



HAL
open science

Compréhension des mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement : étude expérimentale et modélisation

Anais Grandclerc

► **To cite this version:**

Anais Grandclerc. Compréhension des mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement : étude expérimentale et modélisation. Matériaux. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1089 . tel-01685132

HAL Id: tel-01685132

<https://theses.hal.science/tel-01685132>

Submitted on 16 Jan 2018

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 pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Structures et Matériaux

Par

Anaïs GRANDCLERC

Ecole doctorale : SCIENCE, INGENIERIE et ENVIRONNEMENT

**COMPREHENSION DES MECANISMES DE
BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES DANS
LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT : ETUDE EXPERIMENTALE
ET MODELISATION**

Soutenue le 16 Octobre 2017 devant le jury constitué de :

M. Sam AZIMI	Examineur
Mme. Alexandra BERTRON	Rapporteur
M. Thierry CHAUSSADENT	Directeur de thèse
M. Patrick-Marc DANGLA	Co-directeur de thèse
M. Benoît EMO	Invité
Mme. Marielle GUEGUEN-MINERBE	Encadrante
M. Arnaud MARCHAL	Examineur
M. Yannick MELINGE	Rapporteur
M. Eric VAN HULLEBUSH	Président du jury



Thèse réalisée dans le cadre du projet :

FUI DURANET

Financement : BpiFrance

Par

Anaïs GRANDCLERC

**COMPREHENSION DES MECANISMES DE
BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES DANS
LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT : ETUDE EXPERIMENTALE
ET MODELISATION**

Soutenue le 16 Octobre 2017 devant le jury constitué de :

M. Sam AZIMI	Examineur
Mme. Alexandra BERTRON	Rapporteur
M. Thierry CHAUSSADENT	Directeur de thèse
M. Patrick-Marc DANGLA	Co-directeur de thèse
M. Benoît EMO	Invité
Mme. Marielle GUEGUEN-MINERBE	Encadrante
M. Arnaud MARCHAL	Examineur
M. Yannick MELINGE	Rapporteur
M. Eric VAN HULLEBUSH	Président du jury

Résumé

Des détériorations importantes sont observées dans les réseaux d'assainissement en béton en raison de la présence d'hydrogène sulfuré (H_2S). Différentes études ont montré qu'un environnement riche en hydrogène sulfuré entraîne, au contact de surfaces cimentaires, la sélection de bactéries sulfo-oxydantes (bactéries capables d'oxyder des composés soufrés réduits), menant à la production d'acide sulfurique. Cet acide détériore localement les réseaux par dissolution et recombinaison minéralogique de la matrice cimentaire (formation de gypse et d'ettringite). Les réseaux ne collectent alors plus correctement les eaux usées et ce phénomène provoque donc des travaux de rénovation onéreux. Dans ce contexte, des solutions plus performantes que celles mises en place actuellement doivent être étudiées. L'objectif du projet FUI DURANET dans lequel s'inscrit cette thèse vise à proposer un essai accéléré et à développer un modèle.

La mise en place d'essais abiotiques a permis de démontrer que cette première étape n'est pas l'étape limitante du phénomène de biodétérioration. En effet, le pH de surface des matériaux cimentaires adapté au développement microbien est rapidement atteint lorsqu'ils sont mis au contact de l'hydrogène sulfuré à une concentration élevée (100 ppm), quel que soit le matériau cimentaire considéré (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS). La modélisation de l'attaque par l'acide sulfurique et la mise en place d'un essai représentatif et accéléré ont ensuite été abordées pour prédire la durabilité des différents matériaux cimentaires de l'étude. Pour l'essai, différentes techniques d'ensemencement des microorganismes à la surface des matériaux cimentaires ont été comparées, afin de déterminer laquelle mène à la meilleure reproduction des conditions d'un réseau d'assainissement et à l'accélération des mécanismes de biodétérioration la plus importante. Ces essais permettent de préconiser l'utilisation de boues activées contenant un consortium de microorganismes, par rapport à l'utilisation de souches de collection, dont l'activité dépend trop fortement de leur adaptabilité aux conditions environnementales. L'ensemble des résultats, obtenus expérimentalement et par modélisation, montre une meilleure résistance des ciments d'aluminate de calcium et une dégradation très importante des ciments Portland face aux mécanismes mis en jeu, en accord avec les essais *in-situ*.

Mots-clés : Biodétérioration, Réseaux d'assainissement, Bactéries sulfo-oxydantes, Matériaux cimentaires, Hydrogène sulfuré, Modèle de transport réactif

Abstract

Understanding of cementitious materials biodeterioration in sewer networks: experimental study and modelling

Important deteriorations have been observed in concrete sewers, due to hydrogen sulfide (H_2S) presence. H_2S is used as nutrients for sulfur-oxidizing bacteria (bacteria able to oxidize the reduced sulfur compounds) and is oxidized into sulfuric acid. This acid attack of concrete leads to cementitious matrix dissolution and expansive products formation (gypsum and ettringite). This phenomenon disturbs the sewer system and conducts to expensive works of rehabilitation. In order to avoid this degradation, a French project named "FUI Duranet" was initiated to propose more efficient solutions. The aim of this thesis is to define a representative and accelerated test as well as a predictive model.

Abiotic tests allow stating that this first stage of the biodeterioration mechanisms is not the limiting stage. Indeed, the adapted surface pH of the cementitious materials to bacteria development is quickly reached with a high H_2S concentration (100 ppm), whatever the cementitious materials considered (mortars based on CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC, and SSC cements). The chemical-transport modeling of the sulfuric acid attack of cementitious materials and the establishment of a representative and accelerated test have been proposed to predict their service life in these conditions. For the test, different seeding technics have been compared in order to determine which one lead to the better reproduction and acceleration of biodeterioration mechanisms. This test allows recommending the sludge use, which contains a microorganism's consortium, rather than a collection strain use, whose activity is too dependent on environmental conditions. With the experimental test and the model, the better resistance of the calcium aluminate cement and the important degradation of the Portland cements are quickly confirmed, as highlighted during the field tests.

Keywords: Biodeterioration, Sewer System, Sulfur-Oxidizing Bacteria, Cementitious Material, Hydrogen Sulphide, Chemical-transport modeling

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet FUI nommé *Duranet* en collaboration avec différents industriels et organismes de recherche. Je tiens tout d'abord à tous les remercier pour leur contribution à ce travail.

Ce travail a été mené à l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR), au sein du laboratoire Comportement Physico-chimique et Durabilité des matériaux, faisant partie du Département Matériaux et Structures.

Je vais remercier tout d'abord Loïc Divet, directeur de ce laboratoire, pour m'avoir permis de mener à bien ces travaux dans de bonnes conditions.

Je remercie Thierry Chaussadent, mon directeur de thèse, pour avoir toujours su répondre à mes interrogations et pour avoir apporté de nombreuses solutions quand je n'en avais pas. Je le remercie aussi pour tout le temps qu'il a consacré à ce travail et pour sa réactivité très importante pour la correction des écrits.

Je remercie Patrick Dangla, mon co-directeur de thèse, pour son implication dans ce projet de recherche et pour avoir été présent lorsque j'avais besoin de lui.

Je remercie aussi Marielle Guéguen-Minerbe, mon encadrante, pour sa réactivité et son aide. Merci pour tout le temps consacré à ce travail.

Je tiens aussi à remercier, Alexandra Bertron et Yannick Mélinge, les deux rapporteurs de cette thèse, pour le temps accordé à la lecture critique de mon manuscrit. Je vais aussi remercier Sam Azimi, Benoît Emo, Arnaud Marchal et Eric Van Hullebush pour avoir accepté d'être examinateurs. Merci à tous pour les discussions enrichissantes qui ont eu lieu durant la soutenance.

Je vais maintenant remercier l'ensemble du personnel CPDM, pour leur sympathie et leur disponibilité. Plus particulièrement, je remercie Nadia Dominique, technicienne au laboratoire, pour avoir contribué au travail expérimental de cette thèse et pour sa gentillesse.

Je vais énormément remercier Issam Nour, technicien au laboratoire, pour sa participation colossale au travail expérimental de cette thèse, mais aussi pour sa bonne humeur, sa gentillesse et sa joie de vivre. Il a toujours su trouver des solutions au cours de ces trois ans de thèse pour m'aider. Je n'aurais pas pu réaliser l'intégralité de ce travail sans lui.

Je vais aussi remercier, Kexin Wang, stagiaire au laboratoire, pour sa contribution à ce travail. Son encadrement a été très formateur.

Un grand merci aux autres doctorants du laboratoire, Guillaume, Lucie, Marion, Thomas et Hajer pour tous les moments et les discussions agréables et sympathiques que nous avons passés ensemble durant ces trois années.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis. Merci pour votre soutien et votre écoute pendant ces trois ans et pendant les nombreuses années qui les précèdent. Merci pour ce que vous êtes.

Production scientifique

Publications scientifiques

Grandclerc A., Guéguen-Minerbe M., Nour I., Dangla P. et Chaussadent T., 2016, Abiotic interactions between cementitious materials and hydrogen sulphide, *Matériaux & Techniques* 104 (5).

Grandclerc A., Guéguen-Minerbe M., Nour I., Dangla P. et Chaussadent T., 2016, Accelerated biodeterioration test for the study of cementitious materials in sewer networks: experimental and modelling, *Key Engineering Materials* 711: 1069-1075.

Grandclerc A., Guéguen-Minerbe M., Nour I., Dangla P. et Chaussadent T., 2017, Impact of cement composition on the adsorption of hydrogen sulphide and its subsequent oxidation onto cementitious materials surface, *Construction and Building Materials* 152: 576-586.

Grandclerc A., Guéguen-Minerbe M., Dangla P. et Chaussadent T., Modelling of the sulfuric acid attack on different types of cementitious materials, soumise à *Cement and Concrete research*.

Conférences

Conférences francophones

Etapes préalables à la mise en place d'un essai accéléré de biodétérioration des bétons dans les réseaux d'assainissement, *Conférence francophone Nomad*, Douai, Novembre 2015.

Etude de l'interaction entre les matériaux cimentaires et l'hydrogène sulfuré, *Forum de Biodétérioration*, Toulouse, France, 2016.

Conférences internationales

Interaction between microorganisms and cementitious materials in sewer pipe, *TC-MCI RILEM*, Delft, Pays-Bas, 2016.

Accelerated biodeterioration test for the study of cementitious materials in sewer networks: experimental and modelling, *Conférence internationale CONSEC*, Lecco, Italie, 2016.

Interaction between microorganisms and cementitious materials in sewer pipe conditions, *Conférence internationale ECBSM*, Cergy-Pontoise, France, 2016.

Interaction between microorganisms and cementitious materials in sewer pipe conditions, *Conférence internationale DBMC*, Ghent, Belgique, 2017.

Participation à un groupe de travail international (RILEM Microorganisms – Cementitious materials interaction)

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	21
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	25
I.1. Introduction.....	27
I.1.1. Contexte économique et historique.....	27
I.1.2. La biodétérioration des matériaux	30
I.1.3. La biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement	31
I.2. Essais <i>in-situ</i>	33
I.2.1 – Description des principales études <i>in situ</i>	33
I.2.2 – Conclusions pour les essais <i>in-situ</i>	39
I.3. Modèles et essais associés ¹	41
I.3.1 Modèles empiriques.....	41
I.3.2. Adsorption de l'hydrogène sulfuré et diminution du pH de surface des matériaux cimentaires	43
I.3.3 Oxydation abiotique et biotique de l'H ₂ S	48
I.3.4. Production d'acide par les microorganismes.....	53
I.3.4.1. Type de microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement	53
I.3.4.2. Evolution de la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes en fonction du pH	55
I.3.5. Attaque acide des matériaux cimentaires.....	58
I.3.5.1. Interaction entre différents acides organiques et les matériaux cimentaires.....	58
I.3.5.2. Interaction entre l'acide sulfurique et les matériaux cimentaires.....	59
I.3.6. Conclusions.....	66
I.4. Essais en laboratoire reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement	68
I.4.1. Immersion des matériaux cimentaires dans un milieu liquide contenant des microorganismes	68
I.4.1.1. Immersion dans des milieux aqueux provenant d'un réseau d'assainissement (eau usée)	68
I.4.1.2. Immersion dans un milieu de culture inoculé.....	69
I.4.2. Condensation des microorganismes à la surface des matériaux cimentaires : Essais de type « Hambourg ».....	77
I.4.3. Autres modes de contact entre les microorganismes et les matériaux cimentaires	78
I.4.3.1. Contact avec un milieu solide contenant des microorganismes	78
I.4.3.2. Contact avec des boues activées	79
I.4.4. Conclusions	81
I.5. Conclusions.....	85
I.6. Références bibliographiques.....	90
CHAPITRE II: OBJECTIFS ET DEMARCHE EXPERIMENTALES.....	93
CHAPITRE III: MATERIAUX ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	99
III.1. Introduction.....	101

III.2. Caractérisation des matériaux à l'état initial et conditions de cure	101
III.2.1. Choix et caractéristiques des matériaux cimentaires	101
III.2.2. Caractérisation des mortiers après la cure	105
III.2.2.1. Porosité des mortiers	105
III.2.2.2. Minéralogie des mortiers par diffraction des rayons X	106
III.2.2.3. Analyses thermogravimétriques des mortiers	106
III.3. Choix des microorganismes et détermination de leurs activités	107
III.3.1. Sélection des microorganismes à partir de la littérature	107
III.3.2. Milieux de culture	108
III.3.3. Repiquage des bactéries	110
III.3.4. Détermination de l'activité des bactéries sulfo-oxydantes	110
III.3.4.1. Suivi du pH	110
III.3.4.2. Calcul de la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes	111
III.3.4.3. Détermination du type d'acide produit	112
III.3.4.4. Utilisation de boues activées et calcul de la quantité d'acide produit par ces boues	113
III.4. Méthode de production de l'H ₂ S et essais abiotiques	114
III.4.1. Essai d'adsorption	114
III.4.2. Etude des mortiers exposés à l'H ₂ S	115
III.5. Technique d'ensemencement des microorganismes sur les matériaux cimentaires	117
III.5.1. Prétraitement abiotique des mortiers et conditions environnementales	117
III.5.2. Utilisation des souches de collection	118
III.5.2.1. Pré-culture des souches dans leurs milieux de culture et dans le milieu commun de croissance	118
III.5.2.2. Méthode d'immersion en milieu liquide	119
III.5.2.3. Méthode de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre (essais de pulvérisation 1 et 2)	119
III.5.2.4. Méthode de pulvérisation des bactéries en même temps (essai de pulvérisation 3)	120
III.5.2.5. Méthode de dépôt d'un biofilm artificiel	121
III.5.3. Essai d'étalement des boues activées	122
III.5.4. Analyse des échantillons	122
III.5.5. Résumé des conditions expérimentales des différents essais	123
III.6. Essais <i>in-situ</i>	124
III.7. Méthodes analytiques utilisées	125
III.8. Conclusions	128
III.9. Références bibliographiques	128

CHAPITRE IV: ETUDE DE LA PARTIE ABIOTIQUE DU MECANISME DE BIODETERIORATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

131

IV. 1. Introduction	133
IV. 2. Méthodologie	133
IV.2.1. Rappel des conditions des essais abiotiques	133
IV.2.2. Modélisation de la neutralisation de la surface cimentaire	134
IV.3. Résultats des essais abiotiques	134

IV.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption de l'H ₂ S.....	134
IV.3.1.1. Impact de la présence des matériaux cimentaires.....	134
IV.3.1.2. Impact de l'humidité relative et de la nature du matériau cimentaire.....	136
IV.3.1.3. Impact de la concentration en H ₂ S.....	138
IV.3.1.4. Discussion sur l'impact du type de matériau cimentaire.....	139
IV.3.2. Effet de l'exposition à l'H ₂ S sur l'intégrité des mortiers.....	144
IV.3.3. Etude de l'oxydation de l'H ₂ S au contact des différents matériaux cimentaires.....	145
IV.3.3.1. Détection des composés soufrés formés.....	145
IV.3.3.2. Effet de la présence d'espèces soufrées en surface sur le taux d'H ₂ S adsorbé.....	153
IV.3.3.3. Impact de la présence de bactéries sur l'adsorption de l'H ₂ S.....	155
IV.3.3.4. Discussion sur l'oxydation de l'H ₂ S.....	156
IV.4. Modélisation de la neutralisation de la surface cimentaire.....	165
IV.4.1. Ajustement de la loi d'adsorption.....	165
IV.4.2. Modélisation de la réduction abiotique du pH de surface des matériaux cimentaires.....	167
IV.4.3. Discussion.....	168
IV.5. Conclusions.....	169
IV.6. Références bibliographiques.....	170

CHAPITRE V: ETUDE DES MICROORGANISMES INDEPENDAMMENT DES MATERIAUX..... 173

V.1. Introduction.....	175
V.2. Rappel des protocoles expérimentaux.....	175
V.3. Résultats expérimentaux.....	177
V.3.1. Test d'activité des souches de collection sélectionnées.....	177
V.3.2. Calcul de la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes sélectionnées.....	178
V.3.2.1. Calcul de la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes dans leur milieu de culture optimal.....	178
V.3.2.2. Calcul de la production d'acide par <i>A. thiooxidans</i> dans des milieux saturés en calcium ou en aluminium.....	182
V.3.3. Calcul de la quantité d'acide produit par les boues activées.....	184
V.3.4. Détermination du type d'acide produit par HPLC.....	186
V.4. Conclusions.....	191
V.5. Références bibliographiques.....	192

CHAPITRE VI: MODELISATION DES MECANISMES DE BIODETERIORATION 195

VI .1. Introduction.....	197
VI .2. Définition des différents matériaux étudiés.....	197
VI.3. Modélisation de l'attaque acide de ces différents matériaux.....	199
VI.3.1. Réactions de dissolution et constantes thermodynamiques.....	199
VI.3.2. Stabilité des phases solides.....	201
VI.3.3. Lois cinétiques.....	202
VI.3.4. Variation de la porosité.....	203

VI.3.5. Modèle de transport réactif.....	204
VI.3.6. Description des simulations	204
VI.4. Résultats	205
VI.4.1. Impact du type de matériau cimentaire.....	205
VI.4.1.1. Profils des teneurs en phases solides, du pH et de la porosité.....	205
VI.4.1.2. Evolution de l'épaisseur dégradée et de la perte de masse en fonction du temps	211
VI.4.2. Impact du rapport eau sur ciment	215
VI.4.3. Impact de la concentration en acide sulfurique	217
VI.4.4. Comparaison avec les données de la littérature	219
VI.4.4.1. Comparaison avec des tests chimiques d'immersion de matériaux cimentaires dans l'acide sulfurique.....	219
VI.4.4.2. Comparaisons avec des essais de biodétérioration en laboratoire	220
VI.4.4.3. Comparaisons avec un essai <i>in-situ</i>	221
VI.4.5. Estimation de l'épaisseur dégradée à long-terme	222
VI.5. Conclusions	224
VI.6. Références bibliographiques.....	225

CHAPITRE VII: MISE EN PLACE D'UN ESSAI ACCELERE REPRODUISANT LES CONDITIONS D'UN RESEAU D'ASSAINISSEMENT.....229

VII.1. Introduction.....	231
VII.2. Rappel sur les méthodes utilisées.....	231
VII.3. Résultats.....	233
VII.3.1. Utilisation des souches de collection.....	233
VII.3.1.1. Essai d'immersion des mortiers dans un milieu liquide contenant les bactéries avec un apport d'H ₂ S en continu	233
VII.3.1.2. Essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre.....	243
VII.3.1.3. Essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps avec maintien de la source d'H ₂ S.....	244
VII.3.1.4. Essai de dépôt d'un biofilm artificiel	254
VII.3.2. Essais d'étalement des boues activées	263
VII.3.2.1. Analyses non destructives des mortiers	263
VII.3.2.2. Détermination des espèces soufrées formées	264
VII.3.2.3. Analyses quantitatives des mortiers.....	267
VII.3.2.4. Conclusions.....	269
VII.4. Sélection de la meilleure technique d'ensemencement	269
VII.5. Conclusions	274
VII.6. Références bibliographiques	274

CHAPITRE VIII: COMPORTEMENT DE DIFFERENT MATERIAUX CIMENTAIRES EXPOSES A L'ESSAI ACCELERE.....277

VIII.1. Introduction.....	279
VIII.2. Méthodologie.....	279
VIII.2.1. Choix du prétraitement à l'H ₂ S.....	279

VIII.2.2. Choix des boues activées	280
VIII.2.3. Critère de détérioration macroscopique	284
VIII.2.4. Protocole final de l'essai accéléré	285
VIII.3. Résultats	286
VIII.3.1. Analyses non destructives des échantillons exposés	286
VIII.3.2. Détermination des espèces soufrées formées et du profil de détérioration.....	292
VIII.3.3. Comparaison aux essais sur site et au modèle	295
VIII.3.3.1. Comparaison avec les essais <i>in-situ</i>	295
VIII.3.3.2. Comparaison aux résultats du modèle.....	298
VIII.4. Conclusions.....	299
VIII.5. Références bibliographiques	299
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	301
ANNEXE1: CARACTERISATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE A L'ETAT INITIAL.....	307
ANNEXE 2: DETECTION ET QUANTIFICATION DES ESPECES SOUFREES LORS DES ESSAIS ABIOTIQUES.....	325
AII.1. Introduction.....	327
AII.2. Mise en place des protocoles de détection et de quantification des espèces soufrées	327
AII.2.1. Détection des phases présentes dans la couche d'altération par spectroscopie Raman	327
AII.2.2. Détection et quantification de ces espèces par chromatographie ionique.....	327
AII.2.2.1. Détermination des temps de rétention et étalonnage	327
AII.2.2.2. Analyse des échantillons de mortiers par chromatographie ionique.....	330
AII.2.3. Quantification des espèces soufrées formées par ATG	332
AII.3. Résultats.....	333
AII.3.1. Détection des phases solides présentes dans la couche d'altération par spectroscopie Raman.....	333
AII.3.2. Détection du type d'espèces soufrées et quantification par chromatographie ionique	335
AII.3.3. Quantification des espèces soufrées par ATG.....	338
AII.4. Conclusions	340
AII.5. Références bibliographiques	340
ANNEXE 3: DETECTION ET COMPTAGE DES MICROORGANISMES	353
AIII.1. Détection des microorganismes par microscope optique à épifluorescence.....	355
AIII.2. Comptage des microorganismes par dénombrement sur gélose.....	356
ANNEXE 4: CARACTERISATION DES MATERIAUX DE L'ETUDE APRES EXPOSITION AUX ESSAIS DE BIODETERIORATION.....	359
ANNEXE 5: ESSAIS ACCELERES:RESULTATS OBTENUS LORS DES ESSAIS DE PULVERISATION DES BACTERIES L'UNE APRES L'AUTRE.....	375

AV.1. Essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre avec arrêt de la source d'H ₂ S (essai pulvérisation 1)	377
AV.1.1. Analyses non destructives des mortiers exposés	377
AV.1.2. Détermination des espèces soufrées solides formées	378
AV.1.3. Détection des bactéries à la surface des mortiers	381
AV.1.4. Analyses quantitatives des échantillons exposés 6 mois	381
AV.1.5. Conclusions	383
AV.2. Essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre avec un apport d'H ₂ S en continu (essai de pulvérisation 2)	384
AV.2.1. Analyses non destructives et dénombrement des microorganismes	384
AV.2.2. Détermination des espèces soufrées solides formées	386
AV.2.3. Détection des bactéries à la surface des mortiers	390
AV.2.4. Analyses quantitatives des échantillons exposés 5 mois	391
AV.2.5. Conclusions	393
AV.3. Références bibliographique	393

Liste des Figures

Figure 1 : Photographie de la <i>Cloaca maxima</i> à Rome (<i>Image, Rome across Europe</i>)	27
Figure 2 : Proportion de la population ayant accès à des réseaux d'assainissement améliorés dans le monde en 2015, extrait du rapport de l'Unicef (2015).....	28
Figure 3 : Circuit emprunté pour l'acheminement de l'eau urbaine (<i>Image, Université de Picardie</i>)	29
Figure 4 : Schéma du phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires de type Portland. BSR : bactéries sulfato-réductrices et BSO : bactéries sulfo-oxydantes.....	31
Figure 5 : Diagramme de prédominance des sulfures en fonction du pH.	32
Figure 6 : Echantillons de béton exposés dans un réseau d'assainissement ($[H_2S] = 30$ ppm) pendant 42 jours (A), 102 jours (B) et un an (C et D), extrait de Okabe et al. (2007).....	34
Figure 7 : Aspect des surfaces cimentaires en fonction de sa position dans un réseau d'assainissement (schéma à droite), extrait de Satoh et al. (2009).....	35
Figure 8 : Localisation des différents réseaux d'assainissement en Australie et valeurs moyennes des conditions environnementales, extrait de Wells et Melchers, (2014a).....	36
Figure 9 : Aspect des échantillons de béton exposés sur le site de Perth A, extrait de Wells et Melchers, (2014a).	36
Figure 10 : Aspects visuels des échantillons exposés dans un réseau d'assainissement au cours du temps, extrait de Herisson et al. (2014).....	37
Figure 11 : Evolution de l'ATP en fonction de la concentration totale en aluminium dissout ($mg.L^{-1}$), extrait de Herisson et al. (2014).	38
Figure 12 : Cristaux de gypse obtenus sur la surface d'un échantillon prélevé dans un réseau, extrait de Grengg et al. (2015).....	39
Figure 13 : Evolution des volumes des différentes phases (portlandite, C-S-H et CaS) et d'un paramètre (Ca/Si) en fonction de la profondeur de l'échantillon, après 1 jour d'exposition (en haut - gauche) - Evolution de ces mêmes grandeurs après deux jours d'exposition (en haut - droite) – Superposition des résultats expérimentaux et calculatoires (en bas), extrait de Yuan et al. (2015).....	46
Figure 14 : Evolution de la diminution de l'alcalinité du matériau cimentaire à base de ciment CEM I en fonction de la concentration en H_2S , de la température (A) : 16 – 18°C, (B) : 25°C et (C) : 30°C et de l'humidité relative (100%, 85-95%), extrait de Joseph et al. (2012).....	47
Figure 15 : Evolution du pH de surface en fonction du temps pour différentes concentrations en H_2S , extrait de Yuan et al. (2015).....	47
Figure 16 : Evolution de la concentration en H_2S en fonction du pH et détermination des espèces sulfurées formées, extrait de Joseph et al. (2012).....	48
Figure 17 : Images MEB d'un cristal de soufre sur la surface d'un matériau cimentaire à base de ciment Portland (gauche) et d'un ciment d'aluminate de calcium (droite) exposés à H_2S à une concentration de 30 ppm, extrait de Herisson (2012).....	49
Figure 18 : Cycle du soufre, proposé par Peyre-Lavigne et al. (2015), sur la base de l'étude d'Islander et al. (1991).....	50
Figure 19 : Chemins de réaction de l'oxydation biotique de l'hydrogène sulfuré, extrait de Jensen et al. (2009).....	53
Figure 20 : Paramètres de croissance d' <i>A. thiooxidans</i> et <i>H. neopolitanus</i> à différents pH initiaux dans un milieu optimal pour la croissance de ces deux types de bactérie.	56
Figure 21 : Evolutions du pH et du taux de production d'acide sulfurique en fonction du temps dans la suspension de SOB proche de la surface cimentaire, extrait de Yuan et al. (2015).....	57
Figure 22 : Aspect des échantillons dégradés par différents types d'acides, extrait de Larreur-Cayol et al. (2011)	58
Figure 23 : Cartographie par analyses « MLA » : analyse couplant l'analyse image des électrons rétrodiffusés et la DRX, extrait de Jiang et al. (2014a).....	61
Figure 24 : Schéma représentant le modèle d'endommagement, mis en place par Yuan et al. (2013).....	64
Figure 25 : Evolution des volumes des différentes phases (gypse, portlandite, C-S-H) et du paramètre Ca/Si en fonction de la profondeur de l'échantillon (a) et évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps (b), extrait de Yuan et al. (2015).....	65
Figure 26 : Loi bilinéaire modélisant le phénomène de biodétérioration, évolution de la perte de matière en fonction du temps (à gauche) et du taux de corrosion en fonction du temps (à droite), extrait de Wells et Melchers. (2014a).....	66
Figure 27 : Schéma de l'enceinte, mise en place par Jiang et al. (2014b).	69
Figure 28 : Image MEB de la surface cimentaire subissant les 4 étapes du cycle, extrait de Vincke et al. (1999).	70

Figure 29 : Changement d'aspect de l'échantillon de CEM I exposé à une culture de bactéries sulfo-oxydantes (à droite) et à de l'acide sulfurique (à gauche), pendant 90 jours, extrait de Yousefi et al. (2014).....	71
Figure 30 : Schéma de l'essai de biodétérioration, extrait de Miokono et al. (2013).....	72
Figure 31 : Images obtenues grâce au MEB pour un échantillon témoin (A) et pour un échantillon mis au contact des microorganismes <i>H. neopolitanus</i> et <i>T. intermedia</i> (B), après 39 jours d'exposition, extrait de Aviam et al. (2004).....	73
Figure 32 : Schéma de l'essai, extrait de Bielefeldt et al. (2009).....	74
Figure 33 : Montage expérimental, extrait de Guadalupe et al. (2010).....	74
Figure 34 : Schéma de la chambre de simulation mise en place par Schmidt et al. (1997).....	75
Figure 35 : Schéma du pilote d'étude, mis en place par Mori et al. (1991).....	76
Figure 36 : Schéma de l'enceinte de biodétérioration, mise en place par Mori et al. (1991).....	76
Figure 37 : Schéma de la chambre de simulation mise en place par Ehrich et al. (1999).....	78
Figure 38 : Schéma de la chambre de détérioration mise en place par Wiktor et al. (2009).....	79
Figure 39 : Photo (A) et schéma (B) de l'essai de biodétérioration, extrait de Peyre-Lavigne et al. (2015).....	80
Figure 40 : Variation du flux d'entrée et de sortie du soufre et variation du pH, en fonction du temps pour les matériaux CAC (à gauche) et CEM III (à droite), extrait de Peyre-Lavigne et al. (2015).....	80
Figure 41 : Type de microorganismes détectés lors de l'analyse par pyroséquençage sur des biofilms formés sur des matériaux de type CAC et CEM III recouverts de boues activées et sur des boues activées seules, extrait de Peyre Lavigne et al. (2015).....	81
Figure 42 : Schéma récapitulatif des objectifs de l'étude.....	97
Figure 43 : Fabrication des échantillons exposés sur site, (Herisson et al., 2014).....	104
Figure 44 : Bioréacteur Biostat.....	111
Figure 45 : Enceinte utilisée pour les essais d'adsorption.....	114
Figure 46 : Echantillons placés à 100% d'humidité relative et à 30°C pendant 3 mois.....	116
Figure 47 : Schéma de l'expérience pour l'essai abiotique.....	116
Figure 48 : Schéma de l'essai d'immersion des échantillons de mortiers dans une culture liquide, avec de l'H ₂ S apporté en continu.....	119
Figure 49 : Schéma de l'essai de pulvérisation 1 des bactéries l'une après l'autre sur les mortiers à base de ciment CEM I avec arrêt de la source de soufre.....	120
Figure 50 : Schéma des essais de pulvérisation 2 et 3 avec maintien de la source d'H ₂ S en continu.....	121
Figure 51 : Schéma de l'expérience de dépôt d'un biofilm artificiel sur des tranches de mortiers, avec de l'H ₂ S apporté en continu.....	122
Figure 52 : Evolution de la concentration en H ₂ S en fonction du temps (à gauche) et évolution du taux d'H ₂ S adsorbé en fonction de la concentration en H ₂ S (à droite) pour une enceinte ne contenant pas de matériaux (courbe rouge) et pour une enceinte contenant des matériaux cimentaires mis en équilibre à HR = 100 % (courbe bleue) et à HR= 75% (courbe verte). Ces courbes ont été obtenues en faisant la moyenne sur tous les matériaux étudiés pour les essais abiotiques.....	135
Figure 53 : Evolutions du taux d'H ₂ S adsorbé en fonction de la concentration en H ₂ S pour tous les types de mortiers (CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) mis en équilibre à HR = 100% (courbes bleues) et à HR = 75% (courbes vertes).....	136
Figure 54 : Evolution du taux d'H ₂ S adsorbé en fonction de la concentration en H ₂ S pour les mortiers à base de ciment CEM III pour [H ₂ S] = 20 ppm (courbe bleue) et pour [H ₂ S] = 100 ppm (courbe rouge).....	138
Figure 55 : Récapitulatif de l'impact du type de matériaux cimentaires sur le taux d'H ₂ S adsorbé pour une préexposition des mortiers à 100% d'humidité relative.....	139
Figure 56 : Image MEB des cristaux de gypse présents à l'état initial (après 28 jours d'hydratation) pour le mortier à base de ciment CSS, et le spectre EDX associé.....	140
Figure 57 : Evolutions du pH de surface, de la masse et de l'épaisseur des différents mortiers étudiés (CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) en fonction du temps d'exposition à l'H ₂ S.....	144
Figure 58 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CEM I mis au contact de l'H ₂ S pendant différents temps d'exposition (0, 7, 14 jours et 6 mois).....	146
Figure 59 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM I, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l'H ₂ S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.....	146
Figure 60 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CEM III mis au contact de l'H ₂ S pendant différents temps d'exposition (0, 1 mois, 2 mois et 6 mois).....	147
Figure 61 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM III, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l'H ₂ S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.....	147
Figure 62 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CEM IV mis au contact de l'H ₂ S	

pendant différents temps d'exposition (0, 2 mois, 3 mois et 6 mois).....	148
Figure 63 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM IV, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l'H ₂ S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.....	148
Figure 64 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CEM V mis au contact de l'H ₂ S pendant différents temps d'exposition (0, 1 mois, 2 mois, 4 mois et 6 mois).....	149
Figure 65 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM V, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l'H ₂ S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.....	149
Figure 66 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CAC mis au contact de l'H ₂ S pendant différents temps d'exposition (0, 10 jours, 14 jours et 6 mois).....	150
Figure 67 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CAC, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l'H ₂ S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre, l'aluminium et le calcium.....	150
Figure 68 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CSS mis au contact de l'H ₂ S pendant différents temps d'exposition (0, 3, 10 jours et 6 mois).....	151
Figure 69 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CSS, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l'H ₂ S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.....	152
Figure 70 : Evolutions du taux d'H ₂ S adsorbé en fonction de la concentration en H ₂ S pour tous les types de mortiers (CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) pré-exposés à l'H ₂ S (courbes vertes) et non pré-exposés à l'H ₂ S (courbes bleues), pour la portlandite (courbe orange), pour le soufre élémentaire (courbe violette) et pour le gypse (courbe rouge).....	154
Figure 71 : Evolution du taux d'H ₂ S adsorbé par les mortiers à base de ciment CEM I, en fonction de la concentration en H ₂ S, non exposés à l'H ₂ S, exposés à l'H ₂ S pendant 6 mois et exposés à un essai regroupant à la fois des bactéries et de l'H ₂ S pendant 5 mois. Ces mêmes évolutions sont aussi présentées pour le gypse, le soufre élémentaire et la portlandite, sans bactérie.....	155
Figure 72 : Evolution du taux d'H ₂ S adsorbé généralisé en fonction des espèces soufrées formées en surface au cours de l'exposition à l'H ₂ S, pour les mortiers à base de ciment CEM I.....	157
Figure 73 : Evolution du taux d'H ₂ S adsorbé généralisé en fonction des espèces soufrées formées en surface au cours de l'exposition à l'H ₂ S, pour les mortiers à base de ciment CEM III.....	158
Figure 74 : Evolution du taux d'H ₂ S adsorbé généralisé en fonction des espèces soufrées formées en surface au cours de l'exposition à l'H ₂ S, pour les mortiers à base de ciment CEM IV.....	159
Figure 75 : Evolution du taux d'H ₂ S adsorbé généralisé en fonction des espèces soufrées formées en surface au cours de l'exposition à l'H ₂ S, pour les mortiers à base de ciment CEM V.....	159
Figure 76 : Evolution du taux d'H ₂ S adsorbé généralisé en fonction des espèces soufrées formées au cours de l'exposition à l'H ₂ S, pour les mortiers à base de ciment CAC.....	160
Figure 77 : Evolution du taux d'H ₂ S adsorbé en fonction des espèces soufrées formées au cours de l'exposition à l'H ₂ S, pour les mortiers à base de ciment CSS.....	161
Figure 78 : Minimisation des moindres carrées, afin de déterminer les valeurs de k et n de la loi d'adsorption, pour les mortiers à base de ciment CEM IV à 100%.....	166
Figure 79 : Minimisation des moindres carrées, afin de déterminer les valeurs de k et n de la loi d'adsorption, pour les mortiers à base de ciment CEM III à 75%.....	166
Figure 80 : Réduction abiotique du pH de surface simulée par le modèle de Yuan et al. (2015), pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V et pour une humidité relative fixée à 100%.....	168
Figure 81 : Réduction abiotique du pH de surface simulée par le modèle de Yuan et al. (2015), pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V et pour une humidité relative fixée à 75%.....	168
Figure 82 : Schéma de l'évolution du volume de base ajouté en fonction du temps dans un milieu de croissance bactérien.....	176
Figure 83 : Suivi du pH en fonction du temps pour les milieux de culture sans bactérie et pour les cultures d' <i>A. thiooxidans</i> , <i>H. neopolitanus</i> , <i>T. nivea</i> et pour le mélange des neutrophiles.....	177
Figure 84 : Suivi du pH des bactéries sulfo-oxydantes (<i>T. nivea</i> , <i>H. neopolitanus</i> et <i>A. thiooxidans</i>) et du mélange des deux bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles (<i>H. neopolitanus</i> et <i>T. nivea</i>) en fonction du temps, à l'aide du bioréacteur.....	178
Figure 85 : Suivi des volumes de base ajouté en fonction du temps pour les cultures de <i>T. nivea</i> avec un pH fixé à 9, 8, 7 et 6 (a), <i>H. neopolitanus</i> avec un pH fixé à 8, 7, 6 et 5 (b) et <i>A. thiooxidans</i> avec un pH fixé à 5, 4, 3 et 2 (c), à l'aide d'un bioréacteur.....	179
Figure 86 : Evolution du taux de production d'acide maximal en fonction du pH pour les valeurs expérimentales obtenues (cette étude et <i>Miokono</i> , 2013) et celles utilisées par Yuan et al. (2015).....	181

