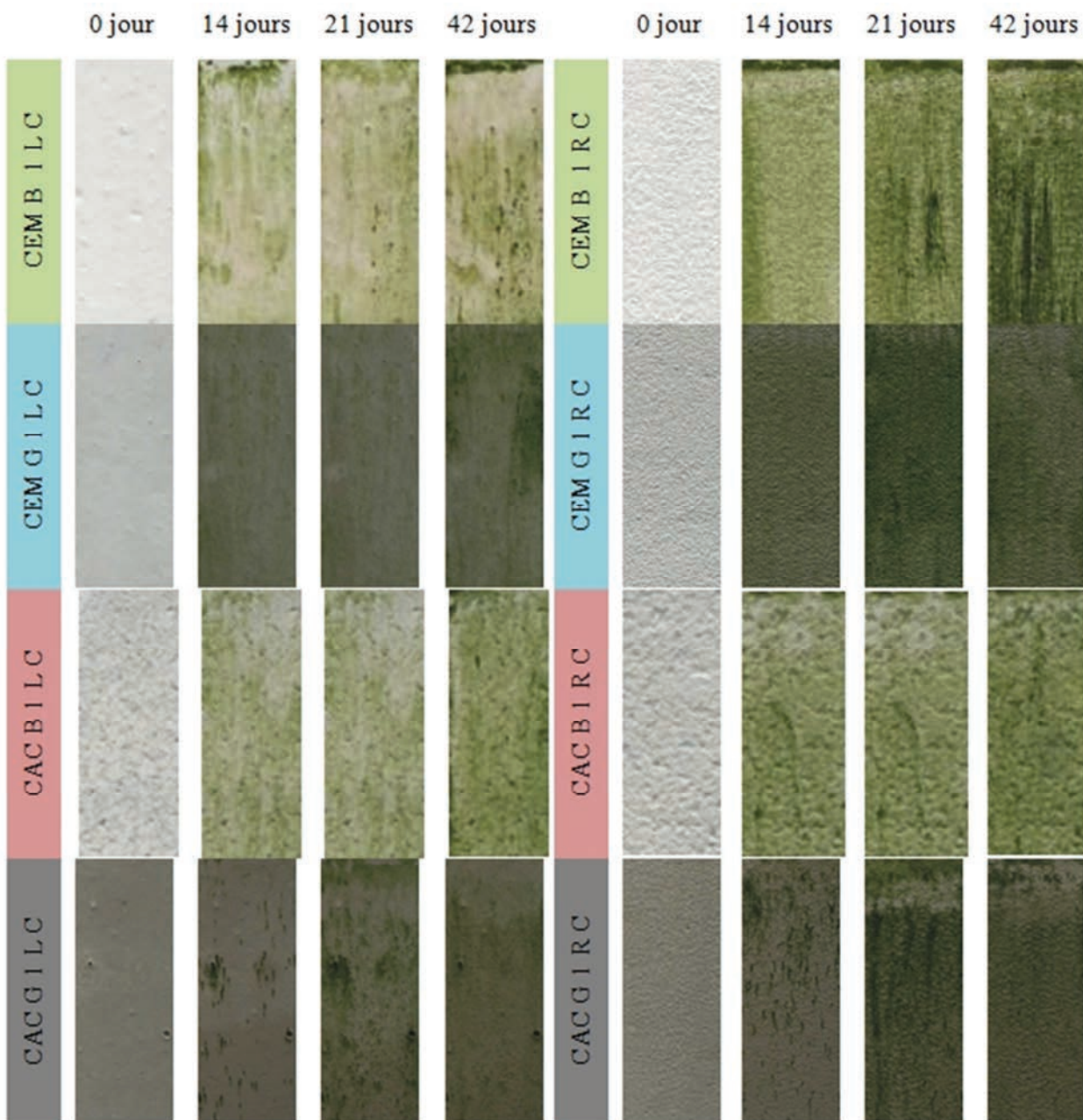
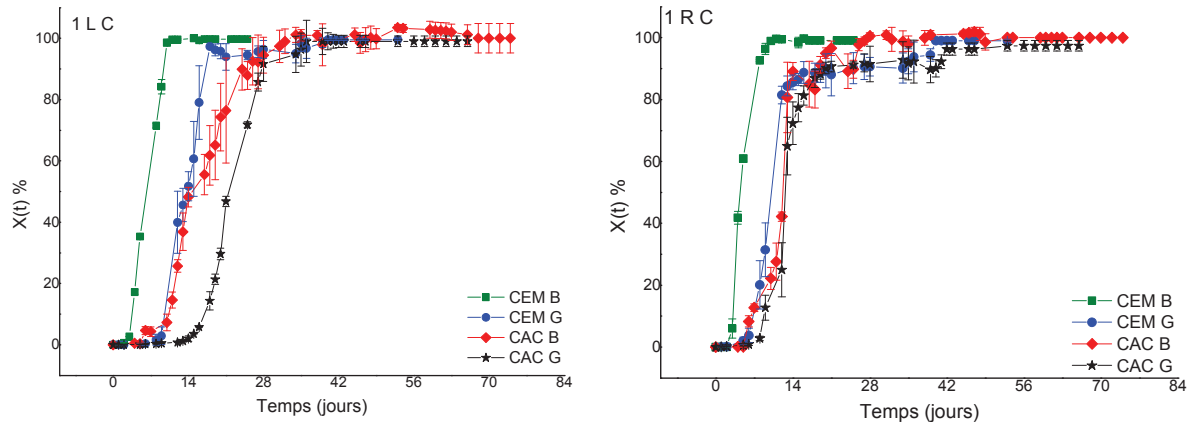


Figure III- 36 : Comparaison visuelle de la biodégradation des éprouvettes carbonatées de E/C=1

Les taux de recouvrements des éprouvettes sont représentés Figure III- 37 et les valeurs des temps caractéristiques associés sont synthétisées dans le Tableau III- 10.



**Figure III- 37 :** Influence de la composition chimique sur le taux de recouvrement des éprouvettes 1 L C et 1 R C

L’influence de la composition chimique sur les éprouvettes de forte porosité est beaucoup moins significative que sur les éprouvettes de plus faible porosité. Il y a cependant quelques différences notables telles que le CEM B qui est colonisé en premier, suivi des CEM G et CAC B dont les vitesses de colonisations sont assez similaires, quel que soit la rugosité des surfaces. Le CAC G présente un retard de colonisation. Ce retard est d’autant plus important que la rugosité de surface est faible. Les déterminations des temps caractéristiques confirment ces observations. Les différences de recouvrement sont relativement minimes d’un ciment à l’autre.

**Tableau III- 10 :** Temps caractéristiques du recouvrement des éprouvettes 1 C

|         | $t_{latence}$ | $t_{1/2}$  | $t_{final}$ |
|---------|---------------|------------|-------------|
| CEM B L | $2 \pm 1$     | $7 \pm 1$  | $11 \pm 2$  |
| CEM B R | $3 \pm 1$     | $5 \pm 1$  | $11 \pm 1$  |
| CEM G L | $7 \pm 2$     | $13 \pm 1$ | $37 \pm 1$  |
| CEM G R | $3 \pm 1$     | $10 \pm 0$ | $31 \pm 4$  |
| CAC B L | $5 \pm 1$     | $15 \pm 1$ | $30 \pm 6$  |
| CAC B R | $5 \pm 1$     | $12 \pm 1$ | $24 \pm 6$  |
| CAC G L | $3 \pm 1$     | $24 \pm 3$ | $42 \pm 2$  |
| CAC G R | $4 \pm 2$     | $13 \pm 1$ | $44 \pm 4$  |

La comparaison des recouvrements en fonction des ciments utilisés dans les formulations de mortier met en évidence que la porosité a une influence du premier ordre sur l’encrassement des éprouvettes de mortier. L’augmentation de porosité conduit à une colonisation des éprouvettes plus rapides. Plus les vitesses de colonisation seront faibles et plus l’effet de la composition chimique (effet du second ordre) sera mis en évidence. L’effet de la carbonatation des CEM B est observé sur les deux porosités. Lorsque le pH de surface diminue, c’est cette formulation qui sera colonisée en premier. Dans le cas du CAC G, l’effet de la

carbonatation (second ordre) n'est observé que sur les éprouvettes de faible porosité (effet de premier ordre). Les CAC ont tendance à être colonisés après les CEM, quelle que soit la porosité.

Une étude complémentaire permettant de déterminer les paramètres cinétiques est proposée en annexe (p. 213). Elle met en évidence que les CAC auraient une influence sur les constantes de germination tandis que lorsque la porosité augmente, ce sont les constantes de croissance qui augmentent.

D'après la littérature, la présence d' $\text{AH}_3$  pourrait limiter le développement des micro-organismes telles que des bactéries acidophiles présentes dans les réseaux d'assainissement [Hérisson, 2013 ; Hondjuila Miokono, 2013]. Le CAC B ne diminue la vitesse de colonisation que lorsque les éprouvettes sont carbonatées et peu poreuses. Or, la carbonatation favorise la formation d' $\text{AH}_3$ . Cela n'explique pas pourquoi le CAC G, moins riche en  $\text{AH}_3$ , est colonisé en dernier dans les autres cas. Il est donc nécessaire d'évaluer l'influence de la nature des lixiviats sur la suspension algale. En effet, la composition chimique des éprouvettes pourrait également modifier la composition chimique du milieu de culture, pouvant alors influencer la vitesse de développement des algues dans la suspension. Ce point fera l'objet de la partie suivante.

## III.7. Discussions

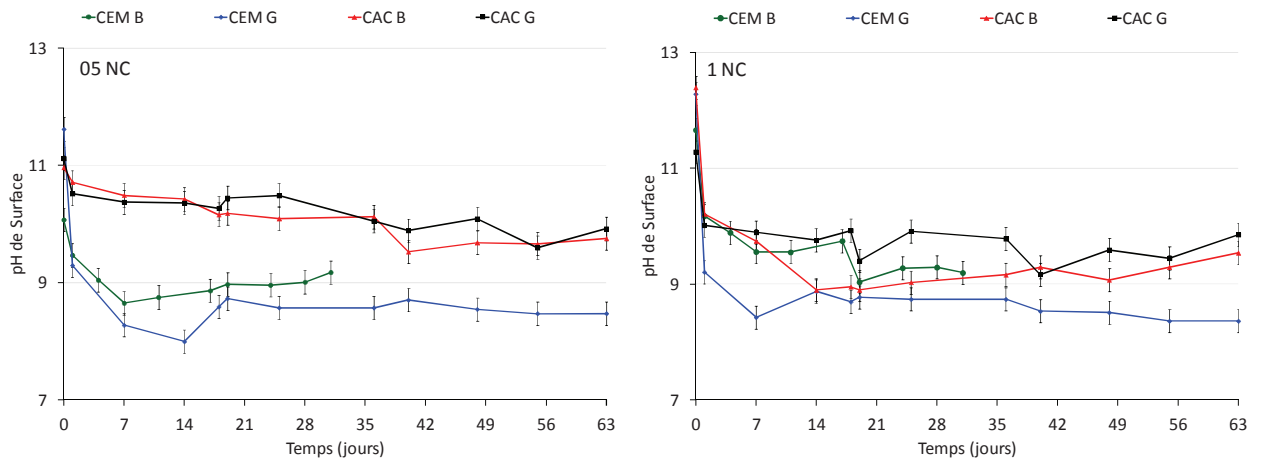
Dans cette partie seront présentées l'évolution des pH de surface et de la suspension. Il sera également abordé l'influence de la composition chimique des éprouvettes et celle de la suspension sur le développement algal.

### III.7.1. Evolution du pH de surface des éprouvettes

L'évolution du pH de surface des éprouvettes au cours du test est reportée sur les graphiques Figure III-38 et Figure III-39. Les éprouvettes non carbonatées ont un pH de surface plus élevé que celui des éprouvettes carbonatées. Le pH de surface diminue au cours du temps pour les éprouvettes. L'arrosage des éprouvettes par la suspension algale provoque un phénomène de lixiviation, diminuant le pH de surface [Tran et al., 2014].

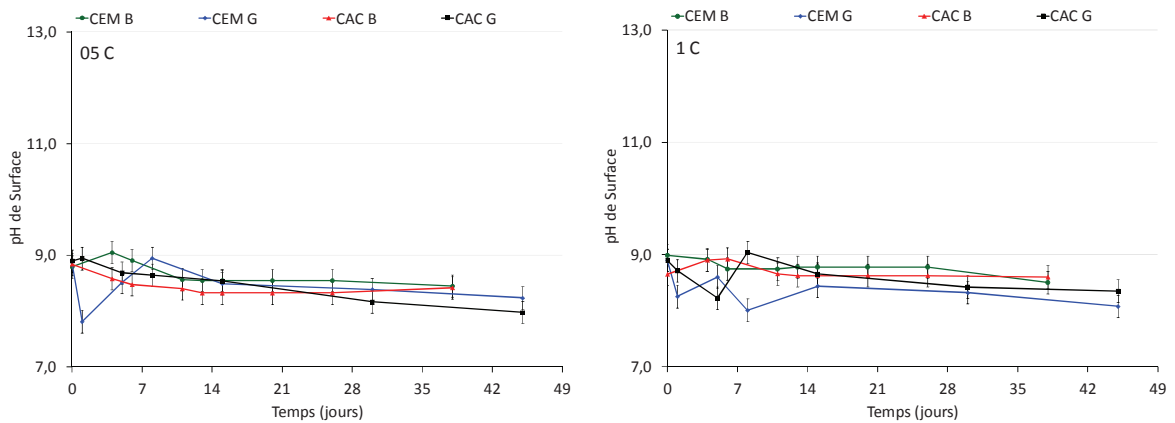
Pour un E/C de 0,5, les éprouvettes de CEM NC ont un pH de surface en fin de test plus faible que celui des éprouvettes de CAC 05 NC (9 contre 10). La diminution du pH de surface induite par la lixiviation est nettement plus rapide pour les CEM que pour les CAC. Pour un E/C de 1, la diminution du pH des éprouvettes de CEM B 1 NC est plus rapide que celle mesurée sur CEM B 05 NC. A l'inverse, les pH de surface des éprouvettes de CAC B 1 NC diminuent sensiblement plus rapidement que pour les éprouvettes de CAC B 05 NC. Les éprouvettes CEM G 1 NC et CAC G 1 NC présentent une diminution du pH de surface similaire à celle de leurs homologues 05 NC. Les valeurs finales des pH de surface en fin d'essai de biodétérioration sont équivalentes quelle que soit la porosité. En revanche les valeurs finales des pH de surface des éprouvettes à base de CAC NC sont supérieures à celles des CEM NC.





**Figure III- 38 :** Evolution du pH de surface des éprouvettes non carbonatées au cours des essais de biodétérioration de laboratoire

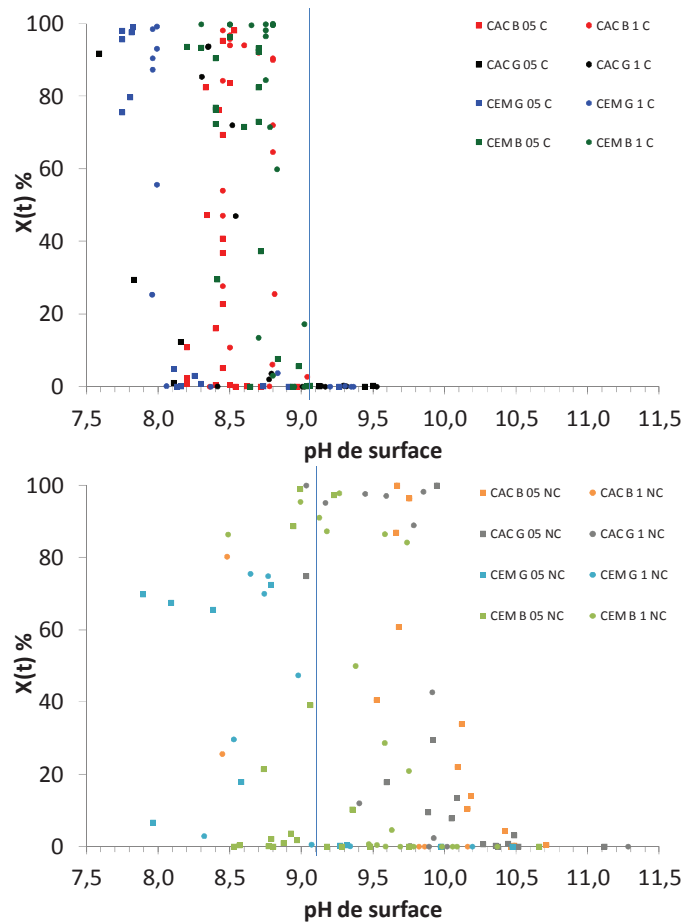
Le pH de surface des éprouvettes carbonatées est relativement constant au cours du temps.



**Figure III- 39 :** Evolution du pH de surface des éprouvettes carbonatées durant les essais de biodétérioration de laboratoire

L'expression du taux de recouvrement en fonction du pH de surface au cours des essais de biodétérioration met en évidence deux phénomènes (Figure III- 40) :

- Les éprouvettes carbonatées ont un pH suffisamment bas pour que la colonisation se fasse indépendamment du pH de surface.
- Les éprouvettes non carbonatées mettent en évidence que, malgré des valeurs élevées de pH de surface leur colonisation a quand même lieu. Cela signifie que les algues se sont adaptées à ces pH élevés [Novis, 2006; Nagao et Uemura, 2008; Agrawal Ram et al., 2009; Kao, 2009; Leliaert et al., 2012].



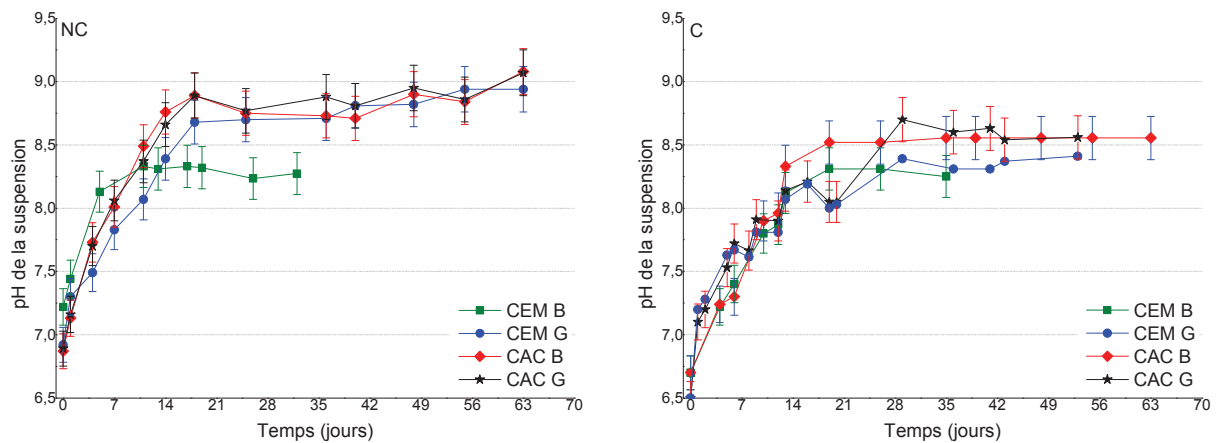
**Figure III- 40 :** Evolution du taux de recouvrement au cours du temps en fonction du pH de surface des éprouvettes

### III.7.2. Influence de la formulation testée sur la suspension

Comme chaque banc d'essai contient une formulation à base de ciment différente, leur impact sur la culture algale est étudié ici. Les prélèvements effectués dans les bancs ont été caractérisés de la même manière que les cultures d'algue seules. Dans cette partie, seront présentées les mesures de pH de la suspension, de microscopie optique, de concentrations ioniques et de fluorescence chlorophyllienne. Les déterminations de la masse sèche et de la densité optique sont fournies en annexe (p. 207).

#### III.7.2.1. pH de la suspension

Le pH de la suspension algale durant les essais de biodétérioration est mesuré selon le même protocole que la suspension algale seule. Comme cela a été observé sur la culture d'algue seule, le pH augmente progressivement. Le pH de la suspension mesuré lors des essais non carbonatés est légèrement supérieur à celui des essais carbonatés, quel que soit le ciment utilisé. En effet, le phénomène de lixiviation des éprouvettes favorise la dissolution de phases alcalines initialement présentes dans les éprouvettes de mortier, augmentant ainsi le pH de la suspension. Le pH de surface des éprouvettes non carbonatées étant plus élevé, le pH de la suspension l'est également.

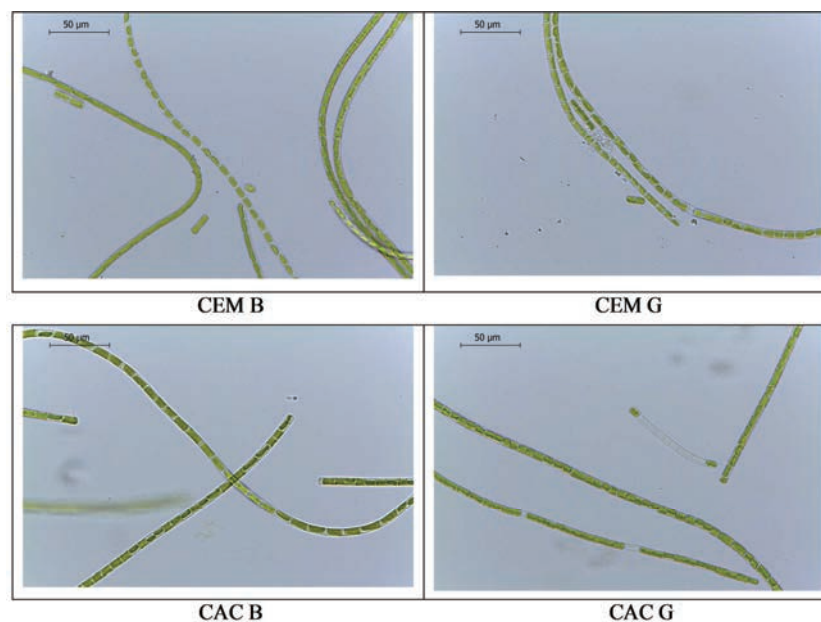


**Figure III- 41 :** pH de la suspension algale au cours de l’essai de biodétérioration de laboratoire

Le pH de la suspension dans le banc CEM B NC est légèrement plus faible que dans les autres bancs.

### III.7.2.2. Microscopie optique

Des photographies de microscopie optique pour chaque banc sont présentées en Figure III- 42. Elles mettent en évidence que la morphologie des cellules d’algue ne semble pas modifiée par la nature des éprouvettes testées dans les bancs.

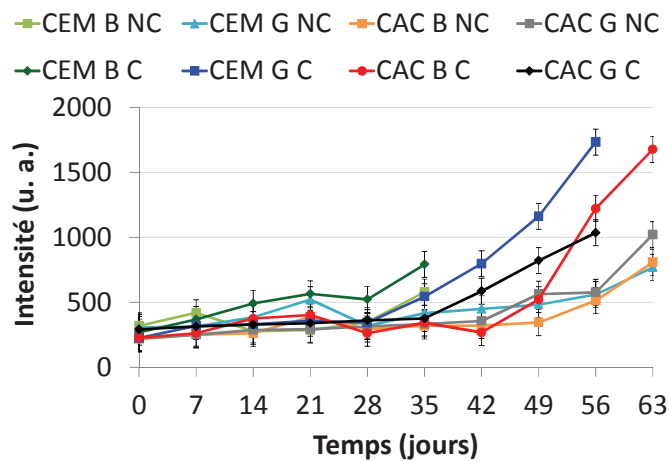


**Figure III- 42 :** Microscopie optique des algues dans les différents bancs d’essai

Les cellules ne semblent pas être différentes de celles des cultures seules. Le chloroplaste occupe toute la cellule et n’est pas recroquevillé comme c’est le cas lorsque *Klebsormidium flaccidum* est en condition de stress [Fogg, 2001; Škaloud, 2006; Leliaert et al., 2012]. Il y a des cellules mortes ainsi que des débris cellulaires, mais rien de différent à ce qui a été observé sur les cultures seules.

### III.7.2.3. Fluorescence chlorophyllienne

La mesure de fluorescence chlorophyllienne met en évidence le développement des algues au cours du test accéléré. Il apparaît que les algues se développent lentement au début. En effet, la concentration algale dans le banc est trop faible pour mettre en évidence une augmentation de concentration significative. A partir d'un certain moment, le développement s'accélère. Ce temps varie d'une composition de mortier à l'autre. Il est, par exemple, de 28 jours pour le CEM B C et d'environ 50 jours pour le CAC B NC (Figure III-42). Les mesures de DO et de masse sèche présentent les mêmes tendances que celles obtenues par mesure de fluorescence (p. 207).



**Figure III- 43:** Fluorescence chlorophyllienne \_ Influence du ciment testé dans le banc de biodétérioration

A partir des résultats présentés, il semble que le développement des algues soit sensible à la nature des éprouvettes. En effet, les éprouvettes carbonatées semblent moins affecter la croissance des algues par rapport à leurs homologues non-carbonatées puisque l'intensité de fluorescence est toujours plus élevée. Ce résultat est obtenu pour les quatre ciments utilisés. La composition chimique du ciment semble également modifier le développement des algues. En effet, ce dernier semble ralenti lors de l'utilisation des ciments alumineux par rapport aux ciments Portland.

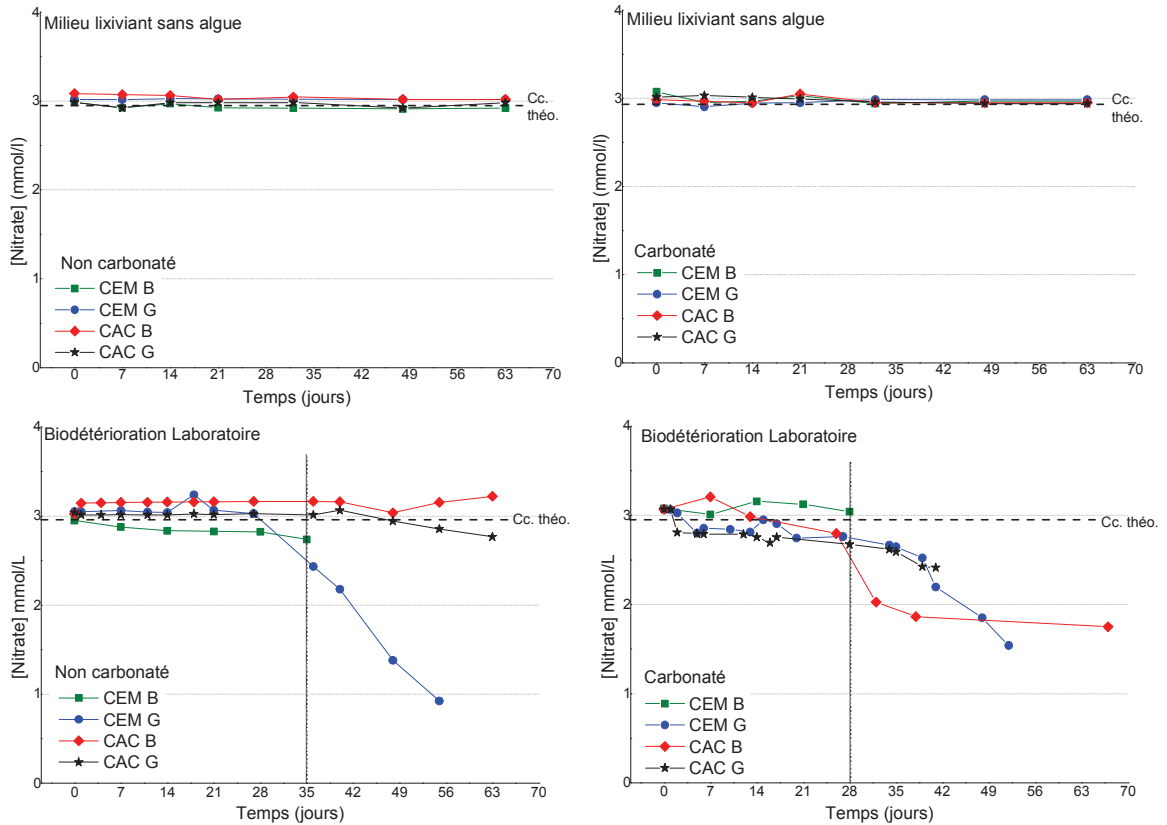
Cependant, Tran [2011] n'avait pas noté de différence de fluorescence chlorophyllienne entre les essais de biodétérioration de CEM G carbonaté et non carbonaté. Il se pourrait que les lixiviats aient une influence sur le développement algal dans la suspension. Le chapitre V sera donc consacré à l'évaluation d'une modification de composition du milieu de culture sur le développement algal.

### III.7.2.4. Evolution des concentrations ioniques dans les bancs d'essais

Les nutriments initialement présents dans le banc sont évalués. Ne sont présentés ici que les ions nitrate, réactif limitant la croissance des algues. Les évolutions des ions phosphate et calcium sont présentées en annexe (p. 208), ces derniers n'étant pas des réactifs limitant la croissance algale.

III.7.2.4.i. Evolution des ions nitrate

Afin de différencier l'effet des éprouvettes de celui des algues sur les évolutions de concentration en ions nitrate des essais de lixiviation du milieu nutritif seul ont été effectués. Les résultats montrent que la concentration en ions nitrate n'évolue pas au cours de la lixiviation avec le milieu nutritif sans algue. Cela signifie que la variation de concentration en ion nitrate au cours des tests provient uniquement de l'activité des algues.



**Figure III- 44 :** Evolution de la concentration en ions nitrate dans les différents bancs d'essais et dans le milieu nutritif lixiviant sans algue

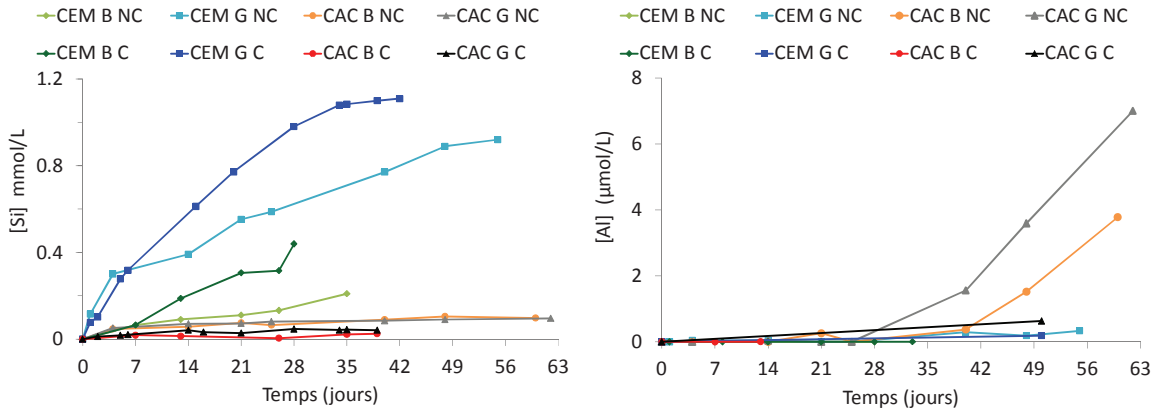
Durant les 28 premiers jours d'essais de biodétérioration, les concentrations en nitrate évoluent peu, quel que soit le ciment testé. En effet, contrairement à la culture d'algue seule, le milieu est très dilué et la concentration en nutriment est donc suffisante pour le premier mois de test. Dans les essais de Tran [2011], similaires à ceux du CEM G, l'auteur n'a pas constaté de diminution de concentration en ion nitrate jusqu'à 35 jours. Concernant nos essais avec le CEM G, au-delà de cette échéance, la concentration en ion nitrate diminue. Celle des essais de CEM B NC est légèrement inférieure à celle de l'essai CEM B C. L'essai de biodétérioration des CAC B C présente une diminution des ions nitrate à 28 jours. Il est possible que les algues aient besoin de nitrate à partir de cette échéance pour se développer. Cependant, le CAC G NC est l'essai le plus long alors que sa concentration en nitrate n'évolue pas au cours du temps.

Les évolutions observées sur les mesures de concentration en ions nitrate sont couplées avec celles observées en fluorescence chlorophyllienne. En effet, les essais de biodétérioration des éprouvettes

carbonatées présentent une plus forte diminution en ions nitrate et une augmentation plus importante de fluorescence que pour les essais non carbonatés.

### III.7.2.4.ii. Evolution du silicium et de l'aluminium

Les deux seuls éléments qui proviennent uniquement des éprouvettes sont le silicium et l'aluminium. Les CEM étant riches en silicates, leur solubilisation sera plus importante. En ce qui concerne l'aluminium, il est présent en plus grande quantité dans les éprouvettes à base de CAC, les quantités solubilisées seront plus grandes dans ces essais.



**Figure III- 45 :** Lixiviation de l'aluminium et du silicium durant les essais de biodétérioration

Le CEM G est la formulation où la lixiviation du silicium est la plus importante. La concentration en silicium mesurée dans les essais carbonatés est plus importante que celle des essais non carbonatés, que ce soit pour le CEM G et le CEM B. Le silicium provient principalement de la décalcification des C-S-H. En effet, les C-S-H carbonatés ont une solubilité plus grande que les C-S-H non carbonatés [Engelsen et al., 2009].

L'aluminium est dosé essentiellement dans les essais de biodétérioration consacrés aux CAC. A l'inverse du silicium, la quantité d'aluminium lixivié est plus importante dans les essais non carbonatés. Les hydrates métastables des CAC non carbonatés, de plus grande solubilité que les hydrates stables, auront tendance à être dissous plus facilement [Glasser et al., 1999; Goñi et Guerrero, 2003; Scrivener et Capmas, 2003].

D'après les valeurs de pH de la suspension mesurées dans les bancs d'essai de CAC (8,5-9), il est possible d'avoir de l' $Al(OH)_4^-$  ainsi que de l' $Al(OH)_3$  dans la suspension. En effet, le pH de stabilité de ces espèces correspond à ces gammes de pH (Figure I- 14). Or les essais non carbonatés en présence de CAC sont ceux où la fluorescence chlorophyllienne est la plus faible. L'hypothèse émise ici est que ces espèces seraient responsables du développement algal moins important dans la suspension en présence de CAC non carbonatés par rapport aux essais de CAC carbonatés. C'est pourquoi l'ajout d'un sel d'aluminium dans la culture d'algue a été envisagé. Les résultats sont présentés dans le Chapitre V.

## III.8. Conclusions du Chapitre III

Les influences de la porosité, de la rugosité et de la carbonatation ont d'abord été étudiées individuellement pour chaque ciment. Cette première étape a mis en évidence que la carbonatation a un effet de premier ordre pour le CEM B. Concernant les éprouvettes de CEM G, leurs colonisations trop rapides n'ont pas permis d'identifier un effet de premier ordre. La porosité est un effet de premier ordre sur la colonisation des deux ciments alumineux (CAC B et CAC G).

L'évaluation de la composition chimique met en évidence que les CEM sont colonisés avant les CAC. Cependant, la porosité est un effet de premier ordre sur la colonisation des éprouvettes. Lorsque les vitesses sont plus lentes, il est alors possible de mieux observer l'influence de la composition chimique, qui a alors un effet de second ordre sur l'encrassement (Figure III- 46).

La carbonatation des éprouvettes de CEM B a influence leur recouvrement, quelle que soit la porosité, et sur les CAC G à plus faible porosité. En effet, lorsque les éprouvettes sont non carbonatées, le CEM G est colonisé en premier, suivi du CEM B, puis le CAC B et enfin le CAC G. Lorsque les éprouvettes sont carbonatées, le CEM B est alors colonisé avant le CEM G. Le CAC G est toujours colonisé en dernier sauf à faible porosité, où l'effet de la carbonatation est mis en évidence. Ainsi, sa colonisation devient légèrement plus rapide que celle du CAC B. Le CAC B carbonaté de faible porosité est alors la formulation colonisée en dernier. (Figure III- 46).

Les pH de surface diminuent sous l'influence des phénomènes de lixiviation. Les échanges entre les matériaux cimentaires et la suspension algale conduisent à une augmentation du pH de la suspension. Ces derniers deviennent plus élevés dans le cas des essais non carbonatés. Cependant, les valeurs de pH restent dans la gamme de valeurs mesurées sur une culture seule. Or le développement des algues dans la suspension semble être différent en fonction de la nature des éprouvettes (composition chimique et pH de surface). La lixiviation, et donc la composition chimique du milieu de culture, pourrait avoir une possible influence sur le développement des algues.