Figure 87 : Evolutions du taux de production d'acide maximal et du nombre d' <i>A. thiooxidans</i> en fin de croissance, en fonction du pH.	182
Figure 88 : Evolutions des volumes de base ajoutés en fonction du temps, pour <i>A. thiooxidans</i> dans son milieu de culture à un pH de 3 optimal ou saturé en calcium et en aluminium (en haut) et dans son milieu de culture à un pH de 4 optimal ou saturé en calcium et en aluminium (en bas).....	183
Figure 89 : Suivi du pH en fonction du temps d'un milieu de culture seul (essai répété deux fois (a)), et saturés en calcium et en aluminium (b), dans lesquels sont inoculées des boues activées, à l'aide du bioréacteur.	185
Figure 90 : Etalonnage des 10 acides organiques étudiés dans l'eau.....	187
Figure 91 : Etalonnage de l'acide oxalique dans les milieux de culture d' <i>A. thiooxidans</i> , <i>H. neopolitanus</i> et <i>T. nivea</i>	188
Figure 92 : Chromatogramme obtenu pour la bactérie sulfo-oxydante <i>A. thiooxidans</i>	189
Figure 93 : Domaine de stabilité de la gibbsite (Al_2O_3), extrait de Lamberet et al. (2008).....	199
Figure 94 : Diagramme de phase pour le système $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$	202
Figure 95 : Profils des teneurs en phase solides (portlandite, C_3AH_6 , C_2AH_8 , CAH_{10} , ettringite, gypse, C/S) et profil de porosité, en fonction de la profondeur de l'échantillon, pour les pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC T et CAC après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à $10^{-1} mol.L^{-1}$	206
Figure 96 : Evolution du pH des pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CACT et CAC en fonction de la profondeur de l'échantillon, après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à $10^{-1} mol.L^{-1}$	207
Figure 97 : Evolution de la porosité des pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T en fonction de la profondeur de l'échantillon, après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à $10^{-1} mol.L^{-1}$. Les ronds noirs mettent en évidence les points à partir desquels les épaisseurs dégradées sont calculées (fronts de détérioration).	207
Figure 98 : Evolutions des quantités de C_3AH_6 , C_2AH_8 et CAH_{10} et de la porosité en fonction du temps, lors de l'attaque du ciment CAC non converti par l'acide sulfurique à $10^{-1} mol.L^{-1}$, pendant 1 an.....	210
Figure 99 : Evolutions des épaisseurs dégradées en fonction du temps d'attaque par l'acide sulfurique à $10^{-1} mol.L^{-1}$, des pâtes de ciment à base de CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T.	212
Figure 100 : Evolution de la masse de calcium dissout en fonction du temps, pour les pâtes de ciment à base de CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T, lors de l'attaque par l'acide sulfurique.	214
Figure 101 : Evolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps pour un ciment Portland avec un rapport eau sur ciment de 0,4, 0,5 et 0,8, attaqué par une solution d'acide sulfurique à $10^{-1} mol.L^{-1}$	216
Figure 102 : Evolution des épaisseurs dégradées en fonction du temps pour les matériaux cimentaires à base de ciments CEM I et CAC T attaqués par une solution d'acide sulfurique à une concentration de 10^{-1} et $10^{-2} mol.L^{-1}$	217
Figure 103 : Evolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps pour un matériau cimentaire à base de ciment CEM I attaqué par une solution d'acide sulfurique à une concentration de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} et $10^{-6} mol.L^{-1}$	218
Figure 104 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps pour des mortiers à base de ciments CEM I et CAC, pour les études expérimentales de Herisson (2012) et Espinosa et al. (1996) (indice E).....	220
Figure 105 : Evolution de la perte de masse pour les différents échantillons (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III et CAC) exposés sur site en fonction du temps, extrait de Herisson et al. (2017).....	222
Figure 106 : Evolutions des épaisseurs dégradées pour les ciments CEM I et CAC T en fonction du temps, obtenues avec le modèle et avec la loi de diffusion.....	223
Figure 107 : Prédiction de l'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps lorsque les pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T sont attaqués par une solution d'acide sulfurique à $10^{-1} mol.L^{-1}$ pendant 10 ans.....	224
Figure 108 : Présentation des différentes méthodes d'ensemencement utilisées pour mettre en contact les microorganismes et les mortiers.....	231
Figure 109 : Aspect visuel et évolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface en fonction du temps pour les échantillons exposés à l'essai d'immersion pendant 4 mois.	233
Figure 110 : Evolutions du pH et du nombre de bactéries dans le milieu bactérien (au temps t_f) dans lequel sont immergés les mortiers à base de ciment CEM I, en fonction du temps durant les 4 mois d'immersion.	235
Figure 111 : Observations MEB en surface pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, après deux semaines d'exposition à l' H_2S durant le prétraitement, après 3 mois et 4 mois d'immersion.....	237
Figure 112 : Observations plus précises au MEB des surfaces cimentaires exposées à 1 mois (a), 2 mois (b), 3 mois (c) et 4 mois (d) d'immersion.....	237
Figure 113 : Observations en profil des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et immergés pendant 3 mois.....	238
Figure 114 : Observations au microscope optique à épifluorescence avec le colorant Dead/Live des mortiers exposés 2 semaines à l' H_2S seul ((a) et (b)), à 1 mois (c) et à 3 mois (d) et (e) d'immersion. Les bactéries	

vivantes sont en vert et rouge et les bactéries mortes en rouge.....	240
Figure 115 : Evolutions de la quantité de calcium dissout et de soufre dissout, mesurées par ICP, en fonction du temps d'immersion des mortiers à base de ciment CEM I dans un milieu liquide contenant les trois bactéries sulfo-oxydantes (<i>A. thiooxidans</i> , <i>H. neopolitanus</i> et <i>T. nivea</i>). Les quantités de soufre et de calcium initiales contenues dans le milieu de culture sont systématiquement soustraites des quantités présentées.	241
Figure 116 : Aspect visuel des échantillons à chaque échéance et évolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface des mortiers à base de ciment CEM I en fonction du temps, pour l'essai de pulvérisation 3 pendant 5 mois.....	244
Figure 117 : Observations MEB en surface pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, après deux semaines d'exposition à l'H ₂ S durant le prétraitement, après 3 mois et 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 3.....	246
Figure 118 : Observations plus précises au MEB des surfaces cimentaires exposées 1 mois (a), 2 mois (b), 3 mois (c) et 5 mois (d), (e) et (f) à l'essai de pulvérisation 3.	247
Figure 119 : Observations en profil des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 3.....	248
Figure 120 : Observations au microscope optique et cartographies réalisées grâce à la spectroscopie Raman, du profil du mortier à base de ciment CEM I exposé à l'essai de pulvérisation 3 pendant 5 mois.	249
Figure 121 : Observations au microscope optique à épifluorescence avec le colorant Dead/Live des mortiers exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 3. Les bactéries vivantes sont en vert et en rouge et les bactéries mortes sont en rouge.	250
Figure 122 : Aspect visuel des échantillons et évolutions au cours du temps de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface des mortiers exposés à l'essai du biofilm artificiel.....	255
Figure 123 : Observations au MEB en surface pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, après deux semaines d'exposition à l'H ₂ S durant le prétraitement, après 3 mois et 5 mois d'exposition à l'essai du biofilm artificiel.....	257
Figure 124 : Observations plus précises au MEB des surfaces cimentaires exposées 1 mois, 2 mois, 3 mois et 5 mois à l'essai du biofilm artificiel.....	258
Figure 125 : Observations en profil des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, exposés 3 mois et 5 mois à l'essai du biofilm artificiel.....	258
Figure 126 : Observations au microscope optique et cartographies réalisées grâce à la spectroscopie Raman, du profil du mortier à base de ciment CEM I exposé à l'essai du biofilm artificiel pendant 5 mois.....	259
Figure 127 : Observations au microscope optique à épifluorescence avec le colorant Dead/Live des mortiers exposés 5 mois à l'essai du biofilm artificiel. Les bactéries vivantes sont en vert et en rouge et les bactéries mortes en rouges.	259
Figure 128 : Evolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface en fonction du temps et suivi de l'aspect de l'échantillon, exposé 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées.	263
Figure 129 : Aspect de la tranche de CEM I témoin et après 6 mois d'exposition à l'essai d'étalement des boues activées.....	264
Figure 130 : Observations au MEB en surface et cartographies associées pour le soufre, le silicium et le calcium, des échantillons exposés 1 mois, 2 mois, 3 mois et 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées.....	265
Figure 131 : Observations en surface au MEB des échantillons exposés 1 mois (a), 2 mois (b), 3 mois (c) et 6 mois (d) à l'essai d'étalement des boues activées.....	266
Figure 132 : Observations en profil des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées. Les cartographies ne sont pas très lisibles dues aux dégradations provoquant un nombre de coups permettant de les réaliser trop faibles.	266
Figure 133 : Quantités de calcium dissout et de sulfate formé pour 100g de mortier à base de ciment CEM I exposé aux essais représentatifs des mécanismes de biodétérioration (essais de pulvérisation 1, 2 et 3, du biofilm artificiel et d'étalement des boues activées).	274
Figure 134 : Photographies et images MEB associées en coupe transversale, pour des mortiers à base de ciment CEM V exposés à l'essai d'étalement des boues activées pendant 5 mois, prétraités ou non prétraités.....	280
Figure 135 : Photographies des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC exposés à l'essai d'étalement des boues activées.....	282
Figure 136 : Aspects et images MEB des cubes de mortiers à base des ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC, exposés 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées.....	283
Figure 137 : Mesure de la perte d'épaisseur pour un mortier à base de ciment CEM III, exposé 7 ans sur le site A (Tableau 41).....	285
Figure 138 : Echantillons exposés à l'essai de biodétérioration final.....	285
Figure 139 : Aspects visuels des tranches de mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, à l'état initial et exposés 4 mois à l'essai final de biodétérioration.....	288

Figure 140 : Aspects visuels des cubes de mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V , CAC et CSS, à l'état initial et exposés 4 mois à l'essai final de biodétérioration.....	288
Figure 141 : Aspects visuels des cylindres de mortiers à base de ciments CEM I et CAC à l'état initial et exposés 4 mois à l'essai final de biodétérioration.....	289
Figure 142 : Evolutions du pH de surface en fonction du temps pour les tranches et les cubes de mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS et pour les cylindres de mortiers à base de ciments CEM I et CAC.	290
Figure 143 : Images MEB obtenues en surface pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS exposés 4 mois à l'essai de biodétérioration.....	293
Figure 144 : Images MEB en profil réalisées sur les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, exposés 4 mois à l'essai de biodétérioration.....	294
Figure 145 : Photographies des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS à l'état initial et exposés pendant 1 an et demi sur le site M ₁	296
Figure 146 : Comparaison de l'aspect visuel des mortiers cylindriques à base de ciments CEM I et CAC, exposés 4 mois dans l'enceinte de biodétérioration et 1 an et demi sur le site M ₁	297

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Evolution de la longueur du réseau d'assainissement à Paris, extrait de Clément et al. (2001).....	28
Tableau 2 : Conditions expérimentales et résultats des principales études <i>in-situ</i> sur la biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement.	40
Tableau 3 : Principales caractéristiques de croissance des bactéries sulfo-oxydantes, majoritairement présentes dans les réseaux d'assainissement, issues de Miokono. (2013).....	55
Tableau 4 : Paramètres d'entrée et de sortie des différents modèles et leurs essais associés.....	67
Tableau 5 : Conditions expérimentales des différents essais en laboratoire reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement.	83
Tableau 6 : Conditions expérimentales et résultats des différents essais en laboratoire reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement.....	84
Tableau 7 : Compositions chimiques des six ciments étudiés. Les pourcentages sont des pourcentages massiques.....	103
Tableau 8 : Descriptif de la formulation des mortiers utilisés.....	104
Tableau 9 : Valeurs de la porosité à l'eau et au mercure des mortiers.....	105
Tableau 10 : Teneurs en portlandite en % massique et surfaces spécifiques des mortiers étudiés.....	107
Tableau 11 : Composition des milieux de culture de <i>T. nivea</i> , <i>H. neopolitanus</i> et d' <i>A. thiooxidans</i>	109
Tableau 12 : Valeurs de pH à fixer pour chacune des souches étudiées afin de déterminer la quantité d'acide produit en fonction du pH.....	112
Tableau 13 : Résumé de l'ensemble des conditions expérimentales des différents essais réalisés.....	123
Tableau 14 : Récapitulatif des conditions des différents essais in-situ étudiés.....	124
Tableau 15 : Caractéristiques des méthodes analytiques utilisées dans cette étude.....	125
Tableau 16 : Taux d'H ₂ S adsorbé généralisés en mg.m ⁻² .h ⁻¹ .ppm ⁻¹ et taux d'H ₂ S adsorbé atteints en mg.m ⁻² .h ⁻¹ obtenus pour l'ensemble des matériaux étudiés (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) et aux deux humidités relatives étudiées (RH = 75 ou 100%).	137
Tableau 17 : Principaux résultats et valeurs des facteurs favorisant l'adsorption de l'H ₂ S. Les teneurs en portlandite et SO ₃ sont mesurées par ATG et la teneur en gibbsite pour le ciment CAC est mesurée grâce à une analyse du mortier en DRX associée à la quantification Rietveld.	142
Tableau 18 : Etude de l'impact des ions sulfates, fer et hydroxydes dans la couche d'eau présente à la surface des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, sur l'adsorption de l'H ₂ S.....	143
Tableau 19 : Taux d'H ₂ S adsorbé généralisés pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, non pré-exposés et pré-exposés 6 mois à l'H ₂ S.....	154
Tableau 20 : Principaux résultats obtenus pour l'étude de la cinétique d'adsorption et d'oxydation de l'H ₂ S au contact de différents types de mortiers. Les valeurs des taux d'H ₂ S adsorbé généralisés sont les valeurs moyennes obtenues à 100% d'humidité relative.....	164
Tableau 21 : Valeurs de k et n obtenues (Equation I-12) à partir des essais d'adsorption et de la littérature ...	165
Tableau 22 : Taux de production d'acide maximal en fonction du pH pour les trois bactéries sulfo-oxydantes étudiées (<i>T. nivea</i> , <i>H. neopolitanus</i> et <i>A. thiooxidans</i>), compilés avec les résultats de la littérature (<i>Miokono</i> , 2013 et <i>Yuan et al.</i> , 2015) et nombre de bactéries obtenu en début (ti) et en fin d'essai (tf, 14 jours après ti).	180
Tableau 23 : Taux d'acide maximal produit par <i>A. thiooxidans</i> et nombre de bactéries en début (ti) et en fin d'essai (tf, 14 jours après ti), pour des pH fixés à 3 et 4 et pour un milieu optimal ou saturés en calcium et en aluminium.....	182
Tableau 24 : Taux de production d'acide maximal obtenus pour les boues activées inoculées dans le milieu de culture seul, saturé en calcium et saturé en aluminium.....	185
Tableau 25 : Temps de rétention des acides seuls en minute.....	187
Tableau 26 : Pentas des droites d'étalonnage pour l'ensemble des acides organiques susceptibles d'être produit, dans le milieu de culture d' <i>A. thiooxidans</i>	188
Tableau 27 : Quantités d'acide obtenues pour chaque bactérie sulfo-oxydante.....	189
Tableau 28 : Quantités d'hydrates et porosités pour les matériaux cimentaires à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T.	198
Tableau 29 : Réactions hétérogènes pour le système CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SO ₃ -Na ₂ O-K ₂ O-H ₂ O.....	200
Tableau 30 : Réactions homogènes pour le système CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -SO ₃ -Na ₂ O-K ₂ O-H ₂ O.....	201
Tableau 31 : Facteurs cinétiques des phases solides du système CaO-Al ₂ O ₃ -SO ₃ -H ₂ O.....	203
Tableau 32 : Paramètres d'entrée pour les calculs de l'attaque acide des pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T, (Cf. Tableau 28 et 31).....	205
Tableau 33 : Epaisseurs dégradées obtenues pour tous les matériaux cimentaires de l'étude, après 1 an	

d'attaque par l'acide sulfurique à 10^{-1} mol.L ⁻¹	211
Tableau 34 : Quantités de calcium dissout obtenus et pertes de masse atteintes pour tous les matériaux de l'étude après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à 10^{-1} mol.L ⁻¹	214
Tableau 35 : Données d'entrée pour l'étude de l'impact du rapport eau sur ciment d'un ciment Portland (E/C = 0,4, 0,5 et 0,8), attaqué pendant 1 an par l'acide sulfurique à 10^{-1} mol.L ⁻¹	215
Tableau 36 : Epaisseurs dégradées atteintes après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à 10^{-1} mol.L ⁻¹ , pour les ciments Portland avec un rapport eau sur ciment de 0,4, 0,5 et 0,8.	215
Tableau 37 : Taux de corrosion obtenus pour les différents matériaux cimentaires	223
Tableau 38 : Evolution du nombre de microorganismes par mL de milieu bactérien au cours du temps. t_i est le temps où le milieu de culture est renouvelé, avant l'immersion des mortiers et t_f est le temps final (2 semaines après t_i) avant que le milieu de culture soit de nouveau renouvelé.	236
Tableau 39 : Teneurs en oxydes, mesurés par ICP, pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposé 4 mois à l'essai d'immersion.	243
Tableau 40 : Evolution du nombre de microorganismes par millilitre de milieu de culture en fonction du temps et mesures du pH des solutions pulvérisées. Les dénombrements sont effectués avant (t_i) et après (t_f) chaque pulvérisation.	245
Tableau 41 : Pertes de masses correspondant au départ de l'eau libre, au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse, du SO ₃ des espèces soufrées et teneurs en calcite et portlandite, obtenues par ATG pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 3.	251
Tableau 42 : Teneurs en gypse et en portlandite calculées à partir des pertes de masse mesurées en ATG pour un mortier à base de ciment CEM I à l'état initial, et teneurs en portlandite dissoute et en gypse formé pour un mortier à base de ciment CEM I exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation des bactéries en même temps et exposé à de l'H ₂ S pendant 6 mois dans des conditions abiotiques.	252
Tableau 43 : Teneurs en oxydes obtenues pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation 3, mesurées par ICP.	253
Tableau 44 : Pertes de masse correspondant au départ de l'eau libre, au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse et du SO ₃ des espèces soufrées et teneurs en calcite et portlandite, obtenues par ATG, pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 5 mois à l'essai du biofilm artificiel.	260
Tableau 45 : Quantités de portlandite, de calcite et de gypse calculées à partir des analyses ATG pour un mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et quantités de portlandite et de calcite dissoutes et de gypse formé pour un mortier exposé 5 mois à l'essai du biofilm artificiel.	261
Tableau 46 : Teneurs en oxydes du mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et après 5 mois d'essai du biofilm artificiel, mesurées par ICP.	262
Tableau 47 : Pertes de masse correspondant au départ de l'eau libre, au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse et du SO ₃ des espèces soufrées et teneurs en calcite et portlandite, obtenues par ATG, pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées.	267
Tableau 48 : Quantités de portlandite, de calcite et de gypse calculées à partir des analyses ATG pour le mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et quantités de portlandite et de calcite dissoutes et de gypse formé pour un mortier exposé 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées.	268
Tableau 49 : Teneurs en oxydes du mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et après 6 mois d'essai d'étalement des boues activées, mesurées par ICP.	269
Tableau 50 : Principaux résultats obtenus après 6 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 1 et à l'essai d'étalement des boues activées, 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 2, 3 et du biofilm artificiel et après 4 mois d'exposition à l'essai d'immersion.	270
Tableau 51 : Types de ciment et dimensions des échantillons exposés dans l'enceinte de biodétérioration	286
Tableau 52 : Variations de masse et d'épaisseur pour tous les échantillons de l'essai final de biodétérioration, en prenant comme valeurs de référence la masse et l'épaisseur des échantillons recouverts de boue après la phase de prétraitement à l'H ₂ S.	291
Tableau 53 : Comparaison entre les épaisseurs dégradées obtenues avec le modèle (Chapitre VI) et avec l'essai de biodétérioration pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CAC	298

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, 24% des dégradations rencontrées dans les réseaux d'assainissement sont provoquées par un mauvais choix de matériau avec comme conséquence des travaux de réparation et de réhabilitation très onéreux. De plus, dans le cadre des objectifs du millénaire en 2008, l'engagement des nations unies promet de réduire de moitié le nombre de personnes n'ayant pas accès à une structure d'assainissement convenable dans le monde. En 2008, ce nombre s'élevait encore à 2,6 milliards de personnes, et en 2015, à 2,4 milliards de personnes. En France, la durée de vie actuelle d'un réseau d'assainissement est de 55 ans, entraînant une rénovation fréquente et coûteuse. Ainsi, la nécessité d'avoir des réseaux d'assainissement durables est un objectif de notre millénaire et de nombreux travaux de recherche sont en cours afin de répondre à cette exigence.

Les matériaux utilisés dans les réseaux d'assainissement sont la pierre, la fonte, les polymères, les matériaux cimentaires et la brique. Les matériaux cimentaires sont largement employés dans la fabrication des réseaux d'assainissement (46%). Ils constituent à la fois la structure elle-même mais sont aussi des produits de réhabilitation et de réparation très utilisés, notamment sur les structures anciennes en pierre ou en brique, ou encore comme couche sacrificielle pour l'utilisation de la fonte.

Différentes dégradations sont observées dans les réseaux d'assainissement. Ces dégradations peuvent être dues au principe même de construction (défaut de connexion, déplacement de joints), à l'environnement qui provoque par exemple, la croissance de racine dans les réseaux ou des mouvements de terrains, ou encore à l'effluent que ces structures transportent. En France, la consommation d'eau diminue d'année en année, provoquant une stagnation des effluents dans les canalisations, due à un surdimensionnement des réseaux d'assainissement.

De part ce besoin croissant, un projet français dans le cadre du fond unique interministériel (FUI) nommé « Duranet » a été mis en place et regroupe à la fois des acteurs industriels (Saint-Gobain PAM, Kerneos, Veolia, Dralam Technologies et Optomesures) et des acteurs universitaires (Ifsttar, Insa de Toulouse et Université Paris-Est). L'objectif de ce projet, dans lequel s'inscrit cette thèse, est de mettre en place des réseaux d'assainissement durables en déterminant des matériaux performants et résistants à ces conditions sur le long-terme. Ce projet se focalise plus particulièrement sur les mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement.

La stagnation des effluents (boue ou eau usée) se produit fréquemment, notamment due au surdimensionnement des réseaux en France, et provoque l'émanation d'hydrogène sulfuré gazeux qui est un gaz nocif et corrosif. Ces effluents stagnants sont riches en ions sulfate qui vont se réduire en ions sulfide dans des conditions anoxiques (absence d'oxygène) grâce à des bactéries sulfato-réductrices et donc former de l'hydrogène sulfuré aqueux. Ce dernier va diffuser à travers les eaux usées puis s'adsorber sous forme gazeuse sur la paroi cimentaire de la partie aérienne du réseau. L'humidité relative de cette paroi étant élevée, l'hydrogène sulfuré gazeux va se condenser et se dissocier en ions hydrogène et sulfide. Les ions hydrogène vont contribuer à la diminution du pH de surface de la paroi cimentaire qui va permettre aux microorganismes présents de se développer. Quant aux ions sulfide, ils vont s'oxyder grâce à l'oxygène présent dans la partie aérienne (zone aérobie) du réseau en diverses espèces soufrées (S^0 , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$), qui vont servir de nutriments aux microorganismes sulfo-oxydants constituant le biofilm formé sur la paroi cimentaire. Ces espèces soufrées vont ensuite s'oxyder en acide sulfurique grâce à ces microorganismes, puis attaquer la paroi cimentaire du réseau d'assainissement. Cette attaque acide va provoquer la formation de deux produits expansifs (gypse et ettringite) qui vont dégrader les structures et éventuellement perturber

Introduction générale

le transport des effluents. De plus, l'acide sulfurique qui est continuellement produit, va diffuser à travers la couche de détérioration formée et attaquer le matériau sain sous-jacent.

Ces mécanismes de biodétérioration sont connus pour les matériaux cimentaires à base de ciment Portland très utilisés pour la fabrication ou la réhabilitation des réseaux, mais le remplacement de ce type de ciment par un liant plus résistant nécessite à ce jour des recherches supplémentaires.

Les objectifs de cette thèse visent à mettre en place un essai en laboratoire, représentatif des conditions d'un réseau d'assainissement, et accélérant les mécanismes de biodétérioration ainsi qu'un modèle thermodynamique, prédisant la durabilité des matériaux cimentaires et déterminant rapidement le type de béton le plus résistant dans ces conditions. La définition d'un critère de durabilité est aussi essentielle pour délivrer un classement des matériaux cimentaires. Pour répondre à cette problématique, cette thèse porte sur l'évaluation de matériaux cimentaires fabriqués avec six types de ciments (CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS).

Ce mémoire est subdivisé en huit chapitres.

Le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique de la biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement. Ce chapitre détaille tout d'abord les mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires mis en jeu dans les réseaux. Il répertorie ensuite, les différents essais *in-situ* précédemment réalisés où des matériaux cimentaires sont exposés dans des conditions réelles. Les différents modèles de biodétérioration précédemment mis en place sont présentés, puis les essais de biodétérioration réalisés en laboratoire dans la littérature sont ensuite décrits. Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des différents objectifs de la thèse et à la démarche mise en place pour y répondre. Le troisième chapitre rassemble les caractérisations initiales de tous les matériaux cimentaires de l'étude et l'ensemble des protocoles expérimentaux utilisés durant cette thèse. Le quatrième chapitre se focalise sur l'étude de l'étape abiotique des mécanismes de biodétérioration, c'est-à-dire sur l'interaction entre les matériaux cimentaires et l'hydrogène sulfuré gazeux. Le cinquième chapitre détaille le comportement des différentes populations microbiennes, représentatives des microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement, indépendamment de l'interaction avec les matériaux cimentaires. Le sixième chapitre est dédié à la mise en place d'un modèle thermodynamique de biodétérioration, prédisant sur le long-terme le comportement de différents matériaux cimentaires dans ces conditions. Le septième chapitre regroupe toutes les étapes menant à un essai représentatif et accéléré des mécanismes de biodétérioration. Enfin, le huitième chapitre se focalise sur le comportement de différents types de matériaux cimentaires soumis à cet essai accéléré.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Introduction

I.1.1. Contexte économique et historique

Le premier réseau d'assainissement a été mis en place à l'époque Romaine dans le but de collecter les eaux usées. Le plus ancien réseau d'égouts connus est la *cloaca maxima* de Rome au VII^{ème} siècle avant J-C (Figure 1). Les matériaux utilisés à cette époque dépendaient des ressources locales, donnant principalement accès à l'utilisation de la brique, de la pierre et du bois.



Figure 1 : Photographie de la *Cloaca maxima* à Rome (Image, Rome across Europe)

Entre le III^{ème} et le V^{ème} siècle, les égouts n'étaient plus entretenus et devenaient inutilisables. Un système rudimentaire a fini par être mis en place et consistait à évacuer les eaux usées grâce au dénivelé provoquant l'éjection de ces eaux directement dans le milieu naturel. Le non-entretien de ces égouts provoquait des odeurs ainsi que la transmission de maladie.

Les travaux d'installation des réseaux d'assainissement n'ont pas commencé en France avant le XIV^{ème} siècle, avec la première installation en 1325 d'une galerie couverte à Paris. Le réseau d'assainissement de Paris était incohérent à cette époque et était composé de peu de canalisations inégalement raccordées et mal entretenues. Le début d'engorgement des égouts de Paris a entraîné la construction d'un grand réservoir permettant de stocker une importante quantité d'eau et de réaliser des curages réguliers en 1740.

Au début du XIX^{ème} siècle, Emmanuel Bruneseau, inspecteur des égouts de Paris, réclama un curage général du réseau et sa cartographie. En 1806, 25 km de réseau sont présent à Paris. L'épidémie du choléra en 1852 provoque la mise en place d'importants travaux de construction des réseaux d'assainissement, menant à une longueur de 157 km en 1852 à Paris. A cette même date, une loi est mise en place et consiste à imposer un raccordement des nouvelles constructions aux réseaux d'assainissement de la ville. Il faut attendre 1854 pour que d'importants travaux soient entrepris par le Baron Hausmann, préfet de la Seine, et l'ingénieur Eugène Belgrand. L'ensemble de ces travaux mène à un réseau de 1000 km à la fin du XIX^{ème} siècle. Aujourd'hui, le réseau d'assainissement de Paris mesure 2450 km, et permet à tous les bâtiments d'y être raccordés. En effet, depuis 1992, en

Chapitre I : Etude Bibliographique

France, tout immeuble doit être raccordé à un système d'assainissement. L'évolution de la longueur des réseaux d'assainissement de la ville de Paris dans le temps est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Evolution de la longueur du réseau d'assainissement à Paris, extrait de Clément et al. (2001)

Date	Longueur du réseau (km)
1806	23
1815	28
1825	34
1830	45
1848	134
1852	157
1878	600
Fin du XIX ^{ème} siècle	1000
Aujourd'hui	2450

Des directives européennes ont été mises en place à ce sujet en 1991 (91/271/CEE), imposant aux agglomérations de collecter et traiter les eaux urbaines résiduelles. Cette directive provoqua la construction de beaucoup de nouvelles structures. En 2008 (année internationale de l'assainissement), c'est à l'échelle mondiale que le challenge est lancé, avec la réduction de moitié du nombre de personnes n'ayant pas accès à l'assainissement d'ici 2015, dans le cadre des objectifs du millénaire lors de l'engagement des Nations Unies pour l'assainissement. Cet objectif nécessite la construction de nombreuses structures ayant un coût faible et une durabilité élevée.

En 2015, 2,4 milliards de personnes n'avaient pas accès à des toilettes convenables, dont 40% proviennent de l'Asie du Sud, 29% de l'Afrique subsaharienne et 14% de l'Asie de l'Est. Sans raccord aux réseaux d'assainissement, les virus et les bactéries présents dans les excréta humains, contaminent les ressources en eau, le sol et les aliments, provoquant des maladies telles que le choléra ou le schistosomose. Ces contaminations font partie des premières causes de mortalité chez les enfants dans les pays en voie de développement. En 2015, la proportion de la population disposant de réseaux d'assainissement dans le monde, montre qu'une importante partie n'y a pas accès (Figure 2).

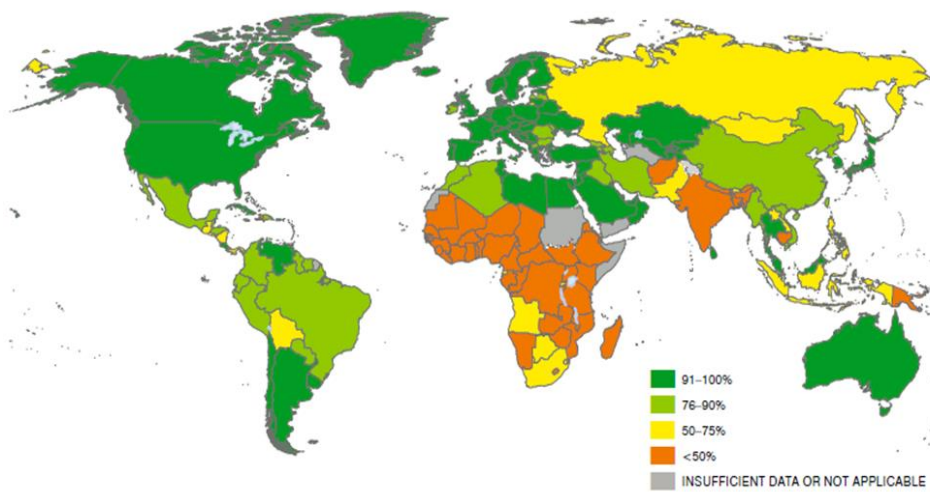


Figure 2 : Proportion de la population ayant accès à des réseaux d'assainissement améliorés dans le monde en 2015, extrait du rapport de l'Unicef (2015)

Chapitre I : Etude Bibliographique

En France, 91 à 100% de la population a accès à l'assainissement. 250000 km de canalisations pour eaux usées ont été construit à partir du XIX^{ème} siècle. Ces constructions ont commencé par les zones urbaines (centre de Paris desservi avant la seconde guerre mondiale), puis les villes de 2000 habitants ont été raccordées en 1961. Enfin, les travaux dans les zones rurales ont commencé en 1970.

Un réseau d'assainissement est constitué de différents éléments préfabriqués ou non (regards, chambre de pompage, station de relevage, canalisations), permettant d'acheminer les eaux usées vers la station d'épuration, avant de déverser ces eaux traitées dans le milieu naturel (Figure 3). Ces éléments sont assemblés directement sur place pour optimiser la durée des travaux de construction en assurant une mise en fonctionnement rapide de l'ensemble du réseau.

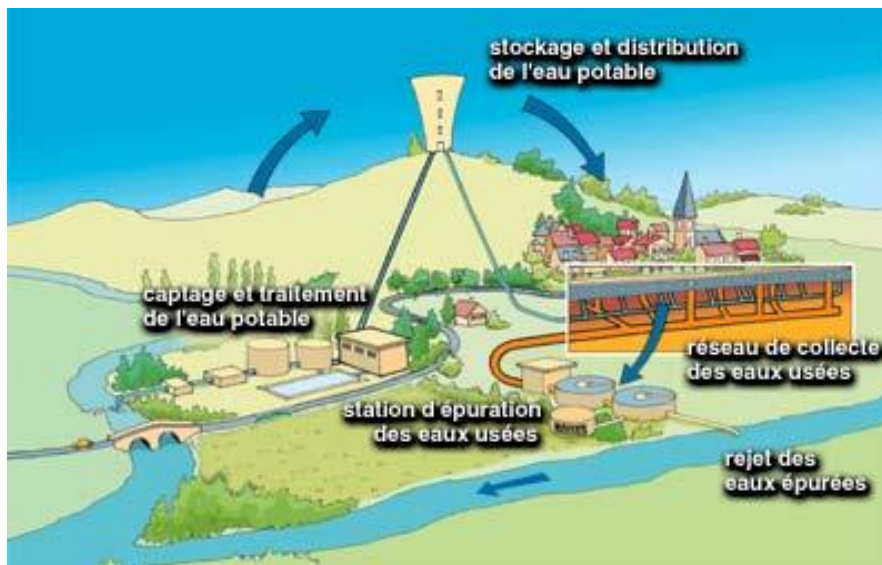


Figure 3 : Circuit emprunté pour l'acheminement de l'eau urbaine (Image, Université de Picardie)

Cependant, ce type d'assemblage subit de nombreuses dégradations de par le principe même de sa construction (déplacement de joint, défaut de connexion). Ces dégradations peuvent aussi provenir de l'environnement (croissance de racines dans les réseaux, mouvements de terrains) ou de l'effluent qu'il transporte (production de l'hydrogène sulfuré). L'hydrogène sulfuré est un gaz nocif et corrosif. Il se forme dans des zones anaérobies, c'est-à-dire des zones où stagnent par exemple des eaux usées. Les postes de refoulement ou de relevage ont un fonctionnement intermittent, provoquant une immobilisation des effluents dans le poste lui-même. Cette immobilisation des effluents peut être responsable de la production d'hydrogène sulfuré. La stagnation des eaux usées peut aussi provenir de la création de bouchon dans les zones d'écoulement, provoquant une accumulation locale des effluents. L'hydrogène sulfuré intervient dans des mécanismes biochimiques permettant aux microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement de produire des acides, qui peuvent être néfastes pour les matériaux employés. Une enquête réalisée en France par le Centre Scientifique et Technique du bâtiment (CSTB) en 1989 recense les dégradations rencontrées dans les réseaux d'assainissement. Dans 24% des cas traités, ces dégradations sont dues à un mauvais choix de matériau : 65% des matériaux étaient fissurés, 9% avait subi une abrasion importante et 26% avait subi des problèmes de corrosion (CSTB, 1989).

Une étude allemande en 1999 répertorie l'ensemble des matériaux utilisés dans les réseaux d'assainissement. Les principaux matériaux utilisés sont le béton (46%) et la pierre (38%). La brique (6%), la fonte (5%) et les polymères (5%) sont aussi utilisés (Kaempfer et Berndt, 1999). Concernant

l'utilisation des matériaux cimentaires, les mortiers et les bétons sont largement employés dans les réseaux d'assainissement, sous forme d'éléments préfabriqués mais aussi au niveau des zones réhabilitées, réparées ou renouvelées.

Les ouvrages anciens en pierre ou en brique ne sont plus réalisés depuis une dizaine d'années. Ces ouvrages toujours utilisés nécessitent des interventions de réhabilitation avec la projection d'une couche de matériau cimentaire, afin de conserver la fonctionnalité de la canalisation sans engendrer une grande campagne de travaux de reconstruction. La fonte est aussi utilisée pour les tuyaux d'assainissement à écoulement libre, répondant à la norme NF EN 598. Un revêtement en matériau cimentaire, typiquement un mortier, est projeté à l'intérieur du tuyau en fonte et sert de couche sacrificielle. Ce revêtement permet de prolonger la durée de vie de la fonte, en l'isolant du milieu agressif. Concernant l'utilisation des polymères dans les réseaux d'assainissement, le plus utilisé est le polyéthylène haute densité (PEHD). Sa grande ductilité lui permet d'avoir une importante résistance au choc et d'empêcher les cassures d'apparaître. Mais sa faible dureté favorise les altérations de ses parois par friction et sa grande souplesse entraîne une ovalisation des structures. Ces polymères sont utilisés dans les réseaux d'assainissement depuis peu de temps. La durée de vie de ces matériaux reste à ce jour difficile à estimer correctement. Une autre utilisation des polymères dans les réseaux est l'application d'un revêtement époxy sur les structures déjà existantes.

L'âge moyen des réseaux d'assainissement en France est de 55 ans avec seulement 10% qui ont plus de 75 ans. L'investissement du renouvellement annuel effectif constaté est de 400 millions d'euros, menant à une durabilité des réseaux acceptable de 100 ans. Ainsi, la nécessité de trouver des matériaux performants et résistants sur le long-terme (100 ans), devient un réel challenge actuel pour les gestionnaires et les fabricants de produits manufacturés. L'une des menaces la plus importante pour la détérioration des matériaux est donc la production de l'hydrogène sulfuré au sein de ces réseaux, qui provoque par l'intermédiaire des microorganismes se développant dans ces milieux, de l'acide sulfurique qui attaque ces matériaux. Cet acide est particulièrement néfaste pour les matériaux cimentaires.

I.1.2. La biodétérioration des matériaux

La biodétérioration se définit comme une détérioration non désirée induite par les microorganismes. Ces mécanismes peuvent conduire à la perte des propriétés du matériau, aux modifications de sa composition et aux chutes de ses caractéristiques mécaniques.

La biodétérioration touche de nombreux domaines tels que l'industrie pétrolière, les installations portuaires, maritimes et fluviales, les centrales de production d'électricité, l'industrie aérospatiale et les matériaux du patrimoine.

Pour que le phénomène de biodétérioration ait lieu, trois paramètres doivent être réunis : un matériau, des microorganismes et un milieu favorable. Chaque interaction entre ces trois paramètres est importante et va influencer sur l'évolution des propriétés du matériau.

Les conditions environnementales (le milieu) apportent les microorganismes et les nutriments nécessaires à leur croissance. Les conditions d'humidité relative, de température et de pH sont des paramètres importants par rapport à la croissance des microorganismes.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Le terme microorganisme est utilisé pour désigner l'ensemble des êtres vivants microscopiques (bactéries, levures, champignons, micro-algues, lichens et mousses). Ces microorganismes peuvent avoir une action directe ou indirecte sur les matériaux. Une action directe correspond à l'impact que les microorganismes créent de pas leur structure tandis qu'une action indirecte correspond aux microorganismes qui sont à l'origine d'une substance qui va réagir avec le matériau. Dans de nombreux cas, les microorganismes se développent sous forme de biofilm, menant à une résistance plus élevée à certaines conditions particulières du milieu environnant. En effet, les différents microorganismes vont former une communauté structurée de cellules microbiennes enrobées dans une matrice polymérique autoproduite et adhérentes les unes aux autres ou à une surface inerte ou vivante. Les substances polymériques extracellulaires sont majoritairement constituées de polysaccharides et de protéines provoquant l'adhésion des microorganismes à un substrat et créant des conditions environnementales favorables.

Le matériau est le support physique des mécanismes de biodétérioration et ses caractéristiques vont participer au processus. Par exemple, la composition chimique, la porosité et l'état de surface du support vont fortement influencer la colonisation microbienne. Plus la rugosité de la surface est importante, plus la surface de réaction entre le matériau et le milieu extérieur est grande, favorisant alors le dépôt de microorganismes et de nutriments. De plus cette rugosité favorise l'accrochage des microorganismes, permettant au biofilm d'être plus résistant en présence de flux liquide ou gazeux.

I.1.3. La biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement

La biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement est un phénomène complexe incluant à la fois des réactions chimiques et biologiques (Figure 4).

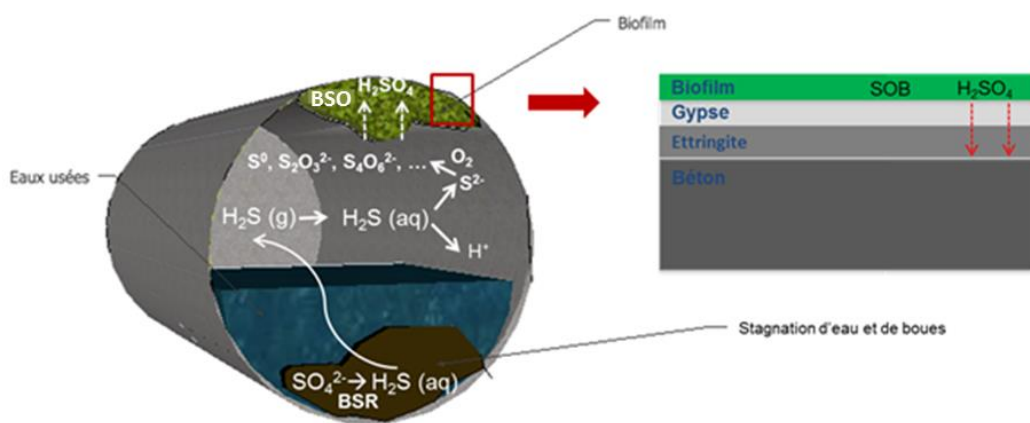
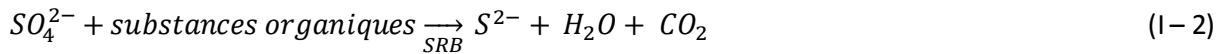


Figure 4 : Schéma du phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires de type Portland. BSR : bactéries sulfato-réductrices et BSO : bactéries sulfo-oxydantes.

Différentes études ont montré que les détériorations importantes observées dans les réseaux d'assainissement en béton étaient dues à la production d'hydrogène sulfuré (H_2S). L'hydrogène sulfuré est produit dans des zones anaérobies, comme les eaux ou boues stagnantes. Des bactéries sulfato-réductrices (BSR), bactéries présentes dans ces zones (Barton et Tomei, 1995), entraînent la réduction de composés soufrés comme les sulfates, en hydrogène sulfuré (Yongsiri et al., 2004a; Vollertsen et al., 2008) selon les quatre réactions suivantes (Equations I-1 à I-4) :



Le pH des eaux usées est compris entre 6 et 8 (Pomeroy et Boon, 1990) et favorise la volatilisation naturelle de l'hydrogène sulfuré aqueux dans la partie aérienne du réseau (Figure 5). Cette tendance naturelle est favorisée par la température, l'écoulement des eaux usées, la variation de débit, les turbulences et les faibles valeurs de pH (Yongsiri et al., 2004b; Vollertsen et al., 2008). La production de l'hydrogène sulfuré et son émission dans la partie aérienne du réseau ne seront pas étudiées par la suite, ce travail de recherche se focalise sur le processus de biodétérioration des matériaux cimentaires en présence de ce gaz.

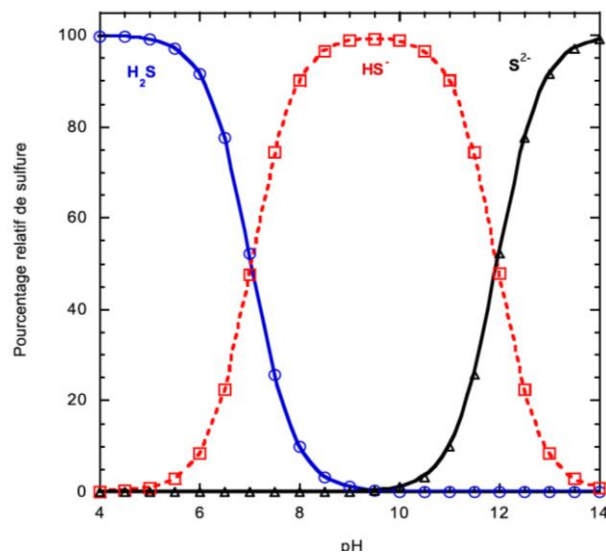


Figure 5 : Diagramme de prédominance des sulfures en fonction du pH.

Une fois que l'hydrogène sulfuré, peu soluble, se trouve dans la partie aérienne du réseau, le mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement a lieu. Ce mécanisme peut être décomposé en plusieurs étapes (Figure 4). Une première étape consiste en l'adsorption de l'H₂S gazeux à la surface du matériau cimentaire puis en la condensation en H₂S liquide dues à la présence d'eau condensée et au pH élevé de la surface cimentaire. L'H₂S se dissocie alors en ions H⁺ et en ions S²⁻ (ou HS⁻ selon le pH initial de la surface cimentaire). Les ions H⁺ vont acidifier la surface et permettre aux microorganismes de la coloniser (diminution du pH de 12 à 9). Cette réduction abiotique du pH est majoritairement due aux ions H⁺, mais aussi, plus minoritairement, à la carbonatation du béton (Joseph et al., 2012). C'est aussi dans cette première étape, que les ions S²⁻ vont s'oxyder, grâce à l'oxygène présent dans la partie aérienne du réseau, en diverses espèces soufrées (S⁰, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, ...). Cette oxydation a lieu de manière abiotique et biotique. Une deuxième étape consiste en l'oxydation des diverses espèces soufrées en acide sulfurique, par l'intermédiaire de différents microorganismes (principalement des bactéries sulfoxydantes) présents sous forme de biofilm à la surface cimentaire de la partie aérienne du réseau. La troisième étape est la formation de gypse et d'ettringite par réaction chimique entre l'acide sulfurique produit et la matrice cimentaire. Ces deux produits vont former une couche de détérioration. Enfin, l'acide sulfurique, produit en continu à travers le biofilm, va diffuser à travers

cette couche de détérioration, pour attaquer le matériau sain sous-jacent. Il est important de préciser que de nombreuses études sur la biodétérioration, sont réalisées avec des matériaux cimentaires à base de ciment Portland (par exemple de types CEM I ou CEM III). Le schéma réactionnel qui vient d'être décrit s'applique à ce type de matériaux et peut être différent en fonction du type de ciment employé.

Cette étude bibliographique se divise en trois parties. La première partie liste les différents essais *in situ*, la deuxième partie concerne l'étude des différents modèles mathématiques proposés et les essais associés permettant d'améliorer la compréhension du phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires par étapes successives et la troisième partie propose un récapitulatif des essais reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement en laboratoire.

I.2. Essais *in-situ*

I.2.1 – Description des principales études *in situ*

Des mortiers ou des bétons avec différentes formulations ont été exposés par plusieurs équipes de recherche dans des réseaux d'assainissement, afin d'étudier leurs comportements et d'apporter un point de comparaison aux essais réalisés en laboratoire. Nous avons focalisé notre analyse sur quatre grands projets (Afrique du Sud, Japon, Australie et France).

Le premier projet a été mis en place par un ensemble de chercheurs de l'Université du Cap (Afrique du Sud) (Goyns, 2001; Alexander et al., 2008; Alexander et Fourie, 2011). Ce projet comprend plusieurs phases. La première phase a consisté à exposer des échantillons cylindriques de petites tailles et de différentes natures dans un réseau d'assainissement situé à Virginia en Afrique du Sud. Plus précisément, ces échantillons ont été fixés directement sur la paroi de la canalisation dans une zone de turbulence (juste au-dessus de l'effluent). Les échantillons sont des bétons à base de ciment Portland ou de ciment d'aluminate de calcium. L'impact de la nature des granulats (calcaire ou siliceux) a aussi été étudié pour les bétons à base de ciment Portland. Dans ce réseau, la concentration en hydrogène sulfuré est de 70 ppm en hiver et 140 ppm en été avec une température comprise entre 0 et 30°C. La dégradation des échantillons exposés a été étudiée tous les 5 mois : le pH de surface est mesuré puis les échantillons sont brossés afin de retirer les parties dégradées. Les échantillons sont ensuite pesés et photographiés. Le principal résultat est que les matériaux à base de ciment d'aluminate de calcium résistent mieux aux conditions du réseau d'assainissement que les matériaux à base de ciment Portland (perte de 7,5 mm par an pour les bétons à base de ciment Portland et de 1,9 mm par an pour les bétons à base de ciment d'aluminate de calcium avec pour les deux, des granulats siliceux). La présence de granulats calcaires améliore la résistance du béton à base de ciment Portland (perte de 7,5 mm par an avec les granulats siliceux et de 3,1 mm par an avec les granulats calcaires). Les pH de surface ont atteint des valeurs comprises entre 1,4 et 2,4 pour les matériaux à base de ciment Portland et de granulats siliceux ou calcaires. La deuxième phase de ce projet consiste à prélever directement des portions du réseau d'assainissement et d'étudier leurs détériorations par ces mêmes mesures macroscopiques. Cette phase du projet est en cours de réalisation.

Le deuxième projet a été mis en place par un groupe de chercheurs au Japon à l'université d'Hokkaido (Mori et al. 1991; Okabe et al. 2007a; Satoh et al., 2009). Mori et al. (1991) ont suivi

Chapitre I : Etude Bibliographique

directement dans un réseau d'assainissement à Shiman (Japon) une partie d'une canalisation en béton à base de ciment Portland avec des granulats siliceux et ont étudié sa détérioration régulièrement dans le temps pendant 12 ans. La concentration en hydrogène sulfuré dans le réseau d'assainissement est comprise entre 5 et 400 ppm et la température entre 10 et 30°C. Le taux de corrosion obtenu est de 4,5 mm.an⁻¹. Okabe et al. (2007) ont lancé une étude pour laquelle des échantillons de béton à base de ciment Portland avec des granulats siliceux ont été exposés dans un réseau d'assainissement (Hachinohe, Japon) à 30 centimètres au-dessus du niveau de l'effluent. Un flux d'H₂S circule dans ce réseau à une concentration de 30 ± 20 ppm et la température moyenne est de 30°C. La détérioration des échantillons a été régulièrement étudiée dans le temps (42, 102 jours et 1 an – Figure 6). La couche de détérioration qui se forme est grattée de la surface de l'échantillon, solubilisée dans l'eau et analysée en laboratoire d'un point de vue chimique et microbiologique. Les auteurs ont déterminé que cette couche de détérioration est principalement constituée de gypse et son épaisseur est de l'ordre du centimètre au bout d'un an d'exposition (Figure 6 – C). Le pH de la surface des échantillons, initialement de 12, a chuté puis s'est stabilisé à une valeur de 1,6 au bout de 100 jours. Les échantillons exposés ont perdu en moyenne 4 mm en un an (Figure 6 – D). Des analyses FISH (« Fluorescent In Situ Hybridization ») ont été réalisées, afin de suivre la colonisation bactérienne de l'échantillon de béton. Ces analyses ont été réalisées sur la couche principalement constituée de gypse, dissoute dans l'eau distillée. Les résultats montrent que la colonisation bactérienne a commencé au bout de 80 jours et que différentes bactéries sont intervenues dans la détérioration des échantillons. Au bout d'un an d'exposition, seule la bactérie sulfo-oxydante *Acidothiobacillus thiooxidans* est retrouvée. Des études plus précises sur le type de microorganismes présents lors du phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement, notamment par rapport à l'étude d'Okabe et al. (2007), seront explicitées par la suite (I.3.4.1).

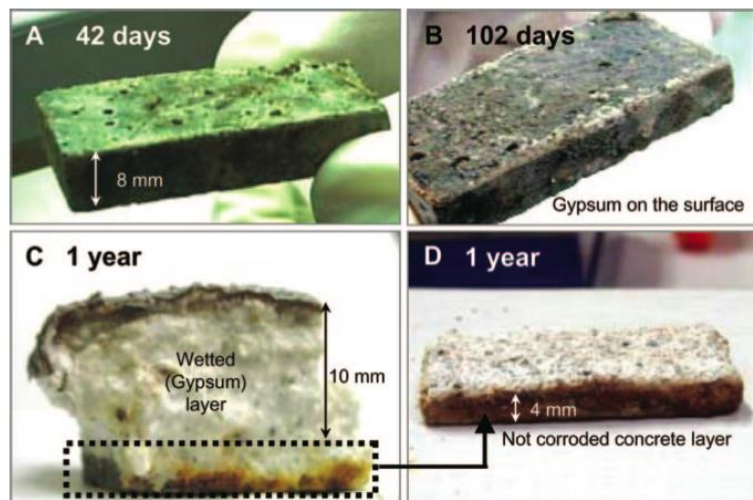


Figure 6 : Echantillons de béton exposés dans un réseau d'assainissement ([H₂S] = 30 ppm) pendant 42 jours (A), 102 jours (B) et un an (C et D), extrait de Okabe et al. (2007).

Satoh et al. (2009) ont étudié la biodiversité microbienne en fonction de la position du matériau dans un réseau d'assainissement. Pour cela, des mortiers à base de ciment Portland et de sable ont été placés verticalement dans une bouche d'égout reliée à un réseau d'assainissement (Hachinohe, Japon). Un flux d'H₂S circule dans cette bouche d'égout à une concentration de 30 ppm et la température moyenne est de 30°C. Les auteurs ont étudié le taux de consommation et de production de l'hydrogène sulfuré et la biodiversité microbienne présente sur le matériau pendant 1 an. Les techniques employées pour ces expériences sont l'utilisation de l'analyse FISH déterminant la

biodiversité microbienne, d'un capteur mesurant la concentration en hydrogène sulfuré et en oxygène et d'une électrode mesurant le pH et le potentiel d'oxydation-réduction. Les essais montrent, tout d'abord, que les aspects des surfaces sont variés (Figure 7).

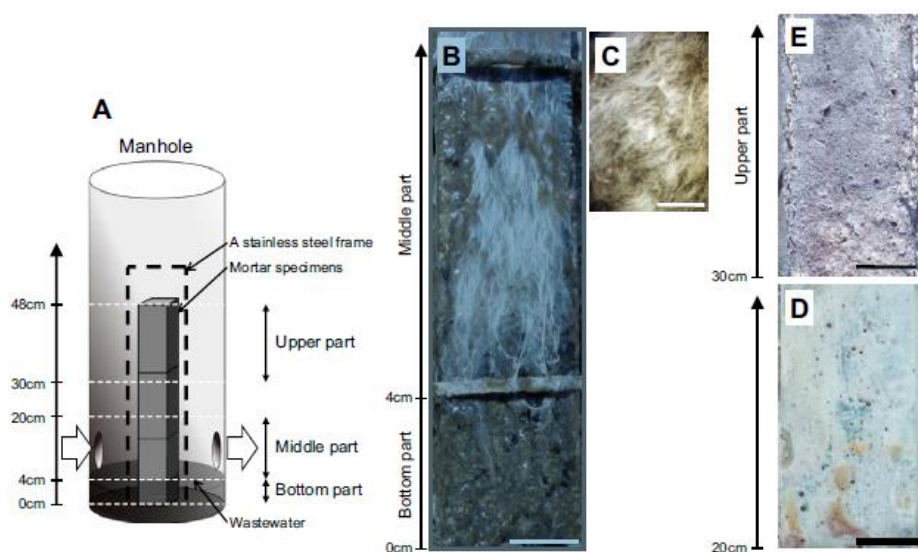


Figure 7 : Aspect des surfaces cimentaires en fonction de sa position dans un réseau d'assainissement (schéma à droite), extrait de Satoh et al. (2009).

Un biofilm sous forme de gel gris foncé est observé dans la zone basse de l'échantillon (de 0 à 4 cm) et dans la zone médiane (de 4 à 20 cm), avec un biofilm filamenteux au-dessus du gel gris foncé pour cette dernière zone. Pour la zone supérieure (de 30 à 48 cm), un mortier corrodé est présent. Les analyses montrent que le biofilm sous forme de gel gris foncé (zone basse) correspond à des bactéries sulfato-réductrices et que de l'hydrogène sulfuré est produit. Concernant le biofilm filamenteux déposé sur l'échantillon située dans la zone médiane, il contient 12 types de bactéries sulfo-oxydantes permettant d'oxyder l'hydrogène sulfuré. Mais les ions sulfates produits dans la partie anaérobie de cette zone médiane sont ensuite réduits en H_2S par les bactéries sulfato-réductrices aussi présentes sur la surface de l'échantillon. Cela explique le fait que cette zone de l'échantillon n'est pas corrodée. En revanche, la zone supérieure de l'échantillon est corrodée (le pH est proche de 3 et le taux de corrosion est égal à $4,8 \pm 1,8 \text{ mm.an}^{-1}$) car 6 types de bactéries sulfo-oxydantes sont présentes et permettent la production d'acide sulfurique qui va détériorer le béton.

Un troisième projet mené par des chercheurs australiens consistait à exposer des échantillons dans divers réseaux d'assainissement d'Australie (Sydney, Melbourne, Perth) (Wells et Melchers, 2014a). Au bout de 4 ans, des détériorations ont été observées sur les échantillons exposés. Les conditions des différents réseaux d'assainissement sélectionnés sont résumées dans la Figure 8.

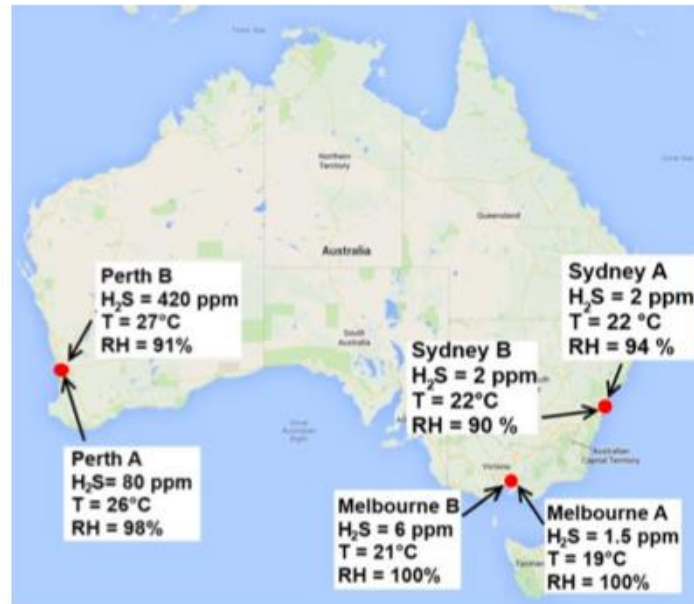


Figure 8 : Localisation des différents réseaux d'assainissement en Australie et valeurs moyennes des conditions environnementales, extrait de Wells et Melchers, (2014a).

Deux types d'échantillons ont été exposés dans les réseaux. Le premier type regroupe des échantillons obtenus à partir d'un béton sain à base de ciment Portland et de granulats siliceux. Le deuxième type regroupe des échantillons prélevés dans un réseau d'assainissement en place depuis 70 ans et de même type que les bétons sains. Ces échantillons sont ensuite placés dans les différents réseaux. Sur les sites de Sydney et Melbourne, les échantillons sont placés dans la partie haute du réseau, et sur les sites de Perth, ils sont placés à quelques centimètres du niveau de l'effluent. Au bout de 6, 12, 18, 24, 30, 36-40 mois, la détérioration des deux types d'échantillons de béton a été étudiée. Le pH de surface et l'épaisseur des échantillons (en différenciant l'épaisseur de la couche de détérioration formée et celle du béton sain potentiellement consommée) sont mesurés et les échantillons sont pesés. Ces mesures d'épaisseur sont réalisées grâce à de la photogrammétrie 3D et permettent de déterminer le taux de corrosion des échantillons. Les résultats obtenus montrent une détérioration importante sur le site de Perth A (Figure 9).

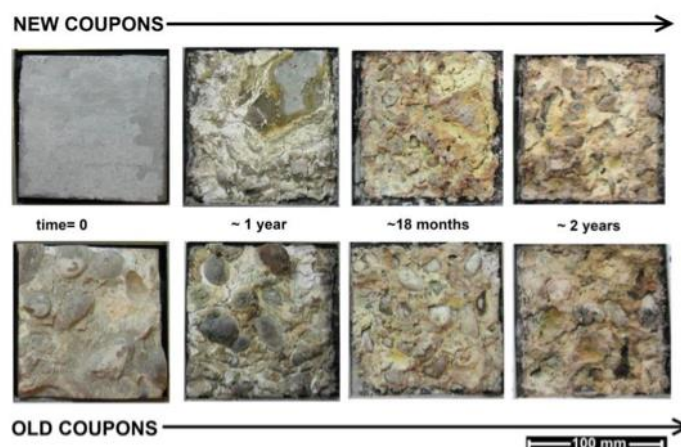


Figure 9 : Aspect des échantillons de béton exposés sur le site de Perth A, extrait de Wells et Melchers, (2014a).

Cette étude a révélé un comportement commun des différents échantillons dans les réseaux d'assainissement sélectionnés par les chercheurs Australiens. Les échantillons subissent dans un

Chapitre I : Etude Bibliographique

premier temps une période d'incubation, principalement abiotique, durant laquelle le pH diminue du pH initial d'un béton classique (environ 12) à un pH neutre. Durant ce laps de temps (inférieur à 2 ans), les détériorations observées ne sont que peu voire pas visibles. En effet, la perte de masse est nulle et aucun produit de détérioration n'est généré. Lorsque la corrosion active commence, le taux de corrosion des échantillons a un comportement linéaire en fonction du temps. Les échantillons pré-corrodés ne subissent pas de période d'incubation, vu que le pH de surface de ces échantillons est déjà adapté pour la colonisation microbienne. Mais une fois le processus de corrosion lancé, les taux de corrosion des échantillons nouveaux et pré-corrodés sont proches (perte de 30,4 mm d'épaisseur pour les matériaux sains et de 30,7 mm d'épaisseur pour les matériaux pré-corrodés, exposés sur le site de Perth A (Figure 8)). Ainsi, la présence de la période d'incubation retarde le début de la corrosion active mais n'a pas d'impact sur la détérioration du béton. Le but de cette étude est de mettre en place un modèle numérique qui permet de prédire la durée de vie d'un béton en considérant les conditions environnementales du réseau. L'évolution du taux de corrosion en fonction du temps a été modélisée et ce modèle numérique sera explicité par la suite (1-3).

Un quatrième projet a été mis en place en France (Herisson et al., 2014) et a aussi consisté à exposer des échantillons de mortier de différentes natures dans un réseau d'assainissement. Le réseau présente des détériorations importantes visuellement. La concentration en hydrogène sulfuré mesurée dans la partie aérienne du réseau a une valeur moyenne de 100 ppm et la température varie entre 8 et 30 °C selon les saisons. Les mortiers exposés sont à base de ciment Portland ou à base de ciment d'aluminate de calcium. A chaque échéance, les échantillons sont photographiés, pesés et le pH de surface est mesuré. Des analyses microbiologiques sont réalisées à la surface de l'échantillon et permettent de déterminer la diversité microbienne. L'ensemble des résultats montre que les mortiers à base de ciment d'aluminate de calcium résistent mieux aux conditions agressives d'un réseau d'assainissement, que les mortiers à base de ciment Portland (Figure 10).



Figure 10 : Aspects visuels des échantillons exposés dans un réseau d'assainissement au cours du temps, extrait de Herisson et al. (2014).

Visuellement, les mortiers à base de ciment Portland sont fortement dégradés avec une importante perte de matière, tandis que pour les mortiers à base de ciment d'aluminate de calcium, la perte de matière est très faible. Les analyses microbiologiques révèlent une diversité microbienne importante sur la surface des deux types de mortiers et cette diversité est différente selon le ciment employé. De plus, la quantité de biomasse sur les mortiers à base de ciment Portland est beaucoup plus importante que celle sur les mortiers à base de ciment d'aluminate de calcium. Des mesures de la quantité d'Adénosine TriPhosphate (ATP) ont été réalisées sur les eaux de condensation en équilibre avec les mortiers, collectées directement sur le site. Ces analyses permettent de déterminer l'activité des microorganismes présents (plus la quantité d'Adénosine Triphosphate est élevée, plus l'activité microbienne est importante). L'évolution de l'ATP en fonction de la concentration totale en

aluminium dissout (Figure 11) montre que les ions aluminium ont un effet bactériostatique. A partir d'une concentration en ions aluminium de 350 mg.L^{-1} , l'activité des microorganismes est inhibée.

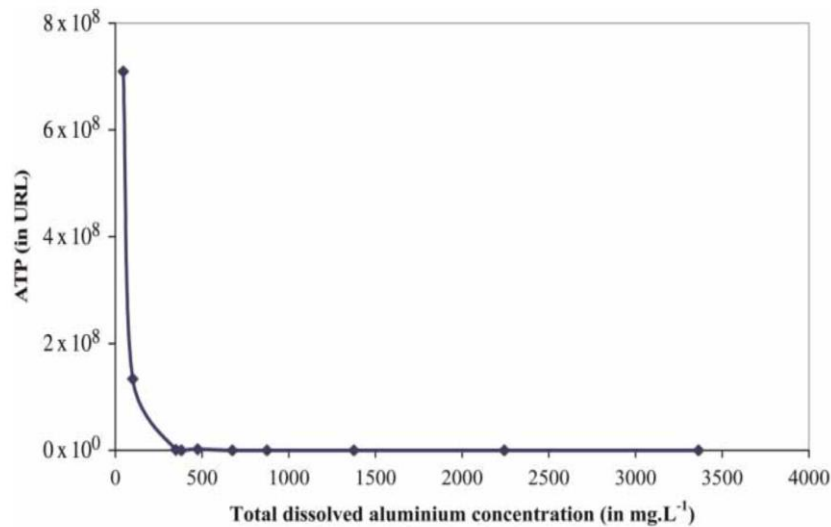


Figure 11 : Evolution de l'ATP en fonction de la concentration totale en aluminium dissout (mg.L^{-1}), extrait de Herisson et al. (2014).

Ainsi, l'explication de la meilleure performance des échantillons à base de ciment d'aluminate de calcium repose sur plusieurs points :

- Pour un pH compris entre 4 et 8, un gel d'alumine (AH_3) se forme sur la surface cimentaire et forme une barrière physique à la pénétration de l'acide ;
- Ce gel d'alumine stabilise le pH de surface aux alentours de 3 – 4 ;
- Les ions Al^{3+} inhibent la croissance microbienne (résultat obtenu par ATPmétrie, (Herisson et al., 2014) – Figure 11).

D'autres études plus ponctuelles, ont été menées et nous en citerons deux.

La première menée par un groupe de chercheurs Autrichiens, a aussi analysé la durabilité des matériaux cimentaires dans un réseau d'assainissement (Grengg et al., 2015). Deux types d'échantillons ont été prélevés directement dans un réseau d'assainissement: des échantillons liquides prélevés dans des bacs de rétention en béton et des échantillons de béton à base de ciment Portland avec ajout de cendres volantes, prélevés sur la paroi d'un réseau. Un flux d' H_2S circule dans le réseau d'assainissement à une concentration de 150 ppm en moyenne. Différentes analyses sont réalisées sur ces matériaux : les échantillons solides sont analysés par DRX et MEB et leurs résistances en compression sont mesurées; le pH, la conductivité, la concentration en oxygène dissous, le potentiel redox sont mesurés pour les échantillons liquides et ils sont aussi analysés par potentiométrie et chromatographie ionique. Les auteurs ont déterminé que le pH de la solution interstitielle des pores du béton est compris entre 0,7 et 3,1. Ainsi, l'agressivité de l'environnement entraîne la dissolution de la matrice cimentaire et la formation de cristaux de gypse, basanite et anhydrite (Figure 12). Ces différents résultats montrent un taux de corrosion de 1 cm par an. Cela justifie le mauvais état du réseau d'assainissement après 9 ans d'utilisation.

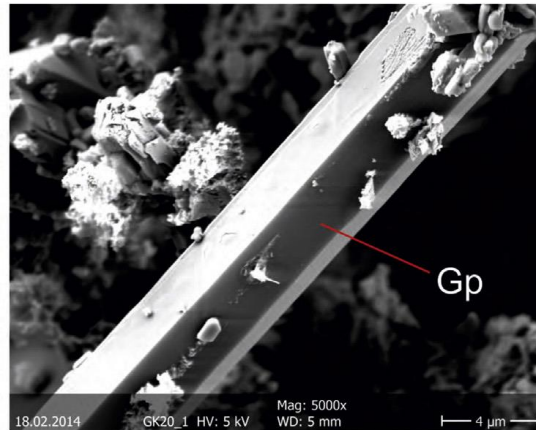


Figure 12 : Cristaux de gypse obtenus sur la surface d'un échantillon prélevé dans un réseau, extrait de Grengg et al. (2015).

Une deuxième étude réalisée aux Etats-Unis (*Ling et al., 2015*) a permis d'apporter de nouvelles informations concernant la succession microbienne intervenant dans ce processus. Des échantillons de béton à base de ciment Portland ont donc été exposés dans deux réseaux d'assainissement du Colorado, ayant une concentration en hydrogène sulfuré élevée (supérieure à 300 ppm), pendant 1 an. Des analyses par pyroséquençage ont été réalisées sur les échantillons et la succession microbienne déterminée sera présentée par la suite (1.3.4.1).

1.2.2 – Conclusions pour les essais *in-situ*

Les différents essais réalisés sur site ont été répertoriés selon quatre principaux projets réalisés au niveau international. Ces études montrent un besoin important d'améliorer la compréhension des mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement et serviront de base pour la reproduction des conditions d'un réseau en laboratoire. Les conditions et résultats de ces différents essais sont résumés dans le Tableau 2. L'un des principaux résultats observés sur l'ensemble de ces études est la meilleure résistance des matériaux cimentaires à base de ciment d'aluminate de calcium par rapport au ciment Portland (*Goyns, 2001 ; Alexander et al., 2008 ; Alexander et Fourie, 2010, Herisson et al., 2014*). L'autre principal résultat est la mise en évidence d'une étape abiotique (réduction du pH atteignant des valeurs permettant aux microorganismes de se développer sur la surface cimentaire), qui n'influe pas sur la détérioration finale du matériau (*Wells et Melchers, 2014a*).

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau 2 : Conditions expérimentales et résultats des principales études *in-situ* sur la biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement.

Références	Lieu	Matériaux	Conditions		Durée de l'expérience (années)	Taux de corrosion Tc (mm.an ⁻¹)
			T (°C)	[H ₂ S] (ppm)		
<i>Goyns, 2001 ; Alexander et al., 2008 ; Alexander et Fourie, 2010</i>	Afrique du Sud (Virginia)	Bétons CEM I/ granulats siliceux ou calcaire Bétons CAC/ granulats siliceux	0 – 30 °C	70 – 140 ppm	14 ans	<u>Béton CEM I- granulats siliceux</u> : Tc=7,5 mm.an ⁻¹ <u>Béton CAC– granulats siliceux</u> : Tc = 1,9 mm.an ⁻¹ <u>Béton CEM I granulats calcaires</u> : Tc= 3,1 mm.an ⁻¹
<i>Mori et al., 1991</i>	Japon (Shiman)	Partie d'une canalisation en béton à base de CEM I/granulats siliceux	10 – 30°C	4 – 400 ppm	12 ans	Tc = 4,5 mm.an ⁻¹
<i>Okabe et al., 2007</i>	Japon (Hachinohe)	Béton à base de CEM I/sable	30°C	30 ± 20 ppm	1 an	Tc = 4 mm.an ⁻¹
<i>Satoh et al., 2009</i>	Japon (Hachinohe)	Mortier CEM I/sable	30°C	30 ± 20 ppm	1 an	Tc= 4,8 ± 1,8 mm.an ⁻¹
<i>Wells et al., 2014a</i>	Australie (Sydney, Melbourne, Perth)	Bétons à base de CEM I/granulats siliceux sains et prélevés dans un réseau	19-22°C (Sydney et Melbourne) 26-27°C (Perth)	1,5 – 6 ppm (Sydney et Melbourne) 80 – 420 ppm (Perth)	4 ans	<u>Matériaux sains</u> : <u>Perth</u> : Tc=30,4 mm.an ⁻¹ <u>Matériaux pré-corrodés</u> : <u>Perth</u> : Tc=30,7 mm.an ⁻¹ Pas de dégradation sur les sites de Sydney et Melbourne
<i>Herisson et al., 2014</i>	France	Mortiers à base de CEM I/sable et CAC/sable	8 – 30°C	100 ppm	4 ans	<u>Mortiers CEM I/sable</u> : Perte de masse = 4% <u>Mortiers CAC/sable</u> : Perte de masse < 1%
<i>Grengg et al., 2015</i>	Autriche	Béton à base de CEM V/sable	-	150 ppm	1 an	Tc=10 mm.an ⁻¹

I.3. Modèles et essais associés

A ce jour, de nombreux modèles du phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement, ont été mis en place (Jahani et al., 2005; Nielsen et al., 2005; Jensen et al., 2009; Jensen et al., 2011; Chalupecký et al., 2012; De Windt et Devillers, 2010; Yuan et al., 2015). Le modèle le plus abouti a été proposé par Yuan et al. (2015). Il repose sur le couplage entre le transport de matière et les réactions chimiques. Le code Bil (Dangla, 2014) utilisé permet ce couplage. Pour le transport, c'est uniquement la diffusion des espèces aqueuses (ions), à travers le système poreux saturé de la matrice cimentaire, qui est considérée. Yuan et al. (2015) ont modélisé le mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement en le divisant en 3 étapes. La première étape consiste en l'abaissement du pH de surface du matériau avec la formation d'une couche de neutralisation constituée de sulfure de calcium. Cette étape permet d'obtenir une diminution du pH aux alentours de 8-9, afin d'avoir un environnement approprié à la croissance des microorganismes sulfo-oxydants. La deuxième étape est la production d'acide sulfurique par le contact entre l'hydrogène sulfuré et les microorganismes sulfo-oxydants, présents sous forme de biofilm à la surface du matériau. La troisième étape est l'attaque chimique du matériau cimentaire par l'acide sulfurique et la dégradation de ce matériau avec la formation du gypse comme produit de détérioration.

Nous allons articuler cette partie de la synthèse bibliographique autour de ces trois étapes en y présentant à la fois les différents modèles, mais aussi les essais associés à chacune de ces étapes. Avant cela, les modèles empiriques mis en place dans la littérature sont présentés¹.

I.3.1 Modèles empiriques

Récemment, Wells et Melchers (2014b) ont proposé une modélisation empirique de la détérioration des matériaux cimentaires à partir de différents résultats obtenus grâce aux essais sur site réalisés en Australie. Contrairement à de nombreuses études précédentes, l'équation I-5 montre que le taux de corrosion ne dépend pas de l'alcalinité du béton.

$$C = A (H_2S)^{0.5} \frac{0.1602H - 0.1355}{1 - 0.9770H} e^{\left(-\frac{45000}{RT}\right)} \quad (I-5)$$

C est le taux de corrosion en mm.an⁻¹, (H₂S) est la concentration en hydrogène sulfuré en ppm, H est l'humidité relative, R est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹, A est une constante et T est la température en Kelvin.

D'autres auteurs (Pomeroy, 1974) ont proposé un modèle semi-empirique (Equation I – 6). Ce modèle permet de déterminer un flux d'H₂S (\emptyset_{sw}), prenant en compte les conditions hygrothermiques du réseau.

$$\emptyset_{sw} = 0.7 (su)^{3/8} j [DS] (b/P') \quad (I-6)$$

\emptyset_{sw} est le flux moyen d'H₂S à l'interface air/paroi cimentaire du réseau en g.m⁻².h⁻¹, S est la pente du réseau, U est la vitesse de l'effluent en m.s⁻¹, J est un facteur dépendant du pH, [DS] est la

¹ Les relations présentées dans cette étude bibliographique sont données telles que définies par leurs auteurs. Compte tenu des unités spécifiques utilisées, leur homogénéité a toutefois été vérifiée dans le cadre de cette thèse.

Chapitre I : Etude Bibliographique

concentration en sulfide dissous en mg.L^{-1} , b est la largeur de surface de l'effluent en m, P' est le périmètre exposé en m et le coefficient 0,7 permet de rendre l'équation homogène.

Une fois ce flux d' H_2S obtenu, le taux de corrosion du matériau cimentaire peut être calculé (Equation I – 7), en considérant que l' H_2S adsorbé à la paroi cimentaire de la partie aérienne du réseau, s'est complètement converti en acide sulfurique par l'intermédiaire des bactéries sulfoxydantes, développées sous forme de biofilm sur cette même paroi cimentaire.

$$C = 11.5 k \varnothing_{sw}/A \quad (I-7)$$

C est le taux de corrosion moyen du matériau en mm.an^{-1} , k est un facteur représentant la proportion d'acide qui a réagi avec le matériau, dont la valeur est située entre 0 et 1 et sélectionné à partir du jugement de l'ingénieur, \varnothing_{sw} est le flux moyen d' H_2S adsorbé sur la paroi cimentaire en $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, A est l'alcalinité du matériau, exprimée en proportion de carbonate de calcium (g.g^{-1}) et le coefficient 11,5 permet de convertir des $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ en mm.an^{-1} .

Le modèle mis en place par Pomeroy (1974) est l'un des points clés pour la conception des réseaux d'assainissement. Cependant, ce modèle nécessite des ajustements de paramètres. De Belie et al. (2004) proposent un ajustement des paramètres du modèle de Pomeroy (Equation I – 8), en se basant sur des essais biotiques. Ces ajustements consistent à prendre en compte le matériau, plus particulièrement la porosité liée à l'adsorption d'eau.

$$C = c_1/A + c_2 W \quad (I-8)$$

C est l'épaisseur de dégradation après des cycles de test microbiologique en mm, W est le coefficient d'adsorption de l'eau en %, A est l'alcalinité en g.g^{-1} et C_1 , C_2 sont des coefficients du modèle.

Le modèle de Pomeroy (1974) ajusté par De Belie et al. (2004), permet de prendre en compte des paramètres directement liés à la microstructure du matériau. Mais les paramètres pris en compte ne permettent pas de décrire sa composition chimique. En effet, il a été démontré que les bétons à base de ciment d'aluminate de calcium étaient plus résistants dans les conditions d'un réseau d'assainissement (Alexander et al., 2008; Alexander et Fourie, 2011; Herisson et al., 2014). Krüger et Goyns (2013) améliorent le modèle de Pomeroy (1974), en prenant en compte l'impact du type de matériau cimentaire et en se basant sur des essais *in-situ* menés durant 14 ans en Afrique du Sud (Virginia) (Equation I – 9).

$$c = 11.5 M_F k \varnothing_{sw}/A \quad (I-9)$$

Les paramètres explicités dans la description du modèle empirique de Pomeroy (1974) sont aussi utilisés dans l'Equation I – 9, mais un facteur M_F est ajouté, afin de prendre en compte l'impact de la composition chimique du matériau (M_F est égal à 1 pour un béton à base de ciment Portland et de sable et à 0,25 pour un béton à base de ciment d'aluminate de calcium et de sable).

Une équipe de chercheurs australiens (Sun et al., 2014) a considéré que le taux de corrosion du matériau exposé aux conditions d'un réseau d'assainissement, provient de la quantité d' H_2S adsorbé à sa surface. Les auteurs ont donc mis en équation le taux de corrosion d'un béton à base de ciment Portland, uniquement à partir du suivi de l'évolution de la concentration en hydrogène sulfuré dans un réacteur contenant une certaine surface de matériau cimentaire. La loi présentée (Equation I – 10) est une loi empirique et donne une estimation de la dégradation du matériau placé dans un réseau d'assainissement.

$$C = \frac{r_{H_2S} \times \frac{24h}{day} \times \frac{365day}{year} \cdot 10^{-3} \times \frac{g}{mg}}{M_S \times 10^{-3} \frac{m}{mm} \times 1m^2} \times \frac{1}{A} \quad (I - 10)$$

C est le taux de corrosion annuel du béton en mm.an⁻¹, A est la capacité tampon du béton, égale ici à 2400 mol-H⁺.m⁻³ de béton, r_{H₂S} est le taux d'H₂S adsorbé (Equation I – 11) en mg.m⁻².h⁻¹, M_S est la masse molaire du soufre en g.mol⁻¹ et le facteur 2 est la quantité de H⁺ par mole de H₂S adsorbé.

Comme exposé précédemment, la présentation des différents modèles et de leurs essais associés, permettant de décrire le phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement, s'articule principalement sur quatre parties distinctes. La première partie regroupe les différents modèles et essais réalisés sur la partie abiotique du phénomène, c'est-à-dire l'adsorption de l'H₂S et la diminution du pH de surface du matériau, permettant le développement des bactéries sulfo-oxydantes sur la paroi cimentaire de la partie aérienne du réseau dans des conditions appropriées (un pH bas). La deuxième partie regroupe les essais et modèles sur l'oxydation abiotique et biotique de l'H₂S en diverses espèces soufrées, servant de nutriments et donc d'intermédiaires à la formation de l'acide sulfurique. La troisième partie réunit les différents essais et modèles où la production d'acide sulfurique par l'intermédiaire des microorganismes est étudiée. Enfin la quatrième partie porte sur l'étude de l'attaque chimique des matériaux cimentaires par différents acides organiques.

I.3.2. Adsorption de l'hydrogène sulfuré et diminution du pH de surface des matériaux cimentaires

La plupart des bétons couramment utilisés ont un pH aux alentours de 12-13. Ce pH est trop élevé pour que les bactéries puissent coloniser la surface. Rigdon et Beardsley (1956) déterminent la colonisation possible des bactéries sur une surface cimentaire à partir d'un pH de 9. Ainsi, lors du phénomène de biodétérioration, une étape préliminaire, où le pH diminue, a lieu. Cette étape est considérée comme une période de latence avant le démarrage de la corrosion active (Wells et Melchers, 2014a). Cette diminution du pH est due au contact entre l'hydrogène sulfuré et le béton, ainsi qu'à la carbonatation naturelle, qui acidifie légèrement le milieu. Joseph et al. (2012) ont déterminé de manière expérimentale, que la carbonatation était un phénomène mineur lors de cette étape préliminaire. Dans un premier temps, nous allons présenter les essais et modèles sur l'adsorption de l'H₂S et dans un deuxième temps, ceux sur la diminution du pH de surface du matériau.

Récemment, différents auteurs (Vollertsen et al., 2008; Sun et al., 2014) ont mis en place une méthode qui consiste à déterminer à partir d'une équation empirique, le taux d'adsorption d'H₂S sur la surface cimentaire. Le taux d'adsorption est égal à la pente de la courbe représentant la diminution de la concentration en hydrogène sulfuré en fonction du temps. L'évolution de cette concentration est donc mesurée grâce à un capteur, dans un réacteur dans lequel sont exposés des matériaux cimentaires. L'équation I – 11 est ainsi déterminée.

$$r_{H_2S} = -\frac{d[H_2S]}{dt} \cdot 101.325 \text{ KPa} \cdot \frac{M_{H_2S}}{RT} \cdot \frac{V}{S} \quad (I - 11)$$

r_{H₂S} est le taux d'adsorption en hydrogène sulfuré en mg.m⁻².h⁻¹, $-\frac{d[H_2S]}{dt}$ est la pente de la courbe de décroissance de la concentration en H₂S en fonction du temps en ppm.h⁻¹, T est la température de l'enceinte dans laquelle est produit l'hydrogène sulfuré en Kelvin, R est la constante des gaz parfaits

Chapitre I : Etude Bibliographique

en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $M_{\text{H}_2\text{S}}$ est la masse molaire de l'hydrogène sulfuré ($M_{\text{H}_2\text{S}} = 34 \text{ g.mol}^{-1}$), p_{atm} est la pression atmosphérique en kPa, V est le volume de l'enceinte dans laquelle est produit l'hydrogène sulfuré en L et S est la surface de matériau exposé en m^2 .

Pour les essais de Sun et al. (2014), l'évolution de la concentration en hydrogène sulfuré est mesurée dans une enceinte à vide (sans matériau cimentaire) dans un premier temps, puis avec les matériaux cimentaires dans un deuxième temps. L'essai à vide est soustrait systématiquement à l'essai en présence de matériaux, afin d'obtenir le taux d'adsorption en H_2S uniquement dû à la présence des matériaux cimentaires. Ces auteurs réalisent des injections régulières d' H_2S , afin d'atteindre des concentrations de l'ordre de 50 ppm. L'un des paramètres étudié est l'état de corrosion du matériau subissant l'essai d'adsorption d' H_2S (l'un des matériaux est sain, l'autre a été exposé dans un réseau pendant 70 ans). Ils obtiennent les résultats principaux suivants :

- la méthode mise en place donne des résultats reproductibles ;
- elle est sensible à l'état de corrosion du matériau ;
- elle permet de mieux comprendre l'influence de divers facteurs tels que la concentration en hydrogène sulfuré, la température et l'humidité relative.

Différents auteurs (Nielsen et al., 2005 ; Vollersten et al., 2008, Sun et al., 2014) ont déterminé trois lois susceptibles de modéliser l'adsorption de l'hydrogène sulfuré par des matériaux cimentaires : une loi exponentielle, une loi puissance et une loi Monod. L'une de ces lois (la loi puissance) a été implémentée par Yuan et al. (2015) pour reproduire l'adsorption de l'hydrogène sulfuré dans son modèle (Equation I – 12). L'un des paramètres d'entrée pour ce modèle est le flux d'hydrogène sulfuré gazeux adsorbé à la surface d'un matériau cimentaire.

$$F_{\text{H}_2\text{S}} = k_{\text{abs}} p_{\text{H}_2\text{S}}^n \quad (\text{I} - 12)$$

$F_{\text{H}_2\text{S}}$ est le taux d'adsorption de l'hydrogène sulfuré sur la surface cimentaire en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, k_{abs} est la surface spécifique de la matrice cimentaire disponible pour l'adsorption de l'hydrogène sulfuré en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{ppm}^{-n}$, $p_{\text{H}_2\text{S}}$ est la concentration en H_2S en phase gazeuse en ppm et n est l'ordre de la réaction par rapport à l' H_2S . Les auteurs (Yuan et al., 2015) prennent k_{abs} égal à $2.10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et n égal à 0,55 pour une température fixée à 25 - 30°C (cas des réseaux d'assainissement).

Une fois l'hydrogène sulfuré adsorbé sur le matériau cimentaire, différents équilibres chimiques sont mis en jeu dans le modèle de Yuan et al. (2015), afin d'abaisser le pH de surface (Equations I – 13, I – 14 et I – 15). Un composé soufré (le sulfure de calcium CaS) se forme et est responsable de la diminution du pH (Equation I – 15).



Les équations I – 13 et I – 14 seront détaillées par la suite. En ce qui concerne l'équation I – 15, il est important de noter que le sulfure de calcium se dissout quand le pH devient trop acide. Dans ce cas, l'équation I – 16 entre en jeu. Dans le cadre du modèle de Yuan et al. (2015), seule la précipitation du sulfure de calcium est prise en compte. Les auteurs ont déterminé une concentration limite en H_2S à laquelle le sulfure de calcium passe de l'état dissout à l'état précipité. Cette concentration est égale à $7.10^{-4.9} \text{ mol.L}^{-1}$.



Ces équilibres chimiques entraînent des réactions de dissolution/précipitation implémentées dans le modèle par l'Equation 1 – 17.

$$\frac{Q_{\text{CaS}}}{K_{\text{CaS}}} = \frac{Q_{\text{CH}} \rho_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{\text{CH}} \rho_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{CH}}} \quad (1 - 17)$$

Q_{CaS} et K_{CaS} sont respectivement les produits d'activité ionique et la constante d'équilibre de la réaction de dissolution du composé CaS (Equation 1 – 15), Q_{CH} et K_{CH} sont respectivement le produit d'activité ionique et la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de la portlandite (Equation 1 – 13), $\rho_{\text{H}_2\text{S}}$ est la concentration en H_2S (en mol.L^{-1}) et $\rho_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{CH}}$ est la concentration en H_2S où coexiste CaS, CH et les phases aqueuses. Cette grandeur peut être exprimée par la relation suivante (Equation 1 - 18).

$$\rho_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{CH}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_{\text{CaS}}}{K_{\text{H}_2\text{S}} K_{\text{HS}^-} K_{\text{CH}}} \quad (1 - 18)$$

Ainsi, si la concentration en H_2S est inférieure à $\rho_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{CH}}$, le sulfure de calcium ne précipite pas. En revanche, si la concentration en H_2S est supérieure à $\rho_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{CH}}$, ce composé précipite.

Différents auteurs (*Idriss et al., 2001; De Munyck, et al., 2009; Joseph et al., 2012; Herisson et al., 2013*) ont réalisé des expériences qui consistent à mettre en contact un échantillon à base de ciment CEM I avec de l'hydrogène sulfuré gazeux à 200 ppm. Les résultats de De Munyck et al. (2009), sur lesquels se base Yuan et al. (2015) pour la modélisation, montrent que le pH atteint une valeur comprise entre 6 et 7 au bout de deux jours d'exposition à l' H_2S . Joseph et al. (2012) étudie expérimentalement la diminution du pH d'un matériau cimentaire à base de ciment Portland et les résultats obtenus à la même concentration en H_2S , sont en accord avec les résultats de De Munyck et al. (2009) (la valeur de pH atteinte au bout de quelques jours se situe aussi entre 6 et 7). Pour reproduire ces expériences, les paramètres d'entrée pour le modèle de Yuan et al. (2015) sont le flux d'hydrogène sulfuré gazeux entrant (partie précédente) et les quantités initiales de portlandite et de C-S-H et la porosité initiale au sein du béton à base de ciment portland. Grâce aux différentes équations du modèle (Equations 1 – 17, 1 – 18), on obtient des paramètres de sortie, dont uniquement les principaux sont listés : les quantités de portlandite et de C-S-H finales, la porosité, le ratio calcium sur silicium des C-S-H, la quantité de CaS formée et le pH de surface du matériau. Ces différentes valeurs sont données en fonction du temps et de la distance par rapport à la surface du matériau. Les principaux résultats obtenus, concernant l'étape de neutralisation du modèle de Yuan et al. (2015) sont exposés dans la Figure 13.