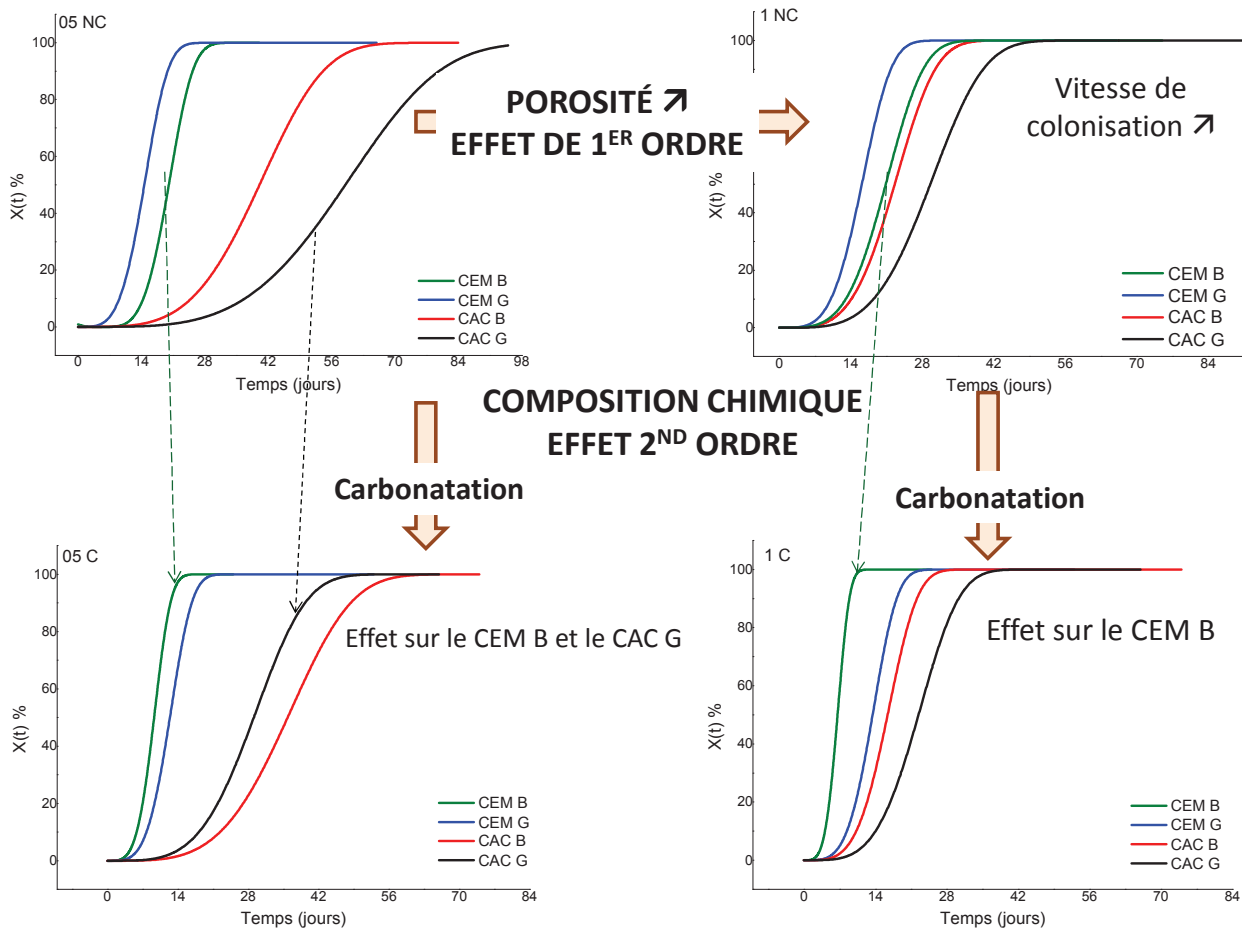


Figure III- 46 : Schématisation de la colonisation des éprouvettes en essais de laboratoire

Dans nos essais en présence de CAC, les pH mesurés plutôt basique correspondent aux domaines d'existence des espèces  $Al(OH)_3$  et  $Al(OH)_4^-$ . Les quantités d'aluminium solubilisé sont relativement faibles dans la suspension, il est donc difficile d'évaluer son influence sur le développement de *Klebsormidium flaccidum*. Afin d'exacerber ce phénomène en solution, le chapitre V sera consacré à l'influence d'une modification de la composition du milieu de culture.

Avant d'envisager cette hypothèse en milieu liquide, il est d'abord primordial de comparer nos résultats de laboratoire avec une exposition en conditions réelles.



## Chapitre IV. BIODETERIORATION *IN SITU*

## IV.1. Introduction

Le but de l'étude *in situ* est d'évaluer la représentativité de nos essais de laboratoire par rapport à des essais réalisés en condition réelle d'exposition. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation du banc d'essai ainsi qu'aux méthodes utilisées pour suivre l'évolution des conditions météorologiques au cours du temps. La seconde partie sera consacrée aux résultats obtenus.

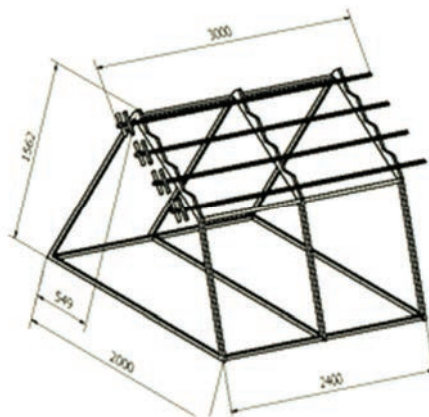
## IV.2. Matériels et méthode

L'essai *in situ* est mis en place à l'Ecole des Mines de Douai. Le site d'exposition comprend deux bancs d'essai sur lesquels sont exposées 60 éprouvettes chacun. Afin d'observer un effet éventuel de la période de début d'exposition des échantillons, ces derniers ont été exposés à deux échéances différentes.

### IV.2.1. Dispositif expérimental et site d'exposition

#### IV.2.1.1. Dispositif expérimental

Le banc d'essai est constitué d'un bâti en acier inoxydable qui peut supporter jusqu'à 64 éprouvettes de mortier de même taille que celle utilisée en laboratoire 8x20x1 cm. L'angle d'inclinaison est fixé, comme pour les essais de laboratoire, à 45° (Figure IV- 1). Cet angle d'inclinaison est classique dans la plupart des tests de vieillissement [Q-Lab, 2014] et permet d'exposer les échantillons à toutes les conditions météorologiques (ensoleillement, ruissellement, rafales de vent, ...). La rangée d'éprouvettes la plus proche du sol est située à 1 m au-dessus du sol, afin d'éviter les phénomènes d'éclaboussures. Les éprouvettes ne sont pas en contact direct avec l'armature en acier inoxydable, des cales en polystyrène assurent l'interface entre l'éprouvette et le support, et, lorsque cela était possible un fond en polystyrène est directement intégré sous les éprouvettes.

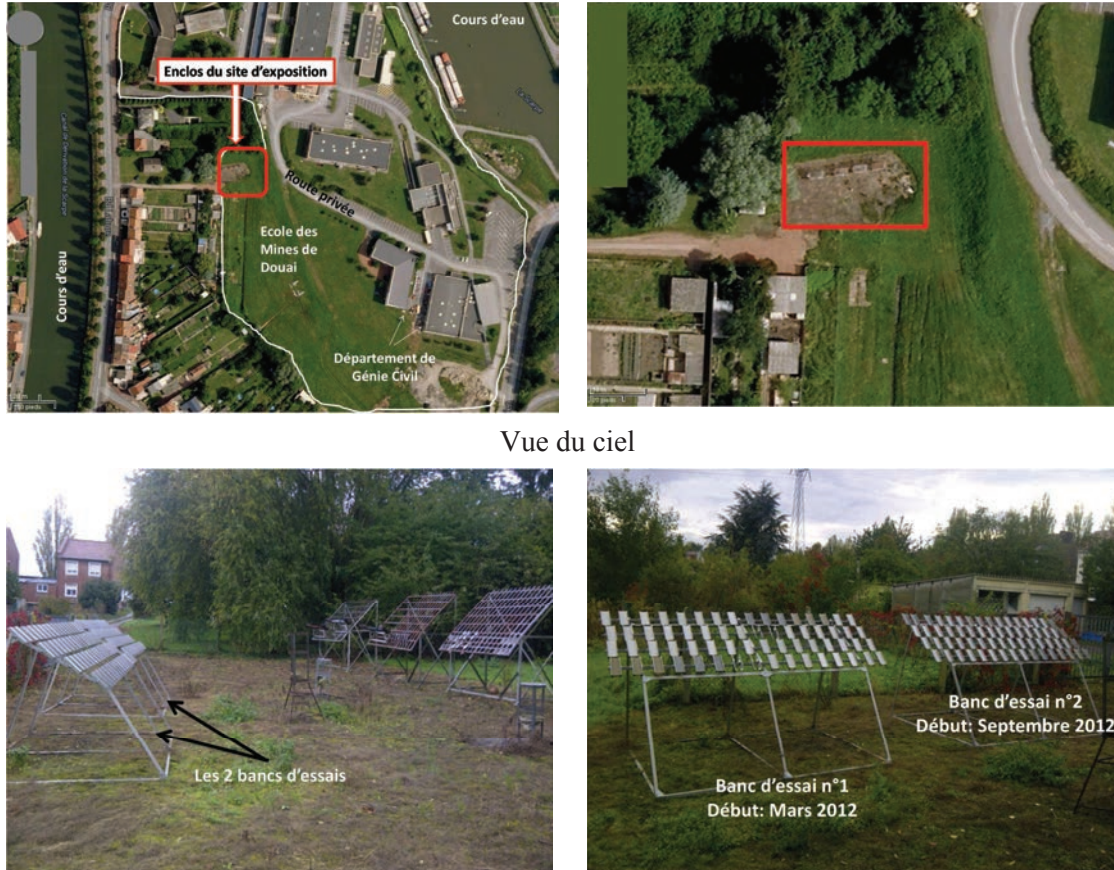


**Figure IV- 1:** Schéma du banc d'essai *in situ* (dimensions en mm)

Les échantillons sont disposés de telle sorte qu'un écoulement d'eau à partir d'une éprouvette ne puisse pas contaminer l'éprouvette située en dessous. Les éprouvettes sont espacées de 5 cm les unes par rapport aux autres afin d'éviter des contaminations.

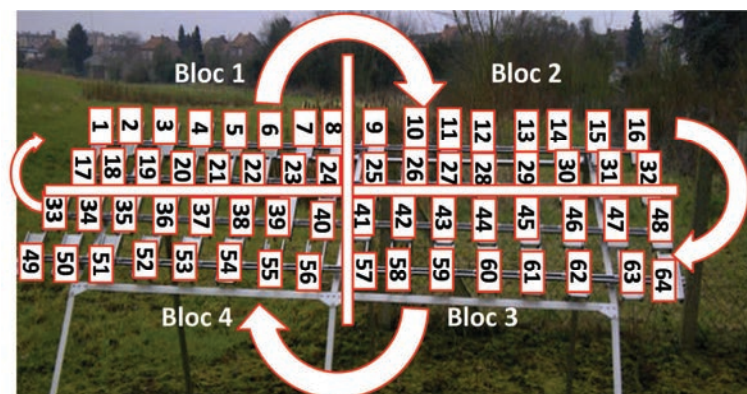
### IV.2.1.2. Présentation du site d'exposition

Le site d'exposition est un terrain plat, éloigné du trafic et proche de quelques arbres (situés à 15 m des bancs). Deux cours d'eau sont également présents. Deux maisons (situé à 30 m) et un garage (situé à 5 m) sont à proximité de l'enclos (Figure IV- 2). Les éprouvettes de mortiers sont exposées selon une orientation plein Nord de manière à favoriser les conditions d'encrassement [Barberousse, 2006; Gaylarde et al., 2011].



**Figure IV- 2:** Vue d'ensemble du site d'exposition

Une rotation mensuelle des plaques est effectuée, afin d'avoir une homogénéité sur les conditions d'exposition des plaques. Pour des raisons de simplicité, nous avons choisi de séparer le banc en quatre blocs. Chaque bloc va subir une rotation horaire, comme indiqué ci-dessous.



**Figure IV- 3:** Positions numérotées et rotation des blocs (1, 2, 3, 4) dans le sens des aiguilles d'une montre

Les positions sont numérotées, afin de relever le « trajet » des plaques durant leur exposition. En prenant l'exemple d'une éprouvette située en position 1 dans le bloc 1, la première rotation va déplacer l'éprouvette en position 9 dans le bloc 2. A la deuxième rotation, l'éprouvette sera alors en position 41 dans le bloc 3 et enfin en position 33 dans le bloc 4 lors d'une troisième rotation. La dernière rotation remet l'éprouvette à sa position initiale.

## IV.2.2. Formulations des éprouvettes et caractérisations

Contrairement aux échantillons de laboratoire où toutes les formulations ont pu être testées, certaines formulations ont été sélectionnées. L'effet de la carbonatation et de la composition chimique étant nos deux paramètres primordiaux dans cette étude, nous avons choisi de ne pas tester l'intégralité des formulations à base de CEM G et de CAC G. Le Tableau IV- 1 récapitule les formulations testées.

**Tableau IV- 1:** Formulations des éprouvettes testées *in situ*

| Type  | E/C      | Lisse | Rugueux | Carbonaté | Non carbonaté |
|-------|----------|-------|---------|-----------|---------------|
| CEM B | 0,5 et 1 | X     | X       | X         | X             |
| CEM G | 0,5      | X     | -       | X         | X             |
| CAC B | 0,5 et 1 | X     | X       | X         | X             |
| CAC G | 0,5      | X     | -       | X         | X             |

Le protocole de numérisation des éprouvettes nécessite un séchage préliminaire des éprouvettes. Les éprouvettes sont mises 24 h à l'étuve à 20°C avant leur numérisation. Les scans ont lieu d'abord une fois par mois, puis, lorsque les éprouvettes commencent à être colonisées, les échéances de scans sont augmentées à des occurrences bimensuelles. Le pH de surface a été mesuré grâce à une électrode de pH de surface de type SentixSur.

## IV.2.3. Météorologie

Un suivi de l'hygrométrie, de la température et de la pression a été effectué grâce à la station météorologique au département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai. Le relevé de la pluviométrie et celui de l'ensoleillement ont été obtenus grâce à une station météo extérieure à l'école située à 20 km des bancs d'essai, à Cambrai [Infoclimat, 2014].

## IV.3. Résultats

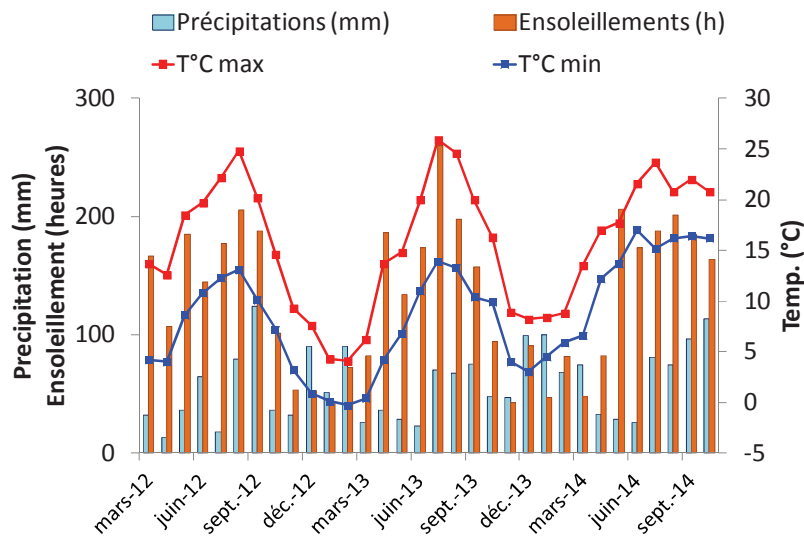
La première partie sera consacrée aux relevés météorologiques et la deuxième partie à la biodétérioration des éprouvettes de mortier.

### IV.3.1. Suivi météorologique

Les valeurs de précipitations et de durée d'ensoleillement sont exprimées sous la forme de la quantité cumulée en un mois. Les températures maximales et minimales sont exprimées en valeurs moyennes mensuelles calculées à partir des valeurs moyennes quotidiennes de maxima et de minima. L'humidité relative moyenne mensuelle maximale et minimale est calculée de la même manière.

#### IV.3.1.1. Précipitations, ensoleillements et températures

Les saisons sont marquées par les cycles d'intempéries et de beau temps. La température est élevée en été et diminue en hiver (Figure IV- 4).



**Figure IV- 4:** Précipitations, ensoleillements et températures au cours de l'exposition

Les échantillons ont été exposés du mois de mars 2012 pour le banc n°1 et du mois de septembre 2012 pour le banc n°2. Les mois de janvier et février 2013 ont été les plus froids. Les températures minimales ont varié entre 0°C et 4°C durant ces deux mois. Les précipitations ont été les plus faibles entre mars 2013 et juin 2013 ainsi qu'entre le mois d'avril 2014 et juin 2014. Le mois le plus sec a été celui d'avril 2013. L'ensoleillement a été important durant cette période et la température a augmenté. Le mois le plus chaud durant ces deux ans d'essais est le mois de juillet 2013 avec des températures moyennes maximales de 26°C. La durée d'ensoleillement a été la plus élevée. La période de décembre 2012 à mars 2013 a été marquée par des épisodes neigeux. Les quantités d'enneigement au sol sont reportées dans le graphe Figure IV- 5.



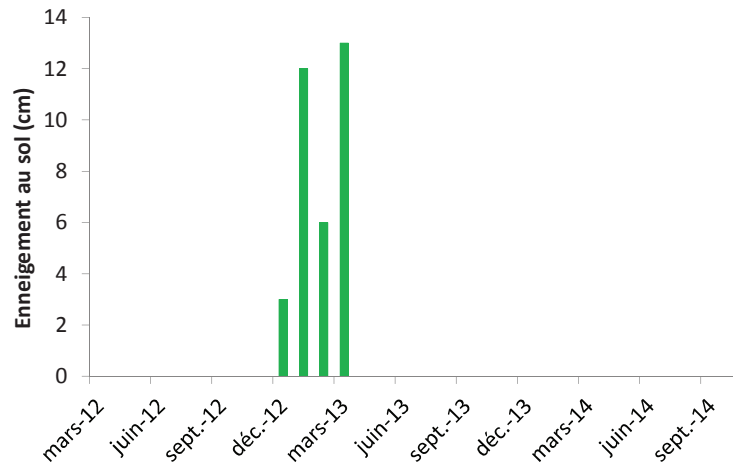


Figure IV- 5 : Enneigement maximal au sol durant la période d’exposition des éprouvettes

### IV.3.1.2. Ensoleillement et humidité relative

L’humidité relative maximale est la plupart du temps proche de 100% HR. L’humidité relative minimale est globalement cohérente avec les quantités cumulées d’ensoleillement. Lorsque la durée d’ensoleillement est importante, l’humidité minimale est faible. Lorsque la durée d’ensoleillement diminue, l’humidité augmente.

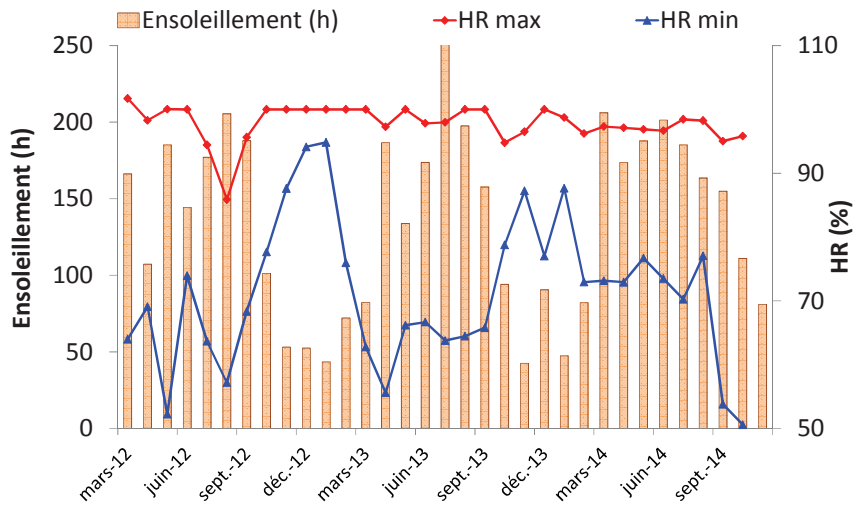


Figure IV- 6: Précipitations et humidité relative au cours des deux ans d’essai

### IV.3.2. Banc d’essai n° 1 : Exposition Printemps 2012

Chaque type de ciment est, dans un premier temps, traité individuellement en fonction de sa rugosité et de sa porosité. Une attention particulière sera portée sur l’influence des saisons sur l’encrassement biologique.

## IV.3.2.1. Recouvrement du CEM B

Les scans des éprouvettes sont reportés dans la Figure IV- 7 ci-dessous.



**Figure IV- 7 :** Recouvrement des éprouvettes de CEM B

Les éprouvettes rugueuses sont colonisées en premier. Les éprouvettes lisses carbonatées les plus poreuses sont également recouvertes. Contrairement aux essais de laboratoire, la couleur à la surface des éprouvettes n'est pas d'une couleur vert franche mais plutôt vert-marron. Cette couleur pourrait signifier que d'autres micro-organismes que les algues vertes se sont développés.

IV.3.2.1.i. Influence de la porosité, de la rugosité et de la carbonatation

L'évolution du taux de recouvrement des échantillons à base de CEM B sont représentés Figure IV- 8 pour les éprouvettes lisses et Figure IV- 9 pour les éprouvettes rugueuses.

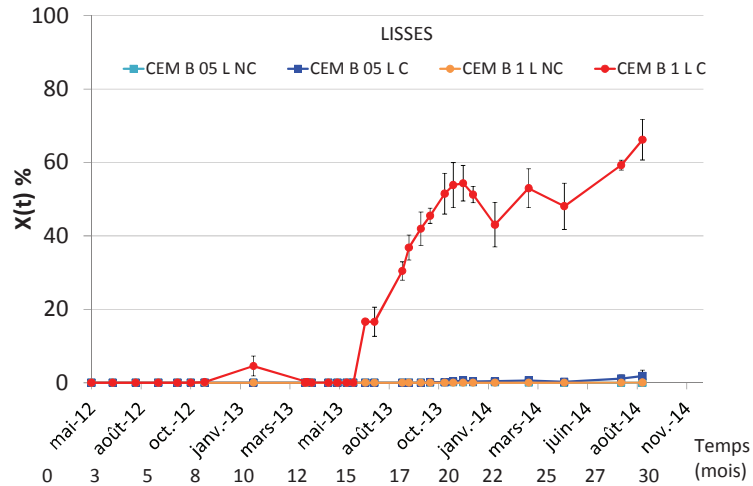


Figure IV- 8: Recouvrement des éprouvettes de CEM B lisses

Les seules formulations lisses à être colonisées sont les éprouvettes les plus poreuses carbonatées. Un début de colonisation se produit entre octobre 2012 et janvier 2013. Cependant, les conditions météorologiques ont pu provoquer un état de stress des micro-organismes, favorisant alors leur décrochement [Fogg, 2001; Waters, 2003]. Dès mai 2013, le taux de recouvrement augmente de nouveau pour atteindre 55% en octobre 2013. Entre octobre 2013 et janvier 2014, le taux de recouvrement diminue de nouveau à cause des conditions météorologiques. Au retour du printemps, le taux de recouvrement recommence à augmenter. La vitesse de recouvrement, entre janvier 2014 et septembre 2014, semble plus faible que lors de la colonisation observée entre mai 2013 et décembre 2013.

Les éprouvettes rugueuses sont également influencées par les cycles saisonniers. La Figure IV- 9 représente la colonisation des éprouvettes de CEM B rugueuses.

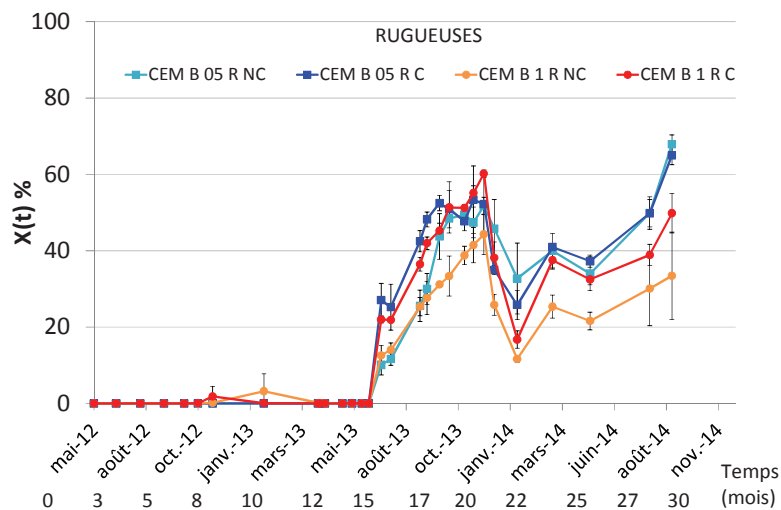


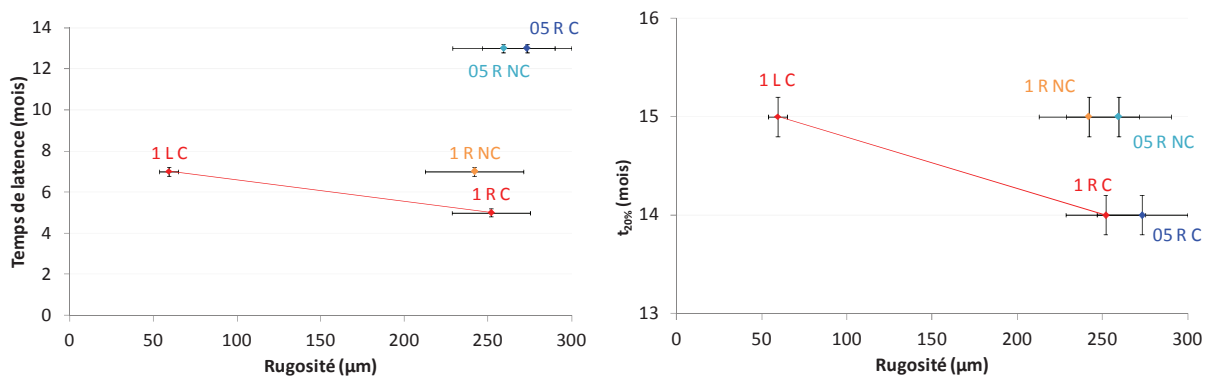
Figure IV- 9 : Recouvrement du CEM B Rugueuses

Entre octobre 2012 et janvier 2013, le recouvrement augmente légèrement pour les éprouvettes les plus poreuses, mais diminue ensuite à cause des conditions météorologiques. A partir du mois de mai 2013, même échéance qu'observé sur les éprouvettes lisses, le recouvrement augmente de manière importante jusqu'en décembre 2013, puis diminue jusqu'en janvier 2014. Comme cela a été constaté pour les éprouvettes de CEM B 1 L C, le taux de recouvrement augmente de nouveau dès que les conditions météorologiques sont favorables. C'est le cas à partir de janvier 2014 jusqu'en septembre de la même année. Les seules surfaces lisses à être colonisées sont les éprouvettes les plus poreuses et carbonatées (CEM B 1 L C). Concernant les autres formulations, l'influence de la rugosité est prépondérante puisque toutes les éprouvettes rugueuses sont colonisées alors que les éprouvettes lisses ne le sont pas.

A partir des courbes de taux de recouvrement obtenues, deux temps caractéristiques ont été déterminés. Le temps de latence (temps correspondant à 0,5% de recouvrement) et le  $t_{20\%}$  (temps correspondant à 20% de recouvrement). Contrairement aux essais de laboratoire, le temps de demi-colonisation (50% de recouvrement) ne peut pas être déterminé sur toutes les formulations colonisées, nous avons donc fixé le  $t_{20\%}$  qui semble plus pertinent pour l'exploitation de nos résultats *in situ*. La détermination de ces temps caractéristiques approximatifs met en évidence l'influence de la rugosité, de la porosité et de la carbonatation (Tableau IV- 2, Figure IV- 10, Figure IV- 11 et Figure IV- 12).

**Tableau IV- 2 : Temps de latence des éprouvettes de CEM B**

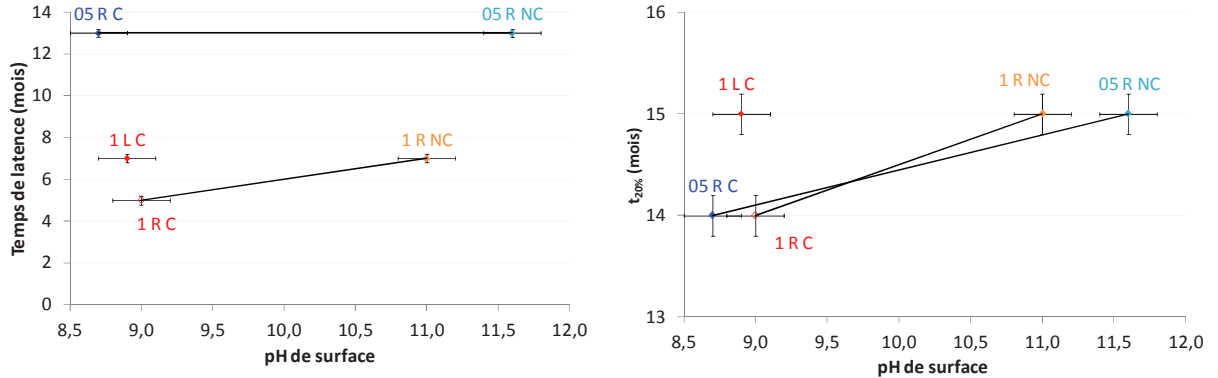
| Référence éprouvette | Temps de latence (mois) | Temps $t_{20\%}$ (mois) |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| 05 L C               | -                       | -                       |
| 05 R C               | Juin 2013 – 13 mois     | Juillet 2013 – 14 mois  |
| 05 L NC              | -                       | -                       |
| 05 R NC              | Juin 2013 – 13 mois     | Aout 2013 – 15 mois     |
| 1 L C                | Décembre 2012 – 7 mois  | Aout 2013 – 15 mois     |
| 1 R C                | Octobre 2012 – 5 mois   | Juillet 2013 – 14 mois  |
| 1 L NC               | -                       | -                       |
| 1 R NC               | Décembre 2012 – 7 mois  | Aout 2013 – 15 mois     |



**Figure IV- 10 : Influence de la rugosité sur les temps caractéristiques**

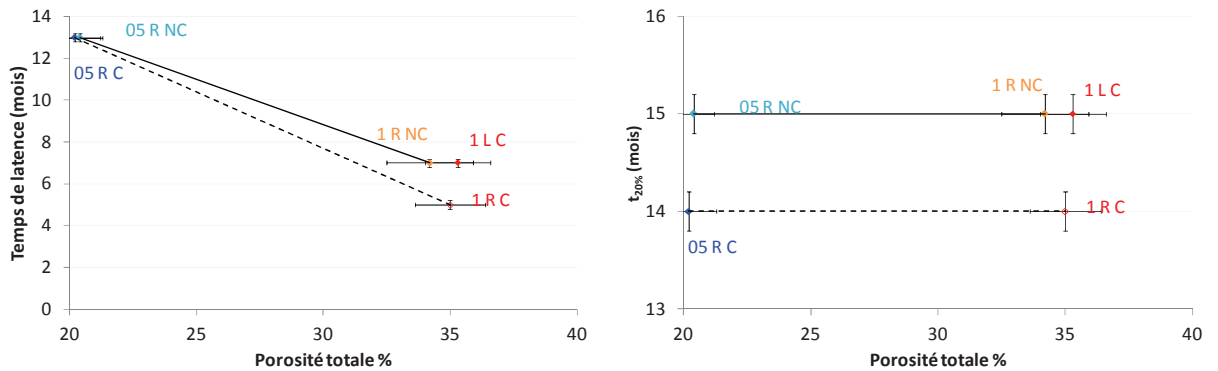
Notre étude *in situ* confirme l'effet de la rugosité car toutes les surfaces rugueuses sont colonisées. Comme cela a été constaté dans nos essais accélérés de laboratoire, lorsque la rugosité augmente, les temps

caractéristiques diminuent. Les essais *in situ* de Tran et al. [2014] montrent une colonisation totale des éprouvettes rugueuses à base de CEM G après 12 mois d'exposition (le début d'exposition était en juillet 2009). Leurs échantillons de plus faible rugosité ( $R_a$  de 30  $\mu\text{m}$ ) et de forte porosité ( $E/C=1$ ), atteignent 60% de recouvrement au bout de 17 mois d'essais. Pour une rugosité relativement proche (50  $\mu\text{m}$ ) de celle de nos échantillons CEM B 1 L C, le taux de recouvrement atteint 40% à 17 mois.



**Figure IV- 11 :** Influence de la carbonatation sur les temps caractéristiques

L'effet de la carbonatation sur le temps de latence est faible pour les éprouvettes de  $E/C=0,5$  alors qu'il est mis en évidence sur les éprouvettes de  $E/C=1$ . En revanche, l'influence de la carbonatation sur le  $t_{20\%}$  est observée pour les deux porosités. Le  $t_{20\%}$  a tendance à augmenter avec le pH de surface initial. La mesure du pH de surface au cours du temps (Figure IV- 13) montre cependant que toutes les éprouvettes ont des pH inférieurs à 9 avant le début de leur colonisation.



**Figure IV- 12 :** Influence de la porosité sur les temps caractéristiques

L'effet de la porosité est uniquement observé sur les temps de latence. Lorsque la porosité augmente, le temps de latence diminue. Aucune différence sur le  $t_{20\%}$  n'a été observée en fonction de la porosité. Cette observation n'est pas cohérente avec la littérature. En effet, la porosité favorise la croissance des micro-organismes et non pas leur accroche [Valentini et al., 2010; Gaylarde et al., 2011; Tran et al., 2014]. Cependant, une plus grande porosité favorise la rétention d'eau et rend la surface biodisponible. En conditions *in situ*, les temps de colonisation sont plus longs. Il est donc probable que les éprouvettes de CEM B les plus poreuses deviennent bioréceptives plus rapidement par rapport aux éprouvettes les moins poreuses.



On remarquera que les résultats obtenus en conditions réelles mettent également en évidence les incertitudes liées à la détermination approximative des temps caractéristiques.

#### IV.3.2.1.ii. Influence des saisons

Le recouvrement des éprouvettes à base de CEM B varie en fonction des saisons. Trois périodes peuvent être identifiées durant ces deux ans de mesure. La première a lieu entre octobre 2012 et mars 2013 (c'est-à-dire entre le 5<sup>ème</sup> et le 8<sup>ème</sup> mois d'exposition). Les températures étaient très basses à cette période et l'enneigement important. Ces facteurs ont pu contribuer au détachement des micro-organismes en cours de développement. La deuxième période est observée entre juillet 2013 (14 mois) et février 2014 (21 mois). A partir de juillet 2013, les micro-organismes recouvrent de manière intensive les échantillons. En effet, les conditions climatiques sont favorables au développement microbien. La durée d'ensoleillement est importante. Les températures sont de l'ordre de 25°C et l'humidité relative minimale est comprise entre 60% et 90%. C'est également à partir de juillet 2013 que les précipitations sont plus abondantes, elles constituent ainsi une source d'eau supplémentaire nécessaire au métabolisme des micro-organismes [Bellinzoni et al., 2003; Kumbaric et al., 2012]. Les recouvrements maximum sont atteints en décembre 2013. A partir de décembre 2013, la période hivernale a probablement favorisé le décollement des salissures microbiennes, provoquant une diminution du taux de recouvrement jusqu'en février 2014. Lorsque les conditions météorologiques sont de nouveau favorables (entre février 2014 et septembre 2014), le taux de recouvrement augmente de nouveau. On notera un léger accident en avril 2014 où le recouvrement diminue. Cet accident est observé au même moment où les précipitations sont faibles et où l'ensoleillement augmente. La nature des intempéries (pluie d'orage ou bruine) n'a pas été déterminée.