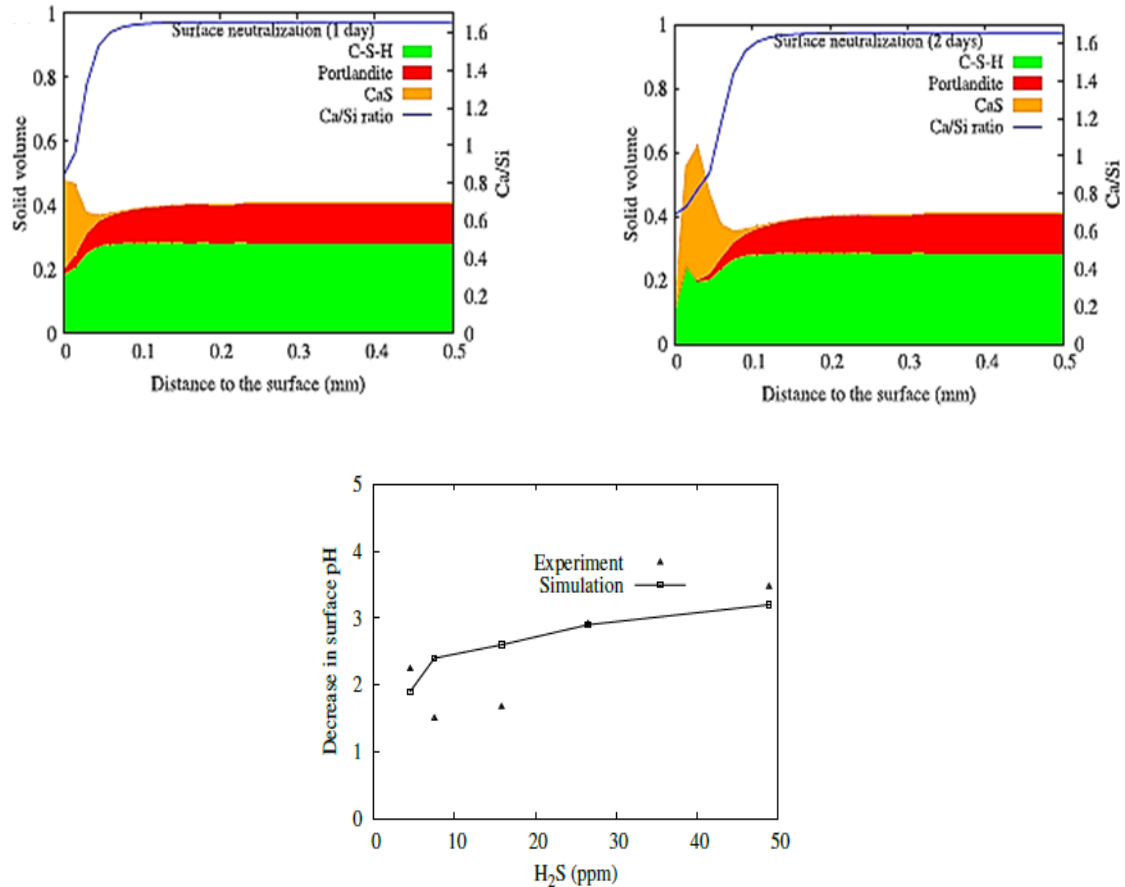


Figure 13 : Evolution des volumes des différentes phases (portlandite, C-S-H et CaS) et d'un paramètre (Ca/Si) en fonction de la profondeur de l'échantillon, après 1 jour d'exposition (en haut - gauche) - Evolution de ces mêmes grandeurs après deux jours d'exposition (en haut - droite) – Superposition des résultats expérimentaux et calculatoires (en bas), extrait de Yuan et al. (2015).

Les réactions chimiques entre l' H_2S et la matrice cimentaire saine, donnent lieu à la dissolution partielle de la portlandite (la quantité de portlandite diminue de moitié) et à la décalcification partielle des C-S-H (le rapport Ca/Si passe de 1 à 0,5), pour laisser place à la formation d'une couche de composé neutre (CaS), dont l'épaisseur est en moyenne égale à 0,1 mm pour une concentration en H_2S de 200 ppm (Figure 13). Après deux jours d'exposition à l' H_2S , le composé CaS se dissout en surface dû au pH trop acide (Equation I – 16). Les résultats obtenus avec ce modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 13).

Un dernier point intéressant concernant l'étape de neutralisation de la surface modélisée par Yuan et al. (2015), repose sur l'influence de la concentration en hydrogène sulfuré sur la diminution du pH en fonction du temps.

Expérimentalement, différents essais ont été réalisés à ce sujet. Joseph et al. (2012) ont en effet étudié l'influence de différents paramètres (température, humidité relative et concentration en hydrogène sulfuré) sur la diminution de l'alcalinité du matériau. Ces auteurs ont observé que, plus la concentration en hydrogène sulfuré, la température et l'humidité relative augmentent, plus la diminution de l'alcalinité du matériau est importante (**Erreur ! Référence non valide pour un signet.**). Les microorganismes peuvent donc coloniser la surface plus rapidement. L'effet de la concentration en hydrogène sulfuré est plus important que l'effet de la température et de l'humidité relative.

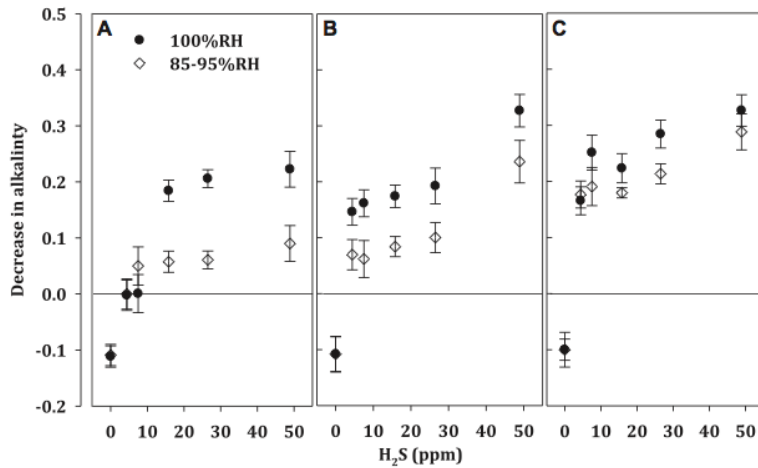


Figure 14 : Evolution de la diminution de l'alcalinité du matériau cimentaire à base de ciment CEM I en fonction de la concentration en H₂S, de la température (A) : 16 – 18°C, (B) : 25°C et (C) : 30°C et de l'humidité relative (100%, 85-95%), extrait de Joseph et al. (2012).

Yuan et al. (2015) ont réalisé des simulations de la diminution du pH de surface à différentes concentrations en H₂S (Figure 15). La principale conclusion concernant ces résultats, est que plus la concentration en hydrogène sulfuré augmente, plus la diminution du pH est rapide. Le temps de latence avant la corrosion active est donc plus court à une concentration en H₂S élevée. Ces résultats sont en accord avec les expériences.

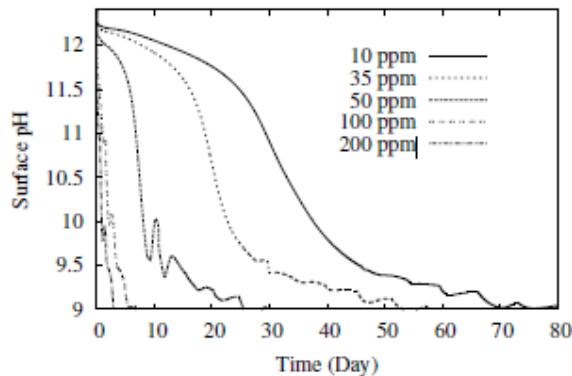


Figure 15 : Evolution du pH de surface en fonction du temps pour différentes concentrations en H₂S, extrait de Yuan et al. (2015).

Le modèle de Yuan et al. (2015) est à ce jour réalisé uniquement sur des bétons à base de ciment Portland de type CEM I. Aucun autre modèle ne reproduit cette étape de neutralisation pour d'autres types de matériaux.

Grâce au modèle de Yuan et al. (2015), la diminution du pH de surface en fonction du temps lors du contact entre l'hydrogène sulfuré et les matériaux cimentaires, est modélisée. Une fois un pH neutre atteint, les bactéries peuvent se développer à la surface du béton et former un biofilm. L'hydrogène sulfuré peut alors s'oxyder en acide sulfurique par l'intermédiaire du biofilm. Mais cette oxydation de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique peut inclure différentes étapes intermédiaires. En effet, des espèces sulfurées de degré d'oxydation inférieur ($S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} , ...) sont susceptibles de se former par l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, de manière abiotique ou biotique. Ces espèces servent de nutriments aux microorganismes et plus particulièrement de source d'électrons.

I.3.3. Oxydation abiotique et biotique de l'H₂S

En ce qui concerne l'oxydation abiotique, les différents essais et modèles présentés ont été mis en place afin d'étudier la nature des espèces soufrées qui se forment lors du contact entre un matériau cimentaire et l'hydrogène sulfuré, en l'absence de microorganisme.

Joseph et al. (2012) ont étudié les types de composés qui se forment à la surface des échantillons lors de leur exposition à l'H₂S. Dans un premier temps, lors de la neutralisation de la surface du mortier, la carbonatation a lieu, avec la formation de la calcite (Figure 16 – Zone A). Dans un deuxième temps, l'hydrogène sulfuré réagit avec le dioxygène présent dans l'air et forme du soufre élémentaire. Il réagit aussi avec la matrice cimentaire (portlandite et calcite) et forme alors des composés intermédiaires tels que Ca(HS)₂ et Ca(HCO₃)₂ (Figure 16 – Zone B). Dans un troisième temps, l'hydrogène sulfuré va subir des oxydations supplémentaires et va former des ions sulfates. Les composés formés lors de l'étape précédente (Ca(HS)₂ et Ca(HCO₃)₂) réagissent avec les ions sulfates et forment du gypse (Figure 16 – Zone C).

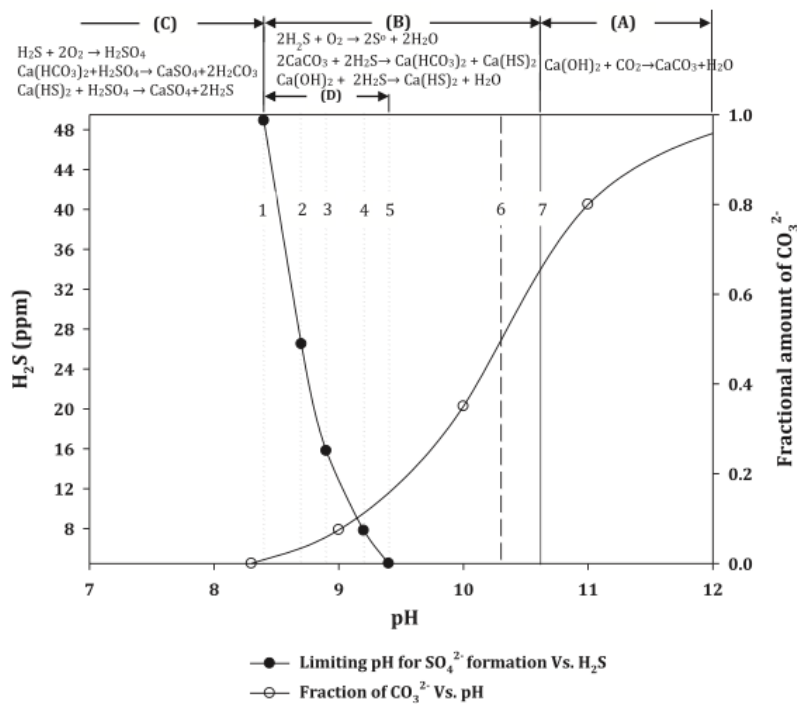


Figure 16 : Evolution de la concentration en H₂S en fonction du pH et détermination des espèces soufrées formées, extrait de Joseph et al. (2012).

L'oxydation de l'hydrogène sulfuré en espèces ioniques aqueuses soufrées (S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, ...) n'est pas prise en compte par ces auteurs (Joseph et al., 2012). En effet, l'unique intermédiaire soufré cité est le soufre élémentaire. Cela est peut-être dû au fait que, dans des conditions abiotiques, l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire est catalysée par la portlandite selon les équations I-19 et I-20 (Joseph et al., 2012) et devient donc le produit majoritaire (90% des produits d'oxydation).



Chapitre I : Etude Bibliographique

Des expériences, où différents types de matériaux sont exposés à de l'hydrogène sulfuré gazeux, ont également été réalisées par Herisson (2012). Cette étude montre l'influence de la nature du mortier lors du contact avec l'hydrogène sulfuré. Ces auteurs ont montré que les échantillons à base de ciment Portland (CEM I) sont plus favorables à l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire que les échantillons à base d'aluminat de calcium (CAC). En effet, en observant la surface des échantillons au MEB, les cristaux de soufre formés sont plus nombreux et de meilleure qualité à la surface des échantillons à base de ciment Portland, qu'à la surface des échantillons à base de ciment CAC (Figure 17). Ils soulignent aussi que la formation de ces cristaux de soufre élémentaire nécessite un catalyseur. Ce dernier peut être soit une particule chargée issue de certains métaux (ions fer), soit une forte concentration en ions calcium (cas des auréoles de transition – interface pâte cimentaire et granulats).

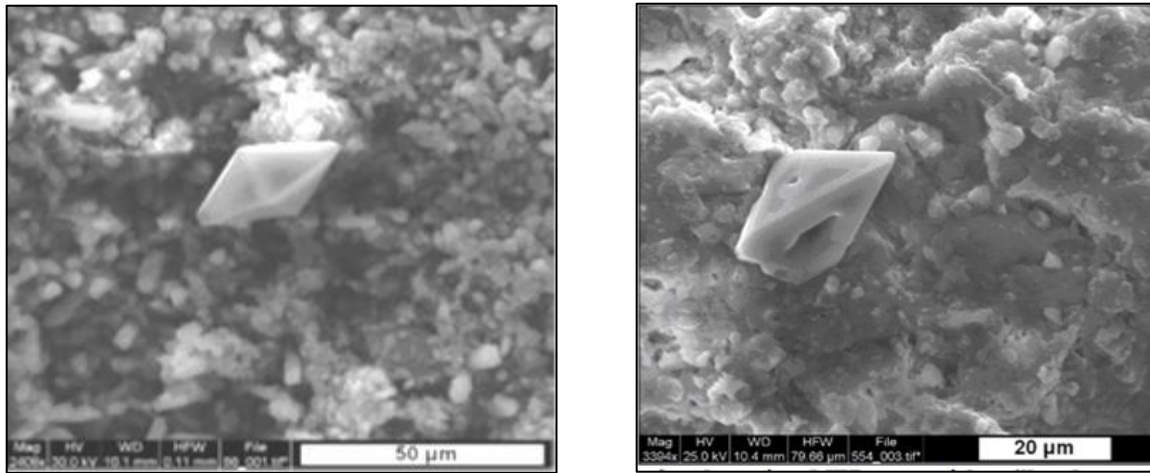


Figure 17 : Images MEB d'un cristal de soufre sur la surface d'un matériau cimentaire à base de ciment Portland (gauche) et d'un ciment d'aluminat de calcium (droite) exposés à l' H_2S à une concentration de 30 ppm, extrait de Herisson (2012).

En ce qui concerne la modélisation, l'oxydation abiotique de l' H_2S a été modélisée par Jensen et al. (2009). Il est considéré ici que cette réaction d'oxydation suit une loi en puissance par rapport à la concentration en hydrogène sulfuré, à la quantité de produits de corrosion, mais aussi à la concentration en oxygène (Equation I – 21).

$$\frac{dS_{H_2S}}{dt} = -v_{abio} S_{H_2S}^a S_{O_2}^b X_{TS} \quad (I - 21)$$

S_{H_2S} est la concentration en hydrogène sulfuré en $gH_2S \cdot S \cdot m^{-3}$, v_{abio} est une constante pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré en $(gH_2S)^{-0,17} \cdot (m^3)^{1,17} \cdot (gTS)^{-1} \cdot h^{-1}$, S_{O_2} est la concentration en dioxygène dissous en $gO_2 \cdot m^{-3}$, X_{TS} est la quantité de produit de corrosion solide totale en $gTS \cdot m^{-3}$, a et b sont les ordres des réactions d'oxydation par rapport à l'hydrogène sulfuré et l'oxygène dissous respectivement.

Pour la modélisation de l'oxydation abiotique, il faut prendre en compte le fait que tout l'hydrogène sulfuré produit dans les réseaux d'assainissement ne s'oxyde pas. En effet, une partie de l'hydrogène sulfuré diffuse à travers le réseau. L'équation modélisant ces pertes est une équation de cinétique d'ordre 1 (Equation I – 22).

$$\frac{dS_{H_2S}}{dt} = -u_{loss} \cdot S_{H_2S} \quad (I - 22)$$

Chapitre I : Etude Bibliographique

u_{loss} est la constante de perte de l'hydrogène sulfuré par adsorption et diffusion dans le réacteur, en h^{-1} .

Ainsi, le processus d'oxydation abiotique de l'hydrogène sulfuré peut être modélisé par l'addition des équations I-21 et I-22. Il a été montré que l'hydrogène sulfuré s'oxyde de manière abiotique principalement en soufre élémentaire (Islander et al., 1991; Jensen et al., 2009; Joseph et al., 2012; Herisson et al., 2013), mais l'apparition d'espèces soufrées supplémentaires, est aussi à prendre en compte. En effet, d'après Islander et al. (1991), l' H_2S peut aussi s'oxyder abiotiquement en ions thiosulfates. Ces ions peuvent ensuite suivre un chemin abiotique et s'oxyder en ions sulfates avec les ions sulfites comme intermédiaire (Figure 18). Cette oxydation abiotique a lieu tout au long du contact entre l'hydrogène sulfuré et le matériau cimentaire. Mais, d'après Jensen et al. (2009), la partie abiotique de cette oxydation n'est que mineure, la partie biotique étant plus importante.

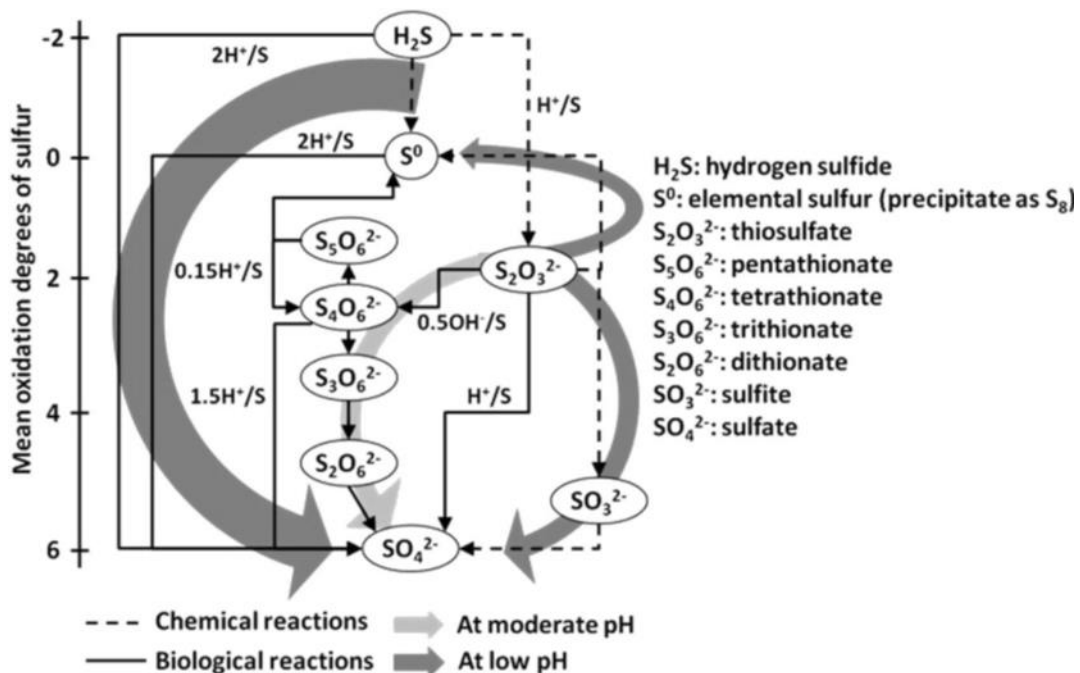


Figure 18 : Cycle du soufre, proposé par Peyre-Lavigne et al. (2015), sur la base de l'étude d'Islander et al. (1991).

Concernant l'oxydation biotique de l' H_2S , les essais et modèles décrits dans la littérature sont présentés dans la suite de cette partie. Les réactions d'oxydation biotiques proposées par Islander et al. (1991) sont de deux types (Figure 18) : Le premier est l'oxydation des ions thiosulfates (formés abiotiquement) en acide sulfurique, ayant lieu à pH modéré. Le deuxième est l'oxydation du soufre élémentaire (formé abiotiquement) en acide sulfurique, ayant lieu à des pH bas. Jensen et al. (2011) propose une réaction d'oxydation biotique supplémentaire, permettant la transformation directe de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique. Cette réaction a lieu à des pH bas.

Différentes études en laboratoire se sont intéressées à l'utilisation des ions thiosulfates comme source de soufre (Parker et Prisk, 1953; Kelly et al., 1997; Ghosh et Bomba, 2009; Sharma et Yuan, 2010; Peyre Lavigne et al., 2015). Ces auteurs qualifient ces ions thiosulfates comme un intermédiaire naturel du phénomène de biodétérioration (Parker et Prisk, 1953; Sharma et Yuan, 2010) et comme un nutriment efficace pour la croissance des bactéries sulfo-oxydantes (Kelly et al., 1997; Ghosh et Bomba, 2009). De plus, cette source de soufre permet de contrôler plus facilement le taux de production d'acide sulfurique (par la variation de la concentration en ions thiosulfates dans les solutions initiales) et est plus sûre pour les aspects sécurité que l'hydrogène sulfuré (Peyre

Chapitre I : Etude Bibliographique

Lavigne et al., 2015). Lors de l'utilisation de cette source de soufre, deux chemins possibles sont à prendre en compte : Le premier chemin réactionnel est l'oxydation biotique directe des ions thiosulfates en ions sulfates, proposée par Kelly et al. (1997) (Equation I – 23).



Le deuxième chemin réactionnel proposé (*Sauvé et al., 2007*) est l'oxydation biotique des ions thiosulfates en intermédiaires de type $\text{S}_x\text{O}_6^{2-}$, précédemment identifiés comme étant des ions polythionates (*Kelly et al., 1997; Ghosh et Bomba, 2009*), puis l'oxydation de ces intermédiaires en ions sulfates (Equation I – 24 et I – 25).



Le bilan de masse en éléments soufrés, réalisé par *Peyre Lavigne et al. (2015)*, sur des filtrats obtenus après contact avec des matrices cimentaires recouvertes de boue activée et d'une solution contenant des ions thiosulfates, met en avant un bilan incomplet par rapport aux équations I – 23, I – 24 et I – 25. Cela peut être dû à deux possibilités. La première est une précipitation secondaire par diffusion des ions sulfates à l'intérieur de la matrice cimentaire, diminuant ainsi la quantité d'ions sulfates présents dans le filtrat. La deuxième est la précipitation d'intermédiaires soufrées telles que les ions tétrathionates ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), non détectés par les analyses employées lors de cette étude (chromatographie ionique). Pour répondre à cette problématique, ces auteurs (*Peyre Lavigne et al., 2015*) ont aussi mesuré la demande en oxygène lors du contact entre la matrice cimentaire recouverte de boue activée et la solution d'ions thiosulfates. Cette analyse a permis de déterminer que la précipitation secondaire par diffusion des ions sulfates dans la matrice cimentaire, n'était responsable que d'une petite partie de la perte d'éléments soufrés. Ainsi, cette perte d'éléments soufrés est essentiellement due à la formation d'espèces soufrées intermédiaires, non détectées par les analyses mises en place lors de cette étude. Comme les espèces intermédiaires soufrées, identifiées précédemment, sont des ions tétrathionates (*Kelly et Harisson, 1997; Gosh et Bomba, 2009*), *Peyre Lavigne et al. (2015)* déduisent de ces analyses, que ce sont les équations I – 24 et I – 25 qui ont lieu lors de leur essai.

D'autres études (*Sand et Bock, 1987; Ehrich et al., 1999; Vincke et al., 1999; De Belie et al., 2004; De Muynck et al., 2009; Guadalupe et al., 2010; Herisson et al., 2013*) ont été réalisées avec comme source de soufre l'hydrogène sulfuré. Ces différents auteurs ont obtenu des résultats qui permettent de mettre en évidence que l'hydrogène sulfuré est une source de soufre représentative du phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement, mais les réactions d'oxydation, ayant lieu dans ces conditions, sont encore mal connues. Les méthodes de détection des espèces soufrées par chromatographie ionique à la surface d'un matériau cimentaire ont été utilisées par de nombreux auteurs (*Keller-Lehmann et al., 2006; Okabe et al., 2007; Joseph et al., 2012*). Cependant, les résultats obtenus lors de ces analyses restent à ce jour encore difficiles à interpréter.

Pour la modélisation de l'oxydation biotique de l' H_2S , *Nielsen et al. (2005)* proposent d'étudier la cinétique et la stœchiométrie de l'oxydation des ions sulfides par les biofilms présents dans les réseaux d'assainissement. Dans cette étude, des simulations sont réalisées, avec comme données d'entrée, la Demande en Oxygène (DO) et la concentration en sulfide, en utilisant l'Equation I – 26.

$$r_{S(-II),ox,f} = k_{S(-II),ox,f} S_o^{0.5} S_{S(-II)}^{0.5} \quad (I-26)$$

$r_{S(-II),ox,f}$ est le taux d'oxydation des ions sulfides en $gS.m^{-2}.h^{-1}$, $k_{S(-II),ox,f}$ est une constante pour l'oxydation des sulfides dans les biofilms en $(gS)^{0.5}.(gO_2)^{-0.5}.m.h^{-1}$, S_o est la demande en oxygène en $gO_2.m^{-3}$ et $S_{S(-II)}$ est la concentration en sulfides dissous en $gS.m^{-3}$.

Les auteurs réalisent en parallèle des expériences, afin de déterminer le paramètre cinétique $k_{S(-II),ox,f}$, par simulations répétées des résultats expérimentaux. Les résultats simulés obtenus pour la concentration en oxygène et en sulfide correspondent bien aux résultats obtenus expérimentalement. Ainsi, grâce à l'équation I – 26 et aux résultats expérimentaux obtenus, un modèle simulant l'oxydation des ions sulfides par le biofilm peut être envisagé, prédisant ainsi la quantité de sulfide et autres espèces soufrées dans les réseaux d'assainissement.

L'étude de Jensen et al. (2009) propose également de mettre en équation la cinétique de l'oxydation biotique de l'hydrogène sulfuré. Ce phénomène repose tout d'abord sur l'équation modélisant la croissance des bactéries sulfo-oxydantes (Equation I – 27).

$$\frac{dX_{SOB}}{dt} = \mu_{max} \cdot \frac{S_{H_2S}}{K_{H_2S} + S_{H_2S}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2, H_2S} + S_{O_2}} \cdot X_{SOB} \quad (I-27)$$

C'est à partir de l'Equation I – 27 que l'on peut déterminer l'équation de la cinétique de l'oxydation biotique de l'hydrogène sulfuré (Equation I – 28).

$$\frac{dS_{H_2S}}{dt} = \frac{-1}{Y_{SOB}} \mu_{max} \frac{S_{H_2S}}{K_{H_2S} + S_{H_2S}} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2, H_2S} + S_{O_2}} \cdot X_{SOB} \quad (I-28)$$

S_{H_2S} est la concentration en hydrogène sulfuré en $gH_2S-S.m^{-3}$, Y_{SOB} est la part de biomasse des bactéries sulfo-oxydantes dans la réaction d'oxydation biotique de l'hydrogène sulfuré en $gSOB.(gH_2S-S)^{-1}$, K_{H_2S} est la constante de demi-saturation pour l'hydrogène sulfuré en $gH_2S-S.m^{-3}$, K_{O_2, H_2S} est la constante de demi-saturation de l'oxygène dans cette réaction d'oxydation en $gO_2.m^{-3}$, S_{O_2} est la concentration en oxygène dissous en $gO_2.m^{-3}$, μ_{max} est le taux de croissance maximal des bactéries sulfo-oxydantes en h^{-1} et X_{SOB} est la concentration en bactéries sulfo-oxydantes en $gSOB.m^{-3}$. Cette grandeur (X_{SOB}) est considérée comme une fraction constante de la quantité de produit de corrosion solide totale ($f_{SOB,TS}$) (Equation I – 29).

$$X_{SOB} = f_{SOB,TS} X_{TS} \quad (I-29)$$

Comme Y_{SOB} ne peut pas être déterminé expérimentalement, une constante unique (w_{bio}) est définie afin de regrouper toutes les grandeurs qui ne sont pas obtenues à partir des données expérimentales (Equation I – 30).

$$w_{bio} = \frac{1}{Y_{SOB}} \mu_{max} f_{SOB,TS} \quad (I-30)$$

Ainsi, l'équation complète modélisant la cinétique de la réaction d'oxydation biotique de l'hydrogène sulfuré est décrite par l'équation I – 31.

$$\frac{dS_{H_2S}}{dt} = -w_{bio} \frac{S_{H_2S}}{K_{H_2S} + S_{H_2S}} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2, H_2S} + S_{O_2}} X_{TS} \quad (I-31)$$

Après la mise en équation du système, deux chemins de réaction de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré sont considérés (Figure 19). Les auteurs (Jensen et al., 2009) choisissent de réaliser un modèle mathématique sur le chemin a.

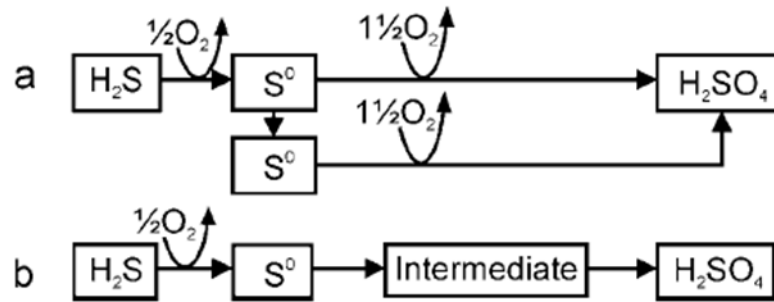


Figure 19 : Chemins de réaction de l'oxydation biotique de l'hydrogène sulfuré, extrait de Jensen et al. (2009)

La première possibilité pour le chemin a sélectionné se divise en deux étapes :

- La première étape consiste en l'oxydation abiotique de l'hydrogène sulfuré décrite par l'équation I – 21, avec comme produit final le soufre élémentaire, appelé « rapidement biodégradable » ;
- La deuxième étape met en jeu l'oxydation biotique du soufre élémentaire « rapidement biodégradable » en acide sulfurique, qui suit une cinétique de saturation régit par l'Equation I – 31.

La deuxième possibilité pour ce chemin réactionnel a se divise en trois étapes :

- La première étape est la même que celle de la première possibilité ;
- La deuxième étape se compose de la transformation du soufre élémentaire « rapidement biodégradable » précédemment formé, en soufre élémentaire « lentement biodégradable », décrit par une cinétique du premier ordre (abiotique) (Equations I – 22) ;
- La troisième étape consiste en l'oxydation biotique du soufre élémentaire « lentement biodégradable » en acide sulfurique, décrit par l'équation I – 31.

Les résultats obtenus grâce au modèle mathématique suivant l'hypothèse du chemin a de la Figure 19, révèlent une bonne correspondance entre les résultats expérimentaux et la modélisation. La formation du soufre élémentaire lentement biodégradable, plus stable, entraînerait donc une accumulation de ce produit sur la surface cimentaire et serait donc perçu comme un produit final de corrosion. Cependant, la prise en compte du chemin réactionnel b (Figure 19) est à considérer. En effet, l'intervention d'espèces soufrées supplémentaires ($S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$) autre que le soufre élémentaire, a déjà été mise en avant dans la littérature expérimentale (Peyre-Lavigne et al. ; 2015), comme précisé précédemment.

I.3.4. Production d'acide par les microorganismes

I.3.4.1. Type de microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement

De nombreux auteurs ont observé par diverses techniques (culture sur milieu sélectif, pyroséquençage, métabolomique,...) la présence de bactéries chimiolithotrophes et hétérotrophes sur des matériaux cimentaires biodétériorés (Parker, 1945; Parker, 1947; Parker et Prisk, 1953; Parker, 1951; Milde et al., 1983; Islander et al., 1991; Cho et Mori, 1995; Davis et al., 1998; Gu et al., 1998; Nica et al., 2000; Vincke et al., 2001; Roberts et al., 2002; Okabe et al., 2007; Giannantonio et al., 2009; Santo Domingo et al., 2011; Gomez-Alvarez et al., 2012; Cayford et al., 2012; Ling et al.,

Chapitre I : Etude Bibliographique

2015; Pagaling et al., 2014; Grengg et al., 2015). D'autres théories suggèrent qu'une succession de microorganismes a lieu lors du phénomène de biodétérioration, en particulier pour les bactéries sulfo-oxydantes, qui sont les principales responsables de la production d'acide sulfurique (Rigdon et Beardsley, 1956; Milde et al., 1983; Sand et Bock, 1987; Diercks et al., 1991; Mori et al., 1992). Les gammes de pH correspondant à leur activité ont permis de diviser les bactéries sulfo-oxydantes intervenant dans ce processus en deux groupes distincts : les microorganismes sulfo-oxydants acidophiles et les microorganismes sulfo-oxydants neutrophiles (ASOM et NSOM) (Islander et al., 2001). Une succession de microorganismes intervenant dans le processus de biodétérioration a pu être définie: *Thiobacillus thioparus*, *Thiobacillus novellus*, *Thiobacillus intermedius*, *Thiobacillus neopolitanus* (aujourd'hui nommé *Halothiobacillus neopolitanus*) et *Thiobacillus Thiooxidans* (aujourd'hui nommé *Acidothiobacillus thiooxidans*). D'autre part, certains auteurs ont mis en avant la présence de microchampignons dans les réseaux d'assainissement (Cho and Mori, 1995 ; Davis et al., 1998 ; Gu et al., 1998 ; Valix et al., 2015).

En 2007, de nombreuses précisions ont été apportées par rapport aux microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement sur les surfaces de matériaux cimentaires dégradées (Okabe et al., 2007). Lorsque le pH de la surface cimentaire diminue de 9 à 5, la population microbienne augmente. En effet, une quantité importante de microorganismes sulfo-oxydants neutrophiles est présente lors de cette étape. Les espèces dominantes sont dans l'ordre : *Thriothrix spp.*, *Thiobacillus plumbophilus*, *Thiomonas sp.* et *Halothiobacillus neopolitanus*. Ces différents microorganismes sont responsables de la diminution du pH car ils produisent de l'acide sulfurique, mais ne sont pas responsables d'une dégradation du matériau (Rigdon and Beardsley, 1956 ; Milde et al., 1983; Sand et al., 1987 ; Diercks et al., 1991; Mori et al., 1992). Les microorganismes sulfo-oxydants utilisent les espèces soufrées intermédiaires, formées lors de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, comme source d'électrons. Les principales sources pour *Thriothrix spp.* sont l'hydrogène sulfuré et les ions thiosulfates (Rossetti et al., 2003). *Thiomonas spp.* utilise en revanche le soufre élémentaire et les ions thiosulfates (Wood et Kelly, 1991; Moreira et Amils, 1997). L'espèce *Halothiobacillus neopolitanus* s'adapte à une gamme de pH plus large (4.5 – 8.5) que les autres microorganismes neutrophiles (Wood et Kelly, 1991). Cette espèce reste active sur une plus longue période et le nombre de microorganismes présents est important. D'après Parker et Prisk (1953), au cours de la croissance des microorganismes sulfo-oxydants dans un milieu enrichi en thiosulfate, certaines souches telle que *Halothiobacillus neopolitanus* accumule le tétrathionate comme intermédiaire de croissance. Lorsque le pH diminue de 5 à 2, la bactérie *Acidothiobacillus thiooxidans* apparait et devient la bactérie sulfo-oxydante la plus abondante. Son apparition provoque des dégradations du matériau importantes. En effet, cette espèce peut croître plus facilement à un pH égal à 2, avec comme donneurs d'électrons les ions thiosulfates et le soufre élémentaire (Wood et Kelly, 1991). De plus, Parker et Prisk (1953) précisent qu'*A. thiooxidans*, lors de sa croissance dans un milieu enrichi en thiosulfate, oxyde les ions thiosulfates en soufre élémentaire et ces derniers s'oxydent rapidement en gypse. D'autres auteurs (Teranobu et al., 1999; Yamanaka et al., 2002) ont déterminé, à partir d'échantillons prélevés dans des réseaux d'assainissement au Japon, qu'*Acidothiobacillus ferrooxidans* était également présente et responsable d'une partie de la production de l'acide sulfurique. Les caractéristiques de croissance des principales bactéries sulfo-oxydantes responsables de la biodétérioration, sont répertoriées dans le Tableau 3 (Miokono, 2013).

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau 3 : Principales caractéristiques de croissance des bactéries sulfo-oxydantes, majoritairement présentes dans les réseaux d'assainissement, issues de Miokono. (2013).

	pH de croissance	pH optimum de croissance	Température optimale de croissance	Source de soufre	Intermédiaire de métabolisme	Produit de métabolisme
<i>T. thioparus</i>	4,5 - 10	7	30° C	H ₂ S, S ⁰ , S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	S ⁰ , S ₄ O ₆ ²⁻ , Polythionate	SO ₄ ²⁻ , H ⁺
<i>S. novella</i>	5,7 - 9	7	25 - 30° C	H ₂ S, S ⁰ , S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻		SO ₄ ²⁻ , H ⁺
<i>T. intermedia</i>	1,9 - 9	6,4 - 6,8	30 - 35° C	S ₂ O ₃ ²⁻		SO ₄ ²⁻ , H ⁺
<i>H. neapolitanus</i>	3 - 8,5	6	28° C	H ₂ S, S ⁰ , S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻	SO ₄ ²⁻ , H ⁺
<i>A. thiooxidans</i>	0,5 - 4	2 - 3,5	28 - 30° C	H ₂ S, S ⁰ , S ₄ O ₆ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	S ⁰	SO ₄ ²⁻ , H ⁺

En ce qui concerne le développement des microchampignons dans les réseaux d'assainissement, ils représenteraient 50% de la population microbienne totale au bout d'un an d'exposition, et ont les mêmes caractéristiques physiologiques que les bactéries sulfo-oxydantes (Cho and Mori, 1995 ; Davis et al., 1998 ; Gu et al., 1998 ; Okabe et al., 2007, Peyre-Lavigne et al., 2015). Les sources possibles d'énergie pour ces champignons sont les composés organiques volatiles produits par *A. thiooxidans*. Gu et al. (1998) ont prélevé ces champignons sur des bétons exposés en réseau d'assainissement et les ont identifiés comme appartenant à l'espèce *Fusarium*. Valix et Shanmugarajah (2015) ont déterminé que la succession microbienne ayant lieu lors de la biodétérioration de mortiers revêtus d'une couche polymérique à base d'époxy, commençait par l'apparition des microchampignons et était suivie par les bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles puis acidophiles.

De récentes études (Pagaling et al., 2014 ; Ling et al., 2015) ont apporté de nouvelles informations concernant les espèces présentes dans un réseau d'assainissement. Ling et al. (2015) ont analysé la diversité microbienne sur des échantillons de béton exposés pendant 1 an, par la technique de pyroséquençage, dans un réseau d'assainissement ayant des concentrations en hydrogène sulfuré élevées (supérieures à 300 ppm). Le principal résultat obtenu lors de cette étude est que lorsque le pH diminue, la diversité des espèces microbiennes présentes est moins importante. Pagaling et al. (2014) ont aussi étudié les microorganismes présents sur des échantillons de béton exposés dans des réseaux d'assainissement par pyroséquençage. Ces auteurs ont déterminé que les microorganismes dominant la communauté acidophile sont *Acidithiobacillus sp.* et *Mycobacterium sp.* De plus, ils confirment les précédentes observations avec une diminution de la biodiversité lorsque le pH diminue, mais aussi lorsque la concentration en oxygène diminue et lorsque la concentration en hydrogène sulfuré augmente. Plus particulièrement, ils ont observé que le genre *Mycobacterium* résiste mieux aux conditions très acides qu'*Acidithiobacillus sp.*

I.3.4.2. Evolution de la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes en fonction du pH

Miokono (2013) a évalué la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes *A. thiooxidans* et *H. neapolitanus*, ainsi que le taux de croissance et le nombre de bactéries actives, en fonction du pH. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 20. Pour calculer les quantités d'acide produit par les bactéries, l'auteur se base sur la détermination des quantités d'espèces soufrées. L'expérience mise en place consiste à immerger des mortiers dans un milieu liquide contenant les microorganismes. Ainsi, la quantité d'acide produit par les bactéries est considérée égale à la somme de la quantité d'ions sulfates en solution et de la quantité d'ions sulfates précipités dans le mortier.

Chapitre I : Etude Bibliographique

La source de soufre initiale étant les ions thiosulfates, cette quantité peut être déterminée grâce à l'Equation I – 32.

$$[H_{g\acute{e}n\acute{e}r\acute{e}}^+] = 2 \cdot [S_2O_3^{2-} initial] - [S total_{mesur\acute{e} par ICP}] + [SO_4^{2-} en solution_{mesur\acute{e} par CI}] \quad (I - 32)$$

Phase de latence		Phase exponentielle				Phase stationnaire		Etat de la culture après 21 jours de croissance	
Durée (j)	Durée (j)	pH final	Bactéries actives/mL	Taux de croissance(j ⁻¹)	Durée (j)	pH final	Production de H ⁺ (%)	Bactéries actives/mL	
<i>H. neapolitanus</i>									
pH = 4,5 ou 5									
Absence de croissance après 12 jours									
	2	5	3,3	1,1 10 ⁻⁹	1,7	> 15	2,9	36	1,0 10 ⁻⁹
	0	2	5,6	1,3 10 ⁻⁹	3,9	> 15	2,9	58	1,8 10 ⁻⁹
	2	5	3,1	1,6 10 ⁻⁹	1,5	> 15	2,9	65	2,5 10 ⁻⁹
	7	5	5,2	1,6 10 ⁻⁹	1,3	> 10	2,9	76	1,3 10 ⁻⁹
pH = 8,5 ou 9									
Absence de croissance après 12 jours									
<i>A. thiooxidans</i>									
	1	6	2,6	1,1 10 ⁻⁹	1,6	> 10	1,6	98	1,3 10 ⁻⁹
	2	6	2,0	1,0 10 ⁻⁹	1,3	> 10	1,5	100	1,4 10 ⁻⁹
	4	8	2,7	1,1 10 ⁻⁹	1	> 10	1,7	95	1,5 10 ⁻⁹
pH = 5,5									
Absence de croissance après 14 jours									

Figure 20 : Paramètres de croissance d'*A. thiooxidans* et *H. neapolitanus* à différents pH initiaux dans un milieu optimal pour la croissance de ces deux types de bactérie.

Yuan et al. (2015) ont modélisé la production d'acide sulfurique par l'intermédiaire de bactéries sulfo-oxydantes présentes à la surface cimentaire sous forme de biofilm. De manière générale, le taux de production d'acide sulfurique est gouverné par différents facteurs : l'activité et la quantité de bactéries sulfo-oxydantes, la teneur et le type d'espèces soufrées, la concentration en ions aluminium (Herisson et al., 2014), la température et le pH. Dans le modèle proposé, il est considéré que la température est fixée à 25 – 30 °C (température la plus fréquente dans les réseaux), que la teneur et le type d'espèces soufrés n'influent pas sur l'activité des bactéries et qu'il n'y a pas d'ions aluminium en quantité suffisante car le ciment considéré est de type CEM I. Ainsi, le taux de production en acide sulfurique sera uniquement gouverné par le pH, directement relié à la concentration en acide sulfurique. En réalité, différents types de bactéries sulfo-oxydantes interviennent et chacune d'entre elles produisent de l'acide sulfurique avec différents taux. Lorsque, de manière générale, l'activité microbienne augmente, le taux de production en acide augmente jusqu'à atteindre une valeur critique de pH, en dessous de laquelle ce taux de production chute. Dans ce modèle (Yuan et al., 2015), deux types de bactéries sont considérées: les bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles et les bactéries sulfo-oxydantes acidophiles.

Les bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles interviennent dans un premier temps quand le pH est supérieur à un pH critique, nommé pH_{NSOB}. La quantité d'acide produit lors de l'intervention de ce type de bactérie est faible et le pH diminue de 9 à 5. Le taux de production de l'acide sulfurique est fitté par une fonction log normal décrite dans l'Equation I – 33.

$$R_{H_2SO_4-NSOB} = \frac{\alpha_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(pH_{NSOB}-pH_{ASOB})^2}{2\sigma^2}} 10^{pH_{NSOB}-pH} \quad (I - 33)$$

C'est ensuite au tour des bactéries sulfo-oxydantes acidophiles d'intervenir. Elles interviennent pour un pH inférieur au pH critique précédemment atteint par les neutrophiles (pH_{NSOB}). Lorsque le pH devient égal au pH critique des acidophiles nommé pH_{ASOB}, une production d'acide sulfurique rapide

a lieu. Enfin, lorsque le pH devient inférieur à ce même pH critique (pH_{ASOB}), la production d'acide sulfurique chute brutalement. Il y a donc la formation d'un pic (Figure 21). De la même manière que pour les neutrophiles, le taux de production en acide sulfurique est fitté par une fonction lognormal décrite dans l'Equation I – 34.

$$R_{H_2SO_4-ASOB} = \frac{\alpha_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(pH-pH_{ASOB})^2}{2\sigma^2}} \quad (I - 34)$$

Les paramètres α_0 et σ dépendent du nombre de bactéries mises en jeu et de leurs activités. Ici, les valeurs de ces paramètres ont été obtenues à partir d'expériences réalisées par De Munyck et al. (2009).

Yuan et al. (2015) ont considéré un échantillon à base de CEM I surmonté d'une couche de CaS (3.2), mis au contact de la suspension de SOB. La variation du pH dans la suspension de SOB gouverne le taux de production de l'acide sulfurique (Figure 21). Aux temps courts, le pH augmente légèrement dû à l'alcalinité du béton et au fait que la production d'acide sulfurique est plus faible que sa consommation. Au bout de 8 jours, le pH commence à diminuer et le taux de production de l'acide sulfurique commence à augmenter. Ce dernier augmente très lentement au départ, lors de l'intervention des NSOB. Le taux de production augmente brutalement quand les ASOB interviennent jusqu'à un pH de 1,5, où la production d'acide sulfurique ralentit.

Ainsi, deux méthodes peuvent être utilisées afin de déterminer la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes: à partir de la somme de la quantité d'ions sulfates en solution et ceux précipités dans le mortiers (Miokono, 2013), ou à partir du suivi du pH dans le temps (Yuan et al., 2015).

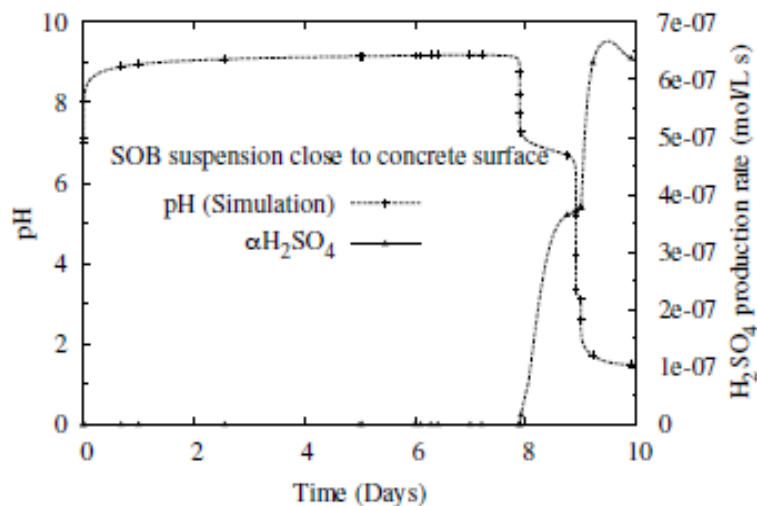


Figure 21 : Evolutions du pH et du taux de production d'acide sulfurique en fonction du temps dans la suspension de SOB proche de la surface cimentaire, extrait de Yuan et al. (2015).

I.3.5. Attaque acide des matériaux cimentaires

I.3.5.1. Interaction entre différents acides organiques et les matériaux cimentaires

Dans un réseau d'assainissement, les microorganismes sécrètent majoritairement de l'acide sulfurique mais ils sont susceptibles d'avoir des métabolismes capables de sécréter d'autres types d'acides organiques (acides acétique, butyrique, lactique, oxalique ...), qui vont attaquer le matériau cimentaire. Ces attaques acides ont été étudiées par (Bertron et al., 2005a; Bertron et al., 2005b; Larreur-Cayol et al., 2011) expérimentalement, et ont été modélisées par De Windt et al. (2010).

Expérimentalement, l'agressivité de quatre acides organiques (acide acétique, acide tartrique, acide oxalique et acide citrique) sur une matrice cimentaire de type CEM I a été étudiée (Bertron et al., 2005a; Bertron et al., 2005b; Larreur-Cayol et al., 2011). L'agressivité de ces acides est gouvernée par différents paramètres : la constante de dissociation de l'acide, la solubilité du sel formé lors de la réaction entre les cations issus de la matrice cimentaire et les anions issus de la dissociation de l'acide, la poly-acidité de l'acide et les propriétés physiques du sel formé. Le test consiste à immerger une pâte de ciment de type CEM I dans les différentes solutions acides à la même concentration ($0,28 \text{ mol.L}^{-1}$) pendant 1 an. Les résultats obtenus ont permis de déterminer un classement des acides du moins agressif ou plus agressif : l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide acétique et l'acide citrique. En effet, lors de la réaction entre le matériau et l'acide oxalique, il va se former l'oxalate de calcium qui va protéger la matrice cimentaire compte tenu de sa faible solubilité (Figure 22). L'agressivité est donc proche de 0. Pour le contact entre la matrice cimentaire et l'acide tartrique, une couche de tartrate de calcium se forme et protège le matériau pendant environ 60 jours. Au bout de 60 jours, le matériau commence à se dégrader (Figure 22). L'agressivité de l'acide tartrique est donc modérée. En ce qui concerne l'acide acétique, il attaque la matrice cimentaire en dissolvant totalement la portlandite et les phases anhydres, et en décalcifiant presque totalement les C-S-H. Il est donc considéré que l'acide acétique a une agressivité intermédiaire. Enfin, l'acide citrique attaque la matrice cimentaire avec une agressivité forte. En effet, il se forme une couche de citrate de calcium qui n'est pas adhérente à la matrice cimentaire et qui est expansive (Figure 22). Cette couche ne protège pas la matrice cimentaire et exerce une pression sur le matériau sain. Le matériau se dégrade donc fortement.

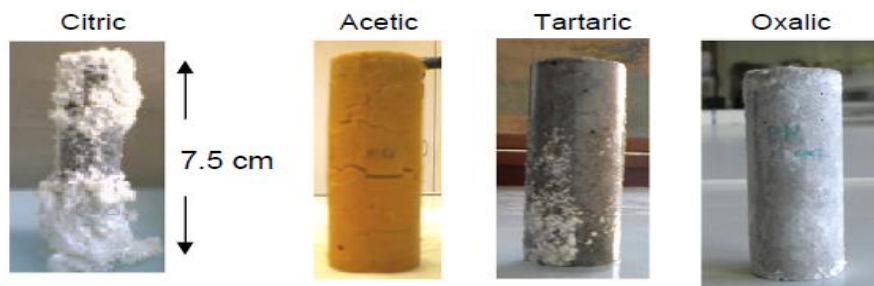


Figure 22 : Aspect des échantillons dégradés par différents types d'acides, extrait de Larreur-Cayol et al. (2011)

De Windt et al. (2010) ont utilisé le modèle HYTEC (un modèle de transport réactif introduit par Van der Lee et al. (2003)) pour modéliser l'attaque des matériaux cimentaires par ces différents acides organiques. Des données thermodynamiques sont nécessaires (MINTEQA de Allison et al. (1991) et HATCHES de Hatches (1991)), afin de prendre en compte les interactions entre les différents types

d'acides préalablement cités et les hydrates contenus dans la matrice cimentaire. Ce modèle permet de modéliser :

- la dégradation du matériau au niveau de la microstructure ;
- l'évolution de deux critères de durabilité : la porosité et la diffusivité.

Le modèle HYTEC permet de coupler les réactions chimiques avec les processus de migration des ions (modèle de transport réactif). Ce modèle est basé sur la méthode des volumes finis. Le principal phénomène de transport pris en compte ici est la diffusion. Ce dernier est donc couplé avec la chimie et est décrit par l'équation suivante (dans des conditions de saturation en eau) (Equation I – 35).

$$\frac{\partial \phi C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_e \nabla C_i) - \frac{\partial \phi \bar{c}_i}{\partial t} \quad (I - 35)$$

D_e est le coefficient de diffusion effectif, ϕ est la porosité de l'échantillon et C_i et \bar{c}_i sont les concentrations des éléments mobiles et immobiles par unité de volume de la solution respectivement.

La loi d'Archie permet d'implémenter dans le modèle, l'évolution de la porosité dans le temps. Cette grandeur est importante car elle permet de témoigner des changements au niveau de la matrice cimentaire, à l'issue des phénomènes de dissolution-précipitation des différents composés (Equation I – 36).

$$D_e(\omega) = D_e(\phi_0) \left(\frac{\phi - \phi_c}{\phi_0 - \phi_c} \right)^m \quad (I - 36)$$

ϕ_0 est la porosité initiale, ϕ_c est le seuil en dessous duquel la diffusion s'arrête et m est un coefficient empirique.

Le modèle employé met en jeu différents paramètres clés tels que l'altération biochimique du matériau, l'évolution de la porosité et l'évolution de la diffusivité. Ces différents paramètres permettent de prédire la durabilité du matériau (évolution de l'épaisseur dégradée dans le temps). De plus, les bases de données thermodynamiques, fournissant des informations sur les acides organiques (pKa, complexes d'aluminium, de magnésium et de calcium), permettent la mise en place d'un modèle couplant les phénomènes chimiques et hydrodynamiques.

Cependant, des améliorations restent encore à apporter notamment par rapport à l'inclusion de l'activité des bactéries dans ce modèle.

I.3.5.2. Interaction entre l'acide sulfurique et les matériaux cimentaires

Cette interaction a été étudiée d'un point de vue expérimental dans un premier temps mais a aussi été modélisée par différents auteurs.

Les réactions chimiques entre la matrice cimentaire et l'acide sulfurique ont été étudiées par de nombreux auteurs dans la littérature. Pavlík (1994) a démontré que lors de la réaction entre l'acide sulfurique et un matériau cimentaire, une couche de produit de corrosion se forme sur le matériau. Les ions H^+ issue de la solution d'acide sulfurique diffusent à travers cette couche de corrosion et attaquent le matériau sain sous-jacent. Les auteurs soulignent qu'en début de réaction entre l'acide sulfurique et la matrice cimentaire, un gradient de concentration en ions H^+ est présent au sein de la couche de corrosion. Bassuoni et Nehdi (2007) ont aussi étudié les réactions chimiques entre l'acide

Chapitre I : Etude Bibliographique

sulfurique et une matrice cimentaire à base de ciment Portland. Ils en ont déduit la dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H. Ces deux phénomènes entraînent une perte de masse importante. Cependant, les auteurs font une nuance concernant le rapport C/S des C-S-H. En effet, si les C-S-H ont un rapport C/S élevé, la surface du matériau est très sensible à l'attaque acide. Au contraire, si les C-S-H ont un rapport C/S bas, la surface du matériau est recouverte d'une couche protectrice, limitant ainsi la diffusion des ions H^+ , et donc la perte de masse du matériau. Cette observation est liée à la quantité de calcium qui se dissout facilement au contact de l'acide. Kawai et al. (2008) ont étudié l'influence de la nature du mortier en présence d'acide sulfurique. Ils ont principalement démontré que les mortiers contenant de la fumée de silice résistaient mieux à l'attaque par l'acide sulfurique que les mortiers contenant des cendres volantes ou des laitiers de haut-fourneaux.

Les réactions chimiques qui se produisent entre la matrice cimentaire et l'acide sulfurique sont résumées dans les équations I – 37 à I – 43 (Herisson, 2012). Dans le cas des bétons à base de ciment Portland, l'acide réagit avec la portlandite, les C-S-H et les phases d'hydrates alumineux pour former du gypse et de l'ettringite (Equations I – 37, I – 38 et I – 39). Ces produits de détérioration, ayant un volume supérieur aux phases initiales, entraînent une augmentation de la pression interne et donc la formation de fissures. Dans le cas des bétons à base d'aluminat de calcium, pour un pH supérieur à 4, l'acide va engendrer la précipitation d'un gel d'alumine, provenant de la détérioration des hydrates propres à ce type de ciment (Equations I – 40, I – 41 et I – 42). Pour un pH inférieur à 4, ce gel d'alumine précédemment formé va réagir avec l'acide et se dissoudre en ions aluminium (Equation I – 43).



Les bétons à base d'aluminat de calcium résistent donc mieux à l'attaque acide pour un pH supérieur à 4, en raison de l'effet tampon de la couche d'alumine formée. En revanche, pour un pH très bas (inférieur à 2), ces matériaux subiraient une dégradation importante (Herisson, 2012; Miokono, 2013).

Jiang et al. (2014a) ont étudié la localisation des produits de corrosion formés lors de la réaction entre un béton à base de ciment Portland et l'acide sulfurique, grâce à une analyse couplant le microscope électronique à balayage et l'analyse des rayons X (Figure 23). Ils en ont déduit que le gypse se forme à la surface de la couche de corrosion tandis que l'ettringite se forme près du front de détérioration. Cela est dû au fait que l'ettringite se formant à partir du gypse, est stable à pH plus basique (Gabrisova et al., 1991).

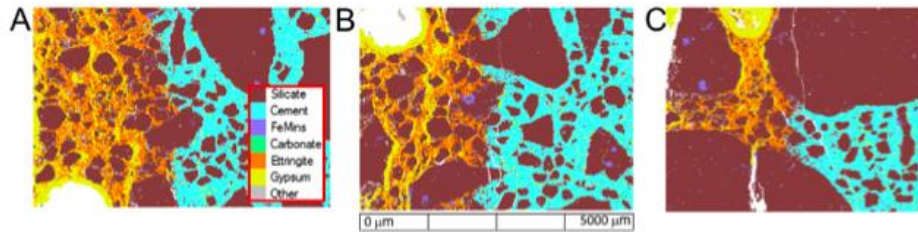


Figure 23 : Cartographie par analyses « MLA » : analyse couplant l'analyse image des électrons rétrodiffusés et la DRX, extrait de Jiang et al. (2014a)

D'autres auteurs (*Herisson et al., 2013*) ont étudié expérimentalement l'attaque acide de matériaux cimentaires. Ils distinguent deux cas : le premier cas est celui où le matériau cimentaire est soumis à une quantité limitée d'acide. Dans ce cas, une réaction en trois temps est mise en place, avec tout d'abord une phase d'amorçage, puis une phase de diffusion des ions H^+ et une phase de stabilisation. Le deuxième cas est celui où le matériau cimentaire est en contact avec une quantité d'acide continuellement renouvelée. Dans ce cas, il n'y a plus de phase de stabilisation et le matériau se dégrade de manière continue. De plus, ils soulignent que plus la concentration en acide sulfurique est élevée (pH variant de 3 à 1), plus le matériau cimentaire est détérioré. L'étude de l'attaque acide a été réalisée sur des matériaux cimentaires à base de ciment Portland et à base de ciment d'aluminate de calcium. Il a été démontré que les matériaux cimentaires à base d'aluminate de calcium résistaient moins à l'attaque acide (pour un pH de 1) que les matériaux cimentaires à base de ciment Portland. Or, sur site, les matériaux cimentaires à base de ciment d'aluminate de calcium résistent mieux aux conditions des réseaux d'assainissement. Pour conclure, ces auteurs mettent en avant l'effet des microorganismes dans ce processus, considérant ainsi que lorsque l'étape est vue comme abiotique, elle ne représente pas la réalité des réseaux.

L'attaque par l'acide sulfurique de la matrice cimentaire a aussi été modélisée par différents auteurs (*Jahani et al., 2005 ; Chaluppecky et al., 2012 ; Yuan et al., 2015*).

Chaluppecky et al. (2012) ont mis en place un modèle où un système de réaction-diffusion à deux échelles est considéré. Ces deux échelles sont l'échelle microscopique (échelle des pores du matériau) et l'échelle macroscopique (échelle du réseau d'assainissement). Les deux principaux indicateurs de corrosion de ce modèle sont le pH et la présence ou non de gypse. Ainsi, les deux objectifs des auteurs sont de calculer le profil du pH de la surface cimentaire à l'échelle macroscopique et de tracer le profil de concentration en gypse, afin d'en extraire la position approximative du front de corrosion macroscopique. Un autre modèle mis en place est celui de *Jahani et al. (2005)*. Ce dernier est basé sur la diffusion-réaction, où seules les liaisons atomiques sont en mouvement, dans le but de calculer le taux de corrosion du matériau cimentaire. Expérimentalement, le taux de corrosion obtenu pour un mortier à base de ciment Portland immergé dans une solution d'acide sulfurique à un pH maintenu entre 2 et 3, est de 0,82 mm en 36 jours. Le modèle de diffusion-réaction est cohérent avec ce résultat expérimental.

Le troisième modèle est celui de *Yuan et al. (2013)*. Lors de l'attaque acide du béton, l'acide sulfurique pénètre dans la matrice cimentaire et plus particulièrement dans les pores du béton. La formation du gypse a lieu lors de la dissolution de la portlandite et de la décalcification des C-S-H. Ce produit de corrosion précipite entre la surface du béton sain et le biofilm. Trois équilibres chimiques sont mis en jeu lors du contact entre l'acide sulfurique et la matrice cimentaire (Equations I – 44, I – 45 et I – 46).



Chapitre I : Etude Bibliographique



- Dissolution de la portlandite et formation du gypse (Equations I – 44 et I – 46)

Les diverses réactions chimiques sont implémentées dans le modèle par l'intermédiaire des constantes d'équilibre et des produits d'activité ionique. Le produit d'activité ionique (Q) et la constante d'équilibre (K) de la portlandite sont définis par l'Equation I – 47 et ceux du gypse sont définis par l'Equation I – 48, par rapport aux équilibres chimiques I – 44 et I – 46 (Yuan et al., 2013).

$$Q_{CH} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{OH^-}^2 \leq K_{CH} = 6.5 \cdot 10^{-6} \quad (I-47)$$

$$Q_{C\bar{S}H_2} = a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} a_{H_2O}^2 \leq K_{C\bar{S}H_2} = 2.5 \cdot 10^{-5} \quad (I-48)$$

a_i est l'activité de l'ion i . La relation d'équilibre entre le gypse et la portlandite est décrite dans l'Equation I – 49 et I – 50.

$$\frac{Q_{C\bar{S}H_2}}{K_{C\bar{S}H_2}} = \frac{Q_{CH} a_{H_2SO_4}}{K_{CH} a_{H_2SO_4}^{CH}} \quad (I-49)$$

$$a_{H_2SO_4}^{CH} = \frac{K_{H_2O}^2 K_{C\bar{S}H_2}}{K_{H_2SO_4} K_{HSO_4} - K_{CH}} \quad (I-50)$$

$a_{H_2SO_4}$ est l'activité de l'acide sulfurique, $a_{H_2SO_4}^{CH}$ est l'activité de l'acide sulfurique où coexistent la portlandite et le gypse, comme décrit par l'Equation I – 50. Ainsi si $a_{H_2SO_4} < a_{H_2SO_4}^{CH}$, le gypse ne précipite pas et si $a_{H_2SO_4} > a_{H_2SO_4}^{CH}$, il précipite. Pour finir, la dissolution de la portlandite suit une loi cinétique simple, explicitée dans l'Equation I – 51.

$$\frac{dn_{CH}}{dt} = -\frac{n_{CH}}{\tau_{CH}} \ln\left(\frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2SO_4}^{CH}}\right) \quad (I-51)$$

n_{CH} est la quantité de portlandite en mol.L⁻¹ et τ_{CH} est un temps caractéristique de la dissolution de la portlandite en secondes.

- Décalcification des C-S-H lors de l'attaque par l'acide sulfurique (Equation I – 45)

En parallèle, les C-S-H se décalcifient lors du contact entre l'acide sulfurique et la matrice cimentaire suivant l'équilibre chimique I – 45. Les C-S-H considérés pour le modèle sont sous la forme de C_xS-H_z avec x égal à 1,7 et z égal à 2,1. Basée sur des données thermodynamiques, la décalcification des C-S-H est gérée par le rapport Ca/Si, qui est implémenté dans le modèle comme une variable. Durant la réaction chimique entre le béton et l'acide sulfurique, le rapport Ca/Si passe de 1,7 (valeur pour un béton Portland classique) à 0. Quand ce rapport est égal à 0, le système est constitué uniquement d'un gel de silice, noté SH. Yuan et al. (2013) ont généralisé une loi d'action de masse pour mettre en équation la cinétique de décalcification des C-S-H, décrite dans l'Equation I – 52.

$$d\left(\ln\left(\frac{Q_{SHt}}{K_{SHt}}\right)\right) + xd\left(\ln\left(\frac{Q_{CH}}{K_{CH}}\right)\right) = 0 \quad (I-52)$$

t est le niveau d'hydratation du gel de silice, x est le rapport calcium sur silicium des C-S-H considérés, K_{SH} et Q_{SH} sont respectivement la constante thermodynamique et le produit d'activité ionique du gel de silice et K_{CH} et Q_{CH} sont respectivement la constante thermodynamique et le

produit d'activité ionique de la portlandite. Cette équation a été validée à partir de résultats expérimentaux (Greenberg et Chang, 1965).

- Equations de transport des espèces aqueuses et modèle d'endommagement

Le modèle de Yuan et al. (2013, 2015) repose sur la mise en place du couplage entre le transport et les réactions chimiques des différentes espèces présentes dans le système, avec l'aide du code Bil (Dangla, 2014). Yuan et al. (2013, 2015) ont uniquement considéré la diffusion des espèces aqueuses à travers le système poreux saturé, en prenant en compte la dissolution/précipitation des différentes phases.

Diverses équations sont mises en jeu dans ce modèle. La première est l'équation d'équilibre des masses appliquée à chaque élément A (Equation I – 53).

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\text{div} \underline{w}_A \quad (I - 53)$$

n_A est le nombre de mol de A par unité de volume poreux (mol.L^{-1}) : $n_A = \phi \rho_A^L + n_A^S$ où ρ_A^L est la concentration de l'espèce A dans la solution interstitielle des pores en mol.L^{-1} , n_A^S est la quantité de A dans la phase solide par litre de milieu poreux en mol.L^{-1} et \underline{w}_A est le flux molaire de l'espèce A uniquement en phase liquide en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

La deuxième équation du modèle est l'équation d'électro-diffusion de Nernst – Planck (Equation I – 54).

$$\underline{w}_i = -D_i \left(\nabla \rho_i + \rho_i \frac{Fz_i}{RT} \nabla \psi \right) \quad (I - 54)$$

F est la constante de Faraday, R est la constante des gaz parfaits en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T est la température en K, z_i est la valence ionique de l'élément i, ρ_i est la concentration de l'élément i en mol.L^{-1} et $D_i = D_i^0 \cdot 2.9 \cdot 10^{-4} e^{9.95\phi}$ avec ϕ , la porosité du béton et D_i^0 , le coefficient de diffusion dans l'eau pure en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (Bazant et Najjar, 1974). La première partie de l'équation représente l'effet de la diffusion avec l'utilisation de la loi de Fick et la deuxième partie de l'équation représente l'effet électrostatique.

La troisième équation mise en jeu est l'équation d'équilibre des charges (Equation I – 55).

$$\underline{i} = \sum_i z_i w_i \quad (I - 55)$$

i est la charge de l'espèce ionique i, z_i est la valence ionique de l'espèce ionique i et w_i est le flux molaire de l'espèce ionique i, en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Il n'y pas de source de charge dans le système, le champ électrique est donc nul. La solution à l'intérieur des pores est donc électroneutre selon l'Equation I – 56.

$$\sum_i z_i \rho_i = 0 \quad (I - 56)$$

Yuan et al. (2013) ont aussi inclus un modèle d'endommagement à partir de la variation de la porosité. Le but est de prendre en compte les détériorations du matériau cimentaire dues à la formation du gypse, ce dernier étant un produit expansif. Initialement (avant la réaction avec l'acide sulfurique) pour un ciment hydraté de type Portland, les pores du matériau cimentaire sont remplis partiellement par les C-S-H et la portlandite. Lors de la dissolution de la portlandite et de la décalcification des C-S-H, la porosité augmente (point 1 - Figure 24). Lorsque le gypse se forme, il

pénètre dans la structure poreuse de la matrice cimentaire. Les pores se remplissent donc progressivement et le gypse est considéré comme non compressé dans un premier temps (Point 2 – Figure 24). L'échantillon est à ce moment-là semblable à un échantillon de béton avec des inclusions de gypse. L'évolution de la porosité au point 2 de la Figure 24 est décrite par l'Equation I – 57.

$$\phi = \phi_C^0 - V_{C\bar{S}H_2}^S (n_{C\bar{S}H_2} - n_{C\bar{S}H_2}^0) \quad (I-57)$$

ϕ_C^0 est la porosité du béton après dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H, ϕ est la porosité globale de l'échantillon à un instant t, $n_{C\bar{S}H_2}$ est la quantité de gypse à l'instant t en mol.L⁻¹, $n_{C\bar{S}H_2}^0$ est la quantité de gypse initiale en mol.L⁻¹ et $V_{C\bar{S}H_2}^S$ est le volume molaire qu'occupe le gypse lorsqu'il arrive à saturation en L.mol⁻¹.

Ensuite, lorsque le gypse s'accumule de plus en plus dans les pores, le produit devient compressé. C'est alors qu'une pression interne de plus en plus importante s'exerce sur les parois des pores jusqu'à ce qu'elle devienne supérieure à la résistance du matériau : l'endommagement du matériau a lieu (Point 3 - Figure 24). Pour la mise en équation, il est considéré que la porosité de tout l'échantillon est égale à la porosité du gel de gypse présent à l'instant t (Equation I – 58).

$$\phi = \phi_{C\bar{S}H_2} \phi_C \quad (I-58)$$

Après l'apparition de l'endommagement, le gypse n'est plus compressé et peut s'étendre librement à travers la matrice cimentaire (Point 4 - Figure 24). La zone endommagée est constituée de gel de gypse avec des particules solides (quartz, particules de ciment anhydre, ...). La porosité est alors décrite par l'Equation I – 59 et est égale à la porosité initiale du gypse.

$$\phi = \phi_{C\bar{S}H_2}^0 \phi_C^0 \quad (I-59)$$

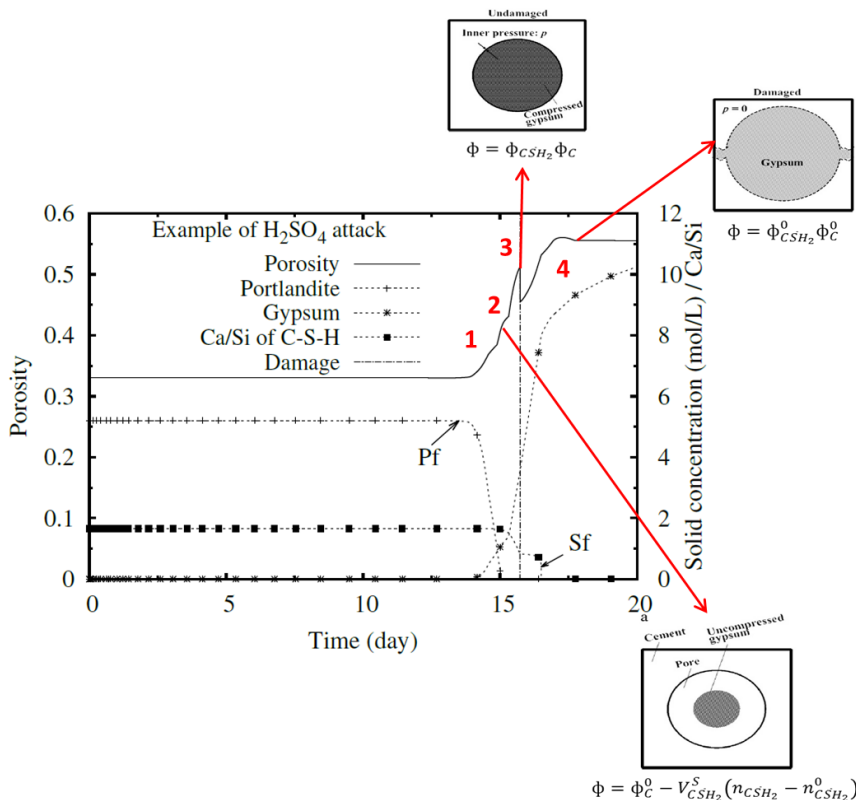


Figure 24 : Schéma représentant le modèle d'endommagement, mis en place par Yuan et al. (2013).

Les résultats obtenus pour l'attaque acide du matériau cimentaire du modèle de Yuan et al. (2013) sont présentés dans la Figure 25. Ces résultats simulent correctement les expériences réalisées par De Munyck et al. (2009).

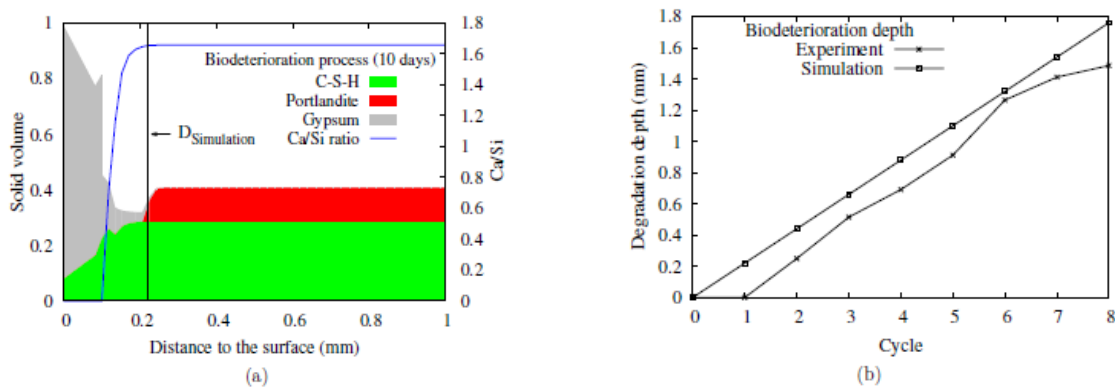


Figure 25 : Evolution des volumes des différentes phases (gypse, portlandite, C-S-H) et du paramètre Ca/Si en fonction de la profondeur de l'échantillon (a) et évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps (b), extrait de Yuan et al. (2015).

Après 10 jours de contact avec les bactéries, la matrice cimentaire saine est dégradée par l'attaque de l'acide sulfurique. Une couche de gypse importante se forme à la surface du béton par dissolution de la portlandite (Figure 25 – a). D'autre part, les C-S-H se décalcifient avec un rapport Ca/Si qui atteint 0 à 0,1 mm de la surface de l'échantillon. La zone détériorée est donc constituée de gypse et de gel de silice provenant de la décalcification totale des C-S-H. La composition de la couche détériorée avec ce modèle est cohérente avec la composition obtenue expérimentalement.

La Figure 25– b représente l'évolution de l'épaisseur de la couche dégradée en fonction du temps, afin de prédire à long terme la durée de vie du matériau. Le taux de corrosion obtenu est égal à $0,22 \text{ mm.cycle}^{-1}$ (cycle de l'essai de De Munyck et al. (2009) d'une durée de 51 jours, faisant partie des essais de type « Gand » et décrit dans la quatrième partie de ce chapitre) pour un échantillon à base de ciment CEM I. L'évolution de l'épaisseur dégradée modélisée en fonction du temps est cohérente avec les données expérimentales.

Ainsi, l'attaque acide de la matrice cimentaire peut être prédite à long-terme selon l'équation I – 60 (Yuan et al., 2013) (Equation I – 60).

$$y = b\sqrt{t} \tag{I – 60}$$

y est la profondeur de dégradation, t est le temps d'exposition à l'acide et b est une constante.

L'une des améliorations possibles concernant ce modèle (Yuan et al., 2013), est la prise en compte d'une couche de carbonatation qui ralentirait aux temps courts l'attaque acide du béton. L'inclusion de cette couche est en effet plus représentative de la réalité.

Un autre modèle (Wells et Melchers, 2014a) est basé sur les résultats obtenus à partir d'échantillons à base de ciment CEM I exposés sur site pendant 4 ans. L'auteur considère que les caractéristiques des échantillons détériorés sur site sont modélisables par une loi bilinéaire empirique en fonction du temps (Figure 26), quelles que soient la nature du matériau et les conditions environnementales. Cette loi repose sur deux paramètres :

- Le temps d'incubation (de 11 à 24 mois) est le temps nécessaire à la croissance des microorganismes. Durant ce temps d'incubation, le taux de corrosion est nul ;
- Un taux de corrosion stable lors de la croissance microbienne, qui représente la pente de la droite sur la Figure 26. Ce taux de corrosion dépend des conditions environnementales et opérationnelles de l'essai (concentration en H_2S , température, humidité relative).

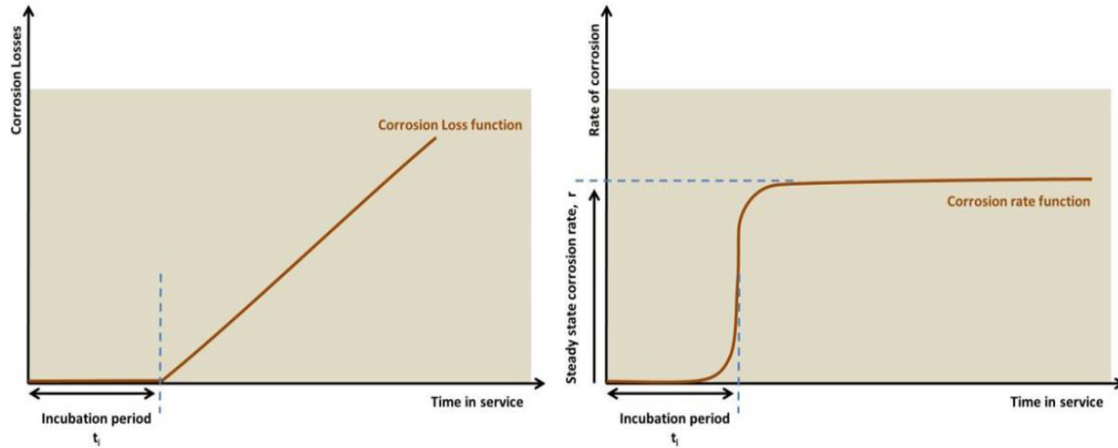


Figure 26 : Loi bilinéaire modélisant le phénomène de biodétérioration, évolution de la perte de matière en fonction du temps (à gauche) et du taux de corrosion en fonction du temps (à droite), extrait de Wells et Melchers. (2014a).

Le modèle proposé par Wells et Melchers (2014a) permet donc de prédire la fin de vie d'un béton. Ce modèle est uniquement réalisé sur des matériaux cimentaires à base de ciment de type CEM I et ne permet pas de prendre en compte la nature du matériau mis en jeu.

I.3.6. Conclusions

Des modèles empiriques ont été mis en place depuis de nombreuses années, afin de confectionner des réseaux d'assainissement durables (Pomeroy et al., 1974; De Belie et al., 2004; Wells et Melchers, 2014b). Mais ces auteurs considèrent que la totalité de l'hydrogène sulfuré s'est transformé en acide sulfurique et n'étudient donc que l'attaque acide d'un matériau cimentaire. Des études ont pourtant montré que la détérioration observée sur un matériau cimentaire dégradé par l'acide sulfurique était différente de celle observée sur un matériau cimentaire dégradé par l'acide biogénique (Herisson et al., 2013). Des modèles plus sophistiqués ont permis de reproduire les mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires en trois étapes (interaction entre le matériau cimentaire et l'hydrogène sulfuré, production de l'acide sulfurique par l'intermédiaire de microorganismes et attaque acide de la matrice cimentaire). Ces modèles permettent de déterminer un taux de corrosion pour un béton à base de ciment portland, qui a subi ces trois étapes. Ils prédisent donc la durabilité des matériaux cimentaires dans un réseau d'assainissement. Cependant, certains points restent encore à améliorer. L'un de ces points est la prise en compte de différentes natures de matériaux cimentaires. En effet, il n'existe à ce jour aucune donnée de modélisation sur la biodétérioration des matériaux cimentaires à base de ciment d'aluminate de calcium, qui ont pourtant présenté, lors d'essais *in situ* (Herisson et al., 2014), une bonne résistance aux conditions d'un réseau d'assainissement. D'autres améliorations sont encore nécessaires, notamment par rapport à une meilleure connaissance de l'activité du biofilm formé, à l'interaction entre le biofilm et l'environnement et à l'interaction entre le matériau et le biofilm. Les différents modèles, qui ont été mis en place dans la littérature sont récapitulés dans le Tableau 4.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau 4 : Paramètres d'entrée et de sortie des différents modèles et leurs essais associés.

Mécanismes	Paramètres		Essais	Références
	Entrée	Sortie		
Neutralisation de la surface	Flux d'H ₂ S	Quantité de CaS formé	Mise en contact H ₂ S/matériaux	<i>Joseph et al., 2012; Herisson et al., 2013; Sun et al., 2014; Yuan et al., 2015</i>
	Quantité initiale en CH	Quantité finale en CH		
	Quantité initiale en CSH	Quantité finale en CSH		
	Porosité initiale	Porosité finale		
	C/S initial	C/S final		
Oxydation abiotique de l'H ₂ S	Concentration initiale en oxygène	Concentration finale en oxygène	Détermination du type d'espèces soufrées qui se forment sur des matériaux cimentaires exposés à l'H ₂ S	<i>Jensen et al., 2009; Joseph et al., 2012</i>
	Concentration initiale en H ₂ S	Concentration finale en H ₂ S		
	-	Concentration en produit de corrosion formé		
Oxydation biotique de l'H ₂ S	Concentration initiale en oxygène	Concentration finale en oxygène	Détermination des réactions d'oxydation des espèces soufrées qui ont lieu à partir des ions thiosulfates comme source de soufre initiale	<i>Jensen et al., 2009; Nielsen et al., 2005; Peyre-Lavigne et al., 2015</i>
	Concentration initiale en H ₂ S	Concentration finale en H ₂ S		
	Concentration initiale en bactéries sulfo-oxydantes	Concentration finale en bactéries sulfo-oxydantes		
	-	Concentration en produits de corrosion		
Production d'acide sulfurique par l'intermédiaire des microorganismes	pH initial de la solution	pH final de la solution	Détermination de la quantité d'acide produite par l'intermédiaire des microorganismes	<i>De Munyck et al., 2009; Miokono., 2013; Yuan et al., 2015</i>
	Concentration initiale de la suspension de SOB	Concentration finale de la suspension de SOB		
	-	Taux de production en acide sulfurique		
Attaque acide de la matrice cimentaire	Concentration initiale en acide sulfurique	Concentration finale en acide sulfurique	Détermination du gypse et de l'ettringite comme produits de corrosion	<i>Jahani et al., 2005; De Windt et al., 2010; Chapulecky et al., 2012; Yuan et al., 2013; Herisson et al., 2013; Jiang et al., 2014a</i>
	Quantité initiale en CH	Quantité finale en CH		
	Quantité initiale en CSH	Quantité finale en CSH		
	Porosité initiale	Porosité finale		
	C/S initial	C/S final		
	-	Quantité de gypse formée		
	Taux de corrosion			

I.4. Essais en laboratoire reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Un bilan bibliographique concernant les essais en laboratoire reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement est réalisé dans cette partie. Ces essais accélèrent les mécanismes de biodétérioration ou non. Nous avons classé ces différents tests selon le mode de contact des matériaux cimentaires avec les microorganismes : immersion dans un milieu liquide contenant les microorganismes, pulvérisation d'une suspension bactérienne sur les matériaux cimentaires et application d'un milieu solide contenant les microorganismes.