**Le recouvrement des échantillons de CEM B est très fortement influencé par les conditions météorologiques. Ces observations confirment celles de Shirakawa et al. [2010]. L'encrassement augmente lorsque les conditions météorologiques sont favorables (température, humidité, ensoleillement) et le décrochement des micro-organismes à la surface peut être provoqué par des conditions météorologiques défavorables (températures basses accompagnées éventuellement d'épisodes neigeux). La rugosité est le paramètre qui influence le plus le recouvrement des éprouvettes. En effet plus la rugosité est élevée et plus les vitesses de biocolonisation sont élevées. L'effet de la carbonatation et de la porosité sont mis en évidence. Cependant leur influence est moins remarquable.**

Les intempéries favorisent la diminution du taux de recouvrement. Il est aisé d'observer que cette diminution est plus faible dans le cas des éprouvettes lisses ( $E/C=1$ ) par rapport aux éprouvettes rugueuses. En effet, ce sont les éprouvettes CEM B 1 R C et CEM B 1 R NC qui subissent le décollement le plus important des salissures microbiennes (respectivement 40% et 30%) contre seulement 7% pour le CEM B 1 L C.

Il serait intéressant de sélectionner les plaques dont la colonisation génère différentes couleurs afin d'identifier les micro-organismes impliqués. Il pourrait être éventuellement possible de relier la composition chimique des éprouvettes avec un type de micro-organisme particulier.

IV.3.2.1.iii. pH de surface

Le pH de surface a été mesuré à trois échéances différentes et les résultats sont reportés en Figure IV-13.

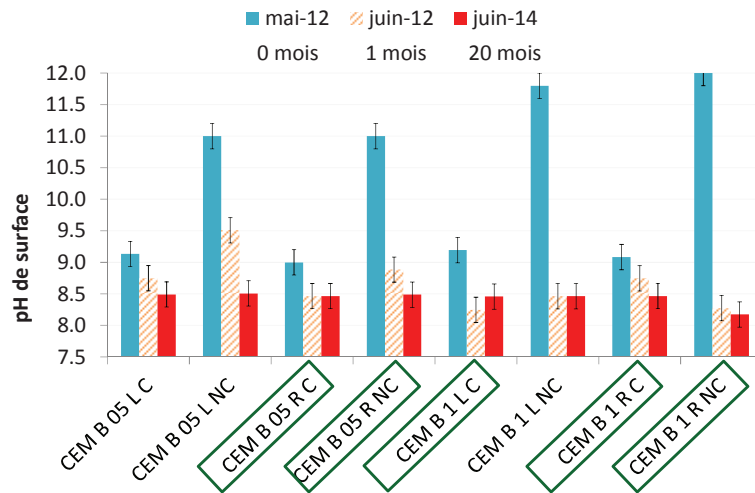


Figure IV- 13 : pH de surface des éprouvettes de CEM B

Dès 1 mois d'exposition, les éprouvettes de mortiers ont des pH de surface qui atteignent en moyenne 9. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues par carbonatation accélérée de laboratoire. Au bout de 20 mois d'essais, toutes les éprouvettes ont des pH de surface inférieurs à 8,5. Les phénomènes de lixiviation et de carbonatation ont modifié les caractéristiques chimiques des éprouvettes. Les faibles différences de valeurs de pH de surface peuvent expliquer les faibles différences observées sur les vitesses de colonisation entre éprouvettes carbonatées et non carbonatées. Une analyse minéralogique de ces dernières pourrait nous fournir plus d'informations. Cependant, cela impliquerait une destruction des éprouvettes, et, sachant qu'elles ne sont pas colonisées en intégralité, nous avons choisi de poursuivre l'exposition.

IV.3.2.2. Recouvrement du CEM G

Comme c'est le cas des éprouvettes de CEM B 05 L, les éprouvettes de CEM G 05 L ne sont pas non plus colonisées.

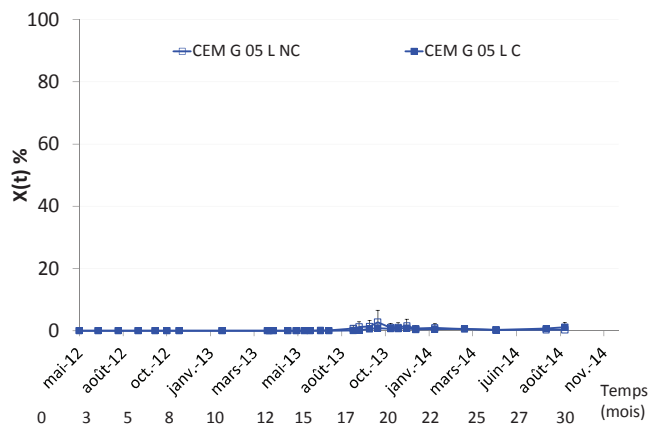


Figure IV- 14 : Recouvrement des éprouvettes de CEM G



On notera un léger début d'encrassement entre août 2013 et octobre 2013 pour CEM G 05 L NC et CEM G 05 L C. Les mesures de pH de surface mettent en évidence que, comme dans le cas des éprouvettes de CEM B, les valeurs sont toutes inférieures à 9.

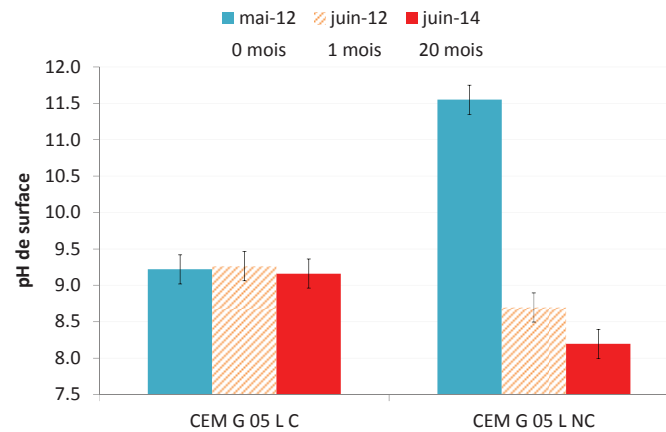


Figure IV- 15 : pH de surface des éprouvettes de CEM G

### IV.3.2.3. Recouvrement du CAC B

Le recouvrement des éprouvettes à base de CAC B montre une légère augmentation de l'encrassement. Cependant, il n'y a pas d'augmentation significative du taux de recouvrement après l'hiver, contrairement à ce qui a été observé pour le CEM B (Figure IV- 16).

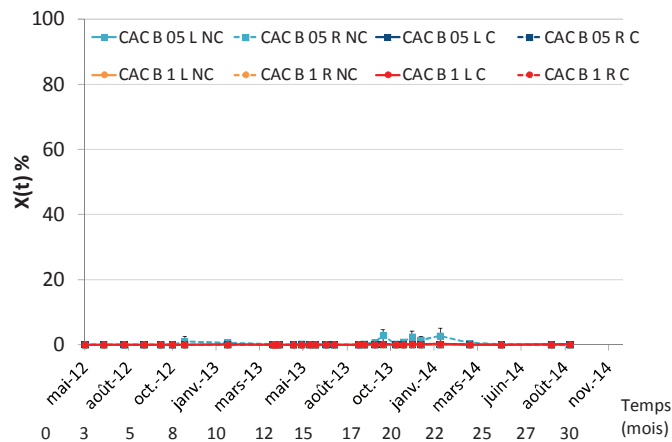


Figure IV- 16: Recouvrement des éprouvettes de CAC B

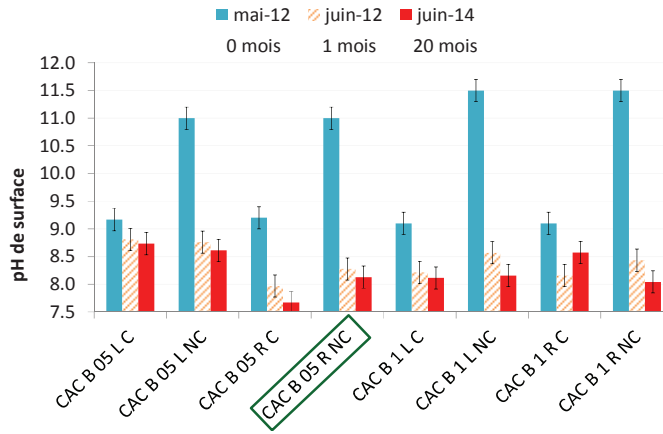


Figure IV- 17 : pH de surface des éprouvettes de CAC B

Les pH de surface des éprouvettes de CAC non carbonatées ont diminué au cours du temps à cause des phénomènes de lixiviation et de carbonatation. Les pH de surface sont légèrement plus faibles que ceux mesurés sur les éprouvettes de CEM B et de CEM G. Cela signifie donc qu’au-delà d’un pH de surface relativement plus faible pour le CAC B que pour le CEM B, la colonisation n’a pas lieu. L’influence de la composition chimique est donc mise en évidence. Les CEM B R sont tous colonisés alors qu’aucune éprouvette de CAC B R ne l’est.

#### IV.3.2.4. Recouvrement du CAC G

Le recouvrement des éprouvettes à base de CAC G n’a pas été observé. Cela avait été constaté pour les autres formulations de E/C=0,5 lisses.

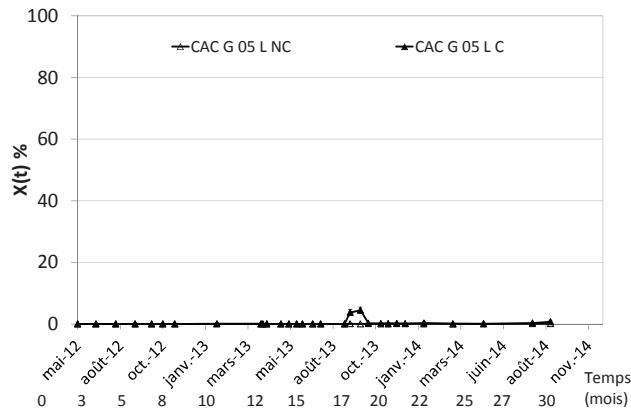


Figure IV- 18: Recouvrement des éprouvettes de CAC G

Une légère augmentation du taux de recouvrement est observée en septembre 2013 pour les éprouvettes carbonatées CAC G 05 L C.

Les pH de surface de toutes les éprouvettes de CAC G sont équivalents au bout d’un mois d’essai. Cependant, ce ne sont que les éprouvettes initialement carbonatées qui présentent un début de colonisation.

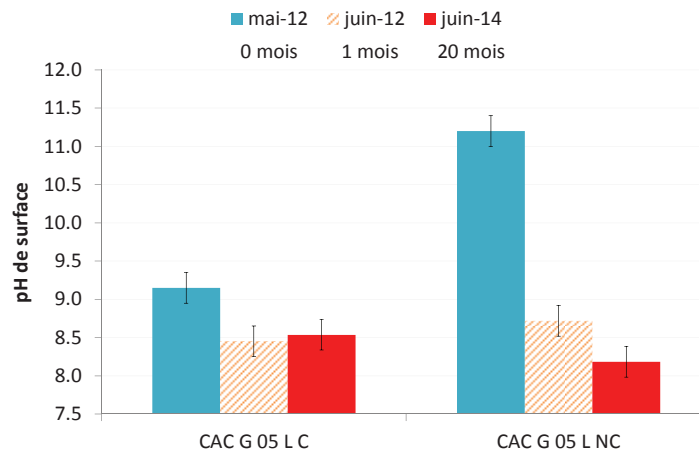


Figure IV- 19 : pH de surface des éprouvettes de CAC G

D'une manière générale, seules les éprouvettes de CEM B ont été colonisées. Par conséquent l'influence de la composition chimique a bien été démontrée dans les essais *in situ*. Les éprouvettes à base de CAC B, de CAC G et de CEM G ne sont que très faiblement voire pas du tout colonisées. D'après les résultats obtenus sur le CEM B, les temps caractéristiques ( $t_{latence}$  et  $t_{20\%}$ ) diminuent lorsque la rugosité augmente. La porosité n'influence que le temps de latence. Les profils obtenus sur le CEM B présentent des variations de recouvrement en fonction des saisons. La colonisation est importante lorsque la température, l'humidité et la quantité d'ensoleillement sont suffisants. Les périodes hivernales sont défavorables à la colonisation. Cette saison est caractérisée par le décollement des micro-organismes et le ralentissement voire la diminution de l'encrassement des éprouvettes. Malgré des pH de surface très bas, quelles que soient les formulations, toutes les éprouvettes ne sont pas colonisées. Ce résultat montre bien, qu'au-delà du pH de surface, la composition chimique, la rugosité et la porosité des éprouvettes influencent la colonisation biologique.

### IV.3.3. Banc d'essai n°2 : Exposition Automne 2012

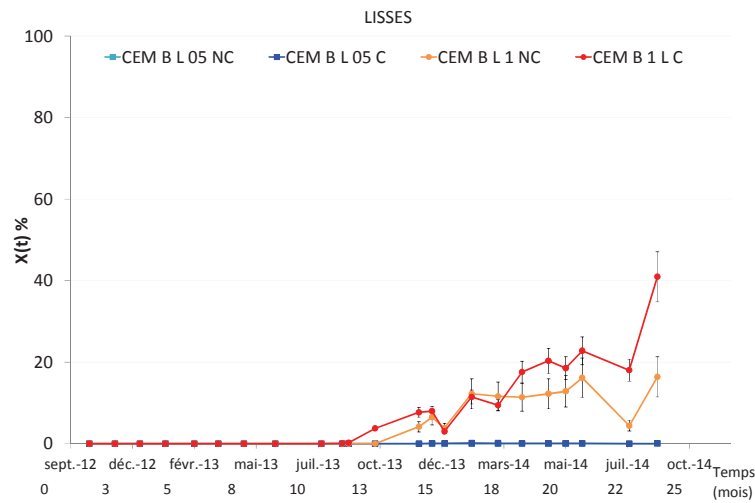
Les éprouvettes exposées sur le banc n°2 ont des différences de colonisation par rapport au banc n°1.



Figure IV- 20 : Recouvrement des éprouvettes de CEM B

### IV.3.3.1. Recouvrement du CEM B

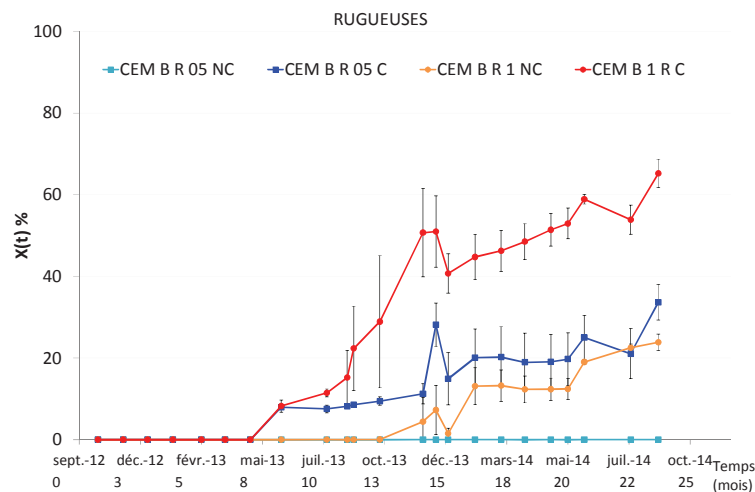
Dans le cas des éprouvettes lisses, seules les éprouvettes de porosité  $E/C=1$  sont colonisées.



**Figure IV- 21 :** Recouvrement des éprouvettes lisses de CEM B

La vitesse de recouvrement est relativement similaire entre éprouvettes carbonatées et non carbonatées (CEM B 1 L C et CEM B 1 L NC). Les éprouvettes CEM B 1 L NC sont colonisées dans ce banc, alors que leur recouvrement n'a pas été observé dans le banc n°1.

Le recouvrement du CEM B est présenté en Figure IV- 22 et Figure IV- 21.



**Figure IV- 22:** Recouvrement des éprouvettes du banc *in situ* n°2 - CEM B

Ce sont les éprouvettes CEM B 1 R C et CEM B 05 RC qui sont colonisées en premier. Cependant, la vitesse de recouvrement du CEM B 1 R C est plus élevée que celle du CEM B 05 RC. Cela signifie que la porosité influence plutôt la croissance des micro-organismes et non pas leur accroche. Au bout de 20 mois d'essais, les éprouvettes de CEM B 1 R C sont recouvertes sur 60% de leur surface. Cette valeur correspond aux résultats obtenus en 19 mois dans le banc d'essai n°1. Les éprouvettes CEM 1 R NC sont également colonisées mais le taux de recouvrement n'augmente qu'à partir du mois d'octobre 2013. Cela confirme

l'effet de la carbonatation sur l'encrassement. A l'inverse de ce qui a été observé dans le banc n°1, les éprouvettes CEM B 05 R NC ne sont pas encore colonisées.

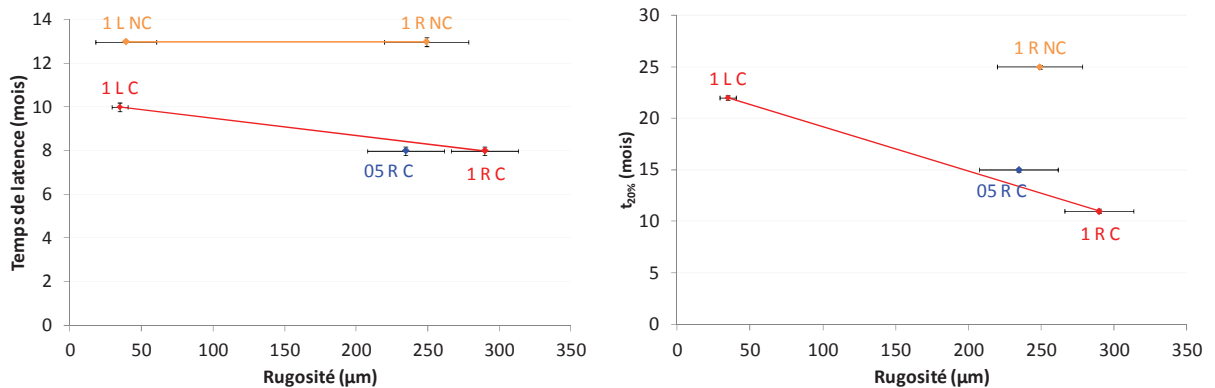
Que les éprouvettes soient lisses ou rugueuses, le taux de recouvrement commence à augmenter entre mai 2013 et octobre 2013 lorsque les conditions météorologiques sont favorables à l'encrassement. Le début d'exposition des éprouvettes va influencer leur période de bioréceptivité. En effet, les éprouvettes exposées sur ce deuxième banc ont d'abord subi la période hivernale, limitant le développement biologique. La période printemps-été qui s'en suit a favorisé le développement biologique sans diminuer le recouvrement jusqu'en hiver 2013. Les conditions climatiques défavorables favorisent alors la diminution du taux de recouvrement.

Le Tableau IV- 3 récapitule les temps caractéristiques des éprouvettes de CEM B.

**Tableau IV- 3 : Temps caractéristiques des éprouvettes de CEM B**

| Référence éprouvette | Temps de latence       | Temps $t_{20\%}$       |
|----------------------|------------------------|------------------------|
| 05 L C               | -                      | -                      |
| 05 R C               | Mai 2013- 8 mois       | Décembre 2013- 15 mois |
| 05 L NC              | -                      | -                      |
| 05 R NC              | -                      | -                      |
| 1 L C                | Juillet 2013 – 10 mois | Avril 2014 – 22 mois   |
| 1 R C                | Mai 2013 – 8 mois      | Août 2013 – 11 mois    |
| 1 L NC               | Octobre 2013 – 13 mois | -                      |
| 1 R NC               | Octobre 2013 – 13 mois | Juillet 2014 – 25 mois |

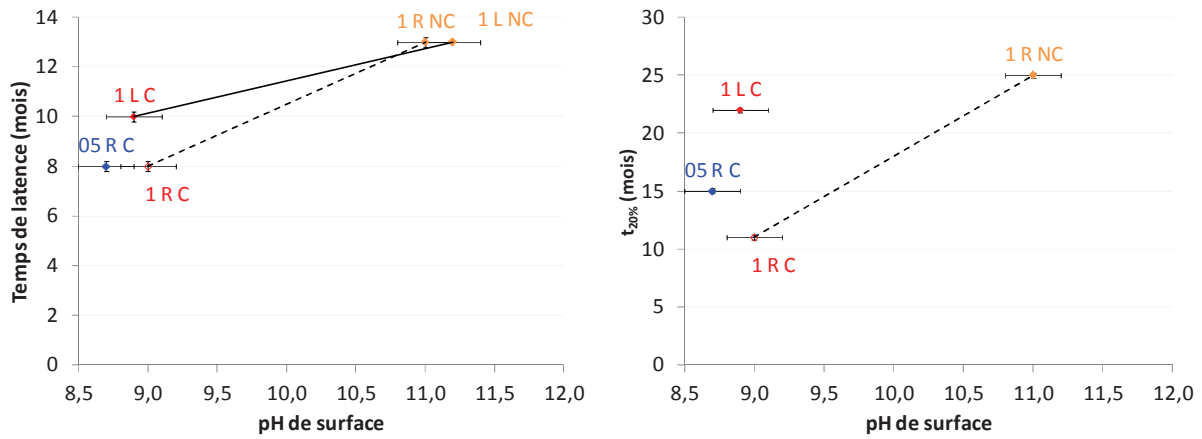
Même si les éprouvettes 1 L NC commencent à être encrassées après 13 mois d'exposition, le taux de recouvrement en fin d'expérience n'atteint pas les 20%.



**Figure IV- 23 : Influence de la rugosité sur les temps caractéristiques**

Lorsque la rugosité augmente, les temps caractéristiques ont tendance à diminuer. Les éprouvettes de E/C=1 non carbonatées ont le même temps de latence mais leur colonisation est plus lente pour les éprouvettes lisses que pour les éprouvettes rugueuses.

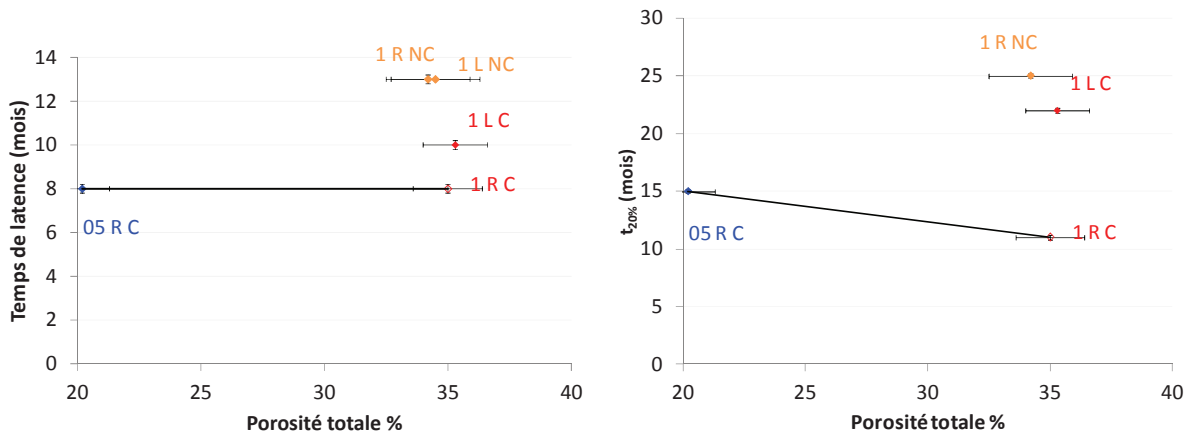




**Figure IV- 24 :** Influence de la carbonatation sur les temps caractéristiques

L'influence de la carbonatation sur le temps de latence est également observée. Lorsque les éprouvettes sont préalablement carbonatées les temps de latence diminuent. Cependant, lorsque l'on mesure le pH de surface (Figure IV- 26), toutes les éprouvettes ont des pH inférieurs à 9 avant le début de la colonisation.

Contrairement aux observations faites sur le banc d'essai n°1, la porosité a un effet sur le temps de latence et sur le  $t_{20\%}$ . Lorsque la porosité augmente, les temps caractéristiques diminuent. Seules les éprouvettes les plus poreuses sont encrassées. La porosité va favoriser la rétention d'eau et donc augmenter la vitesse de développement du biofilm.



**Figure IV- 25 :** Influence de la porosité sur les temps caractéristiques

Comme cela a été observé dans le banc n°1, toutes les éprouvettes ont de faibles pH de surface avant le début de leur encrassement. Les éprouvettes non carbonatées ont également leur pH de surface qui diminue à cause des phénomènes de lixiviation et de carbonatation naturelle.



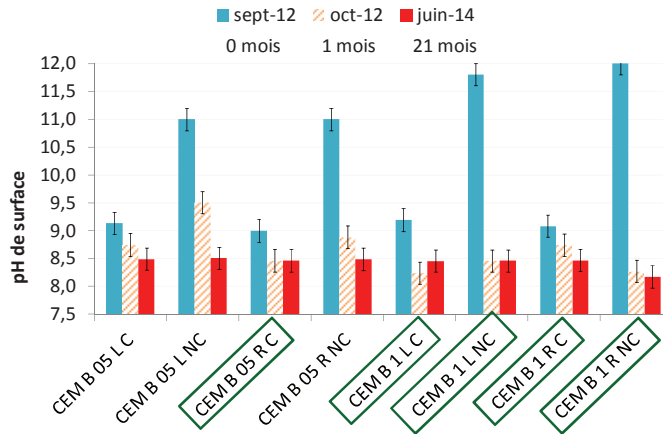


Figure IV- 26 : pH de surface des éprouvettes de CEM B

Le recouvrement des éprouvettes du banc n°2 présente des différences par rapport à celle mesurée sur le banc d’essai n°1. Un début d’exposition au printemps va favoriser un début de colonisation qui sera perturbé en hiver. Un début d’exposition en automne ne laisse pas suffisamment de temps aux micro-organismes pour se développer sur les surfaces avant l’hiver. Par conséquent, dès le printemps, le taux de recouvrement va augmenter de façon continue jusqu’à l’hiver suivant.

#### IV.3.3.2. Recouvrement du CEM G

Le recouvrement des éprouvettes CEM G 05 C est présenté en Figure IV- 27.

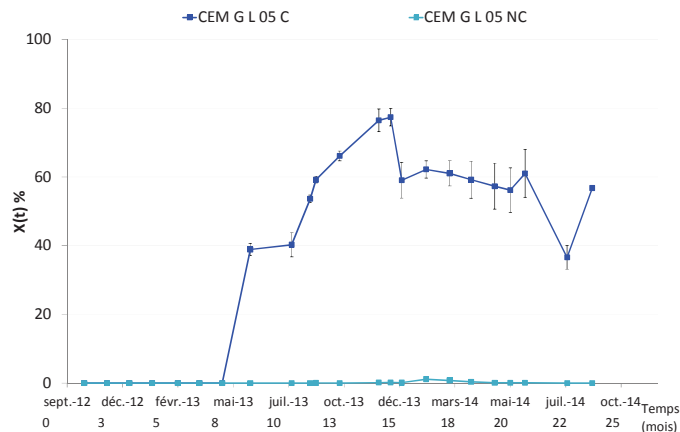
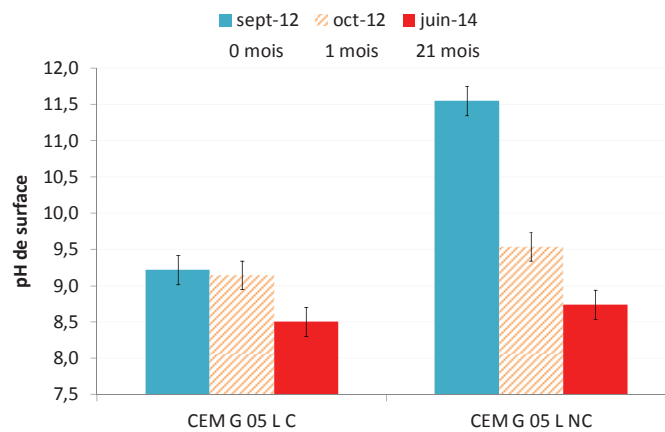


Figure IV- 27: Recouvrement des éprouvettes du banc *in situ* n°2 \_ CEM G

A la différence du banc d’essai n°1, le CEM G 05 L C a un taux de recouvrement qui débute au bout de 8 mois d’exposition (mai 2013). Le temps de latence estimé en mai 2013 (8 mois) est le même que pour les éprouvettes de CEM B 05 R C. La période hivernale a également des répercussions sur le taux de recouvrement. Ce dernier diminue en décembre pour se stabiliser à 60% entre février et juin 2014, phénomène relativement similaire à celui observé sur les éprouvettes de CEM B. Comme cela a été observé dans le banc n°1, les éprouvettes de CEM G 05 L NC ne sont pas colonisées.

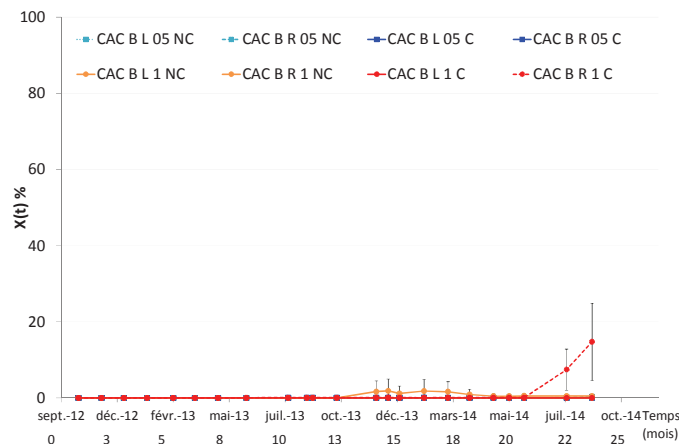
Les pH de surface sont de l'ordre de 9-9,5 au bout d'un mois d'exposition et inférieurs à 9 après 21 mois d'exposition.



**Figure IV- 28 :** pH de surface des éprouvettes de CEM G après 21 mois d'exposition

### IV.3.3.3. Recouvrement du CAC B

Les éprouvettes à base de CAC B 1 R C commencent à être significativement colonisées et leur temps de latence est donc estimé à 21 mois (Figure IV- 29). Les éprouvettes CAC B 1 L NC ont un taux de recouvrement qui augmente légèrement entre octobre 2013 et avril 2014.



**Figure IV- 29:** Recouvrement des éprouvettes à base de CAC B

La poursuite des essais est donc primordiale afin de mettre en évidence un effet potentiel de la carbonatation des CAC B sur leur recouvrement.

Les mesures de pH de surface des CAC B montrent que ces derniers sont largement inférieurs à 8,5.

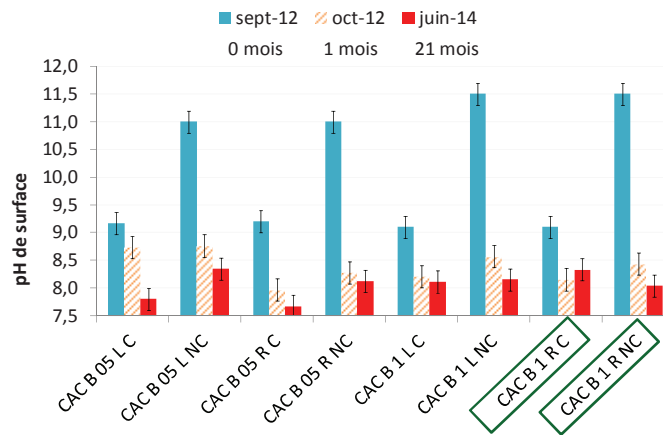


Figure IV- 30 : pH de surface des éprouvettes de CAC B

On notera que les éprouvettes CAC B 05 C lisses et rugueuses ont des pH de l'ordre de 7, très bas par rapport à ceux de CEM.

#### IV.3.3.4. Recouvrement du CAC G

Comme dans le banc d'essai n°1, les temps de latence ne peuvent pas être estimés sur les éprouvettes à base de CAC G. Leur recouvrement est nul même après 24 mois d'exposition.

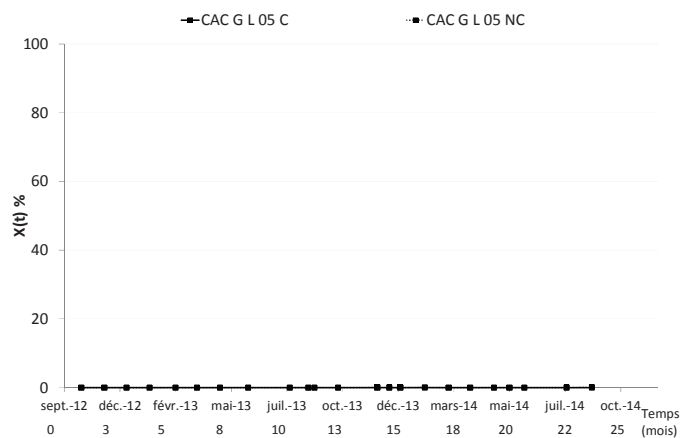


Figure IV- 31 : Recouvrement des éprouvettes à base de CAC G

Les pH de surface de ces formulations confirment que malgré de faibles valeurs de pH, l'influence de la composition chimique est prépondérante. Les mesures sur ces échantillons sont également à poursuivre.

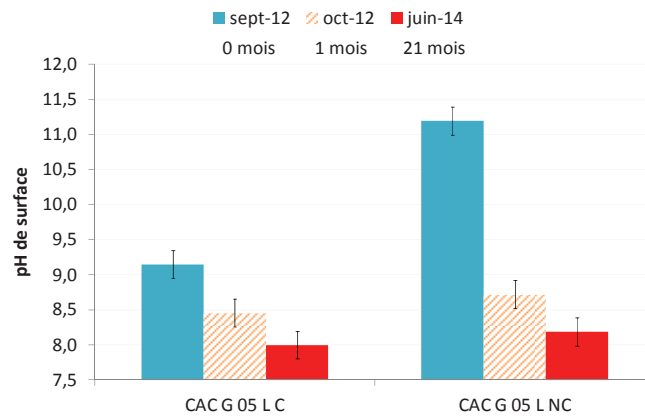


Figure IV- 32 : pH de surface des éprouvettes de CAC G

La composition chimique des éprouvettes est le paramètre déterminant de la colonisation. Les éprouvettes les plus poreuses et les plus rugueuses de CEM B sont colonisées. Les éprouvettes de CEM G carbonatées sont rapidement colonisées alors que celles non carbonatées ne le sont pas. De plus, les éprouvettes de CAC B n'étaient pas colonisées dans le banc n°1 alors qu'il a été possible d'observer un début significatif de colonisation dans ce banc d'essai. La correspondance avec les résultats de laboratoire est, pour l'instant, limitée étant donné que les CAC de plus faible porosité ne sont pas encore colonisés.

### IV.3.4. Influence de la composition chimique

Dans le cas des essais *in situ*, à porosité plus grande ( $E/C=1$ ), l'influence de la composition chimique est mise en évidence. Il n'y a pas de colonisation des CAC qui atteignent 20%, à la différence des CEM, et ce, quel que soit le début d'exposition.

Les taux de recouvrement des éprouvettes lisses de  $E/C=0,5$  carbonatées et non carbonatées sont représentés dans les graphes en Figure IV- 33. Excepté pour le CEM G 05 L C, aucune autre formulation n'est colonisée, quel que soit le début d'exposition.

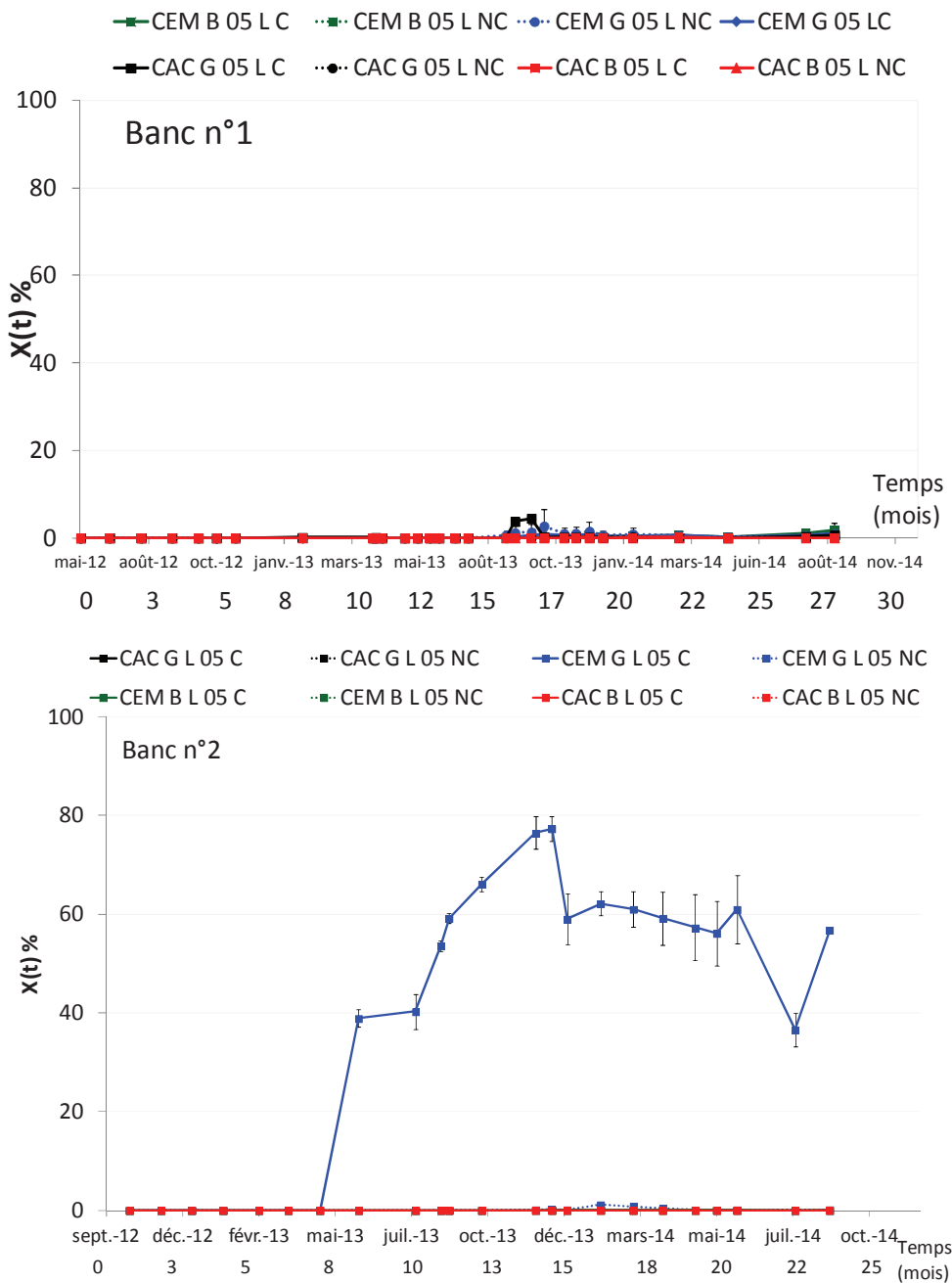
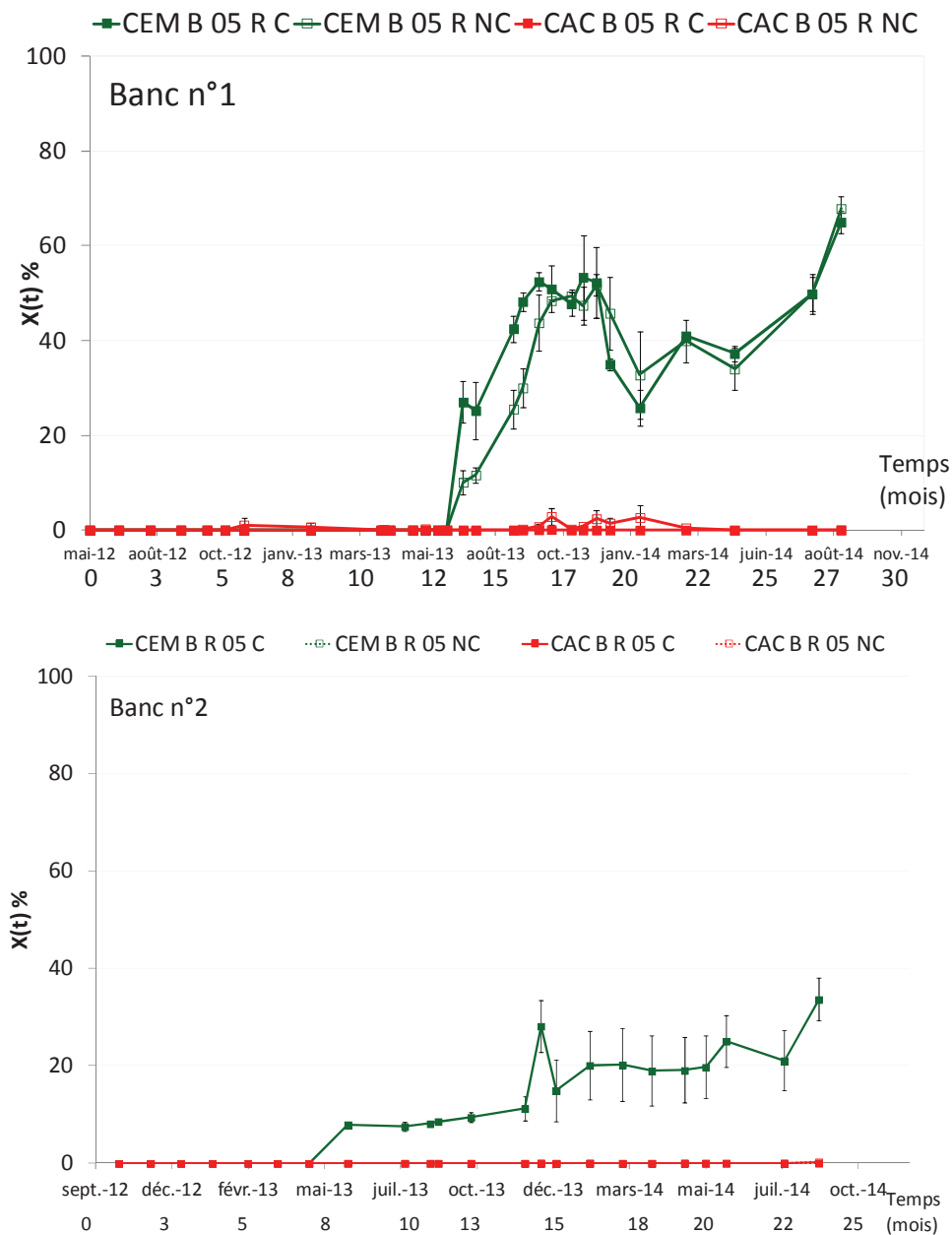


Figure IV- 33 : Recouvrement des éprouvettes  $E/C=0,5$  lisses

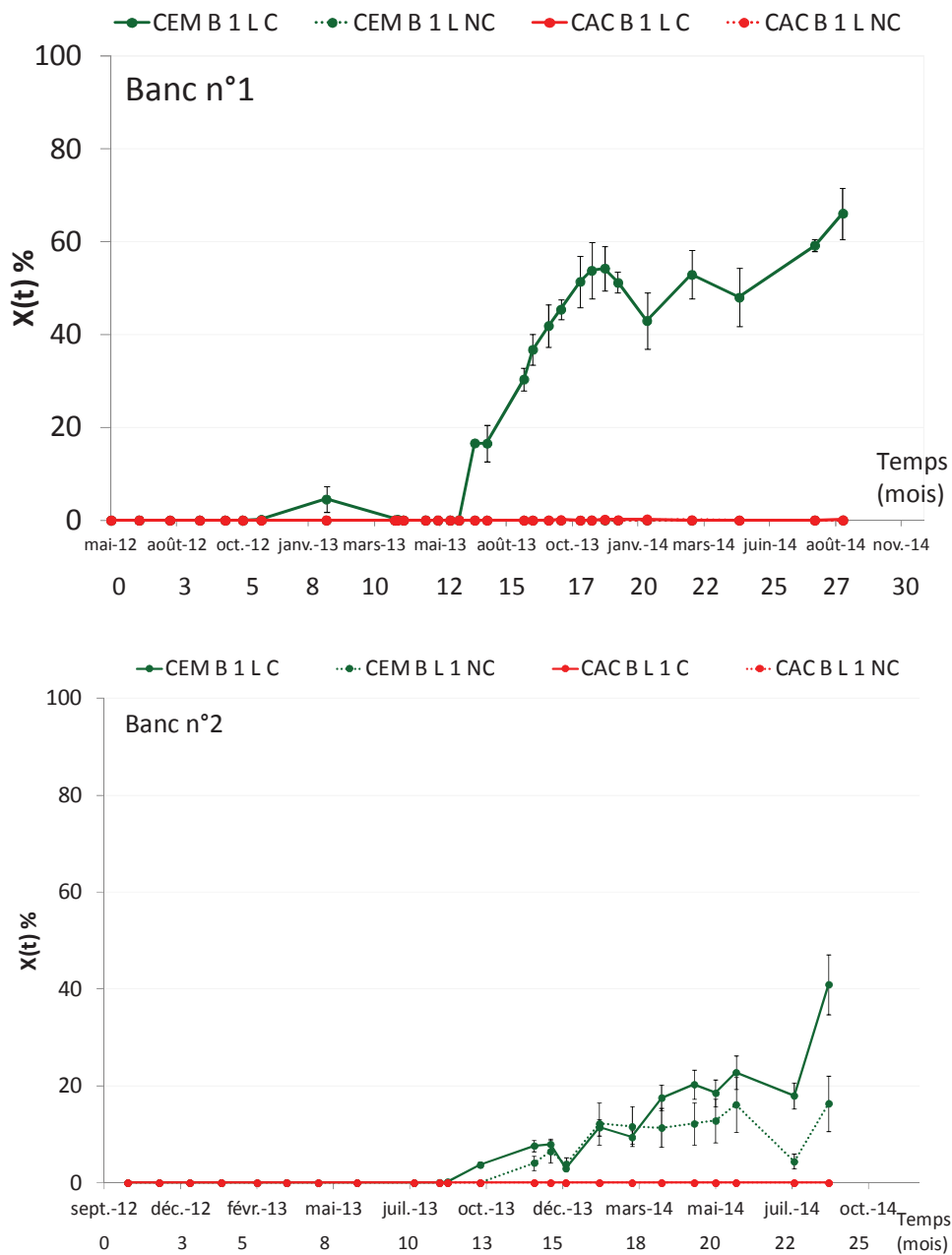
Les taux de recouvrement des éprouvettes rugueuses sont reportés dans les graphiques Figure IV- 34.



**Figure IV- 34 :** Recouvrement des éprouvettes E/C=0,5 rugueuses (CEM B et CAC B)

Pour une même rugosité et une même porosité, seules les éprouvettes de CEM B sont colonisées. Le CEM B 05 R C est colonisé dans les deux bancs alors que CEM B 05 R NC n'est colonisé que dans le premier banc. Dans les deux cas, le taux de recouvrement diminue pendant la période hivernale et augmente de nouveau lorsque les conditions météorologiques sont favorables à la colonisation biologique.

Les éprouvettes de E/C=1 lisses à base de CEM B sont les seules à être recouvertes (Figure IV- 35). Un début d'exposition au printemps favorise la colonisation des éprouvettes carbonatées. Un début d'exposition en automne favorise la colonisation des éprouvettes de CEM B carbonatées et non carbonatées.

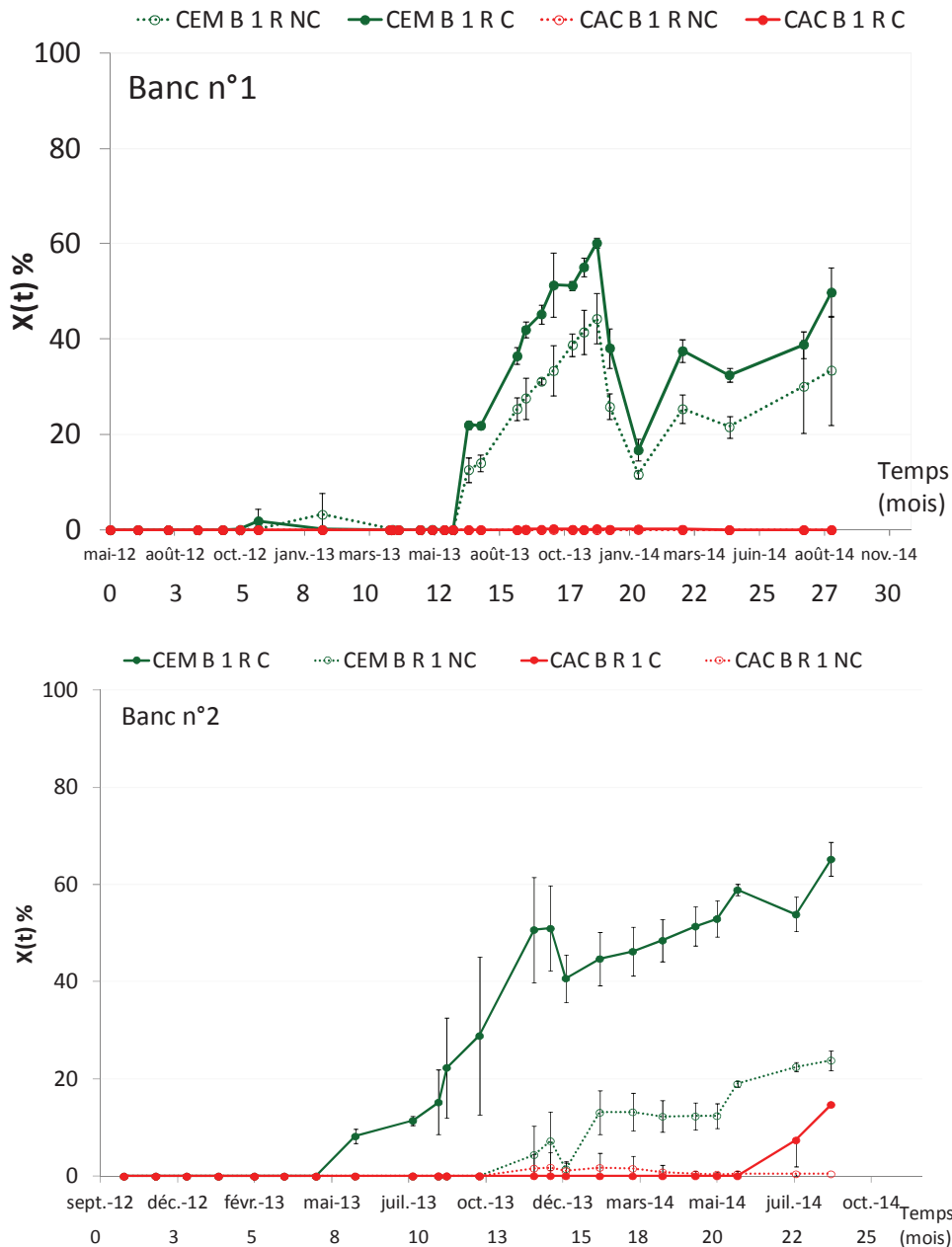


**Figure IV- 35 : Recouvrement des éprouvettes de E/C=1 lisses**

Le nombre de mois d'exposition est sensiblement identique entre les deux bancs pour atteindre 20% de recouvrement. Les conditions météorologiques font, dans les deux cas, varier le taux de recouvrement.



Les taux de recouvrement des éprouvettes de E/C=1 rugueuses sont représentés en Figure IV- 36.



**Figure IV- 36 :** Recouvrement des éprouvettes de E/C=1 rugueuses

La colonisation significative du CEM B par rapport au CAC B est mise en évidence. Les éprouvettes sont recouvertes à 20% pour le CEM B 1 R NC à 14 mois et 11 mois, respectivement dans le banc d'essai n°1 et n°2. Toutefois le CEM B 1 R C atteint 20% de recouvrement en 15 mois dans le banc n°1 alors qu'il n'est déterminé qu'au bout de 25 mois dans le cas du banc n°2. Le CAC B 1 R C du banc n°2 est marqué par une augmentation significative du taux de recouvrement à 20 mois d'exposition alors que ce résultat n'est pas observé dans le banc n°1.

## IV.4. Conclusions du Chapitre IV

L'influence de la composition chimique est prépondérante dans les processus de colonisation biologique. Les seules formulations à être colonisées à plus de 20% sont celles à base de CEM B dans les deux bancs d'essais et de CEM G uniquement dans le banc d'essai n°2, exposé en automne. Les éprouvettes à base de CAC B rugueuses commencent tout juste à être colonisées. Les éprouvettes à base de CAC G ne le sont pas encore.

Ainsi, les éprouvettes de CEM colonisées mettent en évidence que les conditions météorologiques, le début d'exposition et les caractéristiques physico-chimiques des éprouvettes (rugosité, porosité et carbonatation) influencent les vitesses de colonisation. Le tableau ci-dessous récapitule, de manière qualitative, les différents effets observés. Les résultats notés dans ce tableau sont temporaires. Ils seront complétés lorsque toutes les formulations seront colonisées.

Tableau IV- 4 : Effets des différents paramètres étudiés

|       | Conditions météorologiques | Début d'exposition | Rugosité | Porosité | Carbonatation |
|-------|----------------------------|--------------------|----------|----------|---------------|
| CEM B | +++                        | +                  | +++      | ++       | +             |
| CEM G | ++                         | +++                | n. d.    | n. d.    | +++           |
| CAC B | n. d.                      | n. d.              | n. d.    | n. d.    | n. d.         |
| CAC G | n. d.                      | n. d.              | n. d.    | n. d.    | n. d.         |

Les conditions environnementales influencent la colonisation du CEM B. Il serait envisageable d'établir un schéma de la colonisation biologique de la façon suivante :

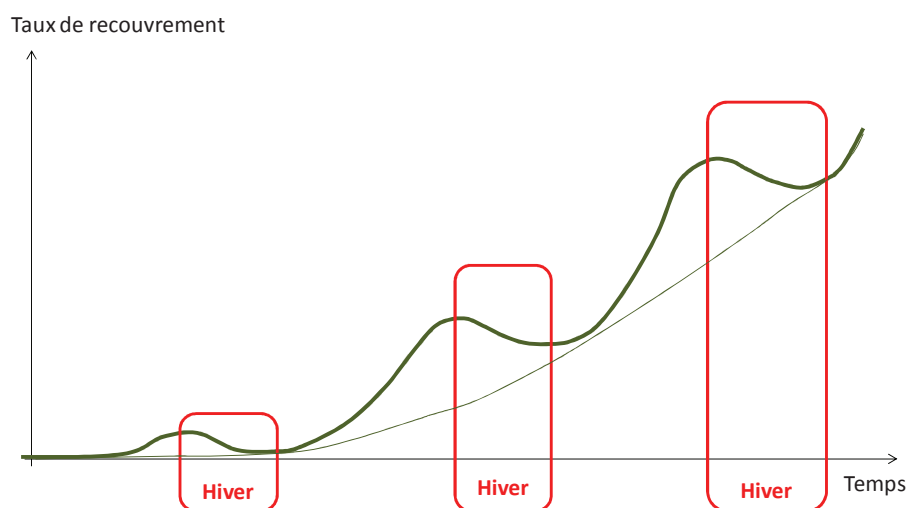


Figure IV- 37 : Schématisation de la colonisation des éprouvettes *in situ*

La quantité d'ensoleillement, la pluviométrie, la température et l'humidité relative jouent un rôle primordial dans l'encrassement biologique. Les périodes hivernales ont pour conséquence la diminution du taux de recouvrement des éprouvettes. La colonisation augmente à nouveau lorsque le

climat est plus favorable en termes d'ensoleillement et d'humidité. Le début d'exposition a donc une influence sur le recouvrement. Toutes les éprouvettes initialement non carbonatées, c'est-à-dire avec des valeurs de pH de surface élevées, ont un pH de surface qui diminue dès le premier mois d'exposition. Les phénomènes de lixiviation et de carbonatation en sont responsables. Ces observations confirment les résultats obtenus au laboratoire.

Une analyse plus approfondie des éprouvettes serait nécessaire afin de savoir quelles sont les évolutions minéralogiques et de porosité. Cependant ces mesures impliquent une destruction des échantillons alors qu'ils ne sont pas entièrement colonisés. L'influence de la température et de l'humidité sur le séchage des éprouvettes serait également un axe de recherche supplémentaire afin d'évaluer leur comportement durant les cycles saisonniers. Les différences de couleur observées sur les plaques colonisées portent à croire qu'il ne doit pas y avoir qu'un seul type de micro-organisme qui s'y développe. Un prélèvement des micro-organismes sur les surfaces pourrait fournir des informations sur les souches microbiennes présentes, notamment en fonction de la composition chimique des éprouvettes.



# Chapitre V. INFLUENCE D'UNE MODIFICATION DE COMPOSITION DU MILIEU NUTRITIF

## V.1. Introduction

Lors des essais de biodétérioration de laboratoire, nous avons mis en évidence que le développement des algues dans la suspension pouvait probablement être influencé par la nature des lixiviats. Cependant, les incertitudes dues au protocole de prélèvement ne permettent pas de déterminer quelle est l'influence de la composition chimique du milieu de culture sur le développement algal. Les différences entre les bancs ont non seulement été observées entre CAC et CEM mais également entre essais carbonatés et non carbonatés. Par conséquent, nous avons souhaité évaluer quelle était l'influence d'une modification du milieu de culture sur le développement des algues en culture seule. Le milieu de culture est modifié soit par ajout de soude, soit par ajout de chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  soit par ajout de silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ .

## V.2. Méthodologie

Dans un premier temps, il s'agit de déterminer quelles concentrations sont à ajouter dans le milieu de culture. Dans le cas de la soude, le but est d'augmenter le pH initial du milieu par ajout de soude à différentes concentrations. Les solutions mères sont préparées de telle sorte que le volume ajouté  $V$  soit le même pour tous les essais. Le témoin est le milieu de culture auquel le même volume  $V$  d'eau est ajouté. Dans le cas des sels d'aluminium et de silicium, la concentration initiale est déterminée à partir des analyses de chromatographie ionique des bancs d'essai de biodétérioration (Chapitre III). Les concentrations maximales mesurées en silicium et en aluminium dans les bancs d'essai constituent les concentrations de départ. Elles ont été mesurées à hauteur de 0,007 mmol/l pour l'aluminium et de 1,2 mmol/l pour le silicium. Deux autres concentrations (x2 et x10) pour le chlorure d'aluminium et (x2 et x5) pour le silicate de sodium ont été testées. Le Tableau V- 1 récapitule les essais de modification du milieu de culture.

**Tableau V- 1** : Essais de modification du milieu de culture - Concentrations testées

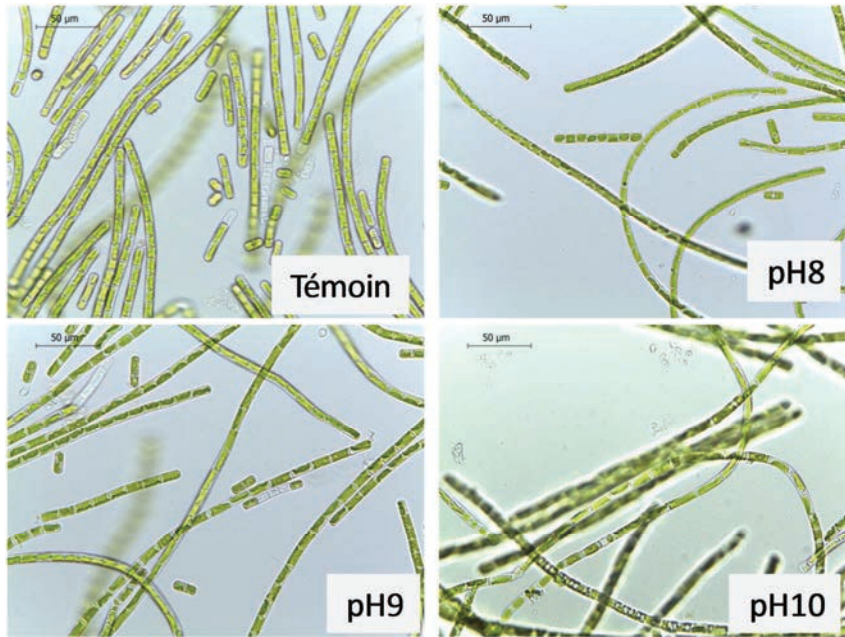
| Constituant ajouté  | Forme   | Essai n° | Concentration (mmol/l) en constituant dans le milieu | pH initial |
|---|---------|----------|--|------------|
| Soude (NaOH)  | Liquide | Témoin   | 0 Volume d'eau ajouté : 2ml                          | 7,0        |
|   |         | 1        | 0,63   | 8,0        |
|   |         | 2        | 1,88   | 9,0        |
|   |         | 3        | 2,50   | 10         |
| Chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ )<br>Mm : 133,34g/mol            | Poudre  | Témoin   | Milieu de culture original                           | 7,0        |
|   |         | 1        | 0,01   | 9,0        |
|   |         | 2        | 0,02   | 9,0        |
|   |         | 3        | 0,10   | 9,5        |
| Silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Si(OH)}_4$ )<br>Mm : 242,23g/mol | Liquide | Témoin   | Milieu de culture original                           | 7,0        |
|   |         | 1        | 1,20   | 9,8        |
|   |         | 2        | 2,40   | 8,0        |
|   |         | 3        | 6,01   | 8,8        |

Les caractérisations de la suspension algale sont les mêmes que celles réalisées dans les bancs de laboratoire. La concentration algale est déterminée par masse sèche, densité optique, comptage et par fluorescence chlorophyllienne. Le filtrat obtenu dans la détermination de la masse sèche est analysé par

chromatographie ionique. Le pH au cours du temps est également mesuré. La modification du milieu de culture se fait pendant la phase exponentielle de croissance de la suspension algale mère, c'est-à-dire lors d'un repiquage à 28 jours de culture. C'est le même erlenmeyer de culture mère qui est utilisé pour l'ensemble des tests.

### V.3. Influence du pH

Les pH initiaux des milieux de culture sont de 7 pour le témoin, 8, 9 et 10.



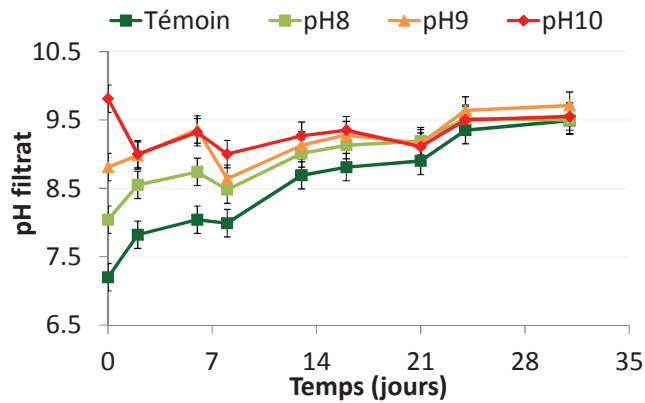
**Figure V- 1** : Observation microscopie optique des cultures à pH initiaux de 7,8, 9 et 10 à 16 jours de culture

A 16 jours de culture, les cellules sont remplies de chloroplaste et ne sont pas recroquevillées pour les cultures à pH 8 et 9. Cependant, à pH 10, il semblerait que les cellules soient recroquevillées. Fogg [2001], Škaloud [2006] et Leliaert et al. [2012] avaient déjà observé ce phénomène pour le même pH.

#### V.3.1. Evolution du pH du filtrat

La mesure du pH du filtrat au cours du temps est représenté sur la Figure V- 2. Les pH des filtrats du témoin, de l'essai à pH 8 et à pH 9 augmentent au cours du temps pour atteindre un pH final de 9,5. Contrairement aux autres cultures, celle à pH 10 montre une diminution du pH et le milieu se stabilise à 9,5 comme pour les autres cultures.



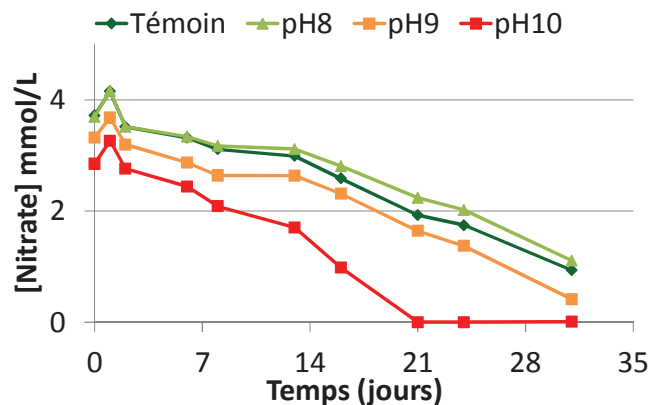


**Figure V- 2 :** Evolution du pH des cultures à partir de milieux de culture à pH initiaux de 7 (témoin), 8, 9 et 10

Les différences de pH sont observées surtout les 14 premiers jours de culture. Au-delà, les écarts diminuent, il n'y a plus de grandes différences entre les évolutions de pH. Quel que soit le pH initial de la culture, toutes tendent vers un pH identique de 9,5 au bout de 25 jours.

### V.3.2. Evolution de la concentration ionique

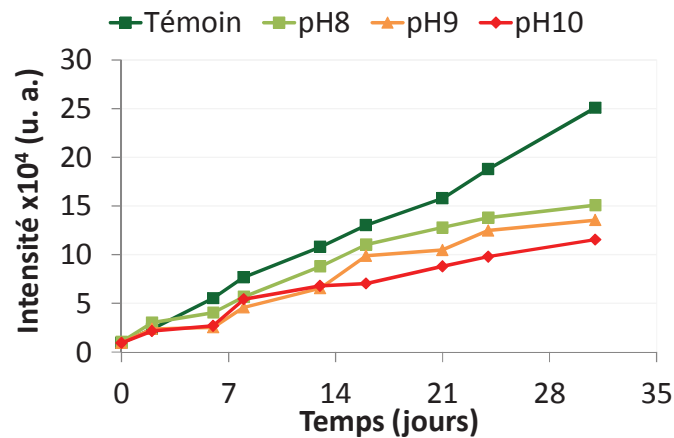
La quantité d'ions nitrate diminue dans tous les cas. Cependant à pH 10, elle diminue plus rapidement que pour les autres pH.



**Figure V- 3 :** Evolution de la concentration en ions nitrate des cultures à partir de milieux à pH 7 (témoin), 8, 9 et 10

La demande en nitrate augmente lorsque le pH augmente [Sekar et al., 2004; Stauber et Florence, 1989]. Cette observation confirme l'influence du pH sur le développement de *Klebsormidium flaccidum*.

### V.3.3. Intensité de fluorescence chlorophyllienne

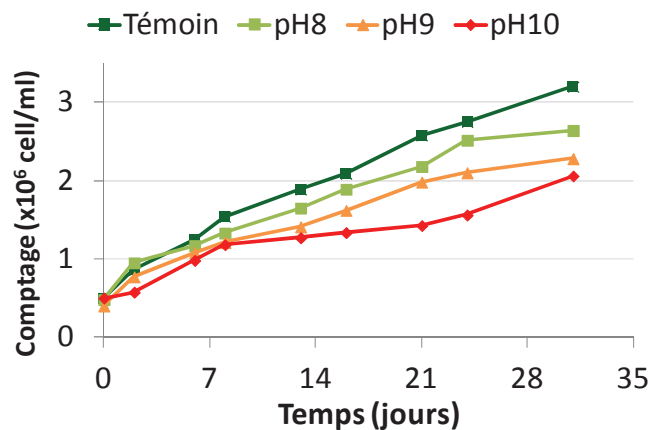


**Figure V- 4 :** Fluorescence chlorophyllienne des cultures à partir de milieux à pH initiaux de 7 (témoin), 8, 9 et 10

La mesure de fluorescence chlorophyllienne confirme que l'augmentation de concentration cellulaire est moins importante lorsque le pH initial de la culture est élevé. Ce résultat confirme les précédents travaux effectués sur des chloroplastes extraits de petits pois et de feuilles d'épinard. La modification du pH entraîne une diminution de l'activité photosynthétique [Gasarov et al., 2007; Noctor et al., 1991; Wong et al., 1980]. On notera que la comparaison des intensités de fluorescence n'est possible qu'à partir de 14 jours, temps à partir duquel les pH sont équivalents. En effet les valeurs de fluorescence sont dépendantes du pH [Védrine, 2003].

### V.3.4. Comptage cellulaire

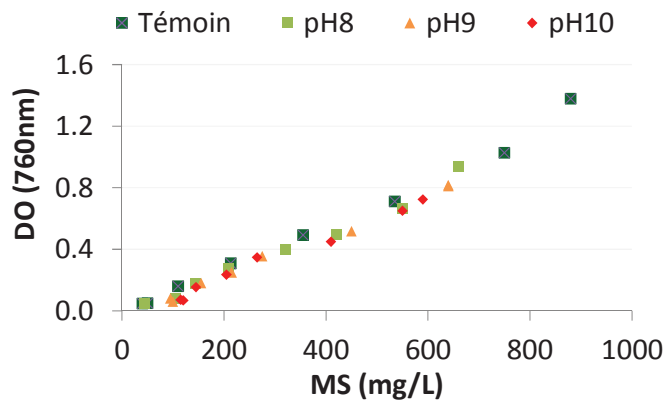
Le comptage cellulaire permet d'observer les mêmes tendances que celles observées en fluorescence. Le nombre de cellules est plus important lorsque le pH est faible.



**Figure V- 5 :** Comptage cellulaire des cultures à partir de milieux à pH initiaux de 7 (témoin), 8, 9 et 10

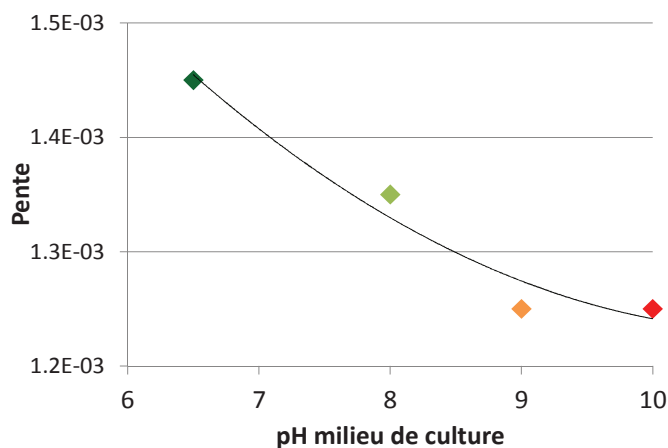
### V.3.5. Masse sèche et densité optique

La relation entre masse sèche et densité optique est linéaire quel que soit le pH initial du milieu de culture (Figure V- 6).



**Figure V- 6 :** Relation entre masse sèche et densité optique à 760 nm des cultures à partir de milieux de culture à pH initiaux de 7 (témoin), 8, 9 et 10

Les valeurs respectives des pentes déterminées par régression linéaire sont reportées en Figure V- 7. Nous pouvons constater une légère tendance à la diminution des pentes (valeurs comprises entre  $1,2 \cdot 10^{-3}$  et  $1,5 \cdot 10^{-3}$ ) lorsque le pH augmente. Cela signifie que même si la masse sèche augmente, la densité optique est plus faible, indiquant que le nombre de cellules vivantes est plus faible pour les cultures dont le pH est plus élevé. San et al. [2014] ont également mis en évidence que la densité optique de *Chlorella vulgaris* diminue lors d'un ajout de NaOH à 1mol/L.



**Figure V- 7 :** Pente des droites de tendance  $DO(760nm) = f(MS)$  en fonction du pH du milieu de culture

**L'influence du pH observé sur les essais de biodétérioration peut être mise en relation avec l'effet du pH sur la croissance algale en milieu liquide. Lorsque le pH augmente, la quantité de cellules vivantes diminue. Le pH élevé provoque un stress des algues [Fogg, 2001; Waters, 2003]. Ces dernières se développent quand même mais plus difficilement.**

## V.4. Influence du silicate de sodium

Les photos obtenues par microscopie optique sont représentées en Figure V- 8.