I.4.1. Immersion des matériaux cimentaires dans un milieu liquide contenant des microorganismes

I.4.1.1. Immersion dans des milieux aqueux provenant d'un réseau d'assainissement (eau usée)

Un test a été réalisé par Jiang et al. (2014b) dans le but de reproduire les différentes conditions d'un réseau d'assainissement. Plusieurs enceintes de simulation sont mises en places, afin d'étudier simultanément différentes conditions d'un réseau d'assainissement ($T = 17, 25$ et 30°C ; $HR = 90$ et 100% ; $[\text{H}_2\text{S}] = 0, 5, 10, 15, 25$ et 50 ppm).

Les échantillons de béton étudiés ont été découpés sous forme parallélépipédique dans un réseau d'assainissement de Sydney (100 mm x 70 mm x 70 mm) et sont à base de ciment Portland. Ils ont ensuite été lavés à l'eau afin de retirer tous produits de corrosion qui se seraient préalablement formés et ensuite séchés à 60°C pendant trois jours, pour avoir une teneur initiale en eau constante. Chacune des enceintes mises en place (Figure 27) contient 2,5 L d'eau usée renouvelée toutes les deux semaines. Les échantillons sont à moitié immergés dans l'eau usée. De l'hydrogène sulfuré gazeux est présent dans l'enceinte par injection d'une solution de sulfure de sodium, grâce à une pompe péristaltique, dans un bécher contenant une solution d'acide chlorhydrique. Un ventilateur placé au-dessus du bécher, permet de faciliter l'émission de l'hydrogène sulfuré gazeux dans l'enceinte. La pompe péristaltique est contrôlée par un programmeur, afin d'ajuster la concentration en hydrogène sulfuré dans l'enceinte aux différentes valeurs précédemment citées et cette concentration est mesurée grâce à un capteur Odalog. La température est contrôlée par un cryostat et est aussi mesurée par le capteur Odalog. L'humidité relative est mesurée par des sondes. Cette expérience a été menée pendant 45 mois. Un échantillon partiellement immergé est prélevé après 6 mois d'exposition. Le pH de surface est mesuré et les changements d'épaisseur sont évalués à partir d'images 3D. La couche formée en surface de l'échantillon est ensuite retirée par lavage avec 4L d'eau sous haute pression. L'eau récupérée lors de ce lavage est ensuite analysée par chromatographie ionique.

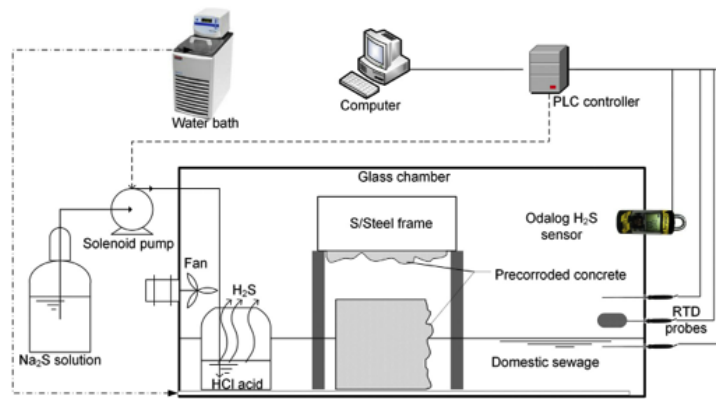


Figure 27 : Schéma de l'enceinte, mise en place par Jiang et al. (2014b).

Ces essais ont permis d'évaluer l'impact de diverses conditions sur le taux de corrosion des matériaux cimentaires prélevés dans le réseau d'assainissement. Les différentes analyses réalisées permettent la détermination des conditions menant à la détérioration la plus importante. La mesure du pH de surface indique que tous les bétons diminuent de 3-4 unités (de 8 à 4) dans toutes les conditions. Ce pH est favorable au développement des microorganismes présents dans les eaux usées. De plus, les analyses par chromatographie ionique montrent une concentration en sulfate élevée dans la couche de détérioration formée sur les matériaux. Après 3 ans et demi, le taux de corrosion des bétons se situe entre 1 et 5 mm par an, 1 mm par an pour la concentration en H₂S la plus basse (0 ppm) et 5 mm par an pour la concentration en H₂S la plus élevée (50 ppm). La concentration en hydrogène sulfuré a donc un impact important sur la corrosion des matériaux. Il n'a pas été détecté d'impacts significatifs de la température et de l'humidité relative.

1.4.1.2. Immersion dans un milieu de culture inoculé

Une partie des essais, pour lesquels les matériaux cimentaires ont été immergés dans un milieu de culture inoculé, ont été mis en place à l'université de Gand et simulent les mécanismes de biodétérioration par étape. Les autres essais diffèrent des essais de type « Gand » par la manière d'apporter la source de soufre, nécessaire au développement des microorganismes.

1.4.1.2.1. Les essais de type « Gand »

Le premier test a été mis en place par Vincke et al. (1999) à l'université de Gand et est réalisé sur des mortiers à base de ciments CEM I et CEM III avec ou sans ajout de polymère dans la formulation de la matrice cimentaire, à une température de 28°C, pendant 3 cycles de 17 jours (51 jours au total), qui sont divisés en 4 étapes :

- Les échantillons de mortier de 2x2x5 cm sont mis au contact de l'hydrogène sulfuré gazeux à une concentration initiale de 250 ppm pendant 3 jours. La génération de ce gaz se fait à partir de 100 mL de Na₂S à 4% et 100 mL de HCl à 1,5 mol.L⁻¹.
- Les échantillons de mortier sont plongés dans 600 mL de solution contenant des bactéries pendant 10 jours, sous agitation. Les bactéries présentes sont *T. novellus/intermedia*, *A. thiooxidans* et *H. neopolitanus*. Elles produisent 140 g.L⁻¹ d'espèces soufrées.

Chapitre I : Etude Bibliographique

- Les échantillons de mortiers sont rincés dans l'eau milli-Q pendant 2 jours avec agitation, pour simuler la remontée des eaux dans les réseaux d'assainissement, provoquant le détachement de la couche de détérioration formée.
- Les échantillons de mortier sont séchés pendant 2 jours à 80°C.

Les différentes analyses réalisées lors de ces essais sont un suivi de la concentration en $[H_2S]$, du pH, de la concentration en $[SO_4^{2-}]$, des observations au MEB, des mesures de la concentration en ions calcium et des mesures de la perte de matière (mesure de l'épaisseur et de la masse). Les résultats obtenus suite à ces analyses montrent que les différents matériaux adsorbent l'hydrogène sulfuré lors de la première étape puisqu'après quelques heures, la concentration en H_2S atteint 0 ppm dans l'enceinte. Les images MEB ont permis d'observer que les bactéries ont bien recouvert la surface cimentaire (Figure 28). Le pH diminue de 7 à 3 lors des deux premiers jours puis atteint 1 après 10 jours pour tous les types de mortiers. C'est au bout de ces 10 jours que la concentration en ions sulfates atteint son maximum. La concentration en ions calcium dans le milieu liquide qui est au contact de la matrice cimentaire, est plus faible lorsque des polymères ont été ajoutés dans la formulation des matériaux. Il en est de même pour la mesure de la perte de matière des échantillons (perte de masse et mesure de l'épaisseur), pour laquelle les mortiers à base de ciments CEM I ou CEM III perdent moins de matière lorsque des polymères ont été ajoutés (pour les mortiers sans ajout de polymère, la perte de masse est de 9-11% et la perte d'épaisseur est de 0,75-0,80 mm et pour les mortiers avec ajout de polymère, la perte de masse est de 5-6% et la perte d'épaisseur est de 0,10-0,15 mm, au bout de 51 jours). Ainsi, on peut en déduire que la nature de la matrice cimentaire (CEM I ou CEM III) n'a pas d'impact sur la résistance du matériau face à l'essai de biodétérioration contrairement à l'ajout d'un polymère.

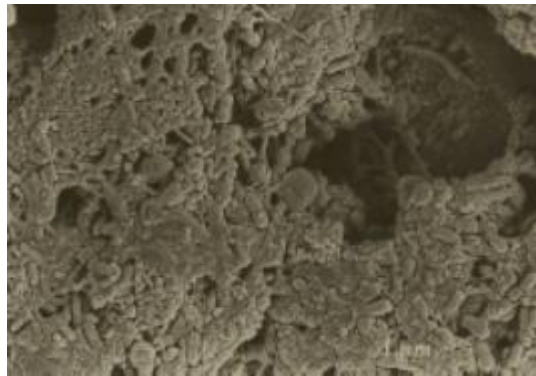


Figure 28 : Image MEB de la surface cimentaire subissant les 4 étapes du cycle, extrait de Vincke et al. (1999).

De Belie et al. (2004) ont aussi proposé un essai de type « Gand » reproduisant les conditions de la corrosion biogénique, afin de déterminer la formulation cimentaire la plus résistante. Les différents paramètres de l'essai sont le rapport eau sur ciment (0,25/0,36-0,40/0,43-0,49), la quantité de ciment (350 kg.m^{-3} / 420 kg.m^{-3}), la nature de la matrice cimentaire (ciments CEM I ou CEM III) et le type de granulats (granulats siliceux ou calcaires). Ces auteurs ont mis en place un test microbiologique avec 4 cycles contenant 4 étapes, précédemment présentées (Vincke et al., 1999) qui sont réalisés à 28°C. La seule différence concerne la deuxième étape pour laquelle les échantillons sont immergés dans une solution contenant des bactéries de type *Thiobacillus*, des ions sulfures et une addition d'azote et de phosphore. A partir de différentes analyses (pH, concentration en ions sulfates, concentration en ions calcium, mesure de l'épaisseur, mesure de la rugosité de la surface et pesée), De Belie et al. (2004) ont déterminé que les échantillons avec les granulats calcaires résistent mieux que les échantillons avec les granulats siliceux. Cela est dû au fait que les

Chapitre I : Etude Bibliographique

granulats calcaires protègent la matrice cimentaire en neutralisant les acides. De plus, les auteurs ont observé que les échantillons à base de ciment CEM I résistaient mieux que les échantillons à base de ciment CEM III. L'impact du rapport eau sur ciment a aussi été étudié et il a été montré que plus ce rapport est bas, plus le matériau cimentaire est résistant.

Un autre essai de type « Gand », reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement, a été réalisé par De Munyck et al. (2009). Cet essai soumet les échantillons cylindriques (la hauteur est de 75 mm et le diamètre de 80 mm) à 8 cycles comprenant chacun les 4 étapes préalablement présentées (Vincke et al., 1999 ; De Belie et al., 2004). La différence repose sur la deuxième étape, où les échantillons de bétons sont immergés dans un milieu liquide contenant une suspension de bactéries sulfo-oxydantes obtenue à partir d'un biofilm directement prélevé sur des échantillons exposés dans un réseau d'assainissement. Grâce à la mesure du pH, de l'épaisseur et de la masse, les auteurs ont déterminé que les bétons revêtus d'un film d'époxy ou de polyurethane, restent intacts pendant 8 à 10 cycles, tandis que ceux sans revêtement subissent d'importantes dégradations (la perte de masse pour les bétons sans revêtement est de 18,7 g alors que pour les bétons avec revêtement, elle est de 1,65 – 1,93 g, pour des échantillons pesant à l'état initial 791 g).

Une autre étude (Yousefi et al., 2014) a été réalisée à l'université de Téhéran en mettant en contact des matériaux cimentaires formulés avec du ciment de type CEM I et une culture de *T. thioparus* puis *A. thiooxidans*. Afin de rendre plus facile la croissance de ces microorganismes, le béton est prétraité par l'acide sulfurique pendant 6 jours, avant d'être immergé dans un milieu liquide contenant les microorganismes à une température de 30 °C. Ce prétraitement abaisse le pH de 12 à 7. Lors du contact avec les microorganismes, le pH a chuté de 7 à 4,5 lors de l'intervention de *T. thioparus* puis a continué de chuter jusqu'à environ 2 lors de l'intervention d'*A. thiooxidans*. Après 90 jours d'exposition et enlèvement de la couche de détérioration formée, la contrainte en compression du matériau chute de 96%, celle de traction chute de 11% et la perte de masse atteint 43%. La dégradation des matériaux cimentaires est visible au microscope, où des fissures apparaissent sur la surface de l'échantillon (Figure 29). Un test témoin est réalisé en parallèle, pour lequel les matériaux cimentaires sont prétraités à l'acide sulfurique pendant 6 jours, abaissant de la même manière le pH de 12 à 7. Ils sont ensuite laissés dans l'acide sulfurique jusqu'à la fin de l'expérience. Aucune dégradation en surface n'est observée sur les échantillons témoins (Figure 29). L'échantillon témoin se dissout quand même dans la solution d'acide sulfurique, mais l'alcalinité du béton augmente le pH de la solution et la rend moins agressive. Ainsi, la présence des microorganismes accentue l'agressivité de l'attaque acide.

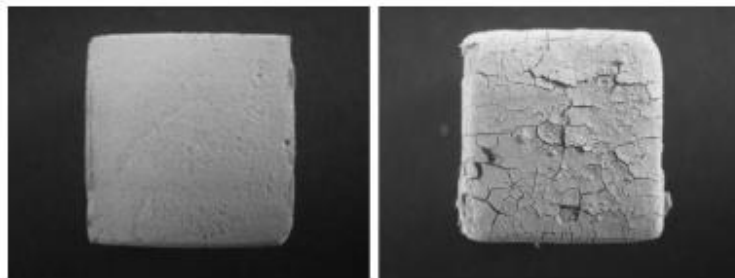


Figure 29 : Changement d'aspect de l'échantillon de CEM I exposé à une culture de bactéries sulfo-oxydantes (à droite) et à de l'acide sulfurique (à gauche), pendant 90 jours, extrait de Yousefi et al. (2014).

Chapitre I : Etude Bibliographique

Miokono (2013) a aussi proposé un essai mettant en contact des mortiers de différents types avec des microorganismes. Les mortiers sélectionnés pour cette étude sont réalisés avec du ciment Portland (CEM I) et avec du ciment à base d'aluminate de calcium (CAC). Les microorganismes sélectionnés sont *Acidothiobacillus thiooxidans* et *Halothiobacillus neopolitanus*. Les échantillons de mortiers sont tout d'abord prélixiviés dans l'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 72 heures afin d'abaisser le pH du mortier aux alentours de 5. Ces échantillons prélixiviés sont ensuite immergés dans le milieu de culture, contenant une source de soufre (ions thiosulfates à 10 g.L^{-1}), permettant la croissance des deux types de microorganismes sélectionnés. Ces derniers sont repiqués suffisamment à l'avance pour que la culture soit en fin de phase exponentielle (10^{+7} bactéries. mL^{-1}). Plusieurs cycles de biodétérioration de 21 jours sont ensuite lancés à 30°C sous agitation (Figure 30). Ces cycles de biodétérioration correspondent au contact d'un mortier avec un milieu contenant des bactéries neutrophiles, ou avec un milieu contenant des bactéries acidophiles ou la succession des deux. Le milieu réactionnel est analysé à échéances régulières (mesures du pH, de la masse d'eau évaporée, du nombre de bactéries actives, de la concentration en ions sulfates, thiosulfates et phosphates). En fin de cycle, le milieu réactionnel est analysé par ICP et le mortier est analysé par MEB/EDX.

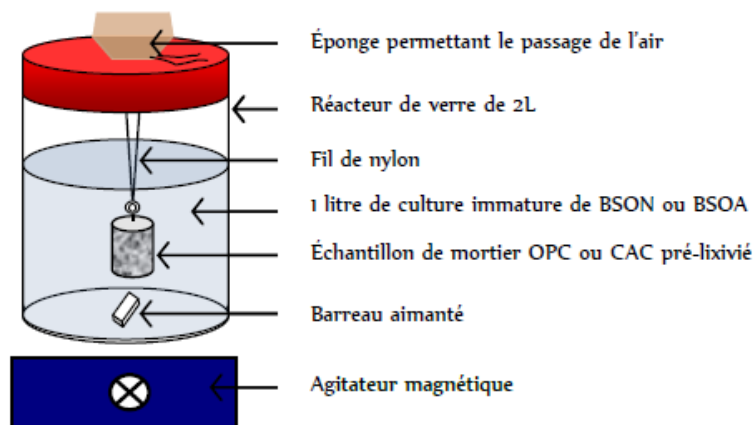


Figure 30 : Schéma de l'essai de biodétérioration, extrait de Miokono et al. (2013).

Miokono (2013) a observé que les mortiers à base de ciment CAC avaient une meilleure résistance à la biodétérioration lors de la période neutrophile que les mortiers à base de ciment CEM I. En effet, la présence de gibbsite (AH_3) en quantité importante à la surface du mortier à base de ciment CAC maintiendrait le pH de la surface entre 3,5 et 4 de façon prolongée, par rapport aux mortiers à base de ciment CEM I. Ainsi, la période neutrophile pour les mortiers à base de ciment CAC est beaucoup plus longue que pour les mortiers à base de ciment CEM I. La transition entre les bactéries neutrophiles et acidophiles serait donc retardée. Cependant, lorsque le mortier à base de ciment CAC est détérioré par les bactéries sulfo-oxydantes acidophiles, sa performance diminue brutalement et devient égale à celle des mortiers à base de ciment CEM I. L'auteur conclut sur le fait que la meilleure performance du CAC est principalement due à la cinétique. La conclusion principale est que le point clé de la bonne performance face au phénomène de biodétérioration est de maîtriser la période neutrophile.

Les différents essais de type « Gand » que nous avons présentés, reproduisent les mécanismes de biodétérioration par étape. Dans la partie suivante, les matériaux sont toujours mis au contact des microorganismes par immersion mais l'étape de prétraitement (contact avec H_2S , immersion dans H_2SO_4 ou HCl) n'a pas lieu et la source de soufre est apportée en continu.

I.4.1.2.2. Autres essais

Aviam et al. (2004) utilisent des microorganismes pour accélérer le phénomène de biodétérioration du béton immobilisant des déchets radioactifs (les bactéries sulfo-oxydantes vont aussi créer de l'acide sulfurique qui va détériorer le matériau, les mécanismes sont donc considérés semblables). Ce phénomène étant très lent, la mise en place d'un essai accéléré pour une étude en laboratoire est fondamentale. Pour cela, des échantillons de pâte de ciment de type CEM I sont immergés dans un milieu contenant des cultures de *Halothiobacillus neopolitanus* et de *Thiomonas intermedia*, à 30°C avec des ions thiosulfates comme source d'électrons. Des échantillons témoins sont plongés dans une solution ne contenant pas ces deux microorganismes, afin d'étudier l'impact de ces derniers sur la matrice cimentaire. Les résultats obtenus montrent une perte de masse de 16% après 39 jours pour les échantillons au contact des microorganismes et de 0,8% pour les échantillons témoins. De plus, les observations au MEB mettent en évidence la naissance de fissures et de composés de basse densité sur la surface du matériau pour les échantillons mis au contact des microorganismes (Figure 31). Le dernier résultat intéressant concerne l'augmentation de la concentration en ions calcium et silicium dans le filtrat (la concentration en ions calcium est 20 fois supérieure par rapport au filtrat du test témoin). Ainsi, ces essais mettent en avant un impact important des microorganismes sur la détérioration des matériaux cimentaires.

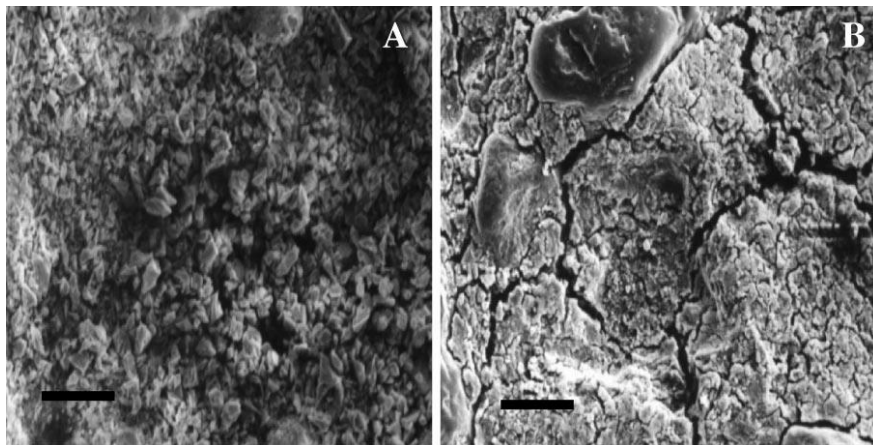


Figure 31 : Images obtenues grâce au MEB pour un échantillon témoin (A) et pour un échantillon mis au contact des microorganismes *H. neopolitanus* et *T. intermedia* (B), après 39 jours d'exposition, extrait de Aviam et al. (2004).

Bielefeldt et al. (2009) ont aussi évalué l'importance de la présence de bactéries dans le phénomène de biodétérioration, en mettant en contact une sélection de 4 types de bactéries et du béton à base de ciment Portland. Cette sélection de bactéries regroupe deux microorganismes neutrophiles: *Halothiobacillus neopolitanus* et *Thiobacillus thioparus* et deux microorganismes acidophiles: *Acidothiobacillus thiooxidans* et *Acidothiobacillus cryptum* (hétérotrophe). Le béton à base de ciment CEM I de dimension 5x2x2 cm, est immergé dans une solution contenant ces quatre types de microorganismes à 25°C et de l'hydrogène sulfuré gazeux est apporté en continu à une concentration comprise entre 300 et 600 ppm (Figure 32).

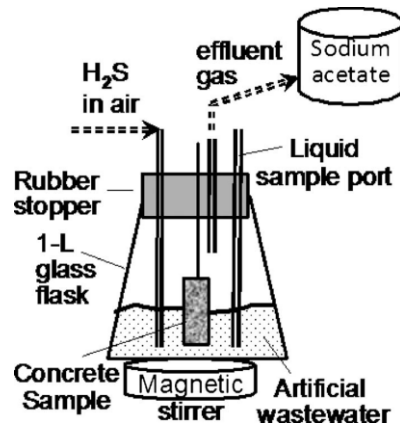


Figure 32 : Schéma de l'essai, extrait de Bielefeld et al. (2009)

La détérioration du matériau est décrite par les évolutions du pH, de la quantité d'ions calcium relargués et de la quantité d'ions sulfates produits dans le milieu liquide. Les échantillons de béton mis au contact de l'hydrogène sulfuré et immergés dans un milieu de culture contenant les bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles ont une perte de masse plus faible que les échantillons mis au contact de l'hydrogène sulfuré et immergés dans un milieu de culture contenant les bactéries acidophiles et neutrophiles après 227 jours de test (8 milligrammes au lieu de 13 milligrammes par gramme de béton). Les échantillons uniquement au contact de l'hydrogène sulfuré subissent la corrosion la plus faible.

Une autre étude (Guadalupe et al., 2010) a consisté également à déterminer le matériau le plus résistant lorsqu'il est soumis aux conditions d'un réseau d'assainissement. Pour cela, des échantillons de bétons à base de ciment Portland sont suspendus dans un erlenmeyer, en étant à moitié immergés dans un mélange d'eau usée artificielle et d'un milieu contenant différents types de microorganismes (*T. neopolitanus*, *T. thioparus*, *A. thiooxidans*, *A. crytum*). Un courant d'hydrogène sulfuré gazeux est créé à l'extérieur du réacteur et est injecté à l'intérieur à l'aide d'une pompe péristaltique (Figure 33). Ce schéma expérimental est très proche de celui proposé par Bielefeld et al. (2009).

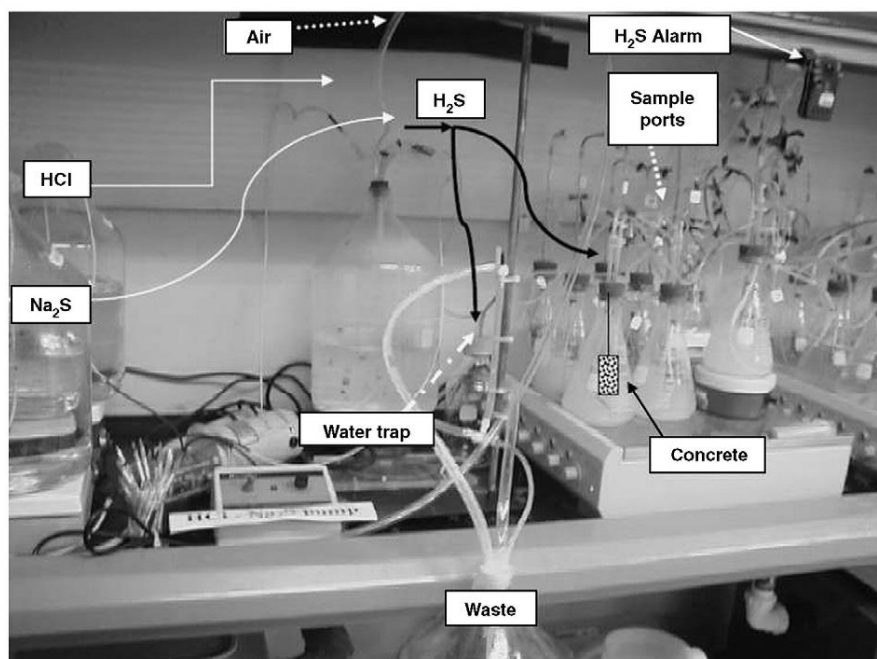


Figure 33 : Montage expérimental, extrait de Guadalupe et al. (2010).

Chapitre I : Etude Bibliographique

Les résultats obtenus montrent que les échantillons de bétons à bas rapport eau sur ciment (0,33-0,34) résistent mieux à la corrosion biogénique que les échantillons à haut rapport eau sur ciment (0,42 – 0,53) (perte d'épaisseur de 0,80 mm par an contre 0,21 mm par an après 227 jours). Ces résultats sont en accord avec les résultats précédents de De Belie et al. (2004).

Une autre étude a été réalisée à l'université de Heidelberg (Schmidt et al., 1997). Cet essai consiste à placer des échantillons de mortiers à base de ciment Portland et de ciment d'aluminat de calcium dans une chambre étanche de simulation constituant l'un des deux compartiments du test (Figure 34). La mise en culture de la bactérie sulfo-oxydante *A. thiooxidans* est réalisée dans le deuxième compartiment du test, dans lequel les conditions de culture sont maîtrisées : le pH est fixé à 3,5, la température est fixée aux alentours de 28 – 30°C et la source de soufre est du soufre élémentaire à une concentration de 10 g.L⁻¹. Ces deux compartiments sont reliés entre eux par une pompe péristaltique. Le milieu de culture contenant les bactéries est mis en charge dans le compartiment contenant les matériaux pendant 5 min toutes les heures. L'immersion séquentielle peut être assimilée à une montée des eaux dans les canalisations et à un lessivage des parois lors de la vidange du compartiment. Au bout de 3 à 5 mois, les échantillons de mortier ont été pesés et la densité cellulaire à la surface a été mesurée. Les pertes de masse pour les mortiers à base de ciments alumineux (3 – 4%) sont très inférieures à celles mesurées pour les mortiers à base de ciment Portland (18 – 31%). La mesure de la densité cellulaire en surface des échantillons a montré une colonisation microbienne plus importante pour les mortiers à base de ciment CEM I que pour ceux à base de ciment CAC.

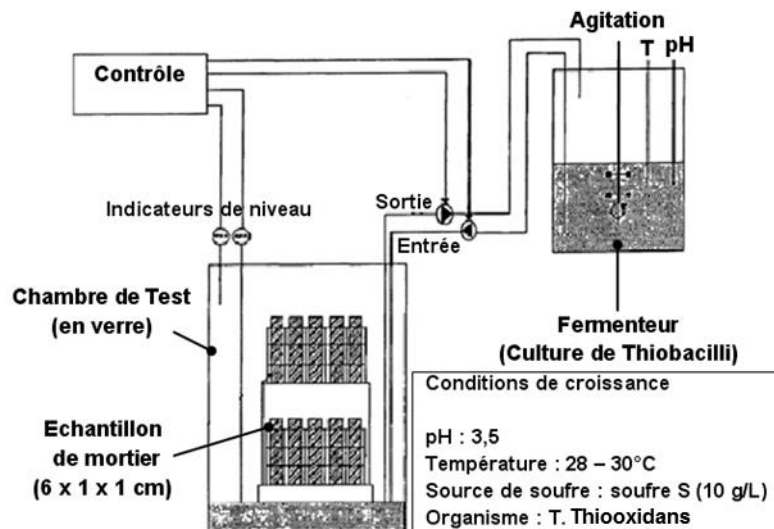


Figure 34 : Schéma de la chambre de simulation mise en place par Schmidt et al. (1997).

Un autre essai a été mis en place par Mori et al. (1991), sous forme d'un pilote d'étude, reproduisant une canalisation d'assainissement (Figure 35). Des échantillons de mortiers à base de ciment Portland sont placés tout au long de la canalisation. Une solution contenant de l'eau usée et du sulfure de calcium occupe environ la moitié de la canalisation et permet l'apport de tous les nutriments nécessaires au développement des microorganismes dans un réseau d'assainissement. L'eau usée est donc utilisée ici comme constituant du milieu de croissance des microorganismes. Les conditions pour ce test sont une température de 28°C et un flux d'hydrogène sulfuré gazeux est apporté en continu à une concentration variant entre 25 et 300 ppm. Les mortiers étudiés sont donc partiellement immergés dans la solution présente dans la canalisation. Toutes les deux semaines, la bactérie *A. thiooxidans* est inoculée dans le milieu liquide. Le même test est réalisé en parallèle avec uniquement de l'eau distillée. La mesure de l'épaisseur des mortiers ainsi qu'une observation de

leurs surfaces au MEB sont réalisées avant l'essai et au bout de 6 mois. Les matériaux ne sont pas détériorés lorsqu'ils sont placés dans l'eau distillée et une corrosion de 2-3 mm est observée pour les mortiers partiellement immergés dans l'eau usée contenant les bactéries sulfo-oxydantes. Une analyse des produits issus de la détérioration montre la présence de gypse. Ces auteurs concluent sur la nécessité d'avoir une humidité relative élevée, des nutriments et la présence de microorganismes, pour représenter les conditions d'un réseau.

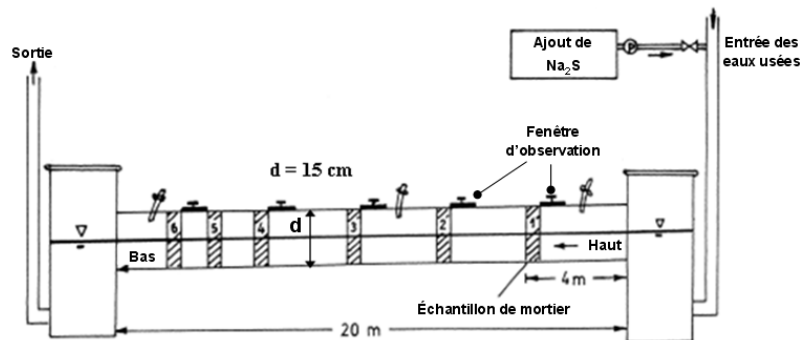


Figure 35 : Schéma du pilote d'étude, mis en place par Mori et al. (1991).

Un autre test a été réalisé par Mori et al. (1991) où une enceinte de détérioration est mise en place (Figure 36). Des échantillons de mortiers (nature non précisée) sont immergés dans différents milieux liquides (eau distillée, milieu synthétique sans thiosulfate, eaux usées) et sont placés dans l'enceinte de biodétérioration. Une inoculation de bactéries *A. thiooxidans* est réalisée régulièrement dans chacun de ces milieux liquides à température ambiante. L'apport en soufre est assuré par un flux d' H_2S gazeux formé par la réaction, dans un réacteur à part, de sulfure de calcium avec de l'acide chlorhydrique. Le flux d' H_2S en sortie de l'enceinte est récupéré par un système de barbotage (solution d'acétate de Zinc). Au bout de 6 mois d'essai, un suivi de l'épaisseur des échantillons, une analyse MEB des surfaces exposées et un suivi biologique par comptage cellulaire sont réalisés, afin d'étudier l'influence des différents milieux liquides sur la détérioration du mortier.

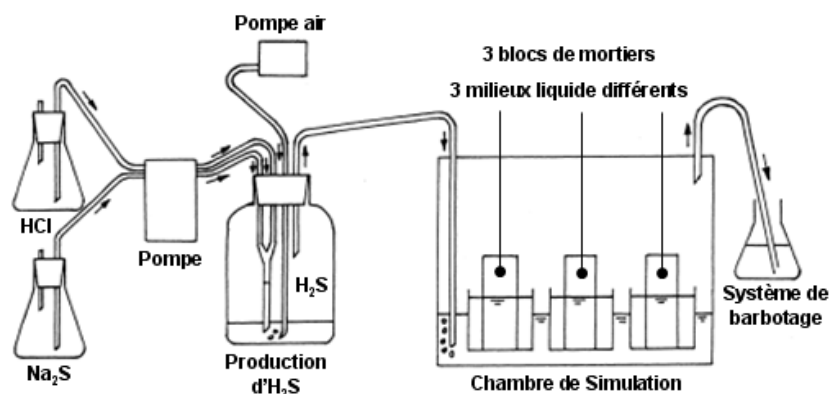


Figure 36 : Schéma de l'enceinte de biodétérioration, mise en place par Mori et al. (1991).

Le milieu liquide, qui entraîne la perte de matière des échantillons la plus importante, est celui constitué d'eau usée. Cette perte de matière est plus faible pour les échantillons immergés dans le milieu synthétique sans ion thiosulfate, tandis qu'elle est nulle pour l'eau distillée. Cela indique que l'hydrogène sulfuré gazeux seul (sans la présence de microorganisme) n'entraîne pas de détérioration importante des échantillons de bétons.

Tous ces tests que nous venons de décrire et pour lesquels les échantillons étudiés sont mis au contact des microorganismes par immersion, sont critiqués. En effet, les mécanismes mis en jeu lors

de l'immersion des mortiers relèvent plus d'une réaction chimique entre un milieu acide, produit par les microorganismes, et les mortiers qu'une attaque par de l'acide biogénique. Pour ces essais, aucun facteur d'accélération n'a été déterminé. Les essais que nous présenterons par la suite, mettent en jeu un mode de contact différent entre microorganismes et mortiers : les microorganismes sont pulvérisés et sont donc présents dans l'eau de condensation à la surface des matériaux cimentaires, formant ainsi un film liquide.

I.4.2. Condensation des microorganismes à la surface des matériaux cimentaires : Essais de type « Hambourg »

Un essai en laboratoire reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement a été développé par l'Université de Hambourg (*Sand et Bock, 1987*). Les différentes conditions de cet essai sont le maintien de la température à 30°C et de l'humidité relative à 100%, considérées comme étant les conditions optimales pour le développement des microorganismes, l'utilisation de bactéries issues de réseaux d'assainissement, une concentration en hydrogène sulfuré au sein de la chambre constante (aux alentours de 15 ppm), la présence de nutriments pour les microorganismes (solutions de sels minéraux projetées par spray contenant de l'azote et du phosphore) et un environnement homogène créé par une ventilation importante. Les échantillons de mortier sont immergés à moitié dans un milieu aqueux provenant d'un réseau d'assainissement (eau usée) et les différents paramètres de ces matériaux sont étudiés en fonction du temps. D'autres études de l'équipe de l'Université de Hambourg ont été réalisées (*Ehrich et al., 1999*) et ont apporté diverses modifications à l'essai précédent : les échantillons de mortier ne sont plus immergés dans un effluent provenant d'un réseau d'assainissement et sont mis au contact des bactéries par pulvérisation (Figure 37) (le volume de la chambre est d'environ 1 m³). Les matériaux étudiés sont des mortiers avec du ciment d'aluminate de calcium et du sable siliceux, des mortiers avec du ciment d'aluminate de calcium et des granulats alumineux-calciques, des mortiers avec du ciment Portland classique, des mortiers à base de ciments Portland avec un additif permettant une haute résistance aux sulfates et des mortiers à base de 40% de ciment Portland et 60% de cendres volantes. Les microorganismes mis au contact des mortiers sont *Acidothiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus intermedia*, *Thiobacillus novellus* et *Halothiobacillus neopolitanus*. 10¹³ cellules de ces microorganismes sont pulvérisées à l'aide d'un spray régulièrement pendant 90 jours. Le facteur d'accélération passe alors de 8 (*Sand et Bock, 1987*) à 24 (*Ehrich et al., 1999*), en se basant sur des essais réalisés dans des réseaux d'assainissement de Hambourg. Cet essai a été reconnu comme le plus représentatif en 2013 (*Alexander et al., 2013*). Les principaux résultats de l'étude d'Ehrich et al. (1999) sont que, les mortiers à base d'aluminate de calcium résistent mieux que les mortiers à base de ciment Portland (20 à 40 % de perte de masse pour les mortiers à base de ciment CAC et 100% pour les mortiers à base de ciment CEM I). L'ajout des granulats alumineux-calciques améliore davantage la résistance des mortiers à base de ciment d'aluminate de calcium. Concernant les mortiers à base de ciment Portland, l'ajout d'additifs n'a pas vraiment d'impact sur la perte de masse des échantillons. De plus, les auteurs (*Ehrich et al., 1999*) ont montré que le taux de corrosion concorde avec le nombre de bactéries de type *A. thiooxidans* présentes en surface du matériau. Sand (1987) ont aussi étudié l'impact de trois sources de soufre différentes grâce à la chambre de simulation mise en place (H₂S, Thiosulfate : S₂O₃²⁻, methylmercaptan : CH₃CS). L'apport de soufre par l'H₂S apparaît comme le plus favorable à l'intensification de la détérioration des matériaux.

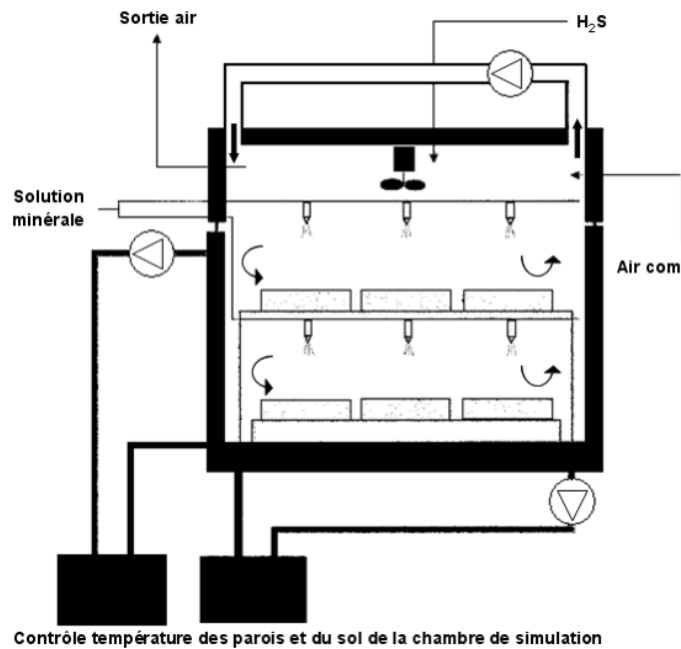


Figure 37 : Schéma de la chambre de simulation mise en place par Ehrich et al. (1999).

Un autre essai a été mis en place par Herisson (2012) et se base sur les essais réalisés à l'université de Hambourg (Ehrich et al., 1999). Ces auteurs proposent un essai, où des mortiers de différents types (CAC, CEM I et CEM III) sont exposés à des conditions environnementales contrôlées ($[H_2S] = 30$ ppm, $T = 30$ °C et HR = 100%) et sont régulièrement soumis à une pulvérisation d'un mélange aqueux de microorganismes et de nutriments (*S. novella*, *T. intermedia*, *H. neopolitanus*, *A. thiooxidans*). Ces essais en laboratoire ont permis d'observer que de légères dégradations des mortiers.

D'autres modes de contact matériaux/microorganismes ont été utilisés pour reproduire les conditions d'un réseau d'assainissement et sont présentés dans la partie suivante.

I.4.3. Autres modes de contact entre les microorganismes et les matériaux cimentaires

I.4.3.1. Contact avec un milieu solide contenant des microorganismes

Le troisième mode de contact employé est l'utilisation d'un milieu solide contenant les microorganismes sur lequel sont déposés les matériaux cimentaires. Cette étude a été réalisée uniquement pour la mise en contact de microchampignons avec des matériaux cimentaires, présents aussi dans les réseaux d'assainissement (Gu et al., 1998). Les microchampignons n'ont aux temps courts qu'un impact esthétique. Lorsqu'ils agissent au bout d'un temps plus long, les échantillons subissent une perte de masse et cette dégradation peut devenir plus importante que lors du contact avec les espèces *Thiobacillus* (Gu et al., 1998). Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, une enceinte a été mise en place (Wiktor et al., 2009; Wiktor et al., 2011), dont le schéma est présenté dans la Figure 38 et a pour but d'accélérer ces mécanismes. Un conditionnement de la matrice cimentaire est réalisé dans une autre enceinte et consiste à la carbonater et à la lixivier, afin d'atteindre plus rapidement le pH qui permet aux microchampignons de se développer. Un milieu solide à base d'Agar et contenant les éléments nutritifs principaux à la croissance des microchampignons est coulé dans le fond de l'enceinte puis se solidifie. L'enceinte est ensuite stérilisée. Les microchampignons (*Alternaria alternata*, *Exophiala sp.* et *Chamelocium uncinatum*) sont inoculés dans le milieu solide stérile. Les échantillons de pâte de ciment Portland sont ensuite

déposés sur ce milieu solide. Grâce à des analyses par MEB et par DRX, Wiktor et al. (2009) ont pu observer que le conditionnement permettait à la surface cimentaire de se recouvrir d'une couche de carbonate de calcium, accélérant davantage la croissance des microchampignons. Les premières dégradations de la matrice cimentaire sont observées au bout de 3 mois et l'observation au MEB met en avant la pénétration des hyphes des microchampignons à l'intérieur de la matrice cimentaire, dégradant ainsi le matériau.

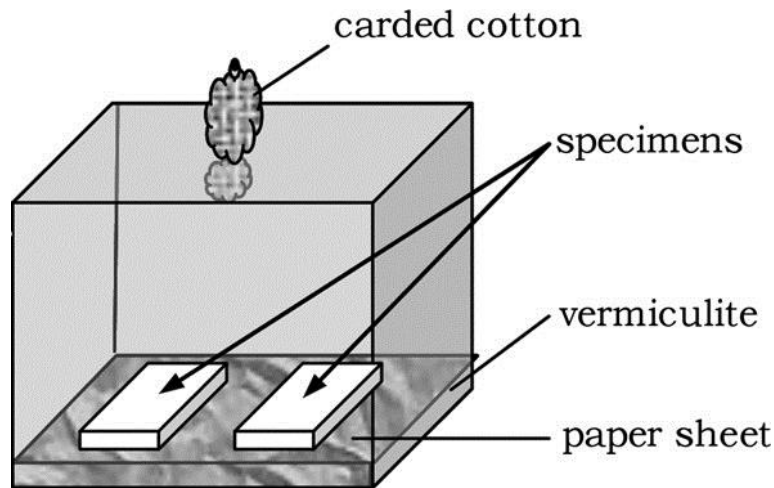
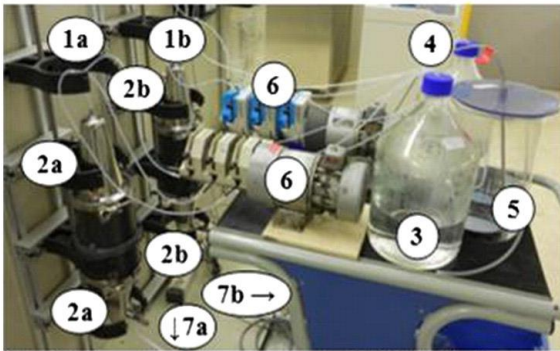


Figure 38 : Schéma de la chambre de détérioration mise en place par Wiktor et al. (2009).