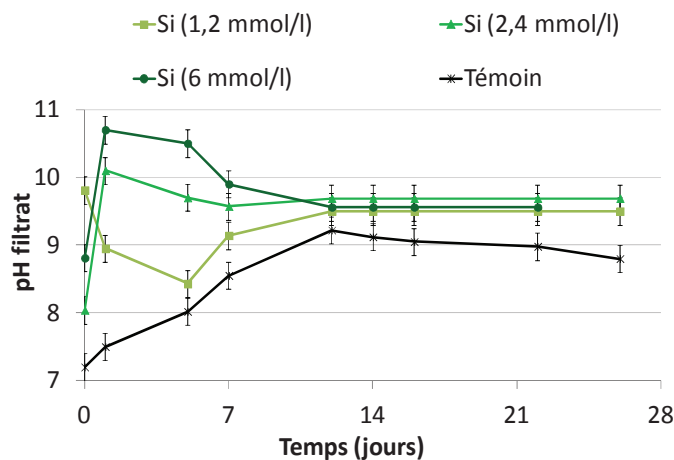


**Figure V- 8 :** Observation au microscope optique des cultures en présence de silicate de sodium à 15 jours de culture

Plus la concentration augmente et moins il y a de cellule observables au microscope.

### V.4.1. Evolution du pH du filtrat

La Figure V- 9 représente l'évolution du pH des différents milieux de culture au cours du temps. Les pH des milieux de culture sont relativement élevés au début des essais. Ils sont supérieurs à 8 contrairement au milieu de culture seul qui est de 7,2.

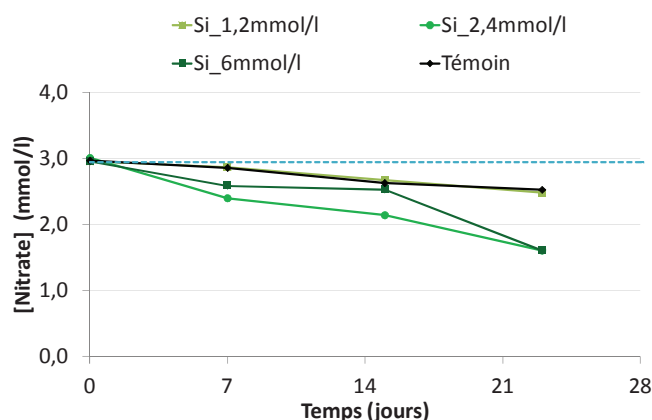


**Figure V- 9 :** Evolution du pH de cultures de *Klebsormidium flaccidum* en présence de sels de silicium et d'aluminium à différentes concentrations

Au cours du temps, le pH de la culture témoin augmente progressivement pour atteindre 9. En présence de silicate de sodium à moyenne et forte concentration (2,4 mmol/l et 6 mmol/l) le pH atteint des valeurs supérieures à 10 les sept premiers jours et diminue ensuite pour se stabiliser à 9,7. Le silicate de sodium a un pH initial fortement basique, ceci explique les valeurs élevées des milieux de culture en présence de ce sel.

### V.4.2. Evolution de la concentration ionique

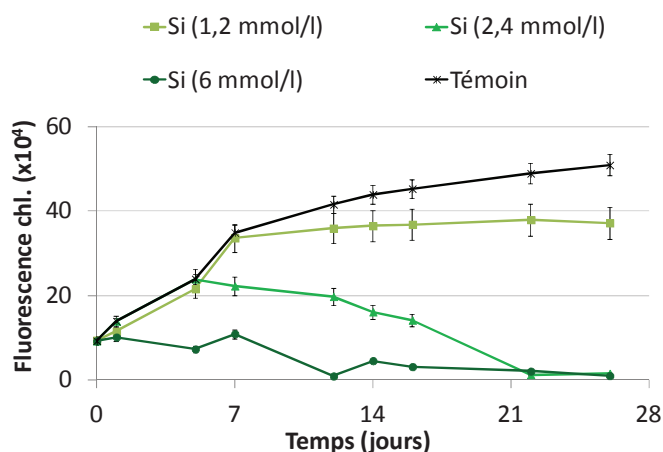
La concentration en ions nitrate diminue avec le temps. Il semblerait que la consommation soit plus importante pour les cultures en présence de silicate de sodium à plus forte concentration.



**Figure V- 10 :** Evolution du nitrate sur des cultures de *Klebsormidium flaccidum* en présence de silicate de sodium à différentes concentrations

### V.4.3. Intensité de fluorescence chlorophyllienne

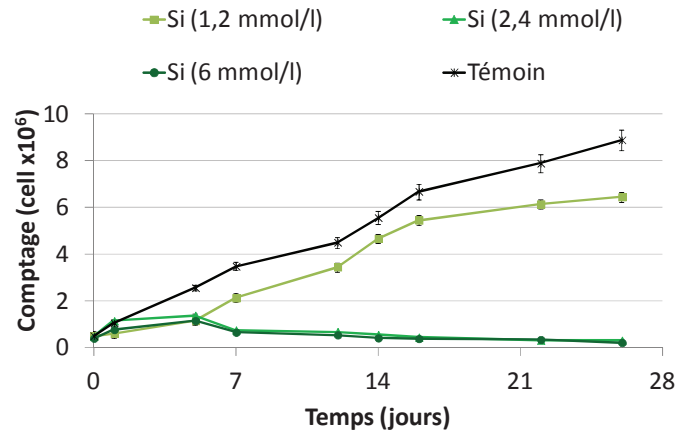
L'intensité de fluorescence chlorophyllienne est représentée au cours du temps en Figure V- 11. Dès lors que le milieu de culture est modifié, l'intensité de fluorescence est plus faible que celle du témoin. Le milieu à faible concentration en silicate de sodium induit une évolution d'intensité de fluorescence comparable à celle du milieu témoin. Lorsque la concentration en sel augmente, l'intensité de fluorescence diminue, indiquant la mort cellulaire au cours du temps.



**Figure V- 11 :** Intensité de fluorescence chlorophyllienne

### V.4.4. Comptage cellulaire

Le comptage cellulaire (Figure V- 12) confirme les observations faites sur les mesures de fluorescence.



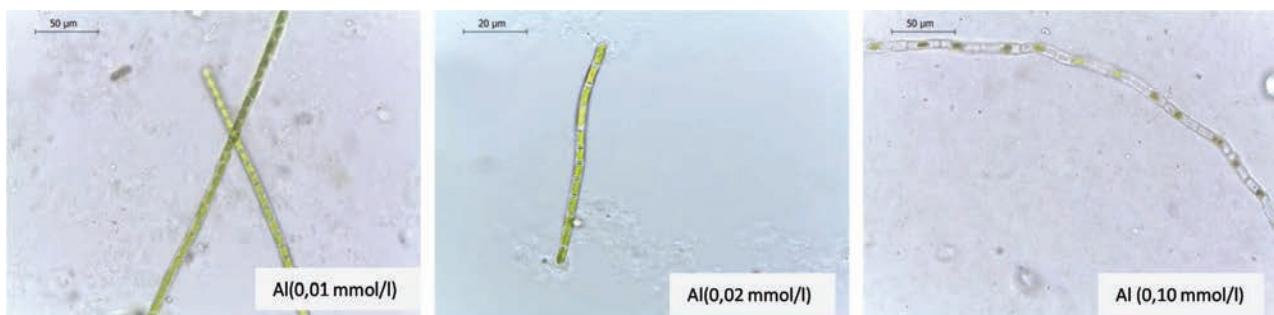
**Figure V- 12 :** Comptage des cultures de *Klebsormidium flaccidum* en présence de silicate de sodium à différentes concentrations

Les algues se développent dans le milieu ayant la plus faible concentration en silicate de sodium. Cependant, lorsque la concentration en silicate de sodium augmente, le nombre de cellules vivantes diminue.

Lorsque la concentration en silicate de sodium augmente, elle aura tendance à inhiber le développement algal. Plus la concentration en silicate de sodium augmente et moins la concentration cellulaire est importante. Cependant pour une faible concentration en silicate de sodium (1,2mmol/L), la culture se développe de manière relativement similaire au témoin. Malgré les résultats obtenus, on remarquera que d'après la littérature, le silicium est considéré comme le composé majeur facilitant le développement des végétaux supérieurs [Meunier; 2003].

## V.5. Influence du chlorure d'aluminium

Les photos obtenues par microscopie optique sont reportées en Figure V- 13.

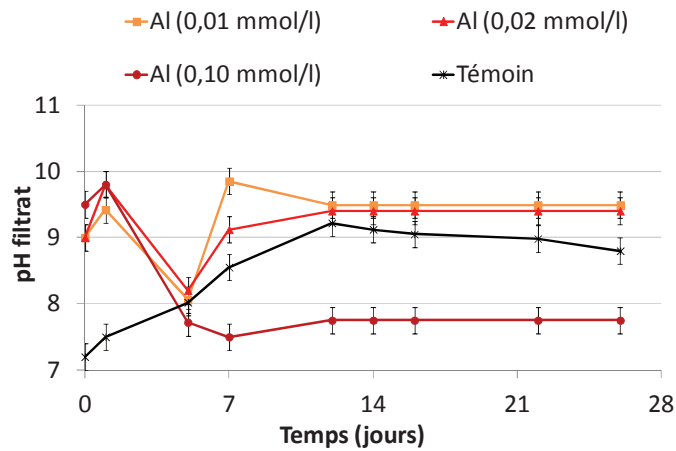


**Figure V- 13 :** Observation au microscope optique des cultures en présence de chlorure d'aluminium à 15 jours de culture

Comme cela a été observé dans le cas du silicate de sodium, plus la concentration en chlorure d'aluminium augmente et moins il est possible de voir des cellules vivantes.

### V.5.1. Evolution du pH du filtrat

La Figure V- 14 représente l'évolution du pH des milieux de culture au cours du temps. Les pH des milieux de culture sont compris entre 9 et 9,5 au début des essais.

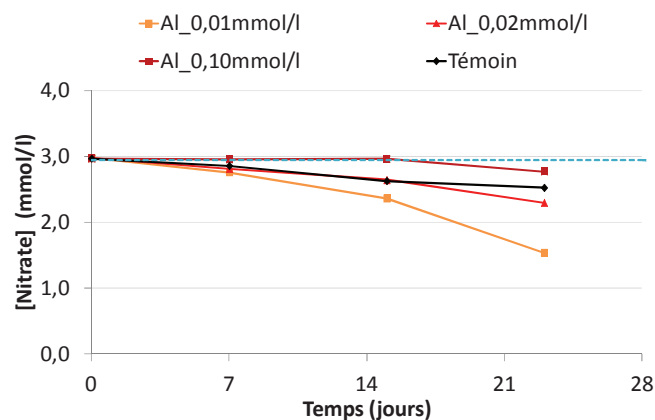


**Figure V- 14 :** Evolution du pH de cultures de *Klebsormidium flaccidum* en présence de chlorure d'aluminium à différentes concentrations

Au bout de 6 jours de culture, le pH diminue brutalement pour atteindre une valeur de 8 quelle que soit la concentration en chlorure d'aluminium utilisée. Les cultures à faibles et moyennes teneur en aluminium ont un pH qui augmente de nouveau et se stabilise à un pH de 9,5. Dans le cas de la culture en présence d'une forte concentration en aluminium (0,1 mmol/l), le pH se stabilise à 7,5. Les variations de pH semblent dépendre de la concentration utilisée dans le milieu. Cependant, il manque le suivi de la concentration en aluminium au cours du temps.

### V.5.2. Evolution de la concentration ionique

La concentration en ions nitrate diminue avec le temps. Cependant, elle diminue moins pour les cultures à fortes concentration en aluminium. Ceci s'explique par le fait qu'il n'y a quasiment plus d'algues vivantes dans le milieu. Par conséquent la consommation en nitrate est plus faible. En revanche, la consommation est plus importante pour les cultures à faible concentration en aluminium.



**Figure V- 15 :** Evolution du nitrate sur des cultures de *Klebsormidium flaccidum* en présence de chlorure d'aluminium à différentes concentrations



### V.5.3. Intensité de fluorescence chlorophyllienne

L'intensité de fluorescence chlorophyllienne est représentée au cours du temps en Figure V- 16 et diminue lorsque la concentration en chlorure d'aluminium dans le milieu augmente. Elle est même nulle lorsque la concentration en aluminium est la plus élevée.

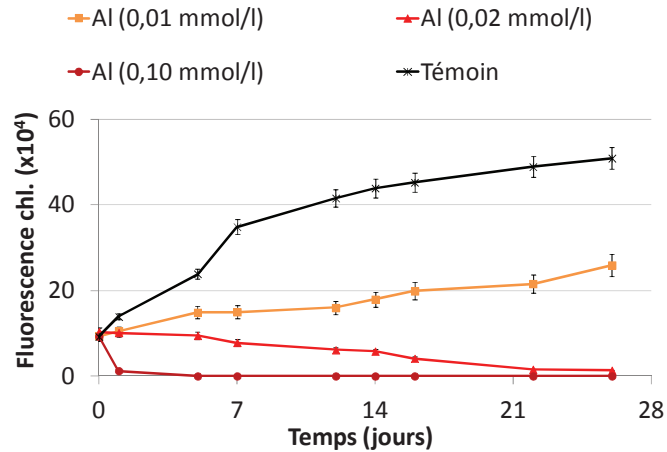


Figure V- 16 : Intensité de fluorescence chlorophyllienne

### V.5.4. Comptage cellulaire

Le comptage cellulaire (Figure V- 17) confirme les observations faites sur les mesures de fluorescence.

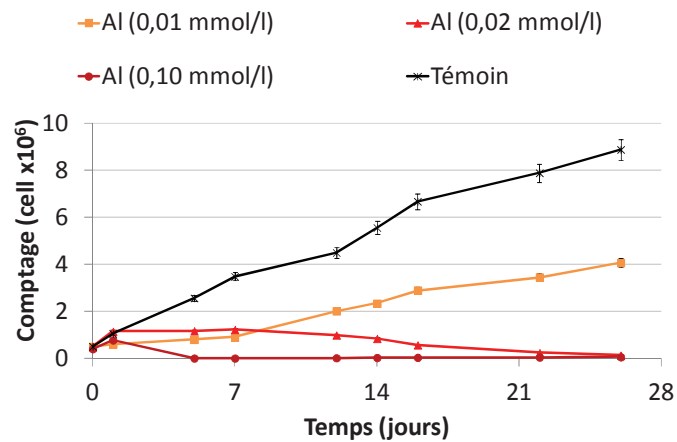


Figure V- 17 : Comptage des cultures de *Klebsormidium flaccidum* en présence de chlorure d'aluminium à différentes concentrations

Les algues se développent faiblement dans le milieu ayant la plus faible concentration en chlorure d'aluminium. Lorsque la concentration augmente, le nombre de cellules vivantes tend vers 0.

Nos observations confirment les travaux de Quiroz-Vázquez et al. [2010] qui ont démontré que l'aluminium réduisait le nombre de cellule viables de *Chlamidomonas* pour des concentrations de 50, 100 et 500  $\mu\text{g/ml}$  d'aluminium  $\text{Al}^{3+}$ . Pakrashi et al. [2013] a étudié ces effets à de plus faibles concentrations (divisées par 10 par rapport à Quiroz-Vázquez et al., [2010]) en nanoparticules d'aluminium sur des cellules de *Chlorella ellipsoid*. Cependant, ces auteurs ont utilisé des techniques spécifiques à l'évaluation de la

toxicité, telle que la mesure du stress oxydant par exemple. Ils ont cependant mis en évidence que la présence d'aluminium  $Al^{3+}$  augmente le stress oxydant de *Chlorella ellipsoid*.

## V.6. Conclusions du Chapitre V

Les essais de biodétérioration de laboratoire nous ont indiqué que la composition chimique des éprouvettes de mortier et leur pH de surface avaient un effet sur la vitesse de colonisation par les algues. C'est la raison pour laquelle nous avons souhaité évaluer l'influence du pH et d'une modification du milieu nutritif sur le développement des algues en milieu liquide.

L'influence du pH initial du milieu sur le développement des micro-algues *Klebsormidium flaccidum* est observable mais faible. Ces algues sont résistantes et connues pour être capable de se développer à des pH de 9,5 [Škaloud, 2006; Lewis et McCourt, 2004; Ortega-Calvo et al., 1991]. Notre étude montre que leur développement peut se faire à des pH initiaux pouvant aller jusqu'à 10. Cependant, plus le pH augmente et plus la vitesse de développement des algues est faible.

L'ajout de chlorure d'aluminium et de silicate de sodium dans le milieu de culture met en évidence l'effet inhibiteur voire biocide de ces sels sur le développement algal. Le chlorure d'aluminium inhibe le développement des algues pour des concentrations supérieures à 0,01mmol/l. Le silicate de sodium modifie également le développement des algues. Plus la concentration est importante dans le milieu et moins les algues ont tendance à se développer. Cependant, Meunier [2003] montre que le silicium a un rôle plutôt positif dans le développement des organismes vivants. Dans nos cultures à plus faible concentration en silicate de sodium, le développement des algues se fait de manière similaire à celui du témoin. L'ajout de chlorure d'aluminium dans le milieu de culture montre que les pH des milieux obtenus sont plus favorables au développement des algues [De Winder et al., 1990; Ortega-Calvo et al., 1991; Škaloud, 2006; Rindi et al., 2008, 2011; Karsten et Holzinger, 2014] mais que leur développement se fait difficilement voire pas du tout. Néanmoins les dosages des silicates et des aluminates n'ont pas été réalisés lors des essais et il n'est pas certain que leurs concentrations soient identiques aux concentrations initiales.

L'influence réelle de ces sels sur les cultures n'est pas entièrement élucidée. Des techniques microbiologiques supplémentaires seraient nécessaires pour mettre en évidence la réelle influence de ces composés sur les cellules algales. Cette étude nécessiterait une analyse des changements physiologiques et morphologiques des algues par mesure de la pression osmotique cellulaire<sup>1</sup>. En effet, lorsque les cellules sont en état de stress, leur pression osmotique change. De plus, une identification et une quantification des sucres et des acides aminés pourrait compléter cette étude sur les changements physiologiques des cellules algales [Nagao et al., 2008].

---

<sup>1</sup> L'ajout de sels à différentes concentrations va créer un gradient de pression dans la cellule (l'osmolyse). Dans le cas de l'étude de [Nagao et al., 2008], le nombre de cellules osmotiquement actives, déterminé par microscopie optique, est calculé en fonction de la masse de solvant.

# CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

La biodétérioration esthétique des matériaux cimentaires constitue un enjeu important dans l'élaboration des enduits de façade. Les phénomènes mis en jeu sont une combinaison entre des agressions environnementales, la présence de micro-organismes et la bioréceptivité de la matrice cimentaire. L'influence de la carbonatation et de la lixiviation vont conduire à la diminution du pH de surface rendant le matériau favorable à l'encrassement biologique. L'influence de la composition chimique du support sur l'encrassement biologique a essentiellement été étudiée par l'ajout de composés biocides, notamment par l'ajout le  $\text{TiO}_2$ . Cependant, aucune d'entre elles n'a étudié l'influence de ciments à base d'aluminates de calcium sur leur résistance à la biodétérioration par les algues. La durabilité des matrices à base de ciment Portland (CEM) sont bien connus, quant à celle des ciments à base d'aluminates de calcium (CAC) est, a priori, essentiellement due à la présence d' $\text{AH}_3$  qui agit comme un agent passivant la surface, la protégeant des agressions.

Ainsi, l'objectif de ce travail était d'évaluer l'influence de différentes matrices cimentaires, à base de ciments Portland et d'aluminates de calcium sur leur résistance à l'encrassement par les algues. Le micro-organisme prépondérant identifié sur les façades en France est l'algue *Klebsormidium flaccidum*, nous l'avons donc sélectionnée pour nos essais de laboratoire. De plus, l'intérêt d'une évaluation en conditions réelles s'avère plus que nécessaire, afin d'évaluer la représentativité de nos essais de laboratoire. Deux rugosités et deux porosités ont été sélectionnées afin de coupler les caractéristiques chimiques des matrices cimentaires avec leurs caractéristiques physiques.

Les essais de laboratoire ont mis en évidence des effets de premier ordre et des effets de second ordre. La première partie de l'étude s'est focalisée sur la détermination de ces effets en fonction de chaque ciment. Ainsi, il a été établi que la carbonatation était un effet de premier ordre dans le cas des CEM B. Les CEM G ont une colonisation trop rapide pour pouvoir mettre en évidence l'effet prépondérant. L'effet de premier ordre qui régit la colonisation du CAC B et du CAC G est la porosité. Lorsque la colonisation est plus lente, il est alors possible de déterminer les effets de second ordre. Plus les temps de colonisation seront lents et plus les effets minoritaires seront mis en évidence.

La deuxième partie de l'étude en laboratoire a consisté à déterminer, pour chaque paramètre fixé (porosité, rugosité et carbonatation), l'influence de la composition chimique sur la colonisation des éprouvettes de mortier. Quels que soient les cas, les éprouvettes à base de CAC sont colonisées après celles à base de CEM. Cependant, lorsque la porosité augmente, les vitesses de colonisation sont plus élevées et masquent l'effet de la composition chimique. Ainsi, l'effet de la composition chimique est de second ordre. La carbonatation des éprouvettes conduit à mettre en évidence que c'est un effet de troisième ordre pour les éprouvettes de CEM B uniquement. Finalement, une augmentation de la rugosité des surfaces n'a qu'une très faible influence. En effet, malgré un recouvrement plus rapide, l'influence est minimisée par rapport à celle de la porosité et de la composition chimique.

Les résultats obtenus lors des essais *in situ* ont confirmé l'influence de la composition chimique sur la colonisation des éprouvettes de mortiers. Les seules formulations à être colonisées à plus de 20% sont celles à base de CEM, quel que soit le début d'exposition (en automne ou au printemps). Cependant, les

éprouvettes à base de CAC commencent à être colonisées au bout d'une vingtaine de mois. La diminution des vitesses de colonisation en présence des CAC observé sur les essais de laboratoire est exacerbée lors des essais *in situ*. Dans le cas des éprouvettes colonisées à plus de 20%, il a été possible d'observer l'influence des conditions météorologiques sur le taux de recouvrement. En effet, la quantité d'ensoleillement, la pluviométrie, la température et l'humidité relative jouent un rôle primordial dans l'encrassement biologique. Les épisodes neigeux et la chute des températures ont eu pour conséquence le décrochage des micro-organismes et donc la diminution du taux de recouvrement. Celui-ci augmente à nouveau lorsque le climat redevient plus favorable en termes d'ensoleillement et d'humidité.

L'influence de la composition chimique en milieu liquide a également été testée dans le cadre d'une étude complémentaire. Il a été envisagé de modifier la composition chimique du milieu nutritif de l'algue par ajout de soude, de chlorure d'aluminium et de silicate de sodium. Cette dernière partie nous a permis de montrer que l'effet du pH est observable mais relativement faible puisque *Klebsormidium flaccidum* est une algue qui peut se développer même à des pH de 10. L'ajout de silicate de sodium et de chlorure d'aluminium dans le milieu de culture montre également que lorsque la concentration de ces composés augmente, le développement des algues est plus lent, voire nul. Cependant un suivi de leur concentration au cours du temps de culture aurait pu confirmer l'effet de la composition chimique.

Plusieurs perspectives peuvent être dégagées de cette étude. Les essais de laboratoire nous permettent de tester un panel relativement important de formulations. Comme le pH de surface est un paramètre important dans la colonisation biologique, nous pourrions également envisager des formulations de mortier Portland contenant des adjuvants permettant de maintenir un pH élevé de la matrice cimentaire au cours du temps grâce à une diffusion progressive d'ions alcalins afin de ralentir l'encrassement biologique. Il serait également intéressant de tester des formulations techniques d'enduit de façade afin d'évaluer leurs vitesses d'encrassement, et pouvoir les comparer avec les conditions réelles d'exposition. De plus, une immersion complète des éprouvettes de mortier dans le milieu de culture permettrait d'améliorer l'évaluation du développement de la biomasse en présence de mortier.

La poursuite des essais *in situ* est primordiale. Un prélèvement des micro-organismes à la surface des éprouvettes nous permettrait également d'identifier s'il y a des souches majoritaires qui colonisent les éprouvettes et, si elles sont différentes selon les formulations. Les isothermes de sorption d'eau sous différentes conditions d'humidité et de températures pourraient fournir plus d'informations sur le comportement des éprouvettes exposées en conditions réelles. De plus une identification de l'évolution du réseau poreux et de la composition minéralogique des éprouvettes exposées *in situ* permettrait de suivre leur vieillissement et ainsi évaluer la représentativité de notre méthode de carbonatation accélérée.

Une évaluation plus approfondie du comportement de l'algue *Klebsormidium flaccidum* en conditions de stress pourrait également fournir des indications quant à son mécanisme d'accroche et de développement sur les surfaces. Une identification des substances polymériques extracellulaires qui interviennent dans les mécanismes d'adhésion permettrait de caractériser quelles sont leurs interactions avec les composés de la matrice cimentaire. De même qu'une identification des charges de surface qui entrent en jeu pourraient

nous aider dans la compréhension de ces mécanismes de colonisation. Enfin, l'utilisation de composés biocides tels que le dioxyde de titane, des nanoparticules d'argent ou des ammoniums quaternaires pourrait constituer des pistes supplémentaires pour limiter la colonisation. Il faudrait évidemment prendre en compte leur lixiviation potentiellement néfaste pour l'environnement.

# Références

- Abrusci, C., Marquina, D., Del Amo, A., Corrales, T., Catalina, F., 2006. A viscometric study of the biodegradation of photographic gelatin by fungi isolated from cinematographic films. *International Biodeterioration & Biodegradation* 58, 142–149.
- Adenot, F., 1992. Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment. Orléans.
- Agrawal Ram, K., Griesbach, R., Willuweit, T., 2009. Procédé de contrôle de la croissance d'algues. EP2111753 (A1).
- Alcocel, G.E., Garcés, P., Chinchón, S., 2000. General study of alkaline hydrolysis in calcium aluminate cement mortars under a broad range of experimental conditions. *Cement and Concrete Research* 30, 1689–1699.
- Allsopp, D., Seal, K., Gaylarde, C. C., 2004. Introduction, in: *Introduction to Biodeterioration*. Cambridge University Press.
- Ana, 2008. <http://www.konicaminolta.eu/fr/measuring-instruments/connaissances/couleur-et-apparence/analyse-des-couleurs-parlons-clair.html>
- Annuk, H., Moran, A.P., 2010. Chapter 39 - Microbial biofilm-related polysaccharides in biofouling and corrosion, in: Otto Holst, Patrick J. Brennan and Mark von Itzstein A2 - Otto Holst, P.J.B., Mark von Itzstein (Eds.), *Microbial Glycobiology*. Academic Press, San Diego, pp. 781–801.
- Arino, X., 1996. Factors affecting the colonization and distribution of cyanobacteria, algae and lichens in ancient mortars, in: 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin, 30 Sept.-4 Oct. 1996: Proceedings. S.N., Berlin, pp. 725–731.
- Ariño, X., Gomez-Bolea, A., Saiz-Jimenez, C., 1997. Lichens on ancient mortars. *International Biodeterioration & Biodegradation, The III International Symposium on Biodeterioration and Biodegradation* 40, 217–224.
- Ascaso, C., Wierzechos, J., Souza-Egipsy, V., De los Rios, A., Rodrigues, J.D., 2002. In situ evaluation of the biodeteriorating action of microorganisms and the effects of biocides on carbonate rock of the Jeronimos Monastery (Lisbon). *International Biodeterioration & Biodegradation* 49, 1–12.
- Atarijabarzadeh, S., Strömberg, E., Karlsson, S., 2011. Inhibition of biofilm formation on silicone rubber samples using various antimicrobial agents. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 1111–1118.
- Babushkin, V.I., 2011. *Thermodynamics of Silicates*, Softcover reprint of the original 1st ed. 1985 edition. ed. Springer.
- Bachmann, R.T., Edyvean, R.G.J., 2006. AFM study of the colonisation of stainless steel by *Aquabacterium commune*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 58, 112–118.
- Barberousse, H., 2006. Etude de la diversité des algues et cyanobactéries colonisant les revêtements de façade en France et recherche des facteurs favorisant leur implantation (PhD Thesis). Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.
- Barberousse, H., Ruot, B., Yéprémian, C., Boulon, G., 2007. An assessment of facade coatings against colonisation by aerial algae and cyanobacteria. *Building and Environment* 42, 2555–2561.
- Bastidas-Arteaga, E., Sánchez-Silva, M., Chateauneuf, A., Silva, M.R., 2008. Coupled reliability model of biodeterioration, chloride ingress and cracking for reinforced concrete structures. *Structural Safety* 30, 110–129.
- Bayoux, J.P., Letourneux, J.P., Verschaeve, M., 1990. Acidic Corrosion of High Alumina Cement. Presented at the Seminar High Alumina Cement, R. J. Mangabhai, London.
- Bellinzoni, A.M., Caneva, G., Ricci, S., 2003. Ecological trends in travertine colonisation by pioneer algae and plant communities. *International Biodeterioration & Biodegradation* 51, 203–210.
- Berger, R.L., Klemm, W.A., 1972. Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: Part II. Hydraulic calcium silicates and aluminates. *Cement and Concrete Research* 2, 647–652.
- Berger-Schunn, A., 1994. *Practical Color Measurement: A Primer for the Beginner, A Reminder for the Expert*, 1 edition. ed. Wiley-Interscience, New York.



- Blanco-Varela, M.T., Martínez-Ramírez, S., Vázquez, T., Sánchez-Moral, S., 2005. Role of alkalis of aggregate origin in the deterioration of CAC concrete. *Cement and Concrete Research* 35, 1698–1704.
- Bock, E., Sand, W., 1993. The microbiology of masonry biodeterioration. *Journal of applied bacteriology* 74, 503–514.
- Bourat, G., 1992. Fermentations\_Propriétés des Micro-organismes. *Techniques de l'Ingénieur* 10.
- Breitbach, A.M., Rocha, J.C., Gaylarde, Christine C., 2011. Influence of pigment on biodeterioration of acrylic paint films in Southern Brazil. *Journal of Coatings Technologies and Research* 8, 619–628.
- Busscher, H.J., Weerkamp, A.H., Van Der Mei, H.C., 1989. Physicochemical properties of oral streptococcal cell surfaces and their relation with adhesion to solid substrata in vitro and in vivo. *Colloids and surfaces* 42, 345–353.
- Carde, C., François, R., Torrenti, J.-M., 1996. Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: Modeling the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research* 26, 1257–1268.
- Carnazza, S., Marletta, G., Frasca, M., Fortuna, L., Guglielmino, S., 2011. Spatial Patterns of Microbial Retention on Polymer Surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology* - 25, 2255–2280.
- Cathalifaud, G., Ayele, J., Mazet, M., 1997. Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques: Constantes et stoechiométrie des complexes. Application au traitement de potabilisation des eaux. *Water Research* 31, 689–698.
- Chaussadent, T., 1997. Analyse des mécanismes de carbonatation du béton. Durabilité des bétons, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité 75–87.
- Chen, J.J., Thomas, J.J., Taylor, Hal F. W., Jennings, H.M., 2004. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, H. F. W. Taylor Commemorative Issue 34, 1499–1519.
- Chen, Q., Ke, Y., Zhang, Lina, Tyrer, M., Hills, C.D., Xue, G., 2009. Application of accelerated carbonation with a combination of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> in cement-based solidification/stabilization of heavy metal-bearing sediment. *Journal of Hazardous Materials* 166, 421–427.
- Concours Mines, 2004. Cours sur la Silice.
- Coutinho, M.L., Miller, A.Z., Gutierrez-Patricio, S., Hernandez-Marine, M., Gomez-Bolea, A., Rogerio-Candelera, M.A., Philips, A.J.L., Jurado, V., Saiz-Jimenez, C., Macedo, M.F., n.d. Microbial communities on deteriorated artistic tiles from Pena National Palace (Sintra, Portugal). *International Biodeterioration & Biodegradation*.
- Crispim, C.A., Gaylarde, P.M., Gaylarde, C.C., 2003. Algal and cyanobacterial biofilms on calcareous historic buildings. *Curr. Microbiol.* 46, 79–82.
- Cutler, N.A., Oliver, A.E., Viles, H.A., Ahmad, S., Whiteley, A.S., 2013. The characterisation of eukaryotic microbial communities on sandstone buildings in Belfast, UK, using TRFLP and 454 pyrosequencing. *International Biodeterioration & Biodegradation* 82, 124–133.
- Damidot, D., Glasser, F. P., 1992. Thermodynamic investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at 50°C and 85°C. *Cement and Concrete Research* 22, 1179–1191.
- Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D., Glasser, F. P., 2011. Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*, Special Issue: 13th International Congress on the Chemistry of Cement 41, 679–695.
- De Muynck, W., Ramirez, A.M., De Belie, N., Verstraete, W., 2009. Evaluation of strategies to prevent algal fouling on white architectural and cellular concrete. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 679–689.
- De Winder, B., Matthijs, H.C.P., Mur, L.R., 1990. The effect of dehydration and ion stress on carbon dioxide fixation in drought-tolerant phototrophic micro-organisms. *FEMS Microbiology Letters* 74, 33–38.
- Del Cura, G., Garcés, P., Alcocel, E.G., 1999. Petrographical analysis of calcium aluminate cement mortars: Scanning electron microscopy and transmitted light microscopy. *Cement and Concrete Research* 29, 1881–1885.
- Delair, S., 2008. Etude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires au moyen de produits pouzzolaniques. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Delmon, B., 1969. Introduction à la cinétique hétérogène. Editions TECHNIP.
- Deruelle, S., 1991. Rôle du support dans la croissance des microorganismes. *Materials and Structures* 24, 163–168.

- Diallo Garcia, S., 2012. Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs. Pierre et Marie Curie, Paris.
- Dobretsov, S., Abed, R.M.M., Voolstra, C.R., 2013. The effect of surface colour on the formation of marine micro and macrofouling communities. *Biofouling* 29, 617–627.
- Dubosc, A., Escadeillas, G., Blanc, P., 2001. Characterization of biological stains on external concrete walls and influence of concrete as underlying material. *Cement and Concrete Research* 31, 1613–1617.
- Engelsen, C.J., Van der Sloot, H.A., Wibetoe, G., Petkovic, G., Stoltenberg-Hansson, E., Lund, W., 2009. Release of major elements from recycled concrete aggregates and geochemical modelling. *Cement and Concrete Research* 39, 446–459.
- EPFL, 2013. Cours en ligne EPFL \_ Chimie d'hydratation.
- Escadeillas, G., Bertron, A., Ringot, E., Blanc, P., Dubosc, A., 2009. Accelerated testing of biological stain growth on external concrete walls. *Materials and structure* 42, 937–945.
- Fernández Bertos, M., Simons, S., Hills, C., Carey, P., 2004. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials* 112, 193–205.
- Fernández-Carrasco, L., Rius, J., Miravittles, C., 2008. Supercritical carbonation of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research* 38, 1033–1037.
- Finlay, J.A., Callow, M.E., Linnea, I.K., Lopez, G.P., Callow, J.A., 2002. The influence of surface wettability on the adhesion strength of settled spores of the green alga *Enteromorpha* and the diatom *Amphora*. *Integr. Comp. Biol.* 42, 1116–1122.
- Flemming, P.D.H.-C., 2009. Why Microorganisms Live in Biofilms and the Problem of Biofouling, in: *Marine and Industrial Biofouling*, Springer Series on Biofilms. Springer Berlin Heidelberg, pp. 3–12.
- Flores, M., Lorenzo, J., Gómez-Alarcón, G., 1997. Algae and bacteria on historic monuments at Alcala de Henares, Spain. *International Biodeterioration & Biodegradation*, The III International Symposium on Biodeterioration and Biodegradation 40, 241–246.
- Flori, J.P., 1992. Influence des conditions climatiques sur le mouillage et le séchage d'une façade verticale. *Cahiers du centre scientifique et technique du bâtiment CSTB* 332, 12.
- Fogg, G.E., 2001. Algal adaptation to stress - Some general remarks, in: *Algal adaptation to environmental stresses*, Rai- L. C. pp. 1–19.
- Folliot, A., Buil, M., 1982. Chapitre 12 : La structuration progressive de la pierre de ciment, in: *Le Béton hydraulique: connaissance et pratique*. Presses de l'École nationale des ponts et chaussées, Paris, pp. 223–236.
- Frasse, F., Pokrovsky, O.S., Schott, J., Meunier, J.-D., 2006. Surface properties, solubility and dissolution kinetics of bamboo phytoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1939–1951.
- Gadelmawla, E.S., Koura, M.M., Maksoud, T.M.A., Elewa, I.M., Soliman, H.H., 2002. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology* 123, 133–145.
- García Calvo, J.L., Hidalgo, A., Alonso, C., Fernández Luco, L., 2010. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression. *Cement and Concrete Research* 40, 1290–1297.
- Gasanov, R., Aliyeva, S., Arao, S., Ismailova, A., Katsuta, N., Kitade, H., Yamada, S., Kawamori, A., Mamedov, F., 2007. Comparative study of the water oxidizing reactions and the millisecond delayed chlorophyll fluorescence in photosystem II at different pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 86, 160–164.
- Gaspar, P.L., Brito, J. de, 2008. Quantifying environmental effects on cement-rendered facades: A comparison between different degradation indicators. *Building and Environment* 43, 1818–1828.
- Gaylarde, C.C., Gaylarde, P.M., 2005. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *International Biodeterioration & Biodegradation* 55, 131–139.
- Gaylarde C.C., Gaylarde, P.M., 2005. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *International biodeterioration & biodegradation* 55, 131–139.
- Gaylarde C.C., Morton, L.H.G., Loh, K., Shirakawa, M.A., 2011. Biodeterioration of external architectural paint films – A review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 1189–1198.

- Gaylarde, P.M., Englert, G., Ortega-Morales, O., Gaylarde, C.C., 2006. Lichen-like colonies of pure *Trentepohlia* on limestone monuments. *International Biodeterioration & Biodegradation* 58, 119–123.
- Gaylarde, C.C., Ribas Silva, M., Warscheid, T., 2003. Microbial impact on building materials: an overview. *Materials and structure, Microbial impacts on building materials - Weathering and conservation* 36, 342–352.
- Gazzano, C., Favero-Longo, S.E., Iacomussi, P., Piervittori, R., 2012. Biocidal effect of lichen secondary metabolites against rock-dwelling microcolonial fungi, cyanobacteria and green algae. *International Biodeterioration & Biodegradation*.
- Giannantonio, D.J., Kurth, J.C., Kurtis, K.E., Sobecky, P.A., 2009. Effects of concrete properties and nutrients on fungal colonization and fouling. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 252–259.
- Gladis, F., Schumann, R., 2011. Influence of material properties and photocatalysis on phototrophic growth in multi-year roof weathering. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 36–44.
- Glasser, F.P., Kindness, A., Stronach, S.A., 1999. Stability and solubility relationships in AFm phases: Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. *Cement and Concrete Research* 29, 861–866.
- Goñi, S., Guerrero, A., Lorenzo, M.P., 2006. Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium. *Journal of Hazardous Materials* 137, 1608–1617.
- Grant, C., 1982. Fouling of terrestrial substrates by algae and implications for control - A review. *International Biodeterioration Bulletin* 57–65.
- Grant, C., Bravery, A.F., 1985. A new method for assessing the resistance of stone to algal disfigurement and the efficacy of chemical inhibitors. Princes Risborough Laboratory.
- Graziani, L., Quagliarini, E., Osimani, A., Aquilanti, L., Clementi, F., Yéprémian, C., Lariccia, V., Amoroso, S., D’Orazio, M., 2013. Evaluation of inhibitory effect of TiO<sub>2</sub> nanocoatings against microalgal growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions. *Building and Environment* 64, 38–45.
- Gu, J.-D., Ford, T.E., Berke, N.S., Mitchell, R., 1998. Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 41, 101–109.
- Guillitte, O., 1995. Bioreceptivity: a new concept for building ecologies studies. *Science of The Total Environment* 167, 215–220.
- Guillitte, O., Dreesen, R., 1995. Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of buildings materials. *Science of The Total Environment* 167, 365–374.
- Hajj Chéhadé, M., Damidot, D., 2010. Biodétérioration de mortiers armés par *Acidithiobacillus thiooxidans*. Douai, Nord, France.
- Herisson, J., 2012. Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d’assainissement : étude comparative du ciment d’aluminat de calcium et du ciment Portland. Université Paris-Est.
- Herrera, L.K., Videla, Hector A., 2009. Surface analysis and materials characterization for the study of biodeterioration and weathering effects on cultural property. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 813–822.
- Herrera, L.K., Videla, Héctor A., 2004. The importance of atmospheric effects on biodeterioration of cultural heritage constructional materials. *International Biodeterioration & Biodegradation, 12th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium (Biosorption and Bioremediation III)* 54, 125–134.
- Hirata-Koizumi, M., Fujii, S., Ono, A., Hirose, A., Imai, T., Ogawa, K., Ema, M., Nishikawa, A., 2011. Two-generation reproductive toxicity study of aluminium sulfate in rats. *Reproductive Toxicology* 31, 219–230.
- Hondjuila Miokono, E., 2013. Essai de biodétérioration de mortier par une succession de bactéries sulfoxydantes neutrophiles/acidophiles (Géosciences). Université de Lille, Douai.
- Houst, Y.F., 1992. Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie (Sciences). EPFL, Lausanne.
- Infoclimat, 2014. Climatologie de l’année 2014 à Cambrai-Epinoy - Infoclimat <http://www.infoclimat.fr/climatologie/annee/2014/cambrai-epinoy/valeurs/07017.html>
- Irving, T.E., Allen, D.G., 2011. Species and material considerations in the formation and development of microalgal biofilms. *Appl Microbiol Biotechnol* 92, 283–294.
- Israelachvili, J.N., 2010. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press.

- Jaffe, R., 2005. First Line Comprehensive Care. Part II: Anthropogenic Xenobiotics in Functional Medicine. Managing Persisting Bioaccumulating Pollutants: Toxic Minerals, Biocides, Hormone Mimics, Solvents, and Chemical Disruptors. *Seminars in Integrative Medicine* 3, 79–92.
- Jain, A., Bhadauria, S., Kumar, V., Chauhan, R.S., 2009. Biodeterioration of sandstone under the influence of different humidity levels in laboratory conditions. *Building and Environment* 44, 1276–1284.
- James, R.J., Underwood, A.J., 1994. Influence of colour of substratum on recruitment of spirorbid tubeworms to different types of intertidal boulders. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 181, 105–115.
- Jenni, A., Holzer, L., Zurbriggen, R., Herwegh, M., 2005. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. *Cement and Concrete Research* 35, 35–50.
- Jorand, F., Boué-Bigne, F., Block, J.C., Urbain, V., 1998. Hydrophobic/hydrophilic properties of activated sludge exopolymeric substances. *Water Science and Technology* 37, 307–315.
- Kamali, S., Gérard, B., Moranville, M., 2003. Modelling the leaching kinetics of cement-based materials— influence of materials and environment. *Cement and Concrete Composites, Concrete Durability* 25, 451–458.
- Kao, C.-T., 2009. Procédé pour l'inhibition de la croissance d'algues. EP2057900 (A1).
- Kariya, K., Demiral, T., Sasaki, T., Tsuchiya, Y., Turkan, I., Sano, T., Hasezawa, S., Yamamoto, Y., 2013. A novel mechanism of aluminium-induced cell death involving vacuolar processing enzyme and vacuolar collapse in tobacco cell line BY-2. *Journal of Inorganic Biochemistry* 128, 196–201.
- Karlik, S.J., Eichhorn, G.L., Lewis, P.N., Crapper, D.R., 1980. Interaction of aluminum species with deoxyribonucleic acid. *Biochemistry* 19, 5991–5998.
- Karsten, U., Holzinger, A., 2014. Green algae in alpine biological soil crust communities: acclimation strategies against ultraviolet radiation and dehydration. *Biodivers Conserv* 23, 1845–1858.
- Kuzel, H.-J., 1996. Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cements. *Cement and Concrete Composites, Delayed Ettringite Formation* 18, 195–203.
- Lamberet, S., 2005. Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate (PhD Thesis). École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne.
- Leliaert, F., Smith, D.R., Moreau, H., Herron, M., Verbruggen, H., Delwiche, C.F., De Clerck, O., 2012. Phylogeny and Molecular Evolution of the Green Algae. *Critical Reviews in Plant sciences* 1–46.
- Lewis, L.A., McCourt, R.M., 2004. Green algae and the origin of land plants. *American Journal of Botany* 91, 1535–1556.
- Lindemann, J., Holtkamp, E., Herrmann, R., 1990. The impact of aluminium on green algae isolated from two hydrochemically different headwater streams, Bavaria, Germany. *Environmental Pollution* 67, 61–77.
- Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D., 2011. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010* 41, 1244–1256.
- MacMullen, J., Zhang, Z., Dhakal, H.N., Radulovic, J., Karabela, A., Tozzi, G., Hannant, S., Alshehri, M.A., Buhé, V., Herodotou, C., Totomis, M., Bennett, N., 2014. Silver nanoparticulate enhanced aqueous silane/siloxane exterior facade emulsions and their efficacy against algae and cyanobacteria biofouling. *International Biodeterioration & Biodegradation* 93, 54–62.
- Malatrait, M.-C., 1992. Propriétés hydriques du mortier pour enduits de façades en relation avec sa structure poreuse. Mise en œuvre, durabilité. Institut National Polytechnique, Toulouse.
- Manso, S., Mestres, G., Ginebra, M.P., De Belie, N., Segura, I., Aguado, A., 2014a. Development of a low pH cementitious material to enlarge bioreceptivity. *Construction and Building Materials* 54, 485–495.
- Manso, S., Muynck, W.D., Segura, I., Aguado, A., Steppe, K., Boon, N., De Belie, N., 2014b. Bioreceptivity evaluation of cementitious materials designed to stimulate biological growth. *Science of The Total Environment* 481, 232–241.
- Marchat, D., 2005. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – Etude cinétique et thermodynamique. Limoges.
- Martinez, T., Bertron, A., Escadeillas, G., Ringot, E., 2014. Algal growth inhibition on cement mortar: Efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination. *International Biodeterioration & Biodegradation* 89, 115–125.



- Matschei, T., Glasser, F.P., 2010. Temperature dependence, 0 to 40 °C, of the mineralogy of Portland cement paste in the presence of calcium carbonate. *Cement and Concrete Research* 40, 763–777.
- Meunier, J.-D., 2003. Le rôle des plantes dans le transfert du silicium à la surface des continents. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 1199–1206.
- Meunier, J.-D., Alexandre, A., Colin, F., Braun, J.-J., 2001. Interet de l'étude du cycle biogéochimique du silicium pour interpréter la dynamique des sols tropicaux. *Bulletin de la Société Géologique de France* 172, 533–538.
- Miller, A.Z., Sanmartín, P., Pereira-Pardo, L., Dionísio, A., Saiz-Jimenez, C., Macedo, M.F., Prieto, B., 2012. Bioreceptivity of building stones: A review. *Science of The Total Environment* 426, 1–12.
- Miller, J.K., Badawy, H.T., Clemons, C., Kreider, K.L., Wilber, P., Milsted, A., Young, G., 2012. Development of the *Pseudomonas aeruginosa* mushroom morphology and cavity formation by iron-starvation: A mathematical modeling study. *Journal of Theoretical Biology* 308, 68–78.
- Morton, L.H.G., Greenway, D.L.A., Gaylarde, C.C., Surman, S.B., 1998. Consideration of some implications of the resistance of biofilms to biocides. *International Biodeterioration & Biodegradation* 41, 247–259.
- Mukherjee, A.K., Rai, S.K., Bordoloi, N.K., 2011. Biodegradation of waste chicken-feathers by an alkaline  $\beta$ -keratinase (Mukartinase) purified from a mutant *Brevibacillus* sp. strain AS-S10-II. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 1229–1237.
- Murat, M., 1982. Murat, M., “Stabilité thermique des alum inates de calcium hydrates et phases apparentées. Caractérisation par le méthodes thermoanalytiques”, *Proc. Int. Sem. Calcium Aluminates*, Torino, Italy, 59-82, 1982, in: *Proc. Int. Cem. Calcium Aluminates*. Presented at the Sem. Calcium Aluminates, Torino, Italy, pp. 59–82.
- Nagao, M., Matsui, K., Uemura, M., 2008. *Klebsormidium flaccidum*, a charophycean green alga, exhibits cold acclimation that is closely associated with compatible solute accumulation and ultrastructural changes. *Plant, Cell & Environment* 31, 872–885.
- Nagao, M., Uemura, M., 2008. Cold acclimation of a green alga, *Klebsormidium flaccidum*: A comparison with higher land plants. *Cryobiology* 57, 320.
- Neuville, N., 2008. Étude et modélisation de l'altération physico-chimique de matériaux de cimentation des puits pétroliers. École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Newman, J., Choo, B.S., 2003. *Advanced Concrete Technology 1: Constituent Materials*. Butterworth-Heinemann.
- Noctor, G., Rees, D., Young, A., Horton, P., 1991. The relationship between zeaxanthin, energy-dependent quenching of chlorophyll fluorescence, and trans-thylakoid pH gradient in isolated chloroplasts. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 1057, 320–330.
- Novis, P.M., 2006. Taxonomy of *Klebsormidium* (*Klebsormidiales*, Charophyceae) in New Zealand streams and the significance of low-pH habitats. *Phycologia* 45, 293–301.
- Ortega-Calvo, J.J., Hernandez-Marine, M., Saiz-Jimenez, C., 1991. Biodeterioration of building materials by cyanobacteria and algae. *International Biodeterioration* 28, 165–185.
- Pakrashi, S., Dalai, S., Chandrasekaran, Natarajan, Mukherjee, A., 2014. Trophic transfer potential of aluminium oxide nanoparticles using representative primary producer (*Chlorella ellipsoidea*) and a primary consumer (*Ceriodaphnia dubia*). *Aquatic Toxicology* 152, 74–81.
- Pakrashi, S., Dalai, S., T.C., P., Trivedi, S., Myneni, R., Raichur, A.M., Chandrasekaran, N., Mukherjee, A., 2013. Cytotoxicity of aluminium oxide nanoparticles towards fresh water algal isolate at low exposure concentrations. *Aquatic Toxicology* 132–133, 34–45.
- Perméabilité du sol 2006.  
[ftp://ftp.fao.org/fi/CDrom/FAO\\_training/FAO\\_training/general/x6706f/x6706f09.htm](ftp://ftp.fao.org/fi/CDrom/FAO_training/FAO_training/general/x6706f/x6706f09.htm)
- Petrone, L., 2013. Molecular surface chemistry in marine bioadhesion. *Advances in Colloid and Interface Science* 195–196, 1–18.
- Plank, J., 2004. Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 66, 1–9.
- Poborilova, Z., Opatrilova, R., Babula, P., 2013. Toxicity of aluminium oxide nanoparticles demonstrated using a BY-2 plant cell suspension culture model. *Environmental and Experimental Botany* 91, 1–11.
- Poellmann, H., Kuzel, H.-J., Wenda, R., 1990. Solid solution of ettringites part I: incorporation of OH<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in 3CaO.A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.32H<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research* 20, 941–947.

- Poinot, T., Govin, A., Grosseau, P., 2013. Impact of hydroxypropylguars on the early age hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 44, 69–76.
- Poinot, T., Govin, A., Grosseau, P., 2014. Influence of hydroxypropylguars on rheological behavior of cement-based mortars. *Cement and Concrete Research* 58, 161–168.
- Popescu, D., 2003. Biocide composition for the control of material biodeterioration. RO122005 (B1).
- Pourchez, J., Ruot, B., Debayle, J., Pourchez, E., Grosseau, P., 2010. Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 40, 242–252.
- Prabagar, S., Hodson, M.J., Evans, D.E., 2011. Silicon amelioration of aluminium toxicity and cell death in suspension cultures of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.). *Environmental and Experimental Botany* 70, 266–276.
- Prescott, L.M., Harley, J.P., Klein, D.A., 2003. Microbiologie. De Boeck Supérieur.
- Q-Lab, 2014. Normes utilisées par les professionnels du vieillissement naturel Q-Lab.
- Quiroz-Vázquez, P., Sigee, D.C., White, K. N., 2010. Bioavailability and toxicity of aluminium in a model planktonic food chain (*Chlamydomonas*–*Daphnia*) at neutral pH. *Limnologia - Ecology and Management of Inland Waters* 40, 269–277.
- Radulovic, J., MacMullen, J., Zhang, Z., Dhakal, H.N., Hannant, S., Daniels, L., Elford, J., Herodotou, C., Totomis, M., Bennett, N., 2013. Biofouling resistance and practical constraints of titanium dioxide nanoparticulate silane/siloxane exterior facade treatments. *Building and Environment* 68, 150–158.
- Ramachandran, V.S., Beaudoin, J.J., 1999. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. William Andrew Pub, Park Ridge, NJ ;Norwich, NY.
- Regnault, O., 2008. Étude de la réactivité de minéraux purs en présence de CO<sub>2</sub> supercritique : mesure de la cinétique de carbonatation de la portlandite. École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- RILEM, 1972. Carbonatation. *Materials and Structures* 5, 53–62.
- Rindi, F., Guiry, M.D., 2004. Composition and spatial variability of terrestrial algal assemblages occurring at the bases of urban walls in Europe. *Phycol.* 43, 225–235.
- Rindi, F., Guiry, M.D., López-Bautista, J.M., 2008. Distribution, morphology and phylogeny of *Klebsormidium* (Klebsormidiales, Charophyceae) in urban environments in Europe. *Journal of Phycology* 44, 1529–1540.
- Rindi, F., Mikhailyuk, T.I., Sluiman, H.J., Friedl, T., López-Bautista, J.M., 2011. Phylogenetic relationships in Interfilum and *Klebsormidium* (Klebsormidiophyceae, Streptophyta). *Molecular Phylogenetics and Evolution* 58, 218–231.
- Roberts, D.J., Nica, D., Zuo, G., Davis, J.L., 2002. Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies. *International Biodeterioration & Biodegradation* 49, 227–234.
- Roberts, T.A., 1995. Microbial growth and survival: Developments in predictive modelling. *International Biodeterioration & Biodegradation* 36, 297–309.
- Rosenhahn, A., Finlay, J.A., Pettit, M.E., Ward, A., Wirges, W., Gerhard, R., Callow, M.E., Grunze, M., Callow, J.A., 2009. Zeta potential of motile spores of the green alga *Ulva linza* and the influence of electrostatic interactions on spore settlement and adhesion strength. *Biointerphases* 4, 7–11.
- Roux, S., 2008. Evaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle (PhD Thesis). INSA, Strasbourg.
- Saillio, M., 2012. Interactions physico-chimiques ions-matrice dans les bétons sains ou carbonatés : influence sur le transport ionique. Université Paris-Est.
- Saiz-Jimenez, C., 1997. Biodeterioration vs biodegradation: the role of microorganisms in the removal of pollutants deposited on historic buildings. *International Biodeterioration & Biodegradation* 40, 225–232.
- San, N.O., Kuşungöz, C., Tümtaş, Y., Yaşa, Ö., Ortaç, B., Tekinay, T., 2014. Novel one-step synthesis of silica nanoparticles from sugarbeet bagasse by laser ablation and their effects on the growth of freshwater algae culture. *Particuology* 17, 29–35.
- Sand, W., 1997. Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates—A general mechanistic overview. *International Biodeterioration & Biodegradation, The III International Symposium on Biodeterioration and Biodegradation* 40, 183–190.
- Schmidt, R., 1997. Monte Carlo simulation of bioadhesion. *International Biodeterioration & Biodegradation* 40, 29–36.

- ScienceDaily, 2012. Biological concrete for constructing “living” building materials with lichens, mosses  
ScienceDaily. <http://www.sciencedaily.com/releases/2012/12/121220080310.htm>
- Scrivener, K.L., Capmas, A., 2003. 13 - Calcium Aluminate Cements, in: Lea’s Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition). Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 713–782.
- Sekar, R., Venugopalan, V.P., Satpathy, K.K., Nair, K.V.K., Rao, V.N.R., 2004. Laboratory studies on adhesion of microalgae to hard substrates. *Hydrobiologia* 512, 109–116.
- Shirakawa, M. A., Loh, K., John, V. M., Silva, M.E.S., Gaylarde, C. C., 2011. Biodeterioration of painted mortar surfaces in tropical urban and coastal situations: Comparison of four paint formulations. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 669–674.
- Shirakawa, M.A., Tavares, R.G., Gaylarde, C.C., Taqueda, M.E.S., Loh, Kai, John, Vanderley Moacyr, 2010. Climate as the most important factor determining anti-fungal biocide performance in paint films. *Science of The Total Environment, Special Section: Integrating Water and Agricultural Management Under Climate Change* 408, 5878–5886.
- Škaloud, P., 2006. Variation and taxonomic significance of some morphological features in European strains of *Klebsormidium* (Klebsormidiophyceae, Streptophyta). *Nova Hedwigia* 83, 533–550.
- Škaloud, P., Nemjová, K., Veselá, J., Černá, K., Neustupa, J., 2011. A multilocus phylogeny of the desmid genus *Micrasterias* (Streptophyta): Evidence for the accelerated rate of morphological evolution in protists. *Molecular Phylogenetics and Evolution* 61, 933–943.
- Soleng, A., Poléo, A.B.S., Bakke, T.A., 2005. Toxicity of aqueous aluminium to the ectoparasitic monogenean *Gyrodactylus salaris*. *Aquaculture* 250, 616–620.
- Stauber, J.L., Florence, T.M., 1989. The effect of culture medium on metal toxicity to the marine diatom *Nitzschia closterium* and the freshwater green alga *Chlorella pyrenoidosa*. *Water Research* 23, 907–911.
- Stevens, A.E., McCarthy, B.C., Vis, M.L., 2001. Metal Content of *Klebsormidium*-Dominated (Chlorophyta) Algal Mats from Acid Mine Drainage Waters in Southeastern Ohio. *Journal of the Torrey Botanical Society* 128, 226.
- Sutherland, I.W., 2001. The biofilm matrix – an immobilized but dynamic microbial environment. *Trends in Microbiology* 9, 222–227.
- Takehiko, H., 1999. Calcul de conversion de l’énergie lumineuse.  
<http://www.fb.u-tokai.ac.jp/WWW/hoshi/env/light.html>
- Taylor, H. F. W., 1997. *Cement Chemistry*. Thomas Telford.
- Thiery, M., 2005. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques. Ecole des Ponts ParisTech.
- Tomaselli, L., Lamenti, G., Bosco, M., Tiano, P., 2000. Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46, 251–258.
- Tran, T.H., 2011. Influence des caractéristiques intrinsèques d’un mortier sur son encrassement biologique. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Tran, T.H., Govin, A., Guyonnet, R., Grosseau, P., Lors, C., Damidot, D., Deves, O., Ruot, B., 2014. Influence of the intrinsic characteristics of mortars on their biofouling by pigmented organisms: Comparison between laboratory and field-scale experiments. *International Biodeterioration & Biodegradation* 86, Part C, 334–342.
- Tran, T.H., Govin, A., Guyonnet, R., Grosseau, P., Lors, C., Damidot, D., Devès, O., Ruot, B., 2013. Avrami’s law based kinetic modeling of colonization of mortar surface by alga *Klebsormidium flaccidum*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 79, 73–80.
- Tran, T.H., Govin, A., Guyonnet, R., Grosseau, P., Lors, C., Garcia-Diaz, E., Damidot, D., Devès, O., Ruot, B., 2012. Influence of the intrinsic characteristics of mortars on biofouling by *Klebsormidium flaccidum*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 70, 31–39.
- Turakhia, M.H., Cooksey, K.E., Characklis, W.G., 1983. Influence of a calcium-specific chelant on biofilm removal. *Applied and environmental microbiology* 46, 1236–1238.
- Urzi, C., Albertano, P., 2001. Studying phototrophic and heterotrophic microbial communities on stone monuments, in: Ron J. Doyle (Ed.), *Methods in Enzymology, Microbial Growth in Biofilms - Part A: Developmental and Molecular Biological Aspects*. Academic Press, pp. 340–355.
- Valentini, F., Diamanti, A., Palleschi, G., 2010. New bio-cleaning strategies on porous building materials affected by biodeterioration event. *Applied Surface Science* 256, 6550–6563.



- Védrine, C., 2003. Exploitation de signaux biologiques pour la réalisation de capteurs environnementaux. Application à la construction d'un biocapteur à micro-algues immobilisées et d'une bioélectrode à enzyme immobilisée. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Verbeck, G., 1958. Carbonation of hydrated Portland Cement, in: *Cement and Concrete*, ASTM Special Technique Publication.
- Verdier, T., Coutand, M., Bertron, A., Roques, C., 2014. A review of indoor microbial growth across building materials and sampling and analysis methods. *Building and Environment* 80, 136–149.
- Walton, R.C., McCrohan, C.R., Livens, F., White, Keith N., 2010. Trophic transfer of aluminium through an aquatic grazer–omnivore food chain. *Aquatic Toxicology* 99, 93–99.
- Warscheid, T., Braams, J., 2000. Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46, 343–368.
- Waters, E.R., 2003. Molecular adaptation and the origin of land plants. *Molecular Phylogenetics and Evolution* 29, 456–463.
- Welton, R.G., Ribas Silva, M., Gaylarde, C., 2005. Techniques applied to the study of microbial impact on building materials. *Materials and structure, RILEM* 38, 883–893.
- Whitehead, K.A., Verran, J., 2007. The effect of surface properties and application method on the retention of *Pseudomonas aeruginosa* on uncoated and titanium-coated stainless steel. *International Biodeterioration & Biodegradation* 60, 74–80.
- Whitekettle, W.K., Wisler, J., 1982. Composition algicide et procédé de contrôle de la croissance d'algues dans des systèmes aqueux. EP0058274A1.
- Wiktor, V., 2006. Biodétérioration d'une matrice cimentaire par des champignons : Mise au point d'un test accéléré de laboratoire (PhD Thesis). Ecole Nationale Supérieure des Mines (ENSM), Saint Etienne.
- Wiktor, V., De Leo, F., Urzi, C., Guyonnet, R., Grosseau, P., Garcia-Diaz, E., 2009. Accelerated laboratory test to study fungal biodeterioration of cementitious matrix. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 1061–1065.
- Wong, D., Jee, G., Merkelo, H., 1980. Effects of bulk pH and of monovalent and divalent cations on chlorophyll a fluorescence and electron transport in pea thylakoids. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 592, 546–558.
- Wood, M., Cooper, J.E., 1988. Acidity, aluminium and multiplication of *Rhizobium trifolii*: Effects of initial inoculum density and growth phase. *Soil Biology and Biochemistry* 20, 83–87.
- Woodburn, K., Walton, R., McCrohan, C., White, K., 2011. Accumulation and toxicity of aluminium-contaminated food in the freshwater crayfish, *Pacifastacus leniusculus*. *Aquatic Toxicology* 105, 535–542.
- Younsi, A., 2011. Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales. Université de La Rochelle.
- Zhang, L., Glasser, F.P., 2005. Investigation of the microstructure and carbonation of CSA-based concretes removed from service. *Cement and concrete Research* 35, 2252–2260.
- Zhou, Q., Glasser, F.P., 2001. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C. *Cement and Concrete Research* 31, 1333–1339.



## Annexes 1 : Complément du Chapitre II

## Minéralogie des ciments anhydres

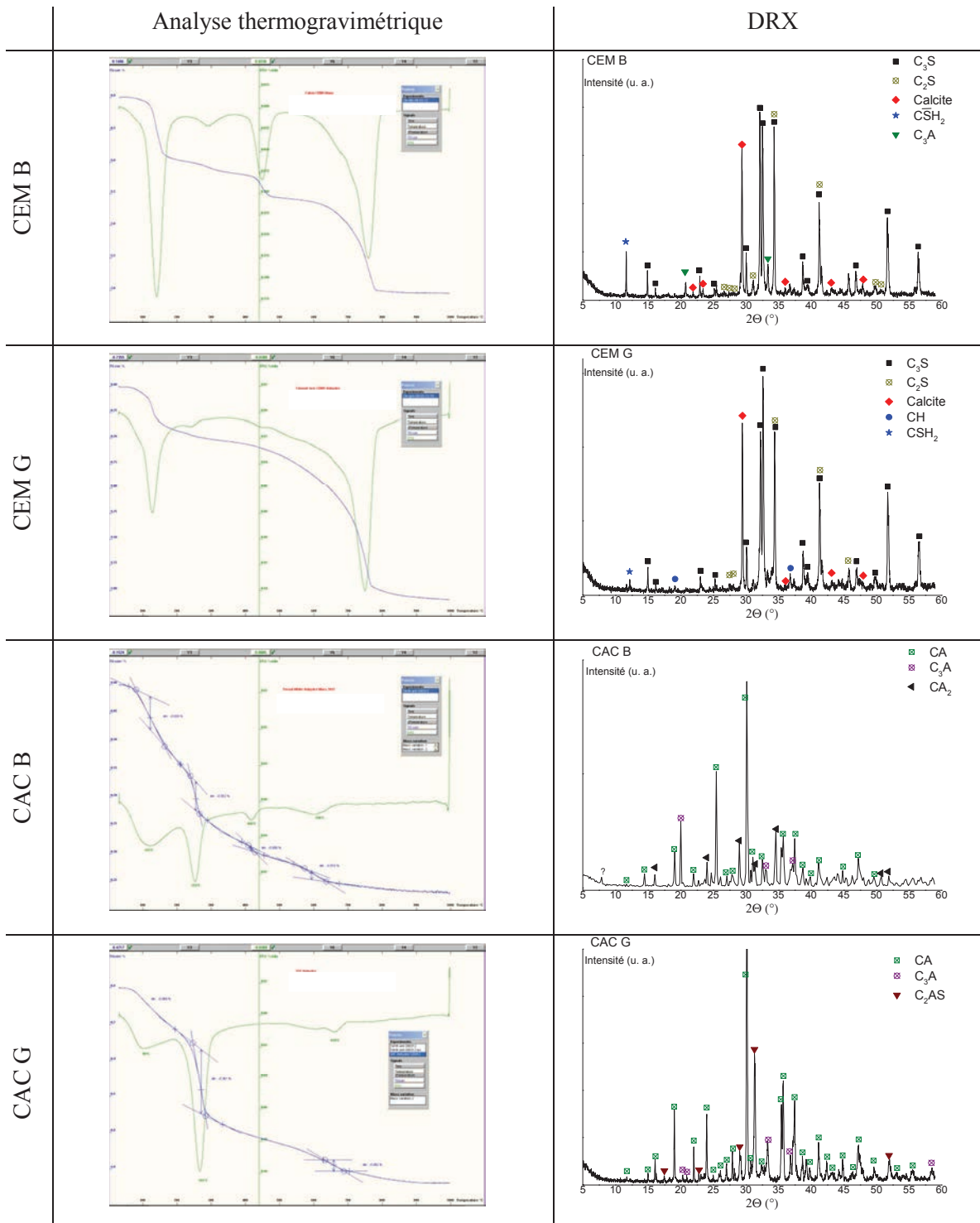
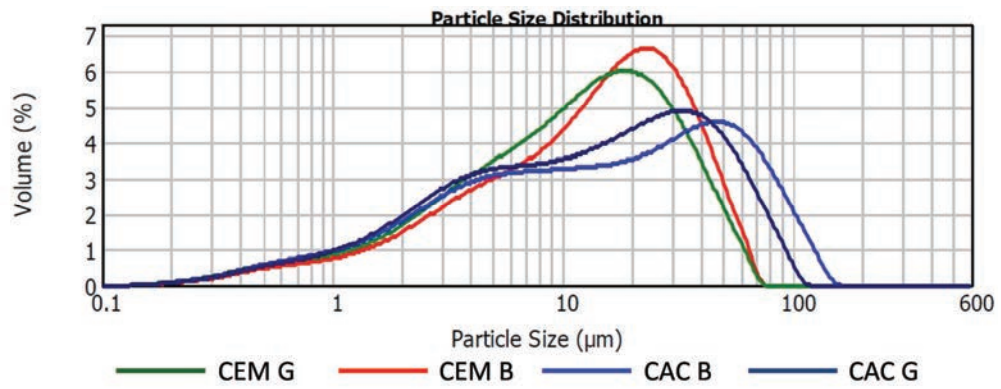


Figure 1 : Minéralogie des ciments anhydres

## Granulométrie des ciments

Méthode de mesure en voie sèche\_3bars, 30% d'obscurité, 60 secondes d'analyse.



**Figure 2 :** Granulométrie des ciments anhydres

# Caractérisations complémentaires de l'éther de cellulose

## Analyse granulométrique

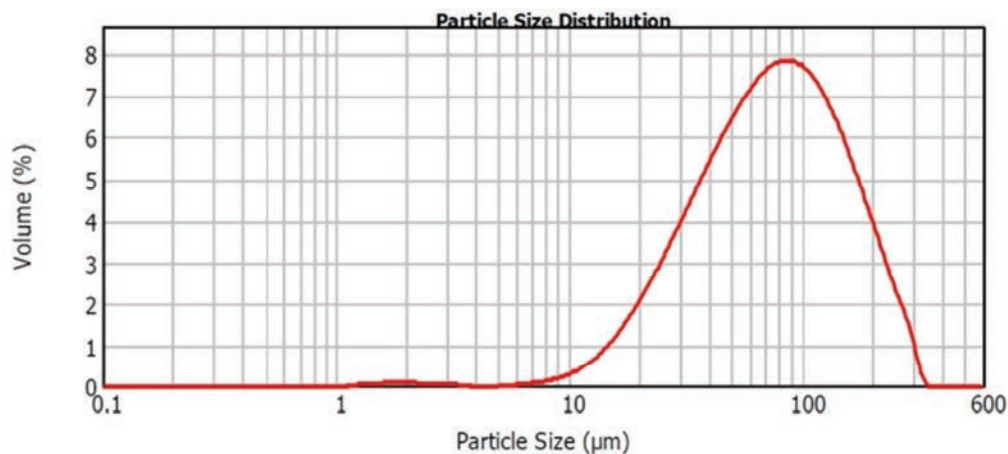


Figure 3 : Analyse granulométrique de l'éther de cellulose HEMC

## Rétention d'eau

La capacité de rétention d'eau de l'éther de cellulose a été mesurée selon les deux normes en vigueur : la DIN 18555-7 et l'ASTM C 1506-09.