I.4.3.2. Contact avec des boues activées

Un essai plus récent, reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement, a été mis en place par Peyre-Lavigne et al. (2015). Cet essai consiste à mettre face à face deux réacteurs constitués chacun d'un tuyau en fonte recouvert d'une couche de 6 mm de mortier à base de deux types de ciment : CAC et CEM III. Ces deux types de matériaux sont ensuite recouverts d'une boue activée prélevée dans un réseau d'assainissement. Trois solutions fournissant les nutriments nécessaires à la croissance des microorganismes présents dans les boues activées, sont raccordées, à l'aide d'une pompe péristaltique, avec le système expérimental (Figure 39). La première solution contient des cristaux dissouts de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (source de soufre), de $\text{Na}(\text{PO}_3)_3$ et de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la deuxième solution contient des cristaux dissouts de NH_4Cl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et FeCl_3 et la troisième solution contient uniquement de l'eau déionisée, permettant de maintenir le taux de dilution. La concentration en ions thiosulfates est initialement de $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ molS} \cdot \text{L}^{-1}$ et est augmentée tous les 15 jours jusqu'à une valeur de $6,32 \cdot 10^{-3} \text{ molS} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces solutions percolent à la surface des matériaux cimentaires et le filtrat est récupéré. L'expérience dure 107 jours et la température est fixée à $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Un prélèvement du filtrat, effectué tous les trois jours, permet de déterminer les concentrations en ions thiosulfates et sulfates par chromatographie ionique anionique, la concentration en ions calcium par chromatographie ionique cationique et la concentration en ions aluminium par spectroscopie plasma. La demande en oxygène (COD) est aussi mesurée. Le biofilm qui s'est formé sur les échantillons est prélevé et des analyses par pyroséquençage sont réalisées, afin de déterminer la communauté microbienne présente. Enfin, des analyses sont réalisées sur les matériaux détériorés (MEB, DRX).

A) Photograph of the bioteriation pilot



- (1a) thermostated pipe-segment with BFSC lining
- (1b) thermostated pipe-segment with CAC lining
- (2a) stainless steel cones of the pipe segment with BFSC lining
- (2b) stainless steel steel cones of the pipe segment with CAC lining
- (3) thiosulfate and phosphorous feeding solution
- (4) nitrogen and other nutrients feeding solution
- (5) aerated feeding solution
- (6) peristaltic pumps
- (7a) bottle to collect the leaching solution from the BFSC lining
- (7b) bottle to collect the leaching solution from the CAC lining

B) Diagram of the bioteriation pilot

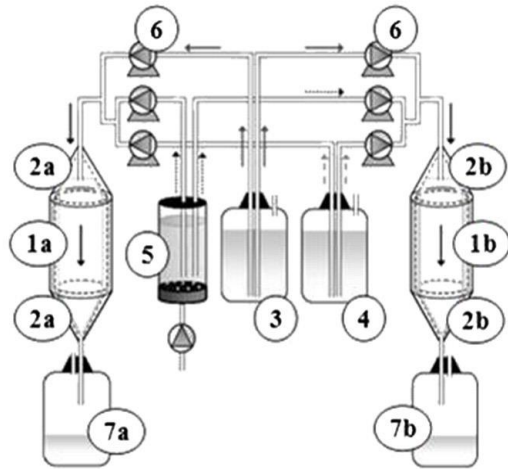


Figure 39 : Photo (A) et schéma (B) de l'essai de biodétérioration, extrait de Peyre-Lavigne et al. (2015).

La Figure 40 représente l'évolution des flux des différentes espèces sulfurées et l'évolution du pH en fonction du temps.

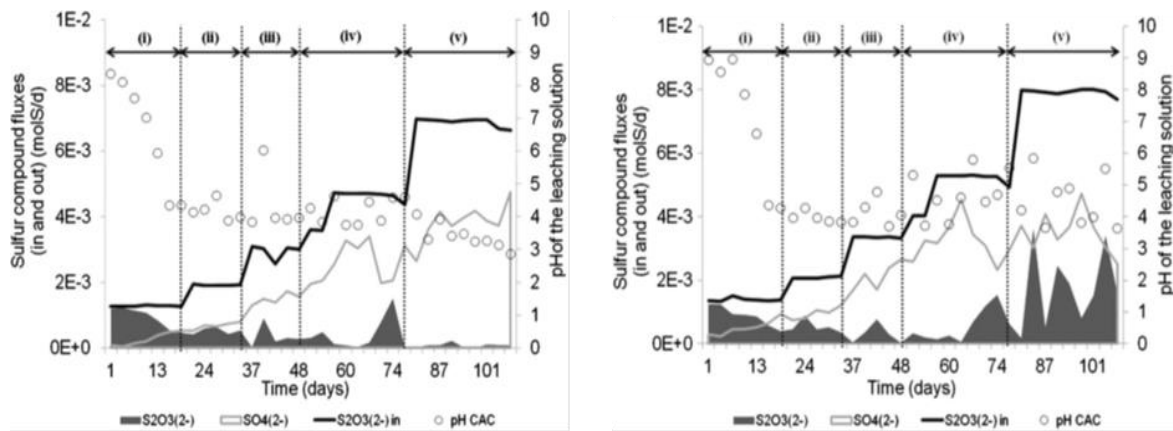


Figure 40 : Variation du flux d'entrée et de sortie du soufre et variation du pH, en fonction du temps pour les matériaux CAC (à gauche) et CEM III (à droite), extrait de Peyre-Lavigne et al. (2015).

Durant les 50 premiers jours, le taux de production en acide sulfurique est supérieur de 33% pour les matériaux à base de ciment CEM III par rapport aux matériaux à base de ciment CAC. Durant les 50 jours suivants, ce taux de production est équivalent pour les deux matériaux, avec un pH aux alentours de 3-4. Cela signifie que lorsque le pH atteint 3-4, la relation entre la dissolution des ions calcium et la production d'acide sulfurique est uniquement stœchiométrique.

Les analyses réalisées sur les matériaux détériorés révèlent la précipitation d'ettringite dans les microfissures des matériaux à base de ciment CEM III, mais pas dans les matériaux à base de ciment CAC, où la présence d'un gel d'alumine est observée. Le front de détérioration est plus profond pour les matériaux à base de ciment CEM III (700 µm à comparer à 200 µm pour les matériaux à base de ciment CAC). Enfin, la quantification de la biomasse des biofilms prélevés sur les deux types de

matériaux révèle un biofilm plus dense pour les matériaux à base de ciment CEM III que pour les matériaux à base de ciment CAC.

Tous ces résultats montrent que les matériaux CAC résistent mieux à la corrosion biogénique que les matériaux CEM III. Cela est dû à la composition de ces matrices cimentaires (présence d'un gel d'alumine pour les matériaux CAC pour un pH supérieur à 4, protégeant le matériau sain), mais aussi aux caractéristiques de surface (rugosité, porosité et hydrophobicité).

Une analyse par pyroséquençage a également été réalisée sur les matériaux et sur les boues activées seules. Les résultats obtenus permettent de déterminer la présence de $23 \pm 10\%$ de bactéries sulfuroxydantes par rapport à la population microbienne totale, sur les matériaux à base de ciment CEM III et de $48 \pm 1\%$ de bactéries sulfuroxydantes sur les matériaux à base de ciment CAC (Figure 41). Les bactéries sulfuroxydantes sont principalement des espèces de type *Thiomonas* et *Thiobacillus*, déjà retrouvées dans d'autres études (Vincke et al., 1999; Okabe et al., 2007; Herisson et al., 2013), pour les deux types de matériaux.

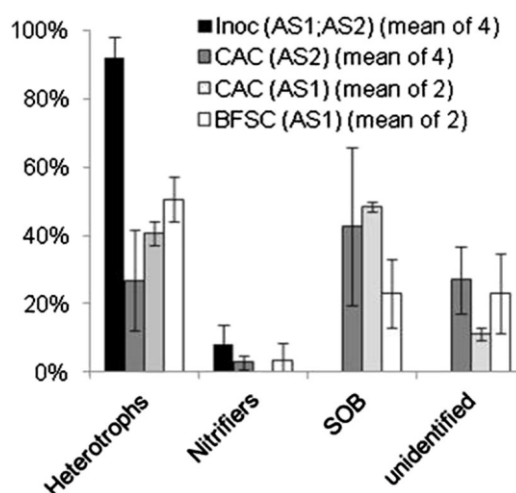


Figure 41 : Type de microorganismes détectés lors de l'analyse par pyroséquençage sur des biofilms formés sur des matériaux de type CAC et CEM III recouverts de boues activées et sur des boues activées seules, extrait de Peyre Lavigne et al. (2015).

D'autre part, les microorganismes hétérotrophes représentent, dans cette étude, 11 à 55% de la communauté microbienne ce qui confirme les études précédentes sur ce sujet (Gu et al., 1998; Wiktor et al., 2009; Wiktor et al., 2011). Ces microorganismes ont un impact sur le transfert de masse du dioxygène et produisent du dioxyde de carbone. La méthode consistant à étaler une boue activée sur des matrices cimentaires permet, d'après les auteurs, de reproduire correctement la communauté microbienne présente dans les réseaux.

1.4.4. Conclusions

Quatre modes de contact entre les microorganismes et les matériaux cimentaires ont été présentés dans cette partie : l'immersion dans un milieu liquide contenant des microorganismes, la pulvérisation des microorganismes sur les matériaux cimentaires formant un film liquide à la surface,

Chapitre I : Etude Bibliographique

Le contact avec un milieu solide contenant les espèces microbiennes et l'étalement d'une boue activée sur ces matériaux.

A ce jour, seules deux études en laboratoire proposent un facteur d'accélération du phénomène de biodétérioration de 8 (*Sand et Bock, 1987*) et de 24 (*Ehrich et al., 1999*) par rapport à des données obtenues dans un réseau d'assainissement. Les autres essais présentés (*Mori et al., 1991; Schmidt et al., 1997; Vincke et al., 1999; De Belie et al., 2004; De Munyck et al., 2009; Bielefeldt et al., 2009; Guadalupe et al., 2010; Herisson, 2012; Miokono, 2013; Jiang et al., 2014b; Peyre Lavigne et al., 2015*) ne proposent pas de facteur d'accélération. Les essais d'immersion proposés sont souvent critiqués car les mécanismes mis en jeu dans ces essais ne sont pas tout à fait semblables aux mécanismes de biodétérioration. En revanche, les essais par pulvérisation (*Ehrich et al., 1999; Herisson, 2012*) ou par étalement des boues activées (*Peyre-Lavigne et al., 2015*) reproduisent correctement les résultats obtenus sur sites. Tous ces auteurs observent que les mortiers à base de ciment d'aluminate de calcium sont plus résistants que ceux à base de ciment Portland, et certains que l'hydrogène sulfuré est la source de soufre la plus représentative d'un essai de biodétérioration des matériaux cimentaires. Cependant, certains auteurs (*Schmidt et al., 1997; Aviam et al., 2004; Miokono, 2013; Peyre-Lavigne et al., 2015*) n'utilisent pas l' H_2S comme source de soufre mais leurs résultats apparaissent également représentatifs. Par ailleurs, diverses études ont montré que les microorganismes ont un fort impact sur la détérioration du matériau. En effet, les détériorations observées en présence de microorganismes, sont bien plus importantes que lorsque le matériau est uniquement détérioré chimiquement (exposé à l' H_2S , à l' H_2SO_4 ou à l' HCl).

Les conditions expérimentales et les résultats de l'ensemble des essais présentés sont résumés dans le Tableau 5 et le Tableau 6.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau 5 : Conditions expérimentales des différents essais en laboratoire reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement.

Références	Durée	Mode de contact	Inoculum	Source de soufre	Concentration en soufre
<i>Jiang et al., 2014b</i>	45 mois	Immersion	Eau usée	H ₂ S en continu	0.5, 10, 15, 25, 50 ppm
<i>Vincke et al., 1999</i>	51 jours	Immersion	<i>T. intermedia</i> ; <i>H. neopolitanus</i> ; <i>A. thiooxidans</i> .	H ₂ S prétraitement	250 ppm
<i>De Belie et al., 2004</i>	68 jours	Immersion	Espèces <i>Thiobacillus</i>	H ₂ S prétraitement	250 ppm
<i>De Munyck et al., 2009</i>	120 jours	Immersion	SOB → Biofilm retrouvé dans les réseaux	H ₂ S (prétraitement)	200 ppm
<i>Yousefi et al., 2014</i>	90 jours	Immersion	<i>T. thioparus</i> <i>A. thiooxidans</i>	H ₂ SO ₄ (prétraitement)	0.01 mol.L ⁻¹
<i>Miokono, 2013</i>	21 jours	Immersion	<i>H. neopolitanus</i> <i>A. thiooxidans</i>	S ₂ O ₃ ²⁻ (dans la solution)	10 g.L ⁻¹
<i>Aviam et al., 2004</i>	39 jours	Immersion	<i>H. neopolitanus</i> <i>T. intermedia</i>	S ₂ O ₃ ²⁻	x
<i>Bielefelt., 2009</i>	227 jours	Immersion	<i>H. neoplitanus</i> <i>T. thioparus</i> <i>A. thiooxidans</i> <i>A. cryptum</i>	H ₂ S en continu	300 – 600 ppm
<i>Guadalupe et al., 2010</i>	227 jours	Immersion	Idem <i>Bielefelt et al., 2009</i>	H ₂ S en continu	300 – 600 ppm
<i>Schmidt et al., 1997</i>	3 à 5 mois	Immersion séquencée	<i>A. thiooxidans</i>	Soufre élémentaire	10 g.L ⁻¹
<i>Mori et al., 1991 (1)</i>	6 mois	Immersion	<i>A. thiooxidans</i>	H ₂ S en continu	25 – 300 ppm
<i>Mori et al., 1991 (2)</i>	6 mois	Immersion	<i>A. thiooxidans</i>	H ₂ S en continu	400 ppm
<i>Ehrich et al., 1999</i>	350 jours	Pulvérisation/Condensation	<i>T. Intermedia</i> <i>T. novellus</i> <i>H. neopolitanus</i> <i>A. thiooxidans</i>	H ₂ S en continu	15 ppm
<i>Herisson, 2012</i>	374 jours	Pulvérisation/Condensation	<i>S. novella</i> <i>T. intermedia</i> <i>H. neopolitanus</i> <i>A. thiooxidans</i>	H ₂ S en continu	30 ppm
<i>Wiktor et al., 2009</i>	3 mois	Milieu solide	Champignons (<i>vermiculite</i>)	Soufre dans le milieu de culture	x
<i>Peyre-Lavigne et al., 2015</i>	107 jours	Étalement	Boue activée	Ions thiosulfates	1.08.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ → 6.32.10 ⁻³ mol.L ⁻¹

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau 6 : Conditions expérimentales et résultats des différents essais en laboratoire reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Références	T	HR	Matériaux	Résultats
<i>Jiang et al., 2014b</i>	17, 25, 30°C	90, 100%	Béton à base de CEM I issu d'un réseau	Tc* = 1mm.an ⁻¹ → 0 ppm Tc*= 5mm.an ⁻¹ → 50 ppm
<i>Vincke et al., 1999</i>	28°C	En solution	Mortiers CEM I, CEM III	Perte de masse : 9 -11% Perte d'épaisseur : 0.75-0.8 mm
<i>De Belie et al., 2004</i>	28°C	En solution	Béton CEM I-S** Béton CEM I-K** Béton CEM III-S** Béton CEM III-K**	Perte de masse/épaisseur CEM I-S : 4% / -0.425 mm Perte de masse/épaisseur CEM I-K : 5.2% / -0.125 mm Perte de masse/épaisseur CEM III-S : 5.7%/+0.025 mm Perte de masse/épaisseur CEM III-K : 6.1% / -0.425mm
<i>De Munyck et al., 2009</i>	28 °C	En solution	Béton CEM I Béton CEM I- film polymère	Perte de masse CEM I : 2,6% Perte de masse CEM I-revêtement : 0,20 %
<i>Yousefi et al., 2014</i>	30°C	En solution	Béton CEM I	Perte de masse : 43% Chute de résistance en compression : 96% Chute de résistance en traction : 11%
<i>Miokono, 2013</i>	30°C	En solution	Mortier CEM I Mortier CAC	OPC : Tc = 1,6 mm.an ⁻¹ → <i>H. neopolitanus</i> Tc=9.7 mm.an ⁻¹ → <i>H. neopolitanus</i> puis <i>A. thiooxidans</i> Tc = 2.9 mm.an ⁻¹ → <i>A. thiooxidans</i> CAC : Tc = 1.3 mm.an ⁻¹ → <i>H. neopolitanus</i> Tc=9.44 mm.an ⁻¹ → <i>H. neopolitanus</i> puis <i>A. thiooxidans</i> Tc=11.2 mm.an ⁻¹ → <i>A. thiooxidans</i>
<i>Aviam et al., 2004</i>	30°C	En solution	Pâte de ciment CEM I	Perte de masse : 16%
<i>Bielefeldt et al., 2009</i>	25 °C	En solution	Béton CEM I	Neutrophile → perte de masse : 8 mg.g ⁻¹ de béton Neutrophile+Acidophile → 13 mg.g ⁻¹ de béton
<i>Guadalupe et al., 2010</i>	23°C	En solution	Béton CEM I	W/C=0.33 -0.34 → Tc=0.8 mm.an ⁻¹ W/C=0.42-0.53 → Tc=0.208 mm.an ⁻¹
<i>Schmidt et al., 1997</i>	28-30°C	x	Mortiers CEM I et CAC	Mortier CAC : perte de masse de 3-4% Mortier CEM I : perte de masse de 18-31%
<i>Mori et al., 1991 (1)</i>	13 -28°C	100%	Mortier CEM I	Corrosion de 2-3 mm
<i>Mori et al., 1991 (2)</i>	25°C	En solution	Mortiers CEM I	Tc* = 4.3-4.7 mm.an ⁻¹ Durée de vie de 20 ans
<i>Ehrich et al., 1999</i>	30°C	100%	Mortiers CAC + sable Mortiers CEM I + sable Mortiers CAC + ALAG Mortiers CEM I+ additifs (sable)	Mortiers CAC + sable → perte de masse 20 - 40% Mortiers CEM I + sable → perte de masse : 100% Mortiers CEM I + additifs → perte de masse : 20 - 40% Facteur d'accélération : 24
<i>Herisson, 2012</i>	30°C	100%	Mortiers CEM I, CAC et CEM III	pH atteint 6 peu d'évolution de masse
<i>Wiktor et al., 2009</i>	26 °C	100%	Pâte de ciment CEM I	Accélération du phénomène
<i>Peyre-Lavigne et al., 2015</i>	20 ± 1°C	x	Tuyaux en fonte revêtu de mortiers CAC et CEM III	pH (CAC, CEM III)=3-4 Front de détérioration (CAC) =200µm Front de détérioration (CEM III)=700 µm

*Tc : Taux de corrosion ; **CEM I-K : Béton CEM I avec granulats calciques ; CEM I-S : Béton CEM I avec granulats siliceux ; CEM III-K : Béton CEM III avec granulats calciques ; CEM III-S : Béton CEM III avec granulats siliceux.

I.5. Conclusions

Cette étude bibliographique s'articule autour de trois points principaux. Le premier point est le récapitulatif des essais réalisés sur site, pour lesquels différents types de matériaux cimentaires ont été exposés dans des réseaux d'assainissement. Quatre principaux projets internationaux sont décrits. Les principaux résultats tirés de ces quatre projets sont que les bétons à base de ciment d'aluminat de calcium sont plus résistants aux conditions du réseau que les bétons à base de ciment Portland (Goyns, 2001; Alexander et Fourie, 2010; Herisson et al., 2014). Un autre résultat important est la mise en évidence d'une étape abiotique, dont la durée est inférieure à 2 ans. Cette étape mène à la mise en place des conditions adéquates permettant au biofilm de se développer à la surface des matériaux cimentaires, mais n'a aucun impact sur la détérioration du matériau (Wells et Melchers, 2014a).

Le deuxième point étudié regroupe les modèles mathématiques mis en place pour représenter le phénomène de biodétérioration. Le plus abouti est le modèle de Yuan et al. (2015). Ces auteurs divisent ce phénomène en trois étapes distinctes : la première étape est la neutralisation de la surface du béton, due à l'interaction entre les matériaux cimentaires et l'hydrogène sulfuré, permettant aux microorganismes de coloniser la surface. La deuxième étape est l'intervention des microorganismes qui vont produire de l'acide sulfurique. La production de l'acide sulfurique est uniquement gouvernée par le pH dans ce modèle. La troisième étape est la réaction chimique entre le matériau cimentaire de type CEM I, et l'acide sulfurique, menant à la détérioration du matériau avec la formation du gypse (mise en place d'un modèle d'endommagement, reposant sur le paramètre de porosité). Suite à plusieurs simulations, le taux de corrosion obtenu pour un matériau de type CEM I est de $0,22 \text{ mm.cycle}^{-1}$, proche des valeurs expérimentales de De Munyck et al. (2009). Des essais associés à chacune de ses étapes ont été réalisés par différents auteurs. Pour l'étape de neutralisation de la surface, la température, l'humidité relative et la concentration en hydrogène sulfuré accélèrent la réduction abiotique du pH de surface (Joseph et al., 2012). Herisson et al. (2013) ont étudié l'impact de la nature de la matrice cimentaire sur cette étape abiotique et ont déterminé que des cristaux de soufre élémentaires se forment de manière plus homogène pour des échantillons à base de ciment Portland que pour des échantillons à base de ciment d'aluminat de calcium. Pour la deuxième étape, les différentes études de la littérature (Gu et al., 1998; Vincke et al., 2001; Okabe et al., 2007) qui consistent à déterminer le type de microorganismes présents sur les matériaux cimentaires des réseaux, révèlent principalement la présence de bactéries sulfo-oxydantes et de microchampignons. De plus, une étude (Miokono, 2013) a permis d'apporter des données concernant la quantité d'acide produit par deux types de bactéries sulfo-oxydantes (*Acidothiobacillus thiooxidans* et *Halothiobacillus neopolitanus*) en fonction du pH. Les principaux résultats concernant la dernière étape du modèle, ont permis de mettre en évidence la localisation des deux produits de dégradation (gypse et ettringite) formés lors de l'attaque par l'acide sulfurique. Le gypse se forme au-dessus de l'ettringite instable pour un pH inférieur à 10,7. Par ailleurs, la présence d'un gel d'alumine (AH_3) à la surface des matériaux cimentaires à base de ciment CAC est mise en évidence, et c'est l'une des raisons pour laquelle ce type de matériau est plus résistant dans ces conditions.

Le troisième point étudié dans cette synthèse bibliographique a permis de faire un récapitulatif des essais réalisés en laboratoire et reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement. La première conclusion concernant ces essais est que la présence de microorganismes entraîne une détérioration des matériaux cimentaires plus importante que lorsqu'ils ne sont pas présents. A ce

jour, uniquement deux études en laboratoire proposent une accélération du phénomène de biodétérioration (Sand et Bock, 1987; Ehrich et al., 1999) avec un facteur de 8 et de 24 respectivement. Les autres essais présentés (Vincke et al., 1999; De Belie et al., 2004; De Munyck et al., 2009; Guadalupe et al., 2010; Herisson, 2012; Peyre Lavigne et al., 2015) n'en proposent pas. Les essais d'immersion des matériaux cimentaires dans un milieu contenant les microorganismes (Vincke et al., 1999; De Belie et al., 2004; De Munyck et al., 2009; Guadalupe et al., 2010) mettent en jeu des mécanismes qui ne sont pas tout à fait semblables aux mécanismes de biodétérioration. En revanche, les essais par étalement de boues activées (Peyre-Lavigne et al., 2015) et par pulvérisation de bactéries (Ehrich et al., 1999; Herisson, 2012) reproduisent correctement ces mécanismes. Ces auteurs observent également que l'hydrogène sulfuré est une source de soufre représentative d'un essai de biodétérioration des matériaux cimentaires, mais que les espèces intermédiaires se formant lors de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique peuvent également participer aux mécanismes. Mais tous ces aspects sont encore mal connus.

Cette synthèse bibliographique retrace l'ensemble des essais précédemment réalisés sur le phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires dans un réseau d'assainissement, ainsi que les modèles mis en place, dans le but de prédire la durabilité de ces matériaux. Les objectifs à atteindre et les démarches expérimentales à mettre en œuvre définis à partir de cette bibliographie sont présentés dans le chapitre suivant.

I.6. Références bibliographiques

Alexander M., Bertron A. et De Belie N., 2013, « Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments. State of the art report », Rilem TC-211, Springer edition.

Alexander M. G. et Fourie C., 2010, « Performance of sewer pipe concrete mixtures with Portland and Calcium Aluminate Cements subject to mineral and biogenic acid attack », *Materials and Structures* 44 (1): 313-30.

Alexander M. G., Goyns A. et Fourie C.W., 2008, « Experiences with a full-scale experimental sewer made with CAC and other cementitious binders in Virginia, South Africa », In Proceedings, calcium aluminate cements, the centenary conference. IHS BRE Press, Bracknell, 279-292.

Allison J.D., David S.B. et Kevin J., 1991, « MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual », Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency Athens, GA.

Aviam O., Bar-Nes G., Zeiri Y. et Sivan A., 2004, « Accelerated biodegradation of cement by sulfur-oxidizing bacteria as a bioassay for evaluating immobilization of low-level radioactive waste », *Applied and Environmental Microbiology* 70 (10): 6031-36.

Barton L.L. et Tomei F.A., 1995, « Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria », Springer US.

Bassuoni M.T. et Nehdi M.L., 2007, « Resistance of self-consolidating concrete to sulfuric acid attack with consecutive pH reduction », *Cement and Concrete Research* 37 (7): 1070-84.

Bertron A., Duchesne J. et Escadeillas G., 2005a, « Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: analysis of the pH effect », *Cement and Concrete Research* 35 (1): 155-66.

Bertron A., Duschesnes J. et Escadeillas G., 2005b, « Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure », *Cement and Concrete Composites* 27 (9-10): 898-909.

Chapitre I : Etude Bibliographique

- Bielefeldt A., Guadalupe D.Ma., Gutierrez-Padilla S.O., Silverstein J. et Hernandez M., 2009, « Bacterial kinetics of sulfur oxidizing bacteria and their biodeterioration rates of concrete sewer pipe samples », *Journal of Environmental Engineering* (136): 731-738.
- Cayford B. I., Dennis P.G., Keller J., Tyson G.W. et Bond P.L., 2012, « High-throughput amplicon sequencing reveals distinct communities within a corroding concrete sewer system », *Applied and Environmental Microbiology* 78 (19): 7160-62.
- Chalupecký V., Fatima T., Kruschwitz J. et Muntean A., 2012, « Macroscopic corrosion front computations of sulfate attack in sewer pipes based on a micro-macro reaction-diffusion model », *Centre for Analysis, Scientific Computing and Applications (CASA), Report 12-01, Eindhoven University of Technology*.
- Cho K.S. et Mori T., 1995, « A newly isolated fungus participates in the corrosion of concrete sewer pipes », *Water Science and Technology* 31 (7): 263-271.
- Clément A. et Thomas G., « Atlas du Paris souterrain: la doublure de la ville lumière », Parigramme, 193p. ISBN 2-84096-191-1.
- CSTB - AGHTM (1989), Réhabilitation des réseaux d'assainissement. Synthèse des résultats de l'enquête menée en 1989, Commission «Assainissement» de l'AGHTM, Groupe de travail «Réhabilitation», 7 p. octobre 1989
- Dangla P., 2014, « A Modeling Platform based on Finite Volume/Element Methods », <http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/bil/>.
- Davis J.L., Nica D., Shields K. et Roberts D.J., 1998, « Analysis of concrete from corroded sewer pipe », *International Biodeterioration & Biodegradation* 42: 75-84.
- De Belie N., Monteny J., Beeldens A., Vincke E., Van Gemert D. et Verstraete W., 2004, « Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes », *Cement and Concrete Research* 34 (12): 2223-36.
- De Muynck W., De Belie N. et Verstraete W., 2009, « Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete », *Cement and Concrete Composites* 31 (3): 163-70.
- De Windt L. et Devillers P., 2010, « Modeling the degradation of Portland cement pastes by biogenic organic acids », *Cement and Concrete Research* 40 (8): 1165-74.
- Diercks M., Sand W. et Bock E., 1991, « Microbial corrosion of concrete », *Experientia* 47: 514-516.
- Ehrich S., Helard L., Letourneux R., Willocq J. et Bock E., 1999, « Biogenic and chemical sulfuric acid corrosion of mortars », *Journal of materials in civil engineering* 11 (4): 340-344.
- EPA U. et Pomeroy R.D., 1974, « Process design manual for sulfide control in sanitary sewerage systems », Office of Technology Transfer, United states: Environmental Protection Agency.
- Gabrisova A., Havlica J. et Sahu S., 1991, « Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values », *Cement and Concrete Research* 21 (6): 1023-1027.
- Ghosh W. et Bombá D., 2009, « Biochemistry and molecular biology of lithotrophic sulfur oxidation by taxonomically and ecologically diverse bacteria and archaea », *FEMS Microbiology Reviews* 33 (6): 999-1043.
- Giannantonio D.J., Kurth J.C., Kurtis K.E. et Sobecky P.A., 2009, « Molecular characterizations of microbial communities fouling painted and unpainted concrete structures », *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (1): 30-40.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Gomez-Alvarez V., Revetta R.P. et Santo Domingo J.W., 2012, « Metagenomic analyses of drinking water receiving different disinfection treatments », *Applied and Environmental Microbiology* 78 (17): 6095-6102.

Goyns A., 2001, « Calcium aluminate cement linings for cost-effective sewers », *In International conference on calcium aluminate cements*, 617–6319.

Greenberg S. A. et Chang T.N., 1965, « Investigation of colloidal hydrated calcium silicates: Pt. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 259 », *Bulletin*.

Grengg C., Mittermayr F., Baldermann A., Böttcher M.E., Leis A., Koraimann G., Grunert P. et Dietzel M., 2015, « Microbiologically induced concrete corrosion: A case study from a combined sewer network », *Cement and Concrete Research* 77: 16-25.

Gu J.D., Ford T.E., Berke N.S. et Mitchell R., 1998, « Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium* », *International Biodeterioration & Biodegradation* 41 (2): 101-9.

Guadalupe Ma., Bielefeldt A., Hernandez M. et Silverstein J., 2010, « Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes », *Cement and Concrete Research* 40 (2): 293-301.

Hatches, 1991, « Hatches-r10, Database for Radio Chemical Modelling. Tech. rep ».

Herisson J., 2012, « Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement – Etude comparative du ciment d'aluminate de calcium et du ciment Portland », Thèse soutenue à l'université Paris-Est.

Herisson J., Guéguen-Minerbe M., Van Hullebusch E.D. et Chaussadent T., 2014, « Behaviour of different cementitious material formulations in sewer networks », *Water Science & Technology* 69 (7): 1502.

Herisson J., Van Hullebusch E.D., Moletta-Denat M., Taquet P. et Chaussadent T., 2013, « Toward an accelerated biodeterioration test to understand the behavior of Portland and calcium aluminate cementitious materials in sewer networks », *International Biodeterioration & Biodegradation* 84: 236-43.

Idriss A. F., Negi S.C., Jofriet J.C. et Hayward G.L., 2001, « Effect of hydrogen sulphide emissions on cement mortar specimens », *Canadian Biosystems Engineering* 43: 5.

Image issue d'un site internet (Rome across Europe) : <http://www.romeacrosseurope.com/?p=7083#sthash.Ir8NeYi8.Ougwu9rJ.dpbs>

Image issue d'un site internet (Université de Picardie) : <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/conferences/assainissement-coll.html>

Islander R.L., Deviny J.S., Mansfeld F., Postyn A. et Shih H., 1991, « Microbial ecology of crown corrosion in sewers », *Journal of Environmental Engineering* (117): 761-770.

Jahani F., Deviny J., Mansfeld F., Rosen I.G., Sun Z. et Wang C., 2005, « Investigations of sulfuric acid corrosion of concrete. I: modeling and chemical observations », *Journal of environmental engineering* 127 (7): 580–584.

Jensen H.S., Lens P.N.L., Nielsen J.L., Bester K., Nielsen A.H., Hvitved-Jacobsen T. et Vollertsen J., 2011, « Growth kinetics of hydrogen sulfide oxidizing bacteria in corroded concrete from sewers », *Journal of Hazardous Materials* 189 (3): 685-91.

Jensen H.S., Nielsen A.H., Hvitved-Jacobsen T. et Vollertsen J., 2009, « Modeling of hydrogen sulfide oxidation in concrete corrosion products from sewer pipes », *Water Environment Research* 81 (4): 365-73.

Jiang G., Keller J. et Bond P.L., 2014, « Determining the long-term effects of H₂S concentration, relative humidity and air temperature on concrete sewer corrosion », *Water Research* 65: 157-69.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Jiang G., Wightman E., Bogdan C. D., Yuan Z., Bond P.L. et Keller J., 2014, « The role of iron in sulfide induced corrosion of sewer concrete », *Water Research* 49 (49): 166 - 74.

Joseph A.P., Keller J., Bustamante J.H. et Bond P.L., 2012, « Surface neutralization and H₂S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H₂S concentration », *Water Research* 46 (13): 4235 - 45.

Kaempfer W. and Berndt M., 1999, « Estimation of service life of concrete pipes in sewer networks », *Durability of Building Materials and Components* (8): 36 - 45

Kawai K., Sako A., Ikuta T. et Ishida T., 2008, « Deterioration of cement hydrates containing mineral admixtures due to sulfuric acid attack », In *11DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Istanbul, Turkey.

Keller-Lehmann B., Corrie S., Ravn R., Yuan Z. et Keller J., 2006, « Preservation and simultaneous analysis of relevant soluble sulfur species in sewage samples », In *Proceedings of the Second International IWA Conference on Sewer Operation and Maintenance*, Vienna, Austria.

Kelly D.P., Shergill J.K., Lu W.P. et Wood A.P., 1997, « Oxidative metabolism of inorganic sulfur compounds by bacteria », *Antonie van Leeuwenhoek* 71 (1-2): 95 - 107.

Krüger J. et Goyns A., 2013, « Design for concrete pipe outfall sewers », *Concrete Manufacture Association Rev* 2.

Larreur-Cayol S., Bertron A. et Escadeillas G., 2011, « Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters », *Cement and Concrete Research* 41 (8): 882 - 92.

Ling L.A., Robertson C.E., Harris J.H., Frank D.N., Kotter C., Stevens M.J., Pace N.R. et Hernandez M.T., 2015, « High-resolution microbial community succession of microbially induced concrete corrosion in working sanitary manholes », Édité par Melanie R. Mormile. *PLOS ONE* 10 (3): e0116400.

Milde K., Sand W., Wolff W. et Bock E., 1983, « Thiobacilli of the corroded concrete walls of the Hamburg sewer system », *Microbiology* 129 (5): 1327 - 33.

Miokono D.H.E., 2013, « Biodétérioration de mortiers avec une succession de bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles et acidophiles », Thèse soutenue à l'université de Lille 1.

Moreira D. et Amils R., 1997, « Phylogeny of *Thiobacillus cuprinus* and other mixotrophic *Thiobacilli*: Proposal for *Thiomonas gen. nov.* », *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 47 (2): 522 - 28.

Mori T., Koga M., Hikosaka Y., Nonaka T., Mishina F., Sakai Y. et Koizumi J., 1992, « Microbial corrosion of concrete sewer pipes, H₂S production from sediments and determination of corrosion rate », *Water Science & Technology* 23 (7-9): 1275-1282.

Mori T., Nonaka M., Tazaki K., Koga M., Hikosaka Y. et Noda S., 1991, « Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes », *Water Research* 26 (1): 29 - 37.

NF EN 598, « Tuyaux, raccords et accessoires en fonte ductile et leurs assemblages pour l'assainissement – Prescriptions et méthodes d'essai », 2009.

Nica D., Davis J.L., Kirby L., Zuo G. et Roberts D.J., 2000, « Isolation and characterization of microorganisms involved in the biodeterioration of concrete in sewers », *International Biodeterioration & Biodegradation* 46 (1): 61 - 68.

Nielsen A.H., Hvitved-Jacobsen T. et Vollertsen J., 2005, « Kinetics and stoichiometry of sulfide oxidation by sewer biofilms », *Water Research* 39 (17): 4119 - 25.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Okabe S., Odagiri M., Ito, T. et Satoh H., 2007, « Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems », *Applied and Environmental Microbiology* 73 (3): 971-80.

Pagaling E., Yang K. et Yan T., 2014, « Pyrosequencing reveals correlations between extremely acidophilic bacterial communities with hydrogen sulphide concentrations, pH and inert polymer coatings at concrete sewer crown surfaces », *Journal of Applied Microbiology* 117 (1): 50-64.

Parker, 1951, « Mechanics of corrosion of concrete sewers by hydrogen sulfide on JSTOR ».

Parker C. D, 1947, « Species of sulphur bacteria associated with the corrosion of concrete », *Nature* 159 (4039): 439-40.

Parker C.D, 1945, « The corrosion of concrete. I. The isolation of a species of bacterium associated with corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulphide », *Experimental Biology and Medicine Journal* 23: 81-90.

Parker C.D. et Prisk J., 1953, « The oxidation of inorganic compounds of sulphur by various sulphur bacteria », *Journal of general microbiology* 23: 1477-84.

Pavlík V., 1994, « Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids Part I: Calculation of corrosion depth », *Cement and Concrete Research* 24 (3): 551-62.

Peyre Lavigne M., Bertron A., Auer L., Hernandez-Raquet G., Foussard J.N., Escadeillas G., Cockx A. et Paul E., 2015, « An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: Test design », *Cement and Concrete Research* 73: 246-56.

Pomeroy R.D, 1974, « Process design manual for sulfide control in sanitary sewerage systems », *Environmental Protection Agency, Office of Technology Transfer, United states: EPA. U.*

Pomeroy R.D. et Boon A.G., 1990, « The problem of hydrogen sulphide in sewers », Westminster, Acer John Taylor.

Rigdon J. H. et Beardsley C.W., 1956, « Corrosion of concrete by autotrophes », Research-article.

Roberts D.J, Nica D., Zuo G. et Davis J.L, 2002, « Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies », *International Biodeterioration & Biodegradation* 49 (4): 227-34.

Rossetti S., Blackall L.L, Levantesi C., Uccelletti D. et Tandoi V., 2003, « Phylogenetic and physiological characterization of a heterotrophic, chemolithoautotrophic Thiobacillus strain isolated from activated sludge », *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 53 (5): 1271-76.

Sand W., 1987, « Importance of hydrogen sulfide, thiosulfate, and methylmercaptan for growth of *Thiobacilli* during simulation of concrete corrosion », *Applied and Environmental Microbiology* 53 (7): 1645-48.

Sand W. et Bock E., 1987, « Biotest system for rapid evaluation of concrete resistance to sulfur-oxidizing bacteria », *Materials Performance* 26 (3): 14-17.

Santo Domingo J.W., Revetta R.P., Iker B., Gomez-Alvarez V., Garcia J., Sullivan J. et Weast J., 2011, « Molecular survey of concrete sewer biofilm microbial communities », *Biofouling* 27 (9): 993-1001.

Satoh H., Odagiri M., Ito T. et Okabe S., 2009, « Microbial community structures and in situ sulfate-reducing and sulfur-oxidizing activities in biofilms developed on mortar specimens in a corroded sewer system », *Water Research* 43 (18): 4729-39.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Sauvé V., Bruno S., Berks B.C. et Hemmings A.M., 2007, « The soxYZ complex carries sulfur cycle intermediates on a peptide swinging arm », *Journal of Biological Chemistry* 282 (32): 23194-204.

Schmidt M., Hormann K. et Hofmann F., 1997, « Stability of concrete against biogenic sulfuric acid corrosion, a new method for determination », *In Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement*, Gothenburg.

Sharma K.R. et Yuan Z., 2010, « Kinetics of chemical sulfide oxidation under high dissolved oxygen levels », *In 6th International Conference on Sewer Processes and Networks (SNP6)*, 1–3. IWA Publishing.

Sun X., Jiang G., Bond P.L., Wells T. et Keller J., 2014, « A rapid, non-destructive methodology to monitor activity of sulfide-induced corrosion of concrete based on H₂S uptake rate », *Water Research* 59: 229-38.

Terenobu M., Negishi A., Komoto H., Oshima Y., Kamimura K. et Sugio T., 1999, « Isolation of iron-oxidizing bacteria from corroded concretes of sewage treatment plants », *Journal of Bioscience and Bioengineering* 88 (3): 300-305.

UNICEF and World Health Organization, 2015, « Progress on sanitation and drinking water – 2015 Update and MDG assessment », WHO Press.

Valix M. et Shanmugarajah K., 2015, « Biogenic acids produced on epoxy linings installed in sewer crown and tidal zones », *Water Research* 80 (80): 217-26.

Van der Lee G., De Windt L., Lagneau V. et Goblet P., 2003, « Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC », *Computers & Geosciences* 29 (3): 265-75.

Vincke E., Boon N. et Verstraete W., 2001, « Analysis of the microbial communities on corroded concrete sewer pipes ? a case study », *Applied Microbiology and Biotechnology* 57 (5-6): 776-85.

Vincke E., Verstichel S., Monteny J. et Verstraete W., 1999, « A new test procedure for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete », *Biodegradation* 10 (6): 421–428.

Vollertsen J., Nielsen A.H., Jensen H.S., Wium-Andersen T. et Hvitved-Jacobsen T., 2008, « Corrosion of concrete sewers—The kinetics of hydrogen sulfide oxidation », *Science of The Total Environment* 394 (1): 162-70.

Wells P.A.T. et Melchers R.E., 2014a, « Findings of a 4 year study of concrete sewer pipe corrosion », *Corrosion&Prevention* 22: 1.

Wells P.A.T. et Melchers R.E., 2014b, « An observation-based model for corrosion of concrete sewers under aggressive conditions », *Cement and Concrete Research* (61-62): 1-10.