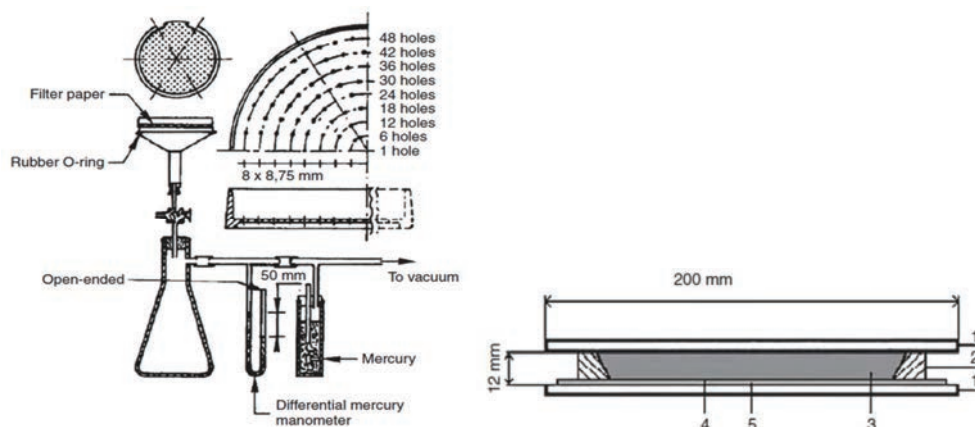


Figure 4 : Schéma de principe de la mesure de rétention d'eau selon l'ASTM C 1506-09

L'essai DIN est réalisé 5 min après la gâchée et l'on mesure la perte d'eau par succion d'un papier filtre absorbant pendant 5 min. La seconde méthode consiste à placer le mortier dans une coupelle 15 min après la gâchée et à appliquer une dépression de 50 mmHg pendant 15 min, puis à déterminer par pesée la différence de masse avant et après la dépression. Dans les deux cas, la rétention d'eau exprimée en % correspond à la masse de liquide perdue par rapport à la masse initiale de mortier. **La capacité de rétention d'eau de notre éther de cellulose HEMC obtenue selon l'ASTM est de 98,9% et celle obtenue selon la DIN est de 99,2%.**

## Minéralogie des mortiers

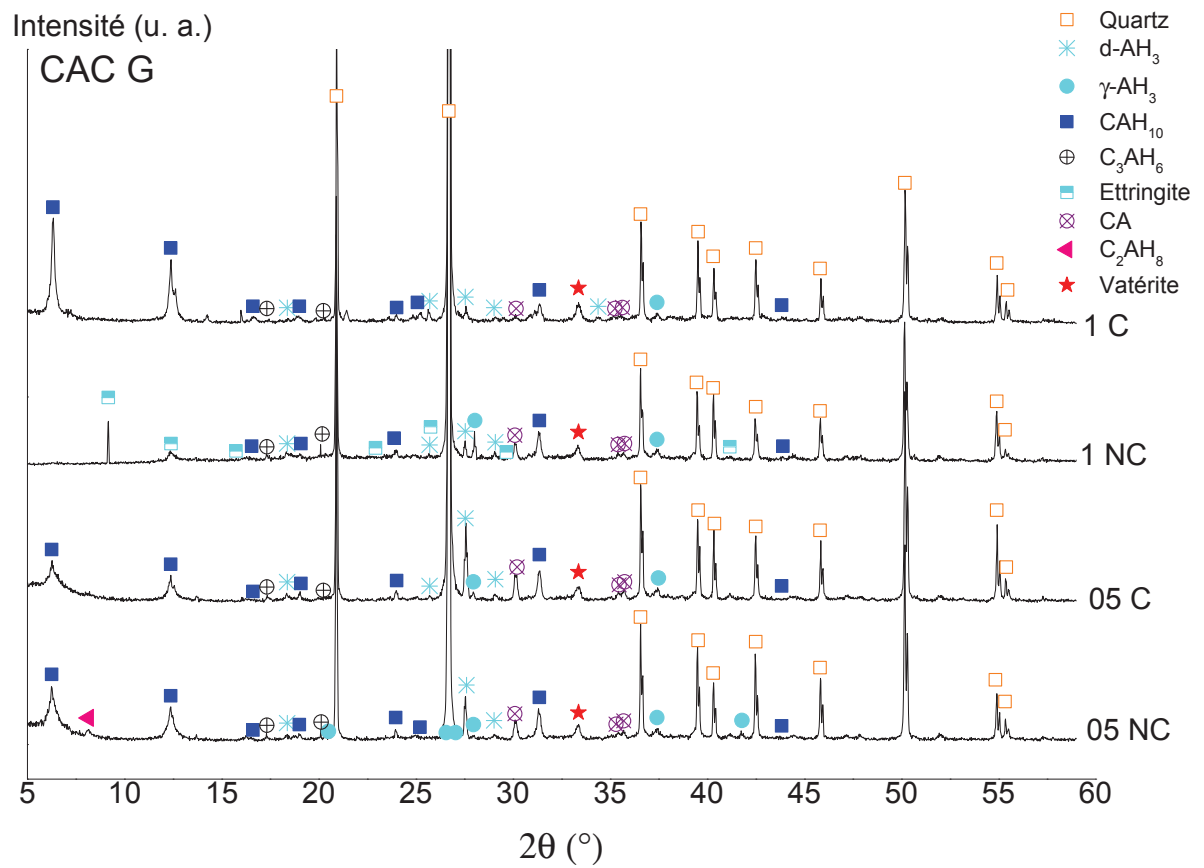


Figure 5 : Analyse poudre CAC G

## Macro de traitement d'image : Détermination du taux de recouvrement

```

Sub main
Dim Excel As Object
Dim WkBook as Object
Dim Sheet As Object
Dim c As Object
Dim Cell As Object
Dim Result() As Double
Set Excel = CreateObject("excel.application")
Set WkBook = Excel.Workbooks
WkBook.Add
Set Sheet = Excel.ActiveSheet
Set c = Sheet.Cells
Set cell = c.Item(1, 1)
cell.value = "Date"
Set cell = c.Item(1, 2)
cell.value = "Jour"
Set cell = c.Item(1, 3)
cell.value = "Area"
    i = 2
    j = 3
aphsetimagedirectory "C:\Program Files\ADC\IS-AA\Aphelion\zzzyyxx"
ChDrive(Left$(AphInstallationPath(), 1))
ChDir (AphInstallationPath() + "\zzzyyxx ")
v$ = CurDir$
Set cell = c.Item(i, 1)
cell.value = Right$(v$, 6)
    v$ = Dir$("*.*bmp")
While (v$ <> "")
    b$ = Mid$(v$, 9, 3)
    If b$ = "AAA" then
        original = AphImgNew("Origin")
        AphImgRead original, v$
        AphImgRGBToYIQ original, AphImgNew("Image 0"), AphImgColorToRGB AphImg("Image 0"),
AphImgNew("Image 0-0"), AphImgNew("Image 1-0"), AphImgNew("Image 2-0") AphImgThreshold
AphImg("Image 2-0"), AphImgNew("Image 3-0"), AphThreshold(-55,-10) AphImgErodeReconsOpen

```



*AphImg("Image 3-0"), AphImgNew("Image 4-0"), AphNamedSElement("Disk",1), AphNamedNgbGraph("2D 8-connected") AphImgDilateReconsClose AphImg("Image 4-0"), AphImgNew("Image 5-0"), AphNamedSElement("Disk",1), AphNamedNgbGraph("2D 8-connected") AphImgArea AphImg("Image 5-0"), Result*

*AphImgFreeAll*

*End If*

*Set cell = c.Item(i,j)*

*cell.value = Result(0)*

*Set cell = c.Item(1,j)*

*cell.value = v\$*

*v\$ = Dir\$*

*j = j + 1*

*Wend*

*Excel.Visible = true*

*End Sub*

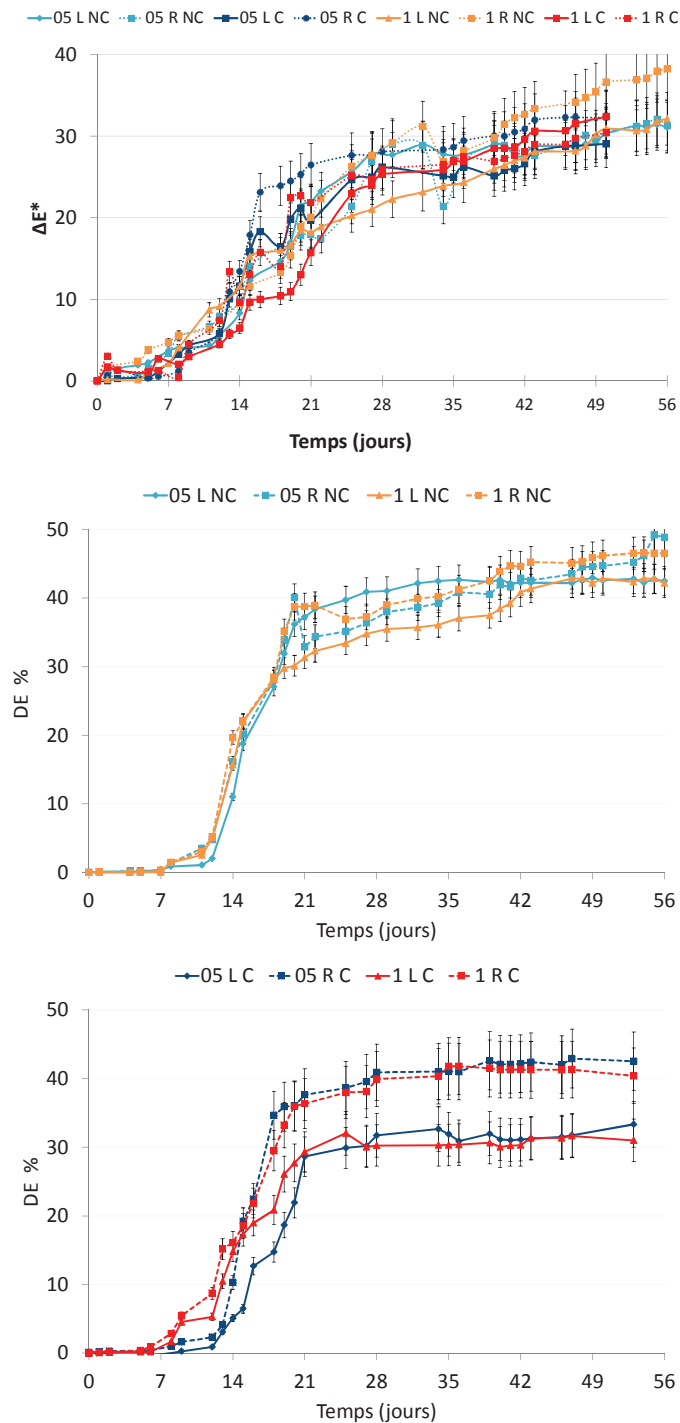
## Annexes 2 : Compléments du Chapitre III

### Caractérisation des inocula

**Tableau 1 :** DO (760nm), masse sèche, fluorescence et pH des inoculas avant chaque essai de biodétérioration

| <b>Formulation testée</b> | <b>DO</b>       | <b>MS (mg/L)</b> | <b>Fluorescence Chl (<math>\times 10^4</math>)</b> | <b>pH suspension</b> |
|---------------------------|-----------------|------------------|--|----------------------|
| CEM B NC                  | $0,56 \pm 0,05$ | $356 \pm 3$      | $28 \pm 3$   | $8,7 \pm 0,2$        |
| CEM B C                   | $0,56 \pm 0,05$ | $356 \pm 3$      | $28 \pm 3$   | $8,7 \pm 0,2$        |
| CEM G NC                  | $0,62 \pm 0,08$ | $424 \pm 5$      | $32 \pm 8$   | $8,5 \pm 0,2$        |
| CEM G C                   | $0,59 \pm 0,09$ | $395 \pm 5$      | $31 \pm 7$   | $8,3 \pm 0,2$        |
| CAC B NC                  | $0,62 \pm 0,08$ | $424 \pm 5$      | $32 \pm 8$   | $8,5 \pm 0,2$        |
| CAC B C                   | $0,56 \pm 0,05$ | $356 \pm 3$      | $28 \pm 3$   | $8,7 \pm 0,2$        |
| CAC G NC                  | $0,62 \pm 0,08$ | $424 \pm 5$      | $32 \pm 8$   | $8,5 \pm 0,2$        |
| CAC G C                   | $0,59 \pm 0,09$ | $395 \pm 5$      | $31 \pm 7$   | $8,3 \pm 0,2$        |

## Colorimétrie du CEM G



**Figure 6 :** Densités d'encrassement des éprouvettes de CEM G

Comme cela a été constaté sur les taux de recouvrements déterminés par analyse d'image, l'influence de la carbonatation, de la rugosité et de la porosité sont très faibles sur les vitesses d'encrassement des éprouvettes à base de CEM G.

# Tableau de résultats

**Tableau 2 : Résultats des essais de biodétérioration laboratoire**

|               |                 | $t_i$       | $t_{1/2}$   | $t_f$       | Rugosités ( $\mu\text{m}$ ) | P% totale   | pH          |
|---------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------|-------------|-------------|
| CEM B 05 L NC | CEM 05 L NC-1   | 15,0        | 32,0        | 35,0        | 48                          | 20,7        | 11,6        |
|               | CEM 05 L NC-2   | 16,0        | 32,0        | 35,0        | 43                          | 19,3        | 11,4        |
|               | CEM 05 L NC-3   | 17,5        | 32,0        | 35,0        | 37                          | 19,5        | 11,5        |
|               | Moyenne         | <b>16,2</b> | <b>32,0</b> | <b>35,0</b> | <b>42</b>                   | <b>19,8</b> | <b>11,5</b> |
|               | Ecart type      | 1,3         | 0,0         | 0,0         | 5                           | 0,8         | 0,1         |
| CEM B 05 R NC | CEM B 05 R NC-1 | 8,0         | 20,0        | 30,0        | 217                         | 20,6        | 11,4        |
|               | CEM B 05 R NC-2 | 8,0         | 21,0        | 32,0        | 253                         | 20,2        | 11,7        |
|               | CEM B 05 R NC-3 | 9,0         | 20,0        | 33,0        | 223                         | 19,5        | 11,7        |
|               | CEM B 05 R NC-4 | 7,0         | 20,0        | 28,0        | 183                         | 21,4        | 11,6        |
|               | Moyenne         | <b>8,0</b>  | <b>20,3</b> | <b>30,8</b> | <b>219</b>                  | <b>20,4</b> | <b>11,6</b> |
| Ecart type    | 0,8             | 0,5         | 2,2         | 28          | 0,8                         | 0,1         |             |
| CEM B 1 L NC  | CEM B 1 L NC-1  | 12,5        | 24,5        | 35,0        | 26                          | 33,5        | 11,2        |
|               | CEM B 1 L NC-2  | 11,0        | 24,5        | 36,0        | 27                          | 32,6        | 11,2        |
|               | CEM B 1 L NC-3  | 8,0         | 24,5        | 32,0        | 29                          | 35,2        | 11,2        |
|               | CEM B 1 L NC-4  | 10,5        | 23,0        | 33,0        | 30                          | 36,7        | 11,2        |
|               | Moyenne         | <b>10,5</b> | <b>24,1</b> | <b>34,0</b> | <b>28</b>                   | <b>34,5</b> | <b>11,2</b> |
| Ecart type    | 1,9             | 0,8         | 1,8         | 2           | 1,8                         | 0,0         |             |
| CEM B 1 R NC  | CEM B 1 R NC-1  | 10,0        | 10,0        | 31,0        | 190                         | 33,3        | 11,0        |
|               | CEM B 1 R NC-2  | 10,5        | 13,0        | 36,0        | 223                         | 32,7        | 11,0        |
|               | CEM B 1 R NC-3  | 7,0         | 12,5        | 33,0        | 246                         | 32,9        | 11,0        |
|               | CEM B 1 R NC-4  | 8,0         | 13,5        | 31,0        | 199                         | 36,0        | 10,8        |
|               | CEM B 1 R NC-5  | 6,5         | 12,5        | 29,0        | 188                         | 36,0        | 11,0        |
| Moyenne       | <b>8,4</b>      | <b>12,3</b> | <b>32,0</b> | <b>209</b>  | <b>34,2</b>                 | <b>11,0</b> |             |
| Ecart type    | 1,8             | 1,4         | 2,6         | 25          | 1,7                         | 0,1         |             |
| CEM B 05 L C  | CEM B 05 L C-1  | 2,5         | 10,0        | 21,0        | 57                          | 13,7        | 8,6         |
|               | CEM B 05 L C-2  | 3,0         | 10,5        | 22,0        | 48                          | 15,3        | 8,8         |
|               | CEM B 05 L C-3  | 3,5         | 13,5        | 24,0        | 35                          | 16,5        | 8,7         |
|               | Moyenne         | <b>3,0</b>  | <b>11,3</b> | <b>22,3</b> | <b>47</b>                   | <b>15,2</b> | <b>8,7</b>  |
|               | Ecart type      | 0,5         | 1,9         | 1,5         | 11                          | 1,4         | 0,1         |
| CEM B 05 R C  | CEM B 05 R C-1  | 2,0         | 8,0         | 14,0        | 130                         | 16,6        | 8,8         |
|               | CEM B 05 R C-2  | 3,0         | 9,0         | 15,0        | 251                         | 14,2        | 8,9         |
|               | CEM B 05 R C-3  | 2,0         | 10,0        | 16,0        | 197                         | 14,5        | 8,6         |
|               | CEM B 05 R C-4  | 3,0         | 9,0         | 15,0        | 153                         | 15,4        | 8,5         |
|               | Moyenne         | <b>2,5</b>  | <b>9,0</b>  | <b>15,0</b> | <b>183</b>                  | <b>15,2</b> | <b>8,7</b>  |
| Ecart type    | 0,6             | 0,8         | 0,8         | 53          | 1,1                         | 0,2         |             |
| CEM B 1 L C   | CEM B 1 L C-1   | 2,0         | 7,0         | 10,0        | 58                          | 33,5        | 8,8         |
|               | CEM B 1 L C-2   | 2,0         | 6,0         | 13,0        | 39                          | 35,6        | 8,9         |
|               | CEM B 1 L C-3   | 2,0         | 7,0         | 12,0        | 47                          | 35,2        | 9,0         |
|               | CEM B 1 L C-4   | 2,0         | 7,0         | 10,0        | 24                          | 36,7        | 8,7         |
|               | Moyenne         | <b>2,0</b>  | <b>6,8</b>  | <b>11,3</b> | <b>42</b>                   | <b>35,3</b> | <b>8,9</b>  |
| Ecart type    | 0,0             | 0,5         | 1,5         | 14          | 1,3                         | 0,1         |             |
| CEM B 1 R C   | CEM B 1 R C-1   | 3,0         | 5,0         | 10,0        | 111                         | 33,3        | 8,9         |
|               | CEM B 1 R C-2   | 2,0         | 5,0         | 10,0        | 153                         | 36,7        | 9,0         |
|               | CEM B 1 R C-3   | 3,0         | 6,0         | 11,0        | 155                         | 35,9        | 9,0         |
|               | CEM B 1 R C-4   | 3,0         | 4,0         | 13,0        | 193                         | 34,0        | 9,0         |
|               | CEM B 1 R C-5   | 3,0         | 4,0         | 12,0        | 160                         | 35,0        | 9,0         |
| Moyenne       | <b>2,8</b>      | <b>4,8</b>  | <b>11,2</b> | <b>154</b>  | <b>35,0</b>                 | <b>9,0</b>  |             |
| Ecart type    | 0,4             | 0,8         | 1,3         | 29          | 1,4                         | 0,1         |             |

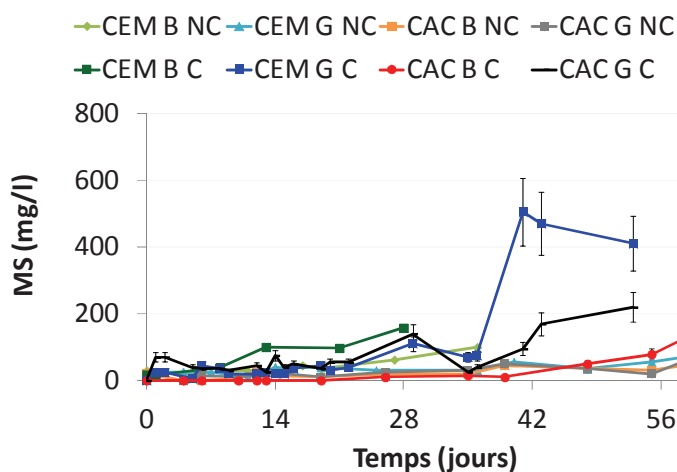
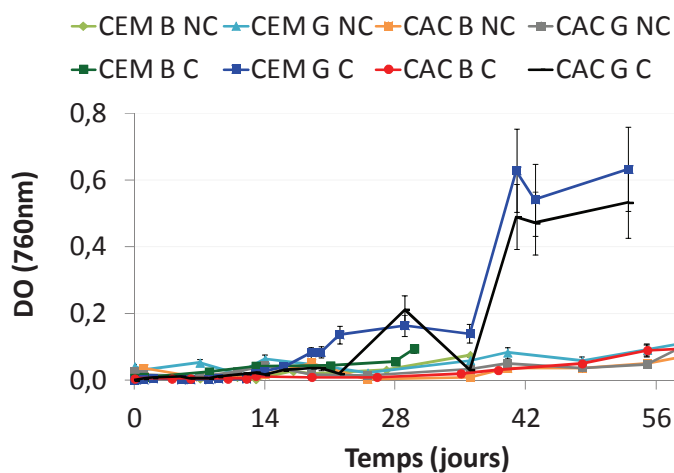
|                      |                 | $t_i$    | $t_{1/2}$ | $t_f$     | Rugosités ( $\mu\text{m}$ ) | P% totale   | pH          |
|----------------------|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------------------------|-------------|-------------|
| <b>CEM G 05 L NC</b> | CEM G 05 L NC-1 | 5        | 14        | 47        | 63                          | 24,0        | 11,5        |
|                      | CEM G 05 L NC-2 | 5        | 17        | 47        | 77                          | 23,3        | 11,8        |
|                      | CEM G 05 L NC-3 | 6        | 15        | 47        | 51                          | 23,4        | 11,6        |
|                      | CEM G 05 L NC-4 | 5        | 14        | 40        | 56                          | 24,5        | 11,7        |
|                      | Moyenne         | <b>5</b> | <b>15</b> | <b>45</b> | <b>62</b>                   | <b>23,8</b> | <b>11,6</b> |
|                      | Ecart type      | 1        | 1         | 4         | 11                          | 0,6         | 0,1         |
| <b>CEM G 05 R NC</b> | CEM G 05 R NC-1 | 6        | 13        | 47        | 183                         | 26,5        | 12,0        |
|                      | CEM G 05 R NC-2 | 6        | 13        | 41        | 166                         | 24,8        | 12,1        |
|                      | CEM G 05 R NC-3 | 6        | 13        | 43        | 184                         | 23,9        | 11,1        |
|                      | CEM G 05 R NC-4 | 6        | 14        | 43        | 142                         | 23,3        | 12,1        |
|                      | Moyenne         | <b>6</b> | <b>13</b> | <b>44</b> | <b>169</b>                  | <b>24,6</b> | <b>11,8</b> |
|                      | Ecart type      | 0        | 1         | 3         | 20                          | 1,4         | 0,5         |
| <b>CEM G 1 L NC</b>  | CEM G 1 L NC-1  | 5        | 14        | 54        | 49                          | 38,9        | 12,2        |
|                      | CEM G 1 L NC-2  | 5        | 15        | 49        | 40                          | 38,7        | 12,0        |
|                      | CEM G 1 L NC-3  | 6        | 15        | 51        | 35                          | 39,2        | 12,0        |
|                      | CEM G 1 L NC-4  | 2        | 14        | 54        | 37                          | 39,3        | 12,4        |
|                      | Moyenne         | <b>5</b> | <b>14</b> | <b>52</b> | <b>40</b>                   | <b>39,0</b> | <b>12,2</b> |
|                      | Ecart type      | 2        | 0         | 2         | 6                           | 0,3         | 0,2         |
| <b>CEM G 1 R NC</b>  | CEM G 1 R NC-1  | 5        | 13        | 41        | 87                          | 39,1        | 12,1        |
|                      | CEM G 1 R NC-2  | 6        | 13        | 43        | 96                          | 37,5        | 11,8        |
|                      | CEM G 1 R NC-3  | 6        | 13        | 48        | 112                         | 39,7        | 11,7        |
|                      | CEM G 1 R NC-4  | 5        | 13        | 34        | 74                          | 38,3        | 12,6        |
|                      | Moyenne         | <b>6</b> | <b>13</b> | <b>42</b> | <b>92</b>                   | <b>38,6</b> | <b>12,0</b> |
|                      | Ecart type      | 1        | 0         | 6         | 16                          | 1,0         | 0,4         |
| <b>CEM G 05 L C</b>  | CEM G 05 L C-1  | 4        | 12        | 38        | 28                          | 22,0        | 8,4         |
|                      | CEM G 05 L C-2  | 4        | 11        | 38        | 31                          | 21,9        | 8,8         |
|                      | CEM G 05 L C-3  | 3        | 12        | 28        | 25                          | 21,3        | 9,2         |
|                      | CEM G 05 L C-4  | 3        | 11        | 38        | 36                          | 21,4        | 9,2         |
|                      | Moyenne         | <b>4</b> | <b>11</b> | <b>36</b> | <b>30</b>                   | <b>21,6</b> | <b>8,9</b>  |
|                      | Ecart type      | 0        | 0         | 5         | 5                           | 0,3         | 0,4         |
| <b>CEM G 05 R C</b>  | CEM G 05 R C-1  | 6        | 11        | 37        | 224                         | 24,2        | 8,9         |
|                      | CEM G 05 R C-2  | 5        | 11        | 35        | 196                         | 24,8        | 8,9         |
|                      | CEM G 05 R C-3  | 6        | 11        | 36        | 210                         | 22,6        | 8,5         |
|                      | CEM G 05 R C-4  | 6        | 13        | 36        | 205                         | 23,9        | 9,1         |
|                      | Moyenne         | <b>6</b> | <b>12</b> | <b>36</b> | <b>209</b>                  | <b>23,9</b> | <b>8,8</b>  |
|                      | Ecart type      | 1        | 1         | 1         | 12                          | 0,9         | 0,3         |
| <b>CEM G 1 L C</b>   | CEM G 1 L C-1   | 9        | 14        | 38        | 42                          | 35,4        | 8,8         |
|                      | CEM G 1 L C-2   | 8        | 15        | 36        | 34                          | 36,8        | 9,0         |
|                      | CEM G 1 L C-3   | 5        | 12        | 36        | 31                          | 34,7        | 9,0         |
|                      | CEM G 1 L C-4   | 6        | 13        | 36        | 44                          | 35,9        | 8,8         |
|                      | Moyenne         | <b>7</b> | <b>13</b> | <b>37</b> | <b>38</b>                   | <b>35,7</b> | <b>8,9</b>  |
|                      | Ecart type      | 2        | 1         | 1         | 6                           | 0,9         | 0,1         |
| <b>CEM G 1 R C</b>   | CEM G 1 R C-1   | 2        | 10        | 35        | 157                         | 35,1        | 8,9         |
|                      | CEM G 1 R C-2   | 3        | 10        | 27        | 235                         | 35,9        | 8,9         |
|                      | CEM G 1 R C-3   | 3        | 10        | 28        | 126                         | 33,2        | 8,9         |
|                      | CEM G 1 R C-4   | 3        | 10        | 36        | 134                         | 36,0        | 9,0         |
|                      | Moyenne         | <b>3</b> | <b>10</b> | <b>31</b> | <b>163</b>                  | <b>35,0</b> | <b>8,9</b>  |
|                      | Ecart type      | 0        | 0         | 5         | 50                          | 1,3         | 0,0         |

|                     |                 | $t_i$     | $t_{1/2}$ | $t_f$     | Rugosités ( $\mu\text{m}$ ) | P% totale   | pH           |
|---------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------|-------------|--------------|
| <b>CAC B 05 NC</b>  | CAC B 05 L NC-1 | 15        | 61        | 75        | 32                          | 17.4        | 11.42        |
|                     | CAC B 05 L NC-2 | 13        | 55        | 75        | 25                          | 15.0        | 11.78        |
|                     | CAC B 05 L NC-3 | 20        | 55        | 75        | 22                          | 18.4        | 11.61        |
|                     | CAC B 05 L NC-4 | 17        | 55        | 74        | 16                          | 18.2        | 11.88        |
|                     | Moyenne         | <b>16</b> | <b>56</b> | <b>75</b> | <b>24</b>                   | <b>17.2</b> | <b>11.67</b> |
|                     | Ecart type      | 3         | 3         | 1         | 7                           | 1.5         | 0.20         |
| <b>CAC B 05 NC</b>  | CAC B 05 R C-1  | 9         | 37        | 61        | 144                         | 19.5        | 10.51        |
|                     | CAC B 05 R C-2  | 8         | 41        | 67        | 142                         | 17.3        | 10.73        |
|                     | CAC B 05 R C-3  | 8         | 42        | 67        | 113                         | 19.0        | 10.89        |
|                     | CAC B 05 R C-4  | 12        | 42        | 64        | 153                         | 17.7        | 11.36        |
|                     | Moyenne         | <b>9</b>  | <b>40</b> | <b>65</b> | <b>138</b>                  | <b>18.4</b> | <b>10.88</b> |
|                     | Ecart type      | 2         | 2         | 3         | 17                          | 1.1         | 0.36         |
| <b>CAC B 1 NC</b>   | CAC B 1 L NC-1  | 13        | 18        | 50        | 53                          | 33.2        | 12.23        |
|                     | CAC B 1 L NC-2  | 10        | 21        | 39        | 47                          | 32.8        | 11.19        |
|                     | CAC B 1 L NC-3  | 11        | 22        | 43        | 42                          | 33.0        | 11.28        |
|                     | CAC B 1 L NC-4  | 10        | 21        | 48        | 49                          | 32.7        | 11.80        |
|                     | Moyenne         | <b>11</b> | <b>21</b> | <b>45</b> | <b>48</b>                   | <b>33.0</b> | <b>11.62</b> |
|                     | Ecart type      | 1         | 2         | 5         | 5                           | 0.2         | 0.48         |
| <b>CAC B 1 NC</b>   | CAC 1 B R NC-1  | 12        | 15        | 29        | 141                         | 33.7        | 12.86        |
|                     | CAC 1 B R NC-2  | 12        | 15        | 34        | 146                         | 33.3        | 10.99        |
|                     | CAC 1 B R NC-3  | 13        | 15        | 32        | 176                         | 34.6        | 11.12        |
|                     | CAC 1 B R NC-4  | 10        | 15        | 41        | 154                         | 33.9        | 12.81        |
|                     | Moyenne         | <b>12</b> | <b>15</b> | <b>34</b> | <b>154</b>                  | <b>33.9</b> | <b>11.94</b> |
|                     | Ecart type      | 1         | 0         | 5         | 16                          | 0.6         | 1.03         |
| <b>CAC B 05 L C</b> | CAC B 05 L C-1  | 11        | 40        | 70        | 32                          | 17.4        | 8.62         |
|                     | CAC B 05 L C-2  | 5         | 40        | 70        | 25                          | 15.0        | 8.72         |
|                     | CAC B 05 L C-3  | 5         | 53        | 68        | 22                          | 18.4        | 8.86         |
|                     | CAC B 05 L C-4  | 6         | 40        | 70        | 16                          | 18.2        | 8.73         |
|                     | Moyenne         | <b>7</b>  | <b>43</b> | <b>70</b> | <b>24</b>                   | <b>17.2</b> | <b>8.73</b>  |
|                     | Ecart type      | 3         | 7         | 1         | 7                           | 1.5         | 0.10         |
| <b>CAC B 05 R C</b> | CAC B 05 R C-1  | 6         | 31        | 60        | 144                         | 20.5        | 8.97         |
|                     | CAC B 05 R C-2  | 6         | 33        | 59        | 142                         | 20.3        | 8.97         |
|                     | CAC B 05 R C-3  | 6         | 41        | 66        | 113                         | 22.0        | 8.86         |
|                     | CAC B 05 R C-4  | 6         | 34        | 66        | 153                         | 22.7        | 9.05         |
|                     | Moyenne         | <b>6</b>  | <b>35</b> | <b>63</b> | <b>138</b>                  | <b>21.4</b> | <b>8.96</b>  |
|                     | Ecart type      | 0         | 4         | 4         | 17                          | 1.2         | 0.08         |
| <b>CAC B 1 L C</b>  | CAC 1 B L C-1   | 6         | 14        | 35        | 53                          | 37.2        | 8.94         |
|                     | CAC 1 B L C-2   | 6         | 15        | 24        | 47                          | 37.8        | 8.95         |
|                     | CAC 1 B L C-3   | 6         | 17        | 35        | 42                          | 37.0        | 8.95         |
|                     | CAC 1 B L C-4   | 5         | 15        | 26        | 49                          | 37.7        | 8.95         |
|                     | Moyenne         | <b>5</b>  | <b>15</b> | <b>30</b> | <b>48</b>                   | <b>37.5</b> | <b>8.95</b>  |
|                     | Ecart type      | 0         | 1         | 6         | 5                           | 0.4         | 0.01         |
| <b>CAC B 1 R C</b>  | CAC B 1 R C-1   | 6         | 12        | 18        | 141                         | 39.7        | 8.36         |
|                     | CAC B 1 R C-2   | 5         | 13        | 28        | 146                         | 37.3        | 8.88         |
|                     | CAC B 1 R C-3   | 5         | 13        | 27        | 176                         | 38.6        | 9.16         |
|                     | Moyenne         | <b>5</b>  | <b>12</b> | <b>24</b> | <b>154</b>                  | <b>38.5</b> | <b>8.80</b>  |
|                     | Ecart type      | 0         | 0         | 6         | 19                          | 1.2         | 0.41         |

|                      |                 | $t_l$     | $t_{1/2}$ | $t_f$     | Rugosité ( $\mu\text{m}$ ) | P% totale   | pH          |
|----------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|-------------|-------------|
| <b>CAC G 05 L NC</b> | CAC G 05 L NC-1 | 71        | 84        | 95        | 28                         | 17,7        | 11,9        |
|                      | CAC G 05 L NC-2 | 53        | 77        | 88        | 31                         | 17,2        | 11,8        |
|                      | CAC G 05 L NC-3 | 58        | 83        | 88        | 46                         | 17,8        | 11,7        |
|                      | CAC G 05 L NC-4 | 51        | 76        | 89        | 33                         | 16,2        | 11,9        |
|                      | Moyenne         | <b>58</b> | <b>80</b> | <b>90</b> | <b>34</b>                  | <b>17,3</b> | <b>11,8</b> |
|                      | Ecart type      | 9         | 4         | 3         | 8                          | 0,7         | 0,1         |
| <b>CAC G 05 R NC</b> | CAC G 05 R NC-1 | 15        | 61        | 81        | 237                        | 17,8        | 10,9        |
|                      | CAC G 05 R NC-2 | 14        | 62        | 82        | 246                        | 16,8        | 10,8        |
|                      | CAC G 05 R NC-3 | 15        | 63        | 82        | 196                        | 17,6        | 10,7        |
|                      | CAC G 05 R NC-4 | 14        | 65        | 84        | 210                        | 18,9        | 11,2        |
|                      | Moyenne         | <b>14</b> | <b>63</b> | <b>82</b> | <b>222</b>                 | <b>17,8</b> | <b>10,9</b> |
|                      | Ecart type      | 0         | 2         | 1         | 23                         | 0,9         | 0,2         |
| <b>CAC G 1 L NC</b>  | CAC G 1 L NC-1  | 20        | 27        | 54        | 23                         | 37,0        | 11,5        |
|                      | CAC G 1 L NC-2  | 19        | 29        | 61        | 26                         | 37,7        | 11,3        |
|                      | CAC G 1 L NC-3  | 20        | 28        | 53        | 34                         | 33,7        | 11,8        |
|                      | CAC G 1 L NC-4  | 19        | 28        | 55        | 36                         | 34,6        | 11,7        |
|                      | Moyenne         | <b>19</b> | <b>28</b> | <b>56</b> | <b>30</b>                  | <b>35,7</b> | <b>11,6</b> |
|                      | Ecart type      | 0         | 1         | 4         | 6                          | 1,9         | 0,2         |
| <b>CAC G 1 R NC</b>  | CAC G 1 R NC-1  | 13        | 20        | 34        | 305                        | 36,1        | 11,6        |
|                      | CAC G 1 R NC-2  | 15        | 26        | 35        | 299                        | 35,4        | 11,4        |
|                      | CAC G 1 R NC-3  | 14        | 25        | 34        | 257                        | 39,8        | 11,4        |
|                      | CAC G 1 R NC-4  | 14        | 25        | 36        | 264                        | 33,8        | 10,7        |
|                      | Moyenne         | <b>14</b> | <b>24</b> | <b>35</b> | <b>281</b>                 | <b>36,3</b> | <b>11,3</b> |
|                      | Ecart type      | 1         | 3         | 1         | 24                         | 2,6         | 0,4         |
| <b>CAC G 05 L C</b>  | CAC 05 L C-1    | 7         | 37        | 53        | 28                         | 15,3        | 9,0         |
|                      | CAC 05 L C-2    | 9         | 35        | 47        | 31                         | 16,4        | 9,0         |
|                      | CAC 05 L C-3    | 9         | 37        | 53        | 46                         | 17,3        | 8,8         |
|                      | CAC 05 L C-4    | 6         | 37        | 53        | 33                         | 14,3        | 8,8         |
|                      | Moyenne         | <b>8</b>  | <b>37</b> | <b>52</b> | <b>34</b>                  | <b>15,8</b> | <b>8,9</b>  |
|                      | Ecart type      | 2         | 1         | 3         | 8                          | 1,3         | 0,1         |
| <b>CAC G 05 R C</b>  | CAC 05 R C-1    | 8         | 37        | 53        | 237                        | 15,0        | 9,0         |
|                      | CAC 05 R C-2    | 5         | 32        | 55        | 246                        | 15,9        | 8,8         |
|                      | CAC 05 R C-3    | 6         | 35        | 53        | 196                        | 16,7        | 8,8         |
|                      | CAC 05 R C-4    | 3         | 31        | 43        | 210                        | 14,4        | 9,2         |
|                      | Moyenne         | <b>5</b>  | <b>34</b> | <b>51</b> | <b>222</b>                 | <b>15,5</b> | <b>8,9</b>  |
|                      | Ecart type      | 2         | 3         | 5         | 23                         | 1,0         | 0,2         |
| <b>CAC G 1 L C</b>   | CAC 1 L C-1     | 3         | 28        | 43        | 23                         | 34,1        | 9,2         |
|                      | CAC 1 L C-2     | 3         | 21        | 41        | 211                        | 35,2        | 8,9         |
|                      | CAC 1 L C-3     | 3         | 22        | 41        | 211                        | 35,2        | 9,0         |
|                      | CAC 1 L C-4     | 3         | 25        | 44        | 294                        | 36,4        | 8,8         |
|                      | Moyenne         | <b>3</b>  | <b>24</b> | <b>42</b> | <b>185</b>                 | <b>35,3</b> | <b>9,0</b>  |
|                      | Ecart type      | 0         | 3         | 1         | 115                        | 0,9         | 0,2         |
| <b>CAC G 1 R C</b>   | CAC 1 R C-1     | 6         | 13        | 49        | 305                        | 36,6        | 9,1         |
|                      | CAC 1 R C-2     | 5         | 13        | 42        | 299                        | 34,3        | 8,8         |
|                      | CAC 1 R C-3     | 3         | 13        | 42        | 257                        | 32,9        | 8,8         |
|                      | CAC 1 R C-4     | 3         | 12        | 42        | 264                        | 32,7        | 9,2         |
|                      | Moyenne         | <b>4</b>  | <b>13</b> | <b>43</b> | <b>281</b>                 | <b>34,1</b> | <b>9,0</b>  |
|                      | Ecart type      | 1         | 0         | 4         | 24                         | 1,8         | 0,2         |



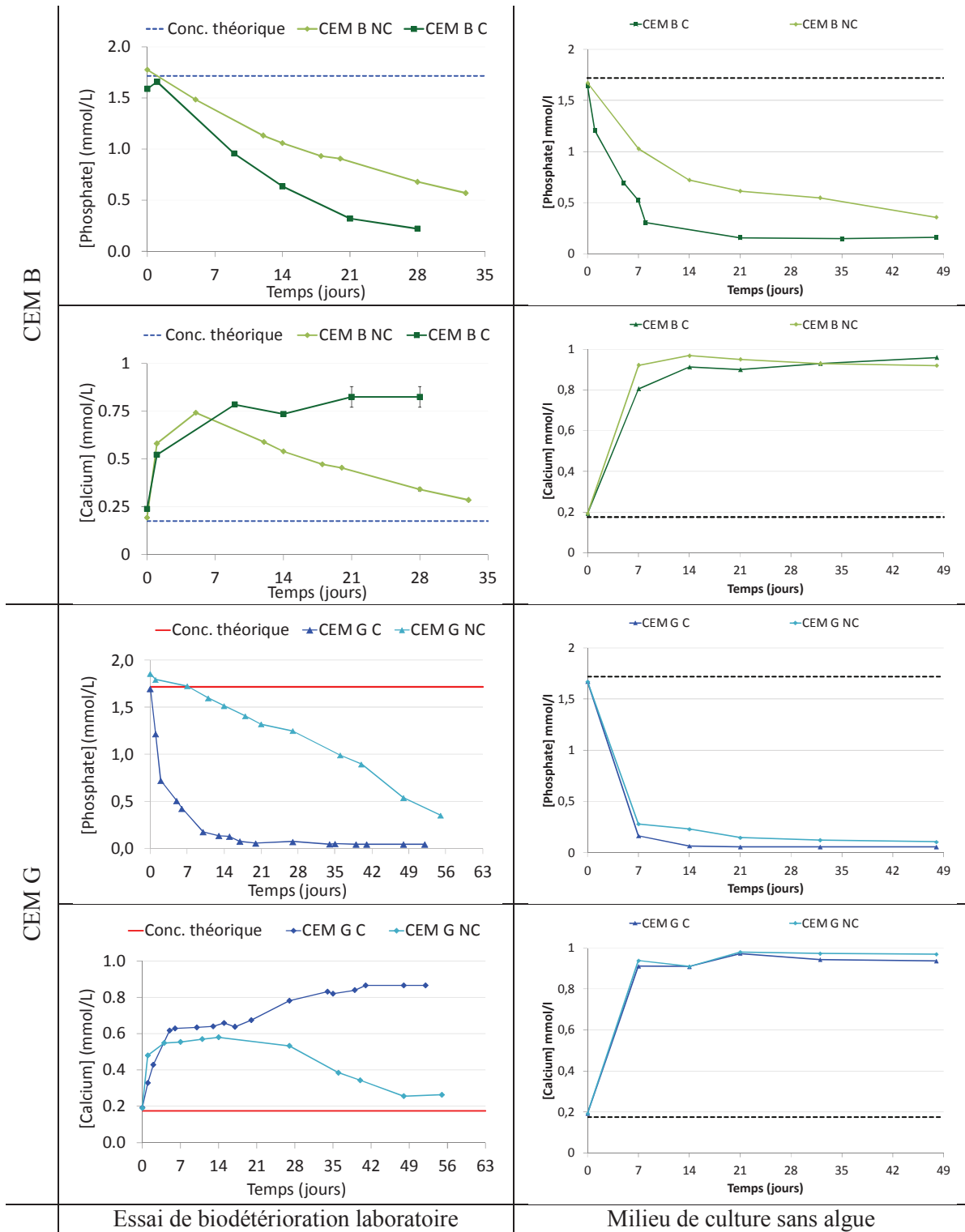
## Evaluation de la biomasse : suivi DO et MS



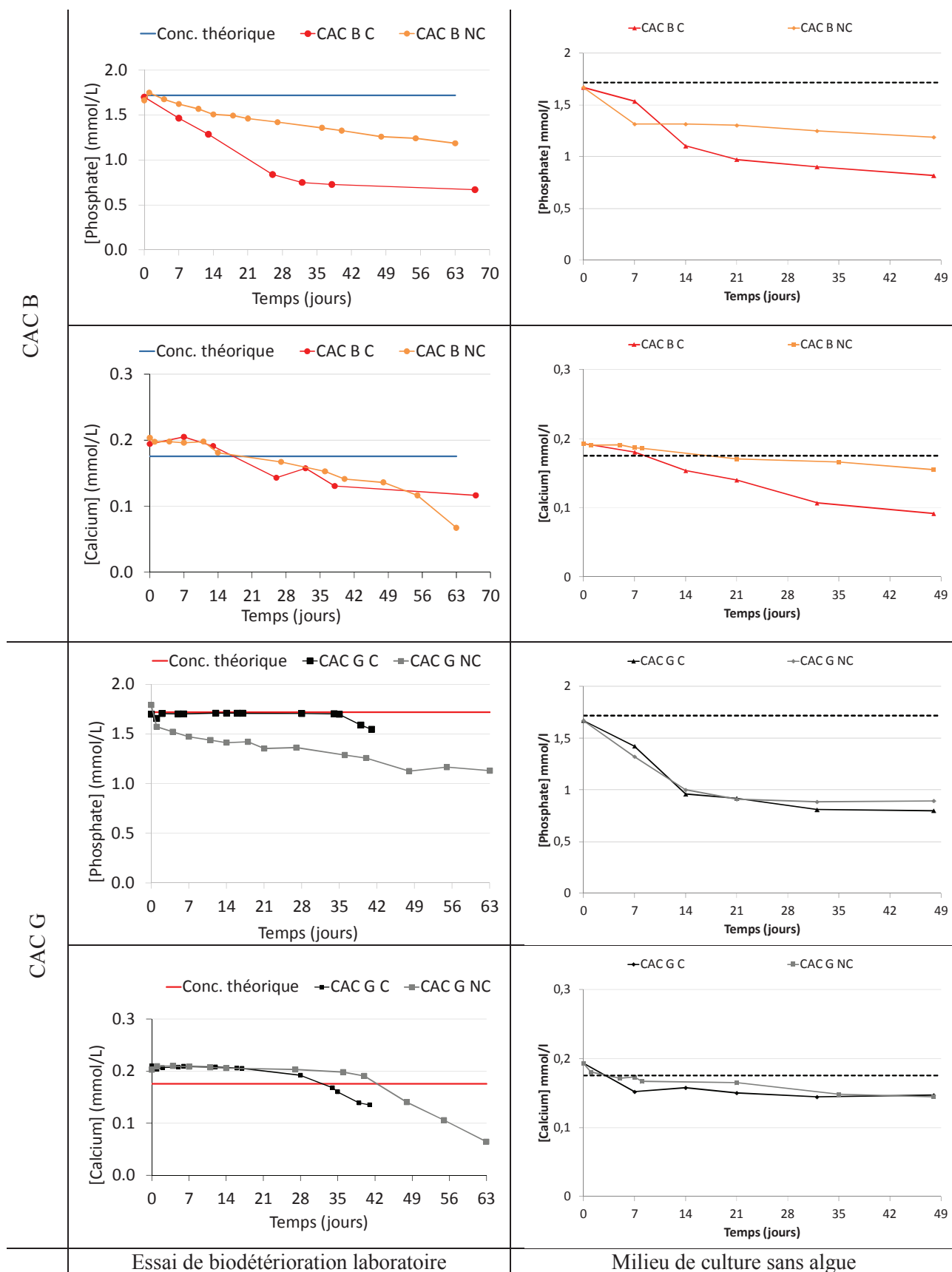
Comme cela a été constaté sur les mesures de fluorescence, l'augmentation de concentration cellulaire n'est observée qu'après 35 jours, indiquant qu'avant cette échéance le milieu est trop dilué pour mettre en évidence l'augmentation de cellule algale dans le banc.

## Concentrations ioniques

Les ions phosphate et calcium évoluent de manière équivalente lorsque le milieu nutritif avec ou sans algue est en contact avec les éprouvettes de mortier.



**Figure 7 :** Evolution des ions phosphate et calcium au cours des essais de biodétérioration et lors de la lixiviation par du milieu sans algue des CEM B et CEM G

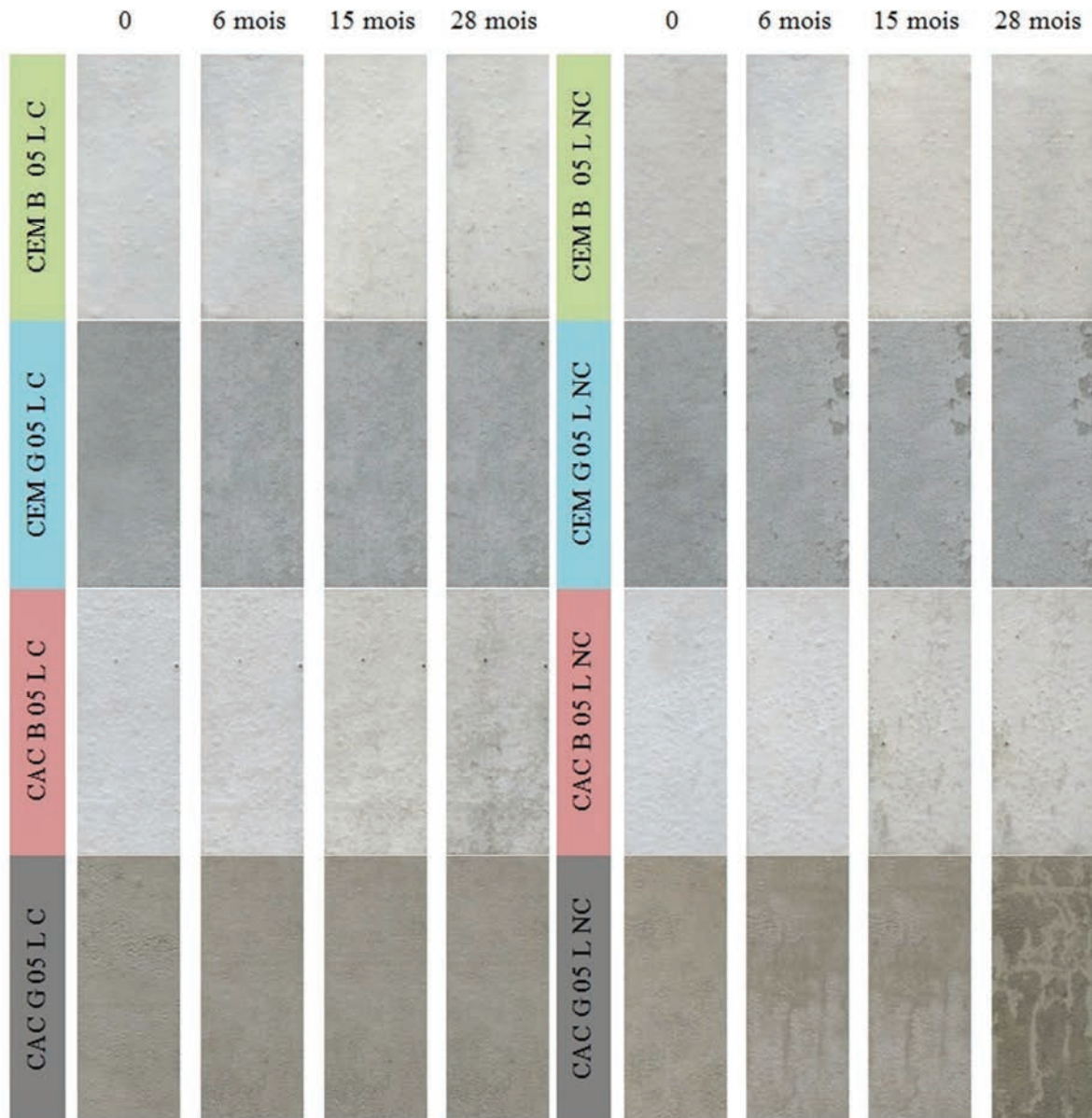


**Figure 8 :** Evolution des ions phosphate et calcium au cours des essais de biodétérioration et lors de la lixiviation par du milieu sans algue des CAC B et CAC G

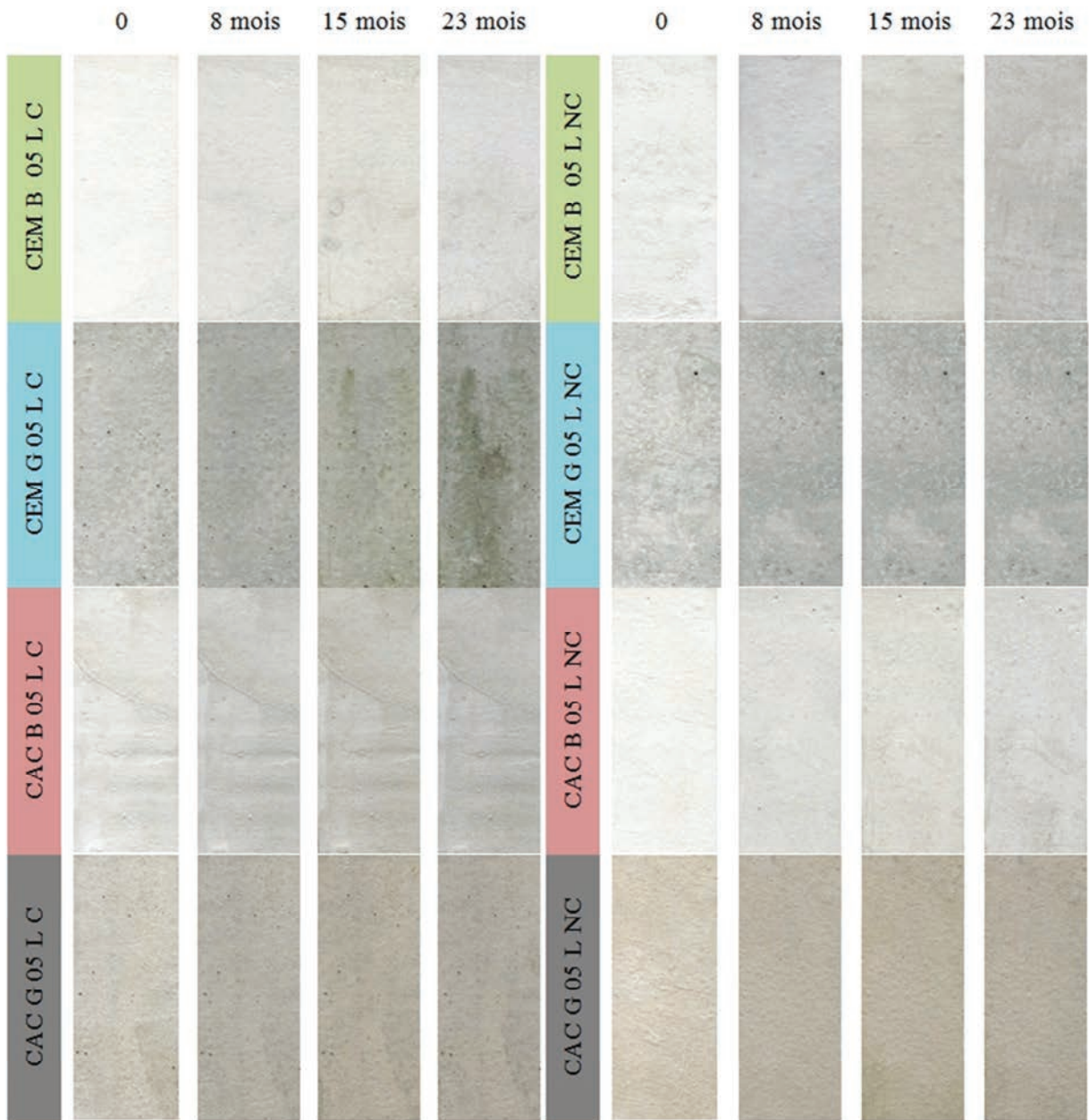
La concentration des ions phosphate diminue au cours du temps, excepté pour le CAC G C. Dans les essais de Tran [2011] de biodétérioration du CEM G, il a également été constaté la diminution des ions phosphate. La concentration augmente dans le cas des CEM et diminue légèrement dans le cas des CAC. La formation d'hydroxyapatite est envisagée. Il se peut qu'en présence des échantillons de mortiers, il y ait précipitation entre le calcium et le phosphate, initialement présent dans le milieu nutritif. En effet, ce composé de formule générale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  peut être formé à partir de portlandite et de phosphate par réaction de neutralisation [Abrusci et al., 2006; Marchat, 2005; Diallo Garcia, 2012]. Les conditions de pH sont réunies puisque le pH de la suspension est de 8-8,5 et correspond au domaine de formation du HAp. S'il y a formation de HAp, il est tout à fait possible d'en avoir à la surface des éprouvettes, celui-ci étant insoluble. Il faudrait analyser la surface des éprouvettes pour confirmer cette hypothèse.

# Annexes 3 : Compléments du Chapitre IV

## Colonisation des éprouvettes in situ 1



## Colonisation des éprouvettes in situ 2



## Annexes 4 : Compléments du Chapitre V

### Détermination des paramètres cinétiques à partir d'un modèle

La loi d'Avrami permet de modéliser la cinétique des transformations allotropiques dans les solides, par des processus de germination/croissance. Le modèle de type germination/croissance développé par Tran et al. [2013] permet de déterminer les paramètres cinétiques d'accrochage et croissance. La cinétique de colonisation peut être modélisée selon l'équation adaptée de la loi d'Avrami :

$$X(t) = 1 - e^{-K(t-t_i)^n} \quad \text{Eq. 1}$$

La puissance  $n$  est un nombre entier, compris entre 1 et 4, représente l'ordre de la loi de germination et  $q$  est caractéristique de la germination suivant une loi puissance.

$$n = q + 3 \quad \text{Eq. 2}$$

Le paramètre cinétique global,  $K$ , dépend des constantes de vitesse des processus de germination et de croissance.  $K$  est obtenu par la relation suivante :

$$K = Ak_g k_c^2 \quad \text{Eq. 3}$$

Avec

$$A = \frac{2}{(q+1)(q+2)(q+3)}$$

Le suivi se fait par analyse d'image et la macro de traitement permet de déterminer les constantes d'accrochage et de croissance. Afin de comparer ces résultats avec les courbes expérimentales, le logiciel Origin® nous a permis de calculer le paramètre cinétique global  $K$ .

### Détermination des constantes cinétiques par analyse d'image

Le logiciel Aphelion® est utilisé pour ces traitements d'image. Le processus d'identification des algues est le même que celui utilisé pour la détermination du taux de recouvrement : l'image brute dans le repère couleur RGB est convertie dans le repère YIQ afin de sélectionner le canal Q.

#### Constante de « germination » ou accroche des premiers spots d'algue

La loi de puissance décrivant la germination est la suivante [Tran, 2011] :

$$\frac{d\gamma}{dt} = k_g(p, R, pH) \times (t - t_i)^q \quad \text{Eq. 4}$$

Tran [2011] a montré dans son étude que les vitesses spécifiques de germination augmentent linéairement au cours du temps, ce qui implique que la puissance  $q$  est égale à 1.



$\frac{d\gamma}{dt}$  : Vitesse spécifique de germination (germe/ $\mu\text{m}^2 \cdot \text{jour}^2$ )

$k_g$  : Constante de germination, dépend de la porosité  $p$ , de la rugosité  $R$  et du pH de surface (germe/ $\mu\text{m}^2 \cdot \text{jour}^2$ )

$t$  : Temps en jours

$t_l$  : Temps de latence (jours)

### Constante de croissance

Chaque amas d'algue est alors identifié par labellisation : un chiffre est attribué à chaque spot. L'image est alors segmentée autant de fois qu'il y a de spots. L'image binarisée est constituée de 0 et de 1. Les taches d'algue correspondent à 1. Chaque image segmentée est multipliée, pixel par pixel, par l'image initiale. L'image résultante est une image binaire constituée de pixels dont la valeur est défini selon :

$$\begin{bmatrix} 0 \times 0 = 0 \\ 0 \times (1 \text{ à } n) = 0 \\ 1 \times 0 = 0 \\ 1 \times (1 \text{ à } n) = 1 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 5}$$

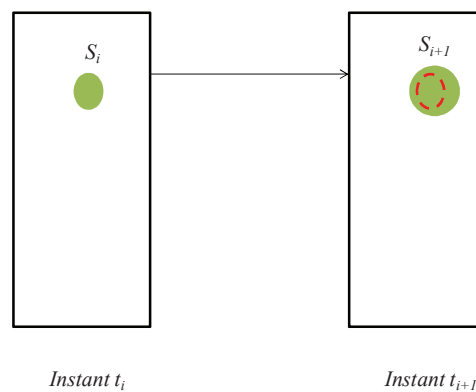
Soit il y a un ancien germe sur l'image traitée, alors la superficie de l'image résultante est non nulle. Soit il y a apparition d'un nouveau germe, alors l'image résultante est nulle.

L'analyse d'image permet également de suivre l'évolution au cours du temps de l'aire de chaque germe présent sur la surface des échantillons (Figure 9). Nous pouvons alors calculer l'évolution de la vitesse moyenne de croissance des germes en fonction du temps. La constante de vitesse de croissance  $k_c$  ( $\mu\text{m}/\text{jour}$ ) est déterminée comme suit:

$$k_c = \frac{\sqrt{S_{i+1}} - \sqrt{S_i}}{(t_{i+1} - t_i)} \quad \text{Eq. 6}$$

Avec :  $S_{i+1}$  l'aire d'un germe à l'instant  $t_{i+1}$  ( $\mu\text{m}^2$ )

$S_i$  l'aire d'un germe à l'instant  $t_i$  ( $\mu\text{m}^2$ )



**Figure 9** : Croissance d'un germe [Tran, 2011]

## Paramètre cinétique global

### Calcul à partir de l'analyse d'image

Les constantes  $k_g$  et  $k_c$  sont déterminées par analyse d'image. On pose alors le paramètre cinétique global  $K'_{calc}$ :

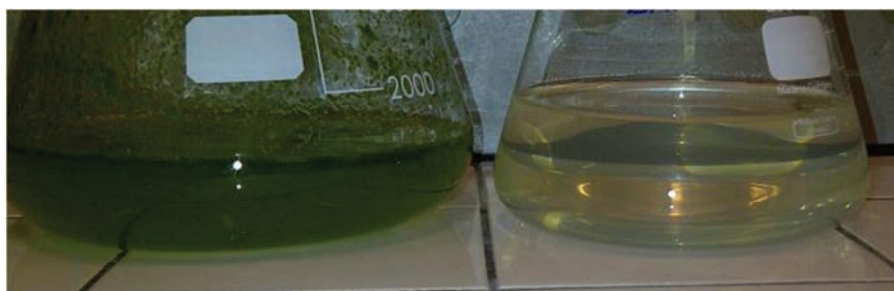
$$K'_{calc} = k_g k_c^2$$

### Simulation des courbes expérimentales

Le logiciel Origin® permet de modéliser les courbes expérimentales en introduisant l'équation de la cinétique de recouvrement comme fonction de modélisation. Les paramètres de fitting sont fixés à 400 itérations maximum, avec une tolérance de  $1.10^{-9}$ . L'algorithme d'itération utilisé est le modèle Levenberg-Marquardt. Le  $\chi^2$  valide le calcul et la compilation se fait par ANOVA. La simulation permet d'obtenir le paramètre cinétique global simulé  $K'_{fit}$ .

## Méthodologie

Dans un banc d'aspersion individuel, les éprouvettes sont inoculées. Lorsque le recouvrement atteint 8%, le milieu est filtré à avec un filtre en fibre de verre dont le seuil de coupure est de  $0,45 \mu\text{m}$ , afin de séparer les algues de leur milieu nutritif. Cette valeur de recouvrement a été choisie car au-delà, il apparaît un chevauchement entre les spots d'algues. Il devient alors plus difficile d'identifier les germes lors du traitement d'image. L'arrosage des éprouvettes est maintenu avec un milieu sans algue. Le suivi de la croissance de la biomasse à la surface des éprouvettes se fait également par analyse d'image.



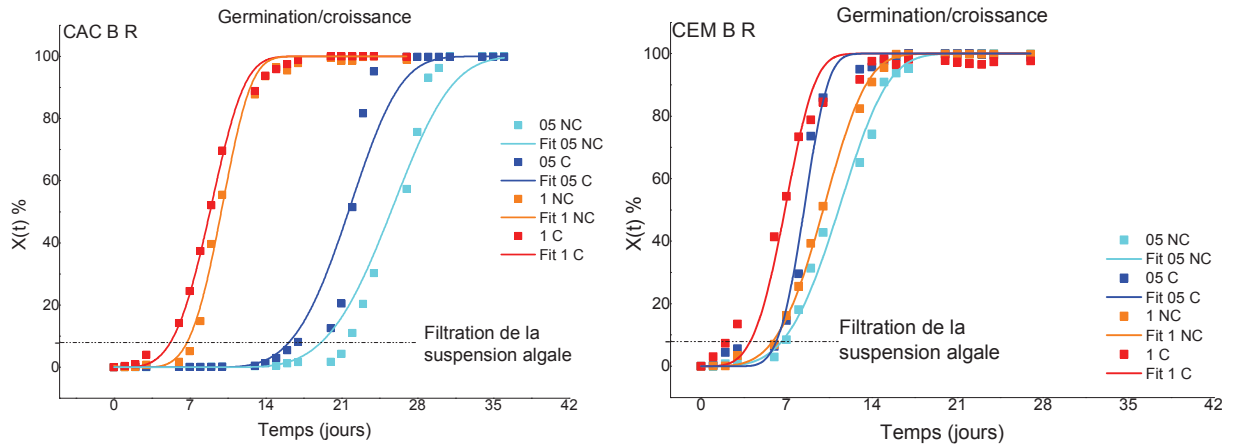
**Figure 10** : Suspension algale avant/après filtration

Les formulations étudiées sont le CAC B et le CEM B, E/C=0,5 et E/C=1, rugueuses ( $R_a > 150 \mu\text{m}$ ), carbonatées et non carbonatées.

## Résultats

### Taux de recouvrement

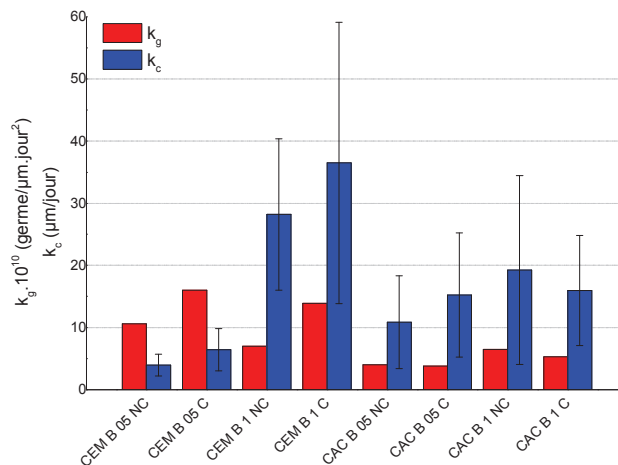
Les taux de recouvrement mesurés sur ces bancs d'essai sont similaires à ceux mesurés lors des essais de biodétérioration.



**Figure 11** : Recouvrement des éprouvettes testées

Les éprouvettes de CAC les plus poreuses sont colonisées en premier et l'effet de la carbonatation est faible. Les éprouvettes de CEM B carbonatées sont colonisées légèrement avant les éprouvettes non carbonatées et la porosité a moins d'influence sur les cinétiques de colonisation.

### Constantes cinétiques de « germination » et de croissance



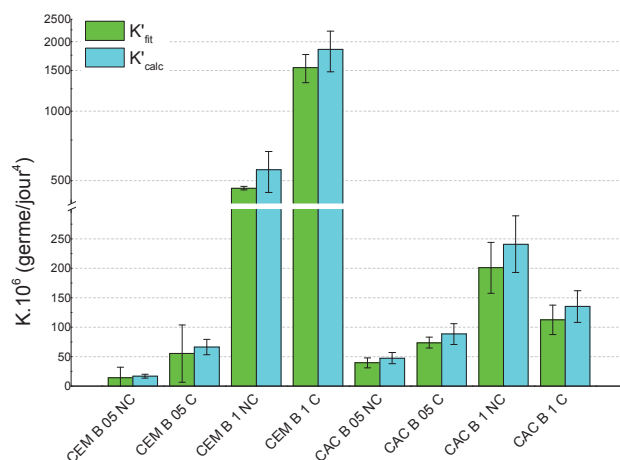
**Figure 12** : Constantes de germination ( $k_g$ ) et de croissance ( $k_c$ )

L'accrochage est influencé par la composition chimique, la cinétique sera plus faible en présence de CAC B qu'en présence de CEM B. De plus, l'effet de la carbonatation sur les cinétiques d'accroche est uniquement observé sur les éprouvettes de CEM B. L'augmentation de la porosité n'a pas d'influence sur les cinétiques de germination.

Les constantes de croissance ont de grandes incertitudes de mesures. Les tendances qui s'en dégagent sont que la cinétique de croissance augmente avec la porosité. Mis à part pour les éprouvettes de CEM B 05, les constantes de croissance sont supérieures pour les CEM que pour les CAC. Les cinétiques de croissance sont faiblement influencées par le pH de surface.

## Paramètre cinétique global

Il y a une assez bonne cohérence entre le paramètre cinétique déterminé par analyse d'image et celui déterminé par simulation.



**Figure 13** : Paramètres cinétiques globaux modélisé ( $K'_{fit}$ ) et calculé ( $K'_{calc}$ )

Que ce soit dans le cas du CAC B ou du CEM B,  $K$  augmente avec la porosité. Pour une faible porosité ( $E/C=0,5$ ), les éprouvettes de CEM B 05 NC ont un paramètre cinétique global plus faible que celui des éprouvettes de CAC B 05 NC. Lorsque le pH est bas, les paramètres cinétiques sont équivalents entre CEM B 05 C et CAC B 05 C. Lorsque la porosité augmente ( $E/C=1$ ), le paramètre cinétique global est plus grand pour les éprouvettes de CEM B 1 que pour les éprouvettes de CAC B 1. Les éprouvettes CAC B 1 ont un paramètre cinétique qui diminue avec le pH de surface, confirmant la faible influence du pH de surface sur les CAC B.

**L'isolement des phénomènes de germination et de croissance se fait en deux étapes. L'inoculation des éprouvettes dans un premier temps et, l'arrosage de milieu nutritif sans algue dans un second temps. Cette méthode semble être adaptée pour mettre en évidence les paramètres cinétiques. Ces derniers sont largement influencés par la composition chimique des éprouvettes de mortier mais aussi par leur porosité. En effet, plus les éprouvettes sont poreuses et plus les constantes de croissance seront grandes. De même plus les éprouvettes sont riches en aluminates et plus les constantes de germination sont faibles.**

NNT : 2015 EMSE 0777

Estelle DALOD

## EFFECT OF MORTARS CHEMICAL COMPOSITION ON MICRO-ALGAL BIOFOULING

Speciality : Process engineering

Keywords : biofouling, mortar, Portland cement, calcium aluminate cement, carbonation, algae, *Klebsormidium flaccidum*.

Abstract :

The fouling of building-facade is caused by a main aesthetic phenomenon of biological weathering. The natural weathering favors the micro-organisms development. The biofouling kinetics depends on several parameters such as geographical situation, environmental conditions and physicochemical parameters of substrates. The main objective of this study is to highlight the influence of the mortar chemistry in relationship with its physical properties on the algal growth. The biofouling kinetics was followed on samples exposed outdoor and on samples tested in a laboratory bench which consists in spraying an algal culture on mortar specimens. In order to characterize the influence of the mortar chemistry on biofouling, two Portland cements (OPC) and two calcium aluminate cements (CAC) were tested. The influence of roughness, porosity and carbonation was also studied. The green algae *Klebsormidium flaccidum* were chosen for the accelerated laboratory tests because of its representativeness. The results obtain in laboratory and *in situ* show that CAC based mortars slow down the colonization kinetics compared to OPC based mortars. When porosity increases the biofouling kinetics increases and the effect of the mortars chemical composition is largely hidden. The carbonated mortars biofouling is achieved more quickly than uncarbonated ones especially for OPC based mortars. Finally, the rough surfaces are colonized faster whatever formulation tested. This parameter is mostly highlighted for *in situ* tests.

NNT : 2015 EMSE 0777

Estelle DALOD

## INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE MORTIERS SUR LEUR BIODETERIORATION PAR LES ALGUES

Spécialité: Génie des Procédés

Mots clefs : Biodétérioration, mortiers, ciment Portland, ciment à base d'aluminate de calcium, carbonatation, algue, *Klebsormidium flaccidum*.

Résumé :

L'encrassement des façades d'immeuble est causé par un phénomène d'altération biologique essentiellement esthétique. Leur vieillissement naturel favorise la colonisation de microorganismes. L'encrassement biologique dépend de plusieurs paramètres, tels que la situation géographique, les conditions environnementales et les caractéristiques physico-chimiques du matériau. L'objectif de la présente étude est d'établir un lien entre la composition chimique de mortiers à base de ciments et leur cinétique de colonisation par des microorganismes. Deux bancs d'essais sont utilisés : un banc d'essai *in situ* et un banc d'essai de biodétérioration accélérée de laboratoire. Deux ciments Portland (OPC) et deux ciments alumineux (CAC) de minéralogies différentes ont été sélectionnés. L'effet de la porosité, de la rugosité et de la carbonatation a également été étudié. Le microorganisme sélectionné pour les essais de laboratoire est l'algue *Klebsormidium flaccidum* qui se développe de manière prépondérante sur les façades en France. Les résultats obtenus en laboratoire et *in situ* montrent que la biocolonisation des mortiers à base de CAC est plus lente que celle des mortiers à base d'OPC. Lorsque la porosité augmente, la vitesse de biocolonisation augmente et l'effet de la composition chimique est en grande partie masqué. La biocolonisation des mortiers carbonatés se réalise plus rapidement que celle des mortiers non carbonatés surtout dans le cas des mortiers à base d'OPC. Enfin, les mortiers de surface rugueuse sont colonisés plus rapidement quelle que soit la formulation testée. Cet effet est plus marqué pour les mortiers exposés *in situ* que pour ceux testés en laboratoire.