Wiktor V., De Leo F., Urzi C., Guyonnet R., Grosseau Ph. et Garcia-Diaz E., 2009, « Accelerated laboratory test to study fungal biodeterioration of cementitious matrix », *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (8): 1061-65.

Wiktor V., Grosseau P., Guyonnet R., Garcia-Diaz E. et Lors C., 2011, « Accelerated weathering of cementitious matrix for the development of an accelerated laboratory test of biodeterioration », *Materials and Structures* 44 (3): 623-40.

Wood A.P. et Kelly D.P., 1991, « Isolation and characterisation of *Thiobacillus halophilus* sp. nov., a sulphur-oxidising autotrophic eubacterium from a Western Australian hypersaline lake », *Archives of microbiology* 156 (4): 277–280.

Yamanaka T., Aso I., Togashi S., Tanigawa M., Shoji K., Watanabe T., Watanabe N., Maki K. et Suzuki H., 2002,

Chapitre I : Etude Bibliographique

« Corrosion by bacteria of concrete in sewerage systems and inhibitory effects of formates on their growth », *Water research* 36 (10): 2636–2642.

Yongsiri C., Vollertsen J. et Hvitved-Jacobsen T., 2004a, « Effect of temperature on air-water transfer of hydrogen sulfide », *Journal of environmental engineering* 130 (14): 104–109.

Yongsiri C., Vollersten J. et Hvitved-Jacobsen T., 2004b, « Influence of wastewater constituents on hydrogen sulfide emission in sewer networks », *Journal of Environmental Engineering* 131 (12): 1676–1683.

Yousefi A., Allahverdi A. et Hejazi P., 2014, « Accelerated biodegradation of cured cement paste by *Thiobacillus* species under simulation condition », *International Biodeterioration & Biodegradation* 86: 317–26.

Yuan H., Dangla P., Chatellier P. et Chaussadent T., 2013, « Degradation modelling of concrete submitted to sulfuric acid attack », *Cement and Concrete Research* 53: 267–77.

Yuan H., Dangla P., Chatellier P. et Chaussadent T., 2015, « Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack », *Cement and Concrete Research* 70: 29–38.

Chapitre II

Objectifs et démarche expérimentale

Chapitre II : Objectifs et démarche expérimentale

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet FUI, qui a pour but la mise en place de réseaux d'assainissement durables. Ce projet regroupe à la fois des industriels et des organismes de recherche.

Le Chapitre I a permis de répertorier tous les essais et les modèles précédemment réalisés sur la biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement. Les principaux manques concernant ce type de dégradation sont :

- La connaissance de la nature des espèces soufrées qui se forment lorsque l'hydrogène sulfuré est la source de soufre ;
- Des essais en laboratoire spécifiques reproduisant et accélérant chaque étape du mécanisme de biodétérioration ;
- Un essai normalisé avec un objectif majeur qui est de déterminer un paramètre d'intégrité physique permettant de témoigner de la résistance d'un matériau face à la biodétérioration ;
- Un modèle de biodétérioration prédisant sur le long terme le comportement de différents matériaux cimentaires dans les conditions d'un réseau d'assainissement.

Le premier point à éclaircir pour cette étude est la détermination du type d'espèces soufrées se formant sur la surface cimentaire au contact de l'hydrogène sulfuré. La synthèse bibliographique montre un possible impact de la nature du matériau cimentaire sur le type d'espèces soufrées formées. Mais, la nature des intermédiaires réactionnels lors de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, est encore mal connue. Des essais supplémentaires à ce sujet sont donc à envisager.

Le deuxième point nécessite l'étude de différents facteurs permettant la bonne reproduction et l'accélération des mécanismes de biodétérioration. Les facteurs choisis pour cette étude sont l'impact du prétraitement à l'hydrogène sulfuré des matériaux cimentaires sur les mécanismes de biodétérioration et l'impact de la technique d'ensemencement des microorganismes à la surface des matériaux cimentaires.

Le troisième point consiste à déterminer quelles techniques d'analyses simples et reproductibles permettent d'évaluer la bonne résistance d'un type de matériau par rapport à un autre dans les conditions sévères d'un réseau d'assainissement. Ce point est l'enjeu final du test de biodétérioration accéléré, en vue de la normalisation de cet essai. Ce point n'est pas abordé dans cette étude mais quelques améliorations sont proposées. Elles seront analysées dans le cadre du projet FUI, qui se poursuivra au-delà de ce travail de thèse.

Le dernier point consiste à mettre en place un modèle prédisant la durabilité des matériaux cimentaires dans un réseau d'assainissement sur le long terme. Un modèle précédemment mis en place à l'Ifsttar (Yuan *et al.*, 2015)² prend déjà en compte les mécanismes de biodétérioration. Le but de l'étude est donc d'apporter des points d'amélioration à ce modèle et notamment l'introduction de matériaux autres que les ciments Portland.

Cette étude s'articule donc autour de ce modèle qui divise les mécanismes de biodétérioration en trois étapes distinctes et autour de la mise en place de l'essai représentatif et accéléré. Les trois étapes du mécanisme de biodétérioration sont les suivantes:

² Yuan H., Dangla P., Chatellier P. et Chaussadent T. (2015), « Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack », *Cement and Concrete Research* 70: 29-38.

Chapitre II : Objectifs et démarche expérimentale

- la première étape est la neutralisation de la surface cimentaire. Cette étape conditionne la surface cimentaire au développement d'un biofilm. En effet, les microorganismes ne peuvent pas se développer sur une surface trop basique (c'est le cas des bétons à l'état initial avec un pH aux alentours de 12-13). Dans la réalité, cette neutralisation de la surface a lieu car un flux d'hydrogène sulfuré gazeux est présent dans les réseaux d'assainissement. Il s'agit donc d'analyser l'interaction entre ce gaz et les matériaux cimentaires sélectionnés pour cette étude. Cette partie est uniquement abiotique. En dehors de la modélisation de cette étape du mécanisme de biodétérioration, il est nécessaire de réaliser des essais supplémentaires par rapport à ceux présentés dans la littérature, afin de mieux comprendre l'impact de la nature des matériaux cimentaires sur leur réactivité vis-à-vis de l' H_2S et d'améliorer la détermination des espèces soufrées se formant sur les matériaux cimentaires au contact de ce gaz.
- La deuxième étape est la production de l'acide sulfurique via l'intervention des microorganismes se développant sous forme de biofilm sur la surface des matériaux cimentaires. Cette partie du modèle nécessite des essais supplémentaires, en particulier pour déterminer la quantité d'acide produit par les microorganismes, représentatifs de la population microbienne d'un réseau d'assainissement.
- La troisième étape est l'attaque acide des matériaux cimentaires par l'acide sulfurique. Cette étape ne nécessite pas d'essais supplémentaires, mais nécessite de nombreuses améliorations par rapport au modèle précédent. Dans le modèle précédemment mis en place, seul le gypse est inclus comme produit de détérioration du béton. L'inclusion de l'ettringite comme deuxième produit de détérioration est donc le premier enjeu de l'amélioration du modèle. De plus, ce modèle simule uniquement la détérioration d'un béton à base de ciment Portland. Le deuxième enjeu principal est donc l'inclusion des bétons à base de ciment d'aluminate de calcium, dont la chimie est complètement différente de celles des ciments Portland.

Deux facteurs principaux sont étudiés pour reproduire en laboratoire les conditions d'un réseau d'assainissement et pour accélérer les mécanismes de biodétérioration :

- Le premier facteur est l'étude de l'impact d'une phase de prétraitement à l' H_2S sans l'intervention de microorganismes sur l'accélération des mécanismes de biodétérioration. Le but est de déterminer un temps de prétraitement le plus court possible, permettant d'obtenir les conditions adéquates au développement des bactéries sulfo-oxydantes sur la surface cimentaire.
- Le deuxième facteur est de comparer différentes méthodes d'ensemencement des microorganismes sur les matériaux cimentaires, afin de déterminer quelle méthode mène à la meilleure reproduction des conditions d'un réseau d'assainissement et à l'accélération la plus importante des mécanismes de biodétérioration.

Ces différents objectifs sont résumés dans la Figure 42.

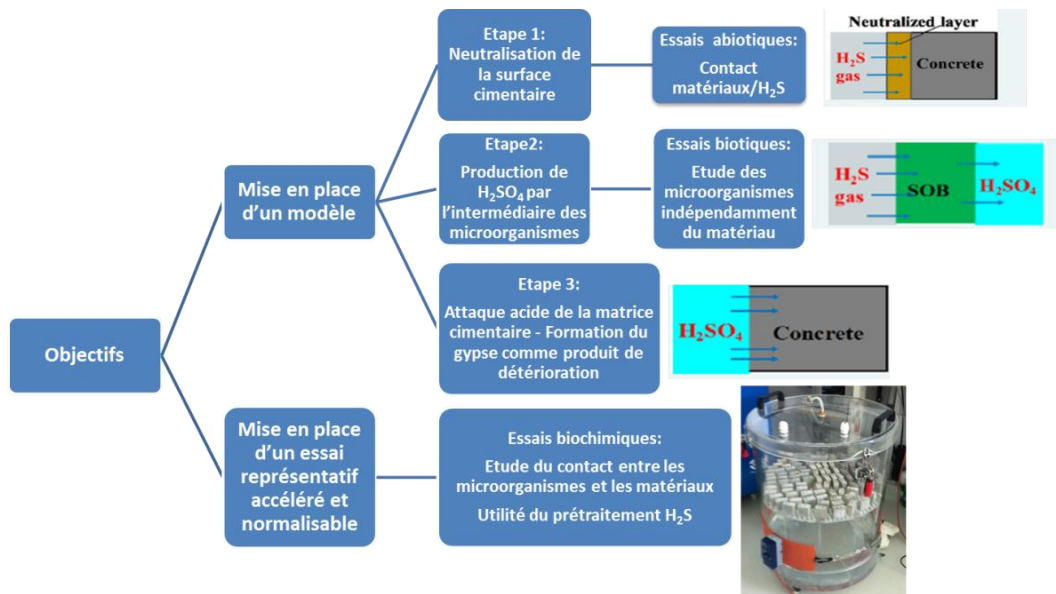


Figure 42 : Schéma récapitulant les objectifs de l'étude

Ainsi, le chapitre suivant (Chapitre III) regroupe la caractérisation des matériaux cimentaires à l'état initial, choisis pour cette étude (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS), l'ensemble des protocoles expérimentaux mis au point durant l'étude et les principales informations sur les méthodes analytiques utilisées.

Le chapitre IV regroupe les résultats de l'étude de la partie abiotique du phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires. Ce chapitre porte sur deux points, le premier point est l'étude de l'impact de la nature du matériau cimentaire sur l'adsorption de l'hydrogène sulfuré. Le deuxième point est la caractérisation de différents types de matériaux cimentaires exposés à l' H_2S pendant 6 mois, afin de déterminer l'impact de la nature du matériau sur le type d'espèces sulfurées formées lors de l'oxydation de ce gaz.

Le chapitre V présente l'étude des bactéries sulfo-oxydantes sélectionnées dans la littérature comme représentatives des microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement, indépendamment du matériau. Ce chapitre permet de déterminer la nature et la quantité des acides produits par les microorganismes étudiés.

Le chapitre VI expose les équations mises en jeu dans le modèle de biodétérioration ainsi que les résultats obtenus à partir de différentes simulations et leurs comparaisons aux essais expérimentaux.

Le chapitre VII présente les essais et démarches expérimentales qui ont été étudiés pour mettre en place un essai de biodétérioration représentatif, accéléré et normalisable par la suite. Les résultats obtenus pour différentes méthodes d'ensemencement des microorganismes sur les matériaux cimentaires sont présentés et analysés dans ce chapitre. A partir de ces résultats, la méthode menant à la reproduction et à l'accélération les plus importantes est sélectionnée en vue de son utilisation dans l'essai final de biodétérioration.

Les comportements des différents matériaux cimentaires exposés à l'essai de biodétérioration accéléré défini dans le chapitre VII, sont proposés dans le Chapitre VIII.

Chapitre III

Matériaux et protocoles expérimentaux

III.1. Introduction

La synthèse bibliographique présentée dans le chapitre I et la définition des objectifs de cette étude, présentée dans le chapitre II, ont permis de déterminer un besoin de mettre en place un essai de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement, représentatif et accéléré. Le présent chapitre regroupe toutes les méthodes expérimentales utilisées pour arriver à la définition de cet essai de biodétérioration.

Dans une première partie, le choix des matériaux cimentaires pour l'ensemble des essais est justifié et la caractérisation avant biodétérioration des matériaux sélectionnés est présentée. Ensuite, le choix des microorganismes qui sont utilisés tout au long de l'étude est précisé et la méthodologie utilisée pour déterminer l'activité de ces microorganismes est proposée. Dans une troisième partie, le protocole mis en place pour les essais abiotiques (sans l'intervention de microorganisme) est présenté. Ce protocole permet de caractériser les matériaux uniquement exposés à l'hydrogène sulfuré mais aussi de mettre au point la technique de production de l'hydrogène sulfuré dans une enceinte hermétique, qui est utilisée tout au long de l'étude. Dans la quatrième partie, les différents protocoles d'application des microorganismes sur les matériaux cimentaires sont décrits, avec la proposition de six essais différents. Ces six essais sont comparés entre eux afin de déterminer les meilleures conditions pour l'essai final de biodétérioration, dont le protocole est présenté dans le chapitre VIII. La dernière partie explicite la mise en place de différents essais *in-situ* visant à valider les résultats obtenus en laboratoire.

III.2. Caractérisation des matériaux à l'état initial et conditions de cure

III.2.1. Choix et caractéristiques des matériaux cimentaires

Afin de caractériser les matériaux cimentaires de l'étude, quelques définitions sont rappelées ici. « Matériaux cimentaires » est un terme regroupant à la fois, les ciments, les mortiers et les bétons. Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau minéral finement moulu, qui mélangé avec l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcie. Le mortier est un mélange de ciment, de sable, d'eau et éventuellement d'adjuvant. Le béton est un mélange de ciment, de granulats naturels ou artificiels, de sable et d'eau.

Les conditions d'un réseau d'assainissement sont définies par un environnement agressif, dû à la présence d'hydrogène sulfuré en milieu humide (fascicule de documentation FD P18-011, publié par l'AFNOR). Trois classes d'exposition ont été définies selon la norme NF EN 206-1, correspondant à trois niveaux d'agressivité chimique (XA_1 , XA_2 et XA_3). Le fascicule FD P18-011 reprend ces trois classes d'exposition et complète pour chacune d'elles l'environnement qui lui correspond. Il définit notamment ces classes d'exposition pour l' H_2S . Pour la classe XA_1 , la concentration en H_2S doit être inférieure à 0,1 ppm. Pour la classe XA_2 , la concentration en H_2S doit être comprise entre 0,1 et 10 ppm. Pour la classe XA_3 , la concentration en H_2S doit être comprise entre 10 et 200 ppm. La

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

principale recommandation de ce fascicule, est de limiter la teneur en portlandite dans les matériaux cimentaires, afin de conférer une bonne tenue de ces ciments au contact de solutions acides. Ainsi, dans le cas d'une classe d'exposition XA_3 , ce fascicule recommande l'utilisation de cinq types de ciments, en se basant uniquement sur leur réactivité face à une attaque acide et non à H_2S : les ciments CEM III, CEM IV et CEM V, les ciments sursulfatés (CSS) et les ciments d'aluminat de calcium (CAC). Chacun de ces ciments fait l'objet de différentes normes : NF P15-319 pour les ciments CEM III et V, NF EN 197-1 pour les ciments CEM IV, NF EN 15743 pour les ciments sursulfatés et NF EN 14647 pour les ciments d'aluminat de calcium. Les trois ciments portland composés (CEM III, CEM IV et CEM V) contiennent respectivement du laitier de haut fourneau, de la pouzzolane naturelle, et des cendres volantes mélangées à du laitier de haut fourneau. Le clinker présent à 95% dans un ciment CEM I, est substitué par ces différents ajouts (20, 45 et 40 % de clinker respectivement pour les ciments CEM III/B, CEM IV/B et CEM V/A). Ces trois ciments ont été considérés moins réactifs à une attaque acide car ils possèdent une teneur en portlandite plus petite que le ciment CEM I. Mais, différentes études ont montré qu'une teneur en portlandite plus faible n'était pas nécessairement l'unique raison de la réactivité plus faible des ciments Portland composés, la nature minéralogique des anhydres (laitier) et des hydrates formés (C-A-S-H notamment) participe significativement à cette résistance. Le ciment sursulfaté est un ciment élaboré à partir de laitier de haut-fourneau (>80%), de sulfate de calcium (<20%) et d'un système d'activation qui peut être du clinker (<5%) (*Moranville-Regourd, 1998*). Lors de l'hydratation de ce ciment, la portlandite est totalement consommée, entraînant une bonne résistance aux attaques acides. Ses principaux hydrates sont donc les C-S-H, responsables du développement de la résistance, et l'ettringite qui contribue pour sa part à la résistance au jeune âge. Contrairement à ce qui se passe dans les autres systèmes cimentaires, ici l'ettringite stabilisée n'est associée à aucun phénomène d'expansion. Mais comme ce ciment libère une très faible chaleur d'hydratation (<220 J.g⁻¹), la prise est très longue. Ce ciment est donc été très peu, voire pas, utilisé dans les réseaux d'assainissement. Le ciment d'aluminat de calcium est un liant hydraulique qui résulte de la mouture, après cuisson jusqu'à la fusion, d'un mélange d'alumine, de chaux, d'oxydes de fer et de silice. Sa composition chimique particulière et l'absence de libération d'hydroxyde de calcium pendant son hydratation lui permettent de résister à de nombreux agents agressifs. De plus, de nombreux essais *in situ* ont montré que les matériaux à base de ciment d'aluminat de calcium étaient plus résistants aux conditions d'un réseau d'assainissement que les matériaux à base de ciment Portland (*Goyns, 2001 ; Alexander et al., 2008; Alexander et Fourie, 2010; Herisson et al., 2014*).

Pour l'ensemble des essais qui ont été réalisés dans le cadre de la présente étude, des mortiers sont utilisés et sont basés sur du ciment CEM I, connu comme étant le moins résistant à la biodétérioration et qui servira de mortier témoin et sur les cinq types de ciments recommandés dans le fascicule FD P18-011 : CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS. La fabrication des échantillons et leurs caractérisations ont été réalisées conjointement entre l'Ifsttar et Kerneos dans le cadre du projet FUI Duranet. Le sable utilisé pour la réalisation des mortiers est un sable siliceux, naturellement arrondi et riche en quartz, provenant de la société Normsand GmbH. Il s'agit du CEN-Normsand, défini dans la norme EN 196-1.

La nature des différents ciments utilisés et leur provenance sont les suivantes :

- Le ciment CEM I est un ciment 52,5 N CE CP de l'usine Lafarge du Havre, à base de clinker (95%) et de sulfate de calcium (5%);

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

- Le ciment CEM III est un ciment CEM III/B 32,5 N-LH/SR de la société Italcementi Group, produit à l'usine de Rombas. Ce ciment est à base de clinker (29%), de laitier de haut-fourneau (71%) et de sulfate de calcium (6%);
- Le ciment CEM IV, de couleur gris-marron, est un ciment pouzzolanique CEM IV/B (Q) 32,5 N de la société Cementos El Molino S. L., à base de clinker (50%) et de pouzzolanes naturelles calcinées (50%) ;
- Le ciment CEM V est un ciment CEM V/A (S-V) 42,5 N PM-ES-CP1. Il provient de l'usine Calcia (Italcementi Group) d'Airvault. Il est constitué de 40 à 64 % de clinker, de 22% de cendres volantes et de 22% de laitier de haut-fourneau;
- Le ciment d'aluminate de calcium est le CALCOAT® RG fourni par Kerneos. Ce ciment est constitué majoritairement de 67,3% de CA, 20,1% de C₂AS et 4,98% de C₂S;
- Le ciment sursulfaté est sous la forme d'une poudre blanchâtre. Il est constitué de 80 % de laitier de haut-fourneaux, de 20% de sulfate de calcium et de 5% de clinker. Le ciment a été formulé dans le cadre d'une étude précédente réalisée à l'Ifsttar (Colas, 2012).

Les compositions chimiques élémentaires de ces différents ciments sont regroupées dans le Tableau 7 et ont été déterminées par ICP (spectrométrie à plasma à couplage inductif).

Tableau 7 : Compositions chimiques des six ciments étudiés. Les pourcentages sont des pourcentages massiques.

% d'oxydes	CEM I	CEM III	CEM IV	CEM V	CAC	CSS
CaO	65,67	49,1	33,48	46,36	37,93	39,21
SiO ₂	19,97	29,1	11,18	30,03	5,08	28,77
Al ₂ O ₃	5,51	8,8	3,21	11,15	52,13	10,47
Fe ₂ O ₃	2,77	1,1	2,18	3,59	1,63	0,55
SO ₃	3,97	3,4	2,47	2,80	0,04	5,98
MgO	1,16	4,9	0,53	2,75	0,31	7,11
TiO ₂	0,25	0,6	0,13	0,58	2,06	0,68
K ₂ O	0,25	0,7	0,41	1,16	0,36	0,41
Na ₂ O	0,12	0,18	0,06	0,22	0,08	0,32
P ₂ O ₅	0,38	0,1	0,05	0,61	0,11	0,01
MnO ₅	0,14	0,3	0,05	0,12	0,01	0,34
Cr ₂ O ₃	0,03		-	-	0,06	-
Cl	-	0,02	0,00	-	-	0,04
Soufre des sulfures	-	0,66	0,04	-	-	1,05
Résidu insoluble	-	0,4	43,28	-	-	2,94
Perte au feu		0,9	2,78	2,05	-	2,78
Total	100,22	100,26	99,84	101,42	99,8	100,66

Les compositions chimiques élémentaires des différents ciments étudiés sont très variées. En effet, la quantité de calcium pour les ciments CEM I est plus importante que pour les ciments CEM III, CEM IV, CEM V et CSS, puisque pour ces derniers une partie du clinker est substituée par d'autres composés (laitier de haut-fourneau, pouzzolane et cendres volantes). Les ciments CAC ont une quantité très importante d'aluminium. Les CSS ont une quantité de soufre initiale plus élevée que pour les autres ciments, puisqu'une quantité plus importante de gypse est ajoutée dans le mélange au départ.

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

Les formulations des mortiers utilisés dans cette étude sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Descriptif de la formulation des mortiers utilisés

Appellation	Type de ciment	Type de granulat	E/C	S/C	% Adjuvants/C
CEM I	CEM I	Sable normalisé AFNOR	0,4	2,35	-
CEM III	CEM III/B				
CEM IV	CEM IV/B				
CEM V	CEM V/A				
CSS	Ciment sursulfaté				
CAC	CALCOAT® RG				0,11%

L'ajout d'adjuvants à 0,11% par rapport à la quantité de ciment pour les mortiers à base de ciment d'aluminate de calcium (Tableau 1), permet de mener à une meilleure nucléation des hydrates. En effet, le ciment CAC, mis en œuvre dans une formule déficitaire en agent de nucléation (fines, particules, adjuvants), subit une prise nodulaire (nucléation des hydrates difficile et précipitation massive du ciment rapide) qui se manifeste par l'apparition de taches blanches circulaires en surface des échantillons. Les adjuvants ajoutés sont donc un retardateur et un accélérateur de prise qui, avec les bons dosages, permettent d'obtenir un matériau avec une bonne rhéologie.

Trois formes géométriques de mortiers ont été préparées pour l'intégralité des essais. Des prismes 4x4x16 cm, des prismes 2x2x16 cm et des cylindres de 3 cm de diamètre pour 8 cm de hauteur.

Après la gâchée des différents mortiers, les échantillons sont placés en salle brouillard (20°C et 100% d'humidité relative) pendant 24 heures. Cette cure à 100% d'humidité relative permet d'éviter que l'eau perdue par l'échauffement provoqué par le processus d'hydratation ne vienne perturber l'hydratation de la couche supérieure des échantillons. Ils sont ensuite démoulés puis isolés de l'extérieur (conservation dans des sacs plastiques étanches) pendant 28 jours. Ils sont ensuite exposés à l'air libre pendant 2 mois, afin de carbonater légèrement la surface des échantillons puis sont à nouveau isolés de l'extérieur jusqu'à leurs utilisations. La carbonatation naturelle préalable de l'échantillon permet d'abaisser légèrement le pH de surface du mortier, avant la réalisation des essais de biodétérioration.

Une fois les conditions de cure réalisées, les barres de 2x2x16 cm sont sciées, grâce à une micro tronçonneuse, en tranches de 2x2x0,2 cm. Ces dimensions ont été choisies, afin d'avoir une détérioration surfacique importante par rapport au volume des échantillons. Les prismes 4x4x16 cm ont été découpés en cubes de 4x4x2 cm. Les cylindres sont aussi étudiés en laboratoire afin de les comparer directement avec les cylindres exposés sur site. Pour les cylindres exposés sur site, un manche en PVC (7,5 mm de diamètre et 20 cm de hauteur) est inséré dans le moule cylindrique contenant le mortier (Figure 43).

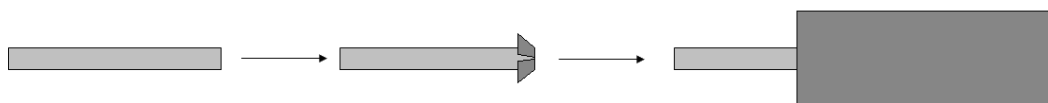


Figure 43 : Fabrication des échantillons exposés sur site, (Herisson et al., 2014).

III.2.2. Caractérisation des mortiers après la cure

III.2.2.1. Porosité des mortiers

Pour mesurer la porosité des six mortiers, deux techniques ont été utilisées : la porosité à l'eau (NF P18-459) et la porosimétrie au mercure. La porosité à l'eau consiste à peser l'échantillon sous différentes conditions hydriques afin de déterminer la quantité maximale d'eau qui a pénétré dans le matériau. Une valeur de la porosité globale est donc obtenue. La porosimétrie par intrusion de mercure repose sur le fait que le mercure est un fluide non mouillant, c'est-à-dire qu'il ne pénètre pas spontanément dans la porosité des matériaux. Il est donc nécessaire d'appliquer une pression pour faire pénétrer le mercure dans le matériau cimentaire. Cette technique permet aussi d'obtenir la distribution en tailles de pores. Les valeurs de porosité obtenues grâce à ces deux techniques sont rassemblées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Valeurs de la porosité à l'eau et au mercure des mortiers

Ciment utilisé	Porosité à l'eau (%)	Porosité par intrusion de mercure (%)
CEM I	11,1	8,1
CEM III	13,6	8,5
CEM IV	15,6	8,8
CEM V	10,5	7,7
CAC	8,6	6,4
CSS	14,3	8,7

Le Tableau 9 montre des différences importantes entre les valeurs obtenues avec la porosité à l'eau et celles obtenues avec la porosité par intrusion de mercure. Les fluides utilisés n'étant pas les mêmes, l'affinité de chacun d'entre eux n'est pas la même vis-à-vis du matériau et cela mène à des porosités globales différentes. Les valeurs obtenues avec la porosité à l'eau sont supérieures à celles obtenues avec la porosité au mercure. Cela peut s'expliquer par le fait que l'eau entre dans des porosités plus fines que le mercure. En effet, l'eau est susceptible d'atteindre des porosités internes aux hydrates de la pâte de ciment augmentant fortement la porosité globale du matériau.

Les distributions de la taille des pores, obtenues par porosimétrie au mercure, sont très différentes suivant les matériaux (Annexe 1). La remarque principale concernant ces distributions est que les mortiers à base de ciments CEM III, CEM IV, CEM V et CSS ont une porosité plus fine que les mortiers à base de ciment CEM I. Les ajouts de laitier de haut-fourneaux et de cendres volantes affinent la structure poreuse des mortiers à base de ciments CEM III, CEM IV et CEM V. Les ciments CSS ont comme principaux hydrates des C-S-H (ayant une porosité fine, que ce soit inter-hydrates ou interne aux C-S-H) et ont donc une porosité plus fine que les mortiers à base de ciment CEM I. Les hydrates alumineux obtenus avec les ciments d'aluminate de calcium affinent fortement la structure par rapport aux autres matériaux utilisés dans cette étude.

III.2.2.2. Minéralogie des mortiers par diffraction des rayons X

Des analyses DRX ont été réalisées sur les mortiers après 28 jours d'hydratation. Les diffractogrammes obtenus sont regroupés dans l'Annexe 1.

L'analyse du mortier à base de ciment CEM I a montré, comme principale phase cristallisée, le quartz (raie à 3,34 Å) contenu dans le sable. L'intensité relative élevée de ce pic principal rend la détection des autres phases du mortier peu visible et en faible quantité. La portlandite est détectée à 4,93 Å et l'ettringite à 9,73 et 5,59 Å. La calcite (raie à 3,04 Å) et la vatérite (raie à 3,29 Å) sont détectées à l'état de trace. L'analyse du mortier à base de ciment CEM III a aussi pour pic principal, le quartz à 3,34 Å contenu dans le sable. De même que pour l'analyse précédente, les autres phases apparaissent en faible quantité en raison de l'intensité relative élevée du pic de quartz. La portlandite et l'ettringite sont détectées respectivement à 4,93 Å et à 9,81 et 5,63 Å. La calcite (raie à 3,04 Å) et le monocarboaluminate (raie à 8,06 Å) sont aussi détectés à l'état de trace. Pour les mortiers à base de ciment CEM IV, les raies détectées sont les mêmes que celles des mortiers à base de ciment CEM III. Pour les mortiers à base de ciment CEM V, les mêmes raies que les mortiers précédents (à base de ciments CEM III et CEM IV) sont observées avec la détection de raies supplémentaires à l'état de trace correspondant à celles du gypse à 7,62 et 4,27 Å. Pour le mortier à base de ciment CAC, une grande raie de quartz, issu du sable, est aussi observée. Des raies correspondant à CAH_{10} et C_2AH_8 , produits d'hydratation du CAC, apparaissent à 6,04 et 8,42 Å respectivement. L'hydratation n'est pas complète car une raie correspondant au CA apparaît à 29,9 Å et montre ainsi qu'il n'a pas été totalement consommé. Des analyses Rietveld ont été réalisées et ont permis de quantifier la teneur de ces différentes phases observées. CA, CAH_{10} et C_2AH_8 représentent respectivement 6,34, 1,92 et 0,80% de la pâte de ciment. La gibbsite (AH_3), et l'hydrogrenat (C_3AH_6) représentent 1,76 et 2,02 % de la pâte de ciment. Pour le mortier à base de ciment CSS, le quartz est aussi détecté comme la phase principale à 3,34 Å. L'ettringite et le gypse apparaissent en faibles quantités dû à l'intensité relative élevée du pic de quartz, à 9,76 et 5,62 Å et à 7,65 et 4,26 Å respectivement. La calcite (raie à 3,04 Å) apparaît à l'état de trace. Aucune raie correspondant à la portlandite n'est observée.

III.2.2.3. Analyses thermogravimétriques des mortiers

Les analyses ATG/ATD ont été réalisées sur les six types de mortiers étudiés. Les thermogrammes obtenus sont rassemblés dans l'Annexe 1.

Pour le mortier à base de ciment CEM I, la première perte de masse (4,19%) entre la température ambiante et 220 °C correspond au départ d'eau des C-S-H et de l'ettringite (confirmé en DRX). La deuxième perte de masse (1,00%) est due à l'eau évacuée lors de la déshydratation de la portlandite, entre 420°C et 520°C. Cette perte de masse permet d'estimer la teneur en portlandite à 4,1%. La troisième perte de masse (1,01%) correspond à un départ de CO_2 et permet d'estimer la quantité de calcite dans le mortier à 2,3%. La dernière perte de masse (0,83%) correspond à un départ de SO_3 suite à la décomposition des sulfates de calcium présents dans ce ciment. Pour le mortier à base de ciment CEM III, une perte de masse de 3,31% est observée pour le départ d'eau des C-S-H, du monocarboaluminate et de l'ettringite (la présence de monocarboaluminate et d'ettringite est confirmée par la DRX). Une perte de masse de 0,32% correspond à l'eau évacuée lors de la déshydratation de la portlandite et permet d'estimer la quantité de portlandite pour ce mortier à

1,3%. La perte de masse suivante (0,67%) permet d'estimer la teneur en calcite pour ce mortier à 1,5%. La dernière perte de masse de 1,36% correspond à la décomposition des sulfates de calcium. Pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V, les pertes de masse relatives aux mêmes composés que pour les mortiers à base de ciments CEM I et CEM III sont observées. Les teneurs en portlandite et en calcite sont estimées à 1,9 et 3,2% pour les mortiers à base de ciment CEM IV et à 2,5 et 3,2% pour les mortiers à base de ciment CEM V. Pour les mortiers à base de ciment CSS, les pertes de masse relatives aux mêmes composés sont observées sauf pour la portlandite qui n'est pas présente dans ce mortier. La teneur en calcite est estimée à 1,9%.

Les analyses en ATG et DSC réalisées pour les mortiers à base de ciment CAC permettent d'estimer le taux de conversion en C_3AH_6 à 21,2%. Les hydrates CAH_{10} et C_2AH_8 sont métastables tandis que l'hydrogrenat (C_3AH_6) est stable. Le taux de conversion correspond au pourcentage d'hydrates métastables convertis en hydrate stable. De plus, une perte de masse entre 30 et 600 °C de 6,10 % est observée et correspond à la quantité d'eau liée de l'échantillon.

Les teneurs en portlandite sont répertoriées dans le Tableau 10 pour tous les matériaux étudiés. Des mesures par adsorption d'azote (BET) ont été effectuées afin de déterminer la surface spécifique de chaque mortier après 28 jours d'hydratation et sont également rassemblées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Teneurs en portlandite en % massique et surfaces spécifiques des mortiers étudiés.

Mortiers à base de :	Teneur en portlandite (%)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
CEM I	4,1	3,7
CEM III	1,3	7,1
CEM IV	1,9	7,9
CEM V	2,5	4,8
CAC	0	2,2
CSS	0	5,5

III.3. Choix des microorganismes et détermination de leurs activités

III.3.1. Sélection des microorganismes à partir de la littérature

Pour les essais de biodétérioration, un choix a dû être fait parmi les microorganismes majoritairement retrouvés dans les réseaux d'assainissement, afin de reproduire au mieux les conditions de cet environnement. Les trois souches étudiées sont les suivantes:

- *Thriothrix nivea* (DSMZ – N° 5205) est la première souche sélectionnée. Elle fait partie des *Thriothrix spp.* retrouvés par Okabe et al. (2007). Elle est l'espèce dominante des bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles présentes en début de phénomène (le pH passe d'une valeur de 9 à 5).
- *Halothiobacillus neopolitanus* (DSMZ – N° 16832) est la deuxième souche sélectionnée. Elle est aussi l'une des bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles qui permet d'abaisser le pH de 9 à 5. L'avantage de ce type de bactéries est qu'elles s'adaptent à une large gamme de pH (pH

compris entre 4,5 et 8,5), lui permettant d'intervenir dans le phénomène de biodétérioration sur un temps long.

- *Acidothiobacillus thiooxidans* (DSMZ–N°11478) est la troisième souche sélectionnée. C'est la bactérie sulfo-oxydante acidophile la plus impactante. En effet, grâce aux neutrophiles, le pH atteint 5, elle entre alors en jeu et diminue le pH jusqu'à environ 1. Elle permet la production d'acide sulfurique en grande quantité et la détérioration importante du matériau, avec une perte de masse significative.

III.3.2. Milieux de culture

Les compositions des différents milieux de culture (milieux définis comme étant les plus favorables aux croissances des microorganismes) employés pour les trois microorganismes précédemment sélectionnés sont répertoriées dans le Tableau 11 et ont été définies à partir des données de DSMZ.

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

Tableau 11 : Composition des milieux de culture de *T. nivea*, *H. neopolitanus* et d'*A. thiooxidans*.

	Milieu de culture pour <i>Thriothrix nivea</i> (DSMZ – Medium573)	Milieu de culture pour <i>Halothiobacillus neopolitanus</i> (DSMZ – Medium518)	Milieu de culture pour <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (DSMZ – Medium71)
Solution 1 : Solution mère	<ul style="list-style-type: none"> - 0.20 g de NH₄Cl - 0.01 g de K₂HPO₄ - 0.01 g de MgSO₄ x 7 H₂O - 0.10 g de Na -acetate - 20 mL d'une solution saturée en CaSO₄ - 875 mL d'eau distillée 	<ul style="list-style-type: none"> - 50 g de NaCl - 0.1 g de MgSO₄ x 7 H₂O - 0.4 g de NH₄Cl - 790 mL d'eau dans un flacon de 1 L - Ajuster le pH à 7,3 – 7,5 	<ul style="list-style-type: none"> - 3.00 g de KH₂PO₄ - 0.50 g de MgSO₄ x 7 H₂O - 3.00 g de (NH₄)₂SO₄ - 0.25 g de CaCl₂ x 2 H₂O - 900 mL d'eau distillée - Ajuster le pH entre 4,4 et 4,7
Solution 2 : Solution d'éléments traces	<ul style="list-style-type: none"> - 0.200 g d'EDTA - 0.700 g de FeSO₄ x 7 H₂O - 0.010 g de ZnSO₄ x 7 H₂O - 0.002g de MnSO₄ x 4 H₂O - 5.000 µg de CuSO₄ x 5 H₂O - 10.000 mg de H₃BO₃ remplacé par 20g de Na₂BO₄ - 1.000 mg de Co(NO₃)₂ remplacé par 0.7 mg de CoCl₂ - 1.000 mg de Na₂MoO₄ x 2 H₂O - 1L d'eau distillée - Prélever 5 mL et verser dans solution 1 	<ul style="list-style-type: none"> - 50 g de Na₂ – EDTA - 11 g de ZnSO₄ x 7 H₂O - 7.34 g de CaCl₂ x 2 H₂O - 2.5 g de MnCl₂ x 4 H₂O - 0.5 g de CoCl₂ x 2 H₂O - 0.5 g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ x 4 H₂O - 5.0 g de FeSO₄ x 7 H₂O - 0.5 g de CuSO₄ x 5H₂O - 11 g de KOH - 1L d'eau distillée - Ajuster le pH de la solution 2 à 6.0 - Prélever 10 mL de la solution 2 et l'ajouter à la solution 1 	
Solution 3 : espèces soufrées	<ul style="list-style-type: none"> - 0.3 g de Na₂S x 9 H₂O - 100 mL d'eau distillée 	<ul style="list-style-type: none"> - 5.0 g de Na₂S₂O₃ x 5 H₂O - 100 mL d'eau distillée 	<ul style="list-style-type: none"> - 5.00 g de Na₂S₂O₃ x 5 H₂O - 100 mL d'eau distillée
Solution 4 : espèces phosphatées		<ul style="list-style-type: none"> - 7.9 g de Na₂PO₄ x 2 H₂O - 1.5 g de KH₂PO₄ - 100 mL d'eau 	
pH optimal pour la croissance	9,2	7,3 – 7,5	4,4 – 4,7
Stérilisation	<ul style="list-style-type: none"> - Stériliser la solution 1 + 2 à l'autoclave à 121°C pendant 15 min. - Stériliser la solution 3 à l'autoclave à 121°C pendant 15 min. 	<ul style="list-style-type: none"> - Stériliser la solution 1 + solution 2 à l'autoclave à 121°C pendant 15 min. - Stériliser la solution 3 à l'autoclave à 121°C pendant 15 min. 	<ul style="list-style-type: none"> - Stériliser la solution 1 à l'autoclave 121°C pendant 15 min. - Stériliser la solution 3 par filtration stérile.
	Mélange des solutions en milieu stérile	Mélange des solutions en milieu stérile	Mélange des solutions en milieu stérile

III.3.3. Repiquage des bactéries

Afin de maintenir les cultures bactériennes en vie, un repiquage à 10% est réalisé chaque semaine pour chaque bactérie. 10 mL de culture âgée de 7 jours est ajoutée à 100 mL de nouveau milieu de culture. Ces repiquages sont effectués en milieu stérile, afin de ne pas contaminer les bactéries. Une fois les repiquages effectués, les bactéries sont incubées pendant 7 jours à 30°C. La croissance des microorganismes sélectionnés ne nécessitent pas d'agitation. Une conservation des microorganismes est réalisée une fois par semaine. Un volume de 10 mL de la culture âgée de 7 jours est prélevé et placé au réfrigérateur à une température de 5°C.

III.3.4. Détermination de l'activité des bactéries sulfo-oxydantes

Cette partie des essais consiste à étudier le comportement des bactéries sulfo-oxydantes sélectionnées, dans leurs milieux de culture les unes indépendamment des autres, puis sous forme de mélange. Ces essais sont réalisés afin d'apporter des données supplémentaires pour la modélisation et les résultats sont présentés dans le Chapitre V. Les différentes études réalisées sont les suivantes:

- Etude de l'évolution de la quantité d'acide produit en fonction du pH ;
- Etude de l'évolution du pH en fonction du temps lors de l'intervention des bactéries ;
- Etude de l'évolution du nombre de bactéries en fonction du temps ;
- Etude de l'évolution du nombre de bactéries en fonction du pH.

III.3.4.1. Suivi du pH

Les suivis de pH réalisés témoignent de l'activité des bactéries. En effet, ces bactéries produisant de l'acide lors de leur croissance sont considérées actives si le pH diminue.

Un premier test est réalisé et consiste à mesurer le pH deux à trois fois par jour, à l'aide d'une électrode pH. Pour cela, les souches étudiées (*A. thiooxidans*, *T. nivea* et *H. neopolitanus*) sont repiquées à 10%. Un prélèvement d'environ 4-5 mL des suspensions bactériennes est réalisé en milieu stérile et le pH est mesuré à l'aide d'une électrode pH. Entre chaque mesure du pH, les bactéries sont incubées à 30°C et aucune agitation n'est mise en place. Différents essais ont été réalisés. Le premier essai est la mesure du pH des souches les unes indépendamment des autres, deux à trois fois par jour pendant 5 jours et ces essais ont été effectués trois fois pour chaque souche, afin d'assurer la reproductibilité des résultats. La deuxième expérience consiste à mesurer le pH du mélange des deux souches neutrophiles (*T. nivea* et *H. neopolitanus*).

En complément, un suivi de pH plus précis est aussi réalisé pour chacune des souches et leurs mélanges, à l'aide d'un bioréacteur (Biostat A – Sartorius) (Figure 44), qui mesure le pH toutes les minutes. Un volume de 100 mL d'inoculum, repiqué trois jours avant, est injecté dans le bioréacteur contenant 1 L de milieu de culture en milieu stérile (réacteur préalablement nettoyé à l'éthanol et stérilisé aux UV). La température est stabilisée à 30°C et la vitesse d'agitation est maintenue à 50 rpm. Un suivi des valeurs du pH dans le temps est réalisé.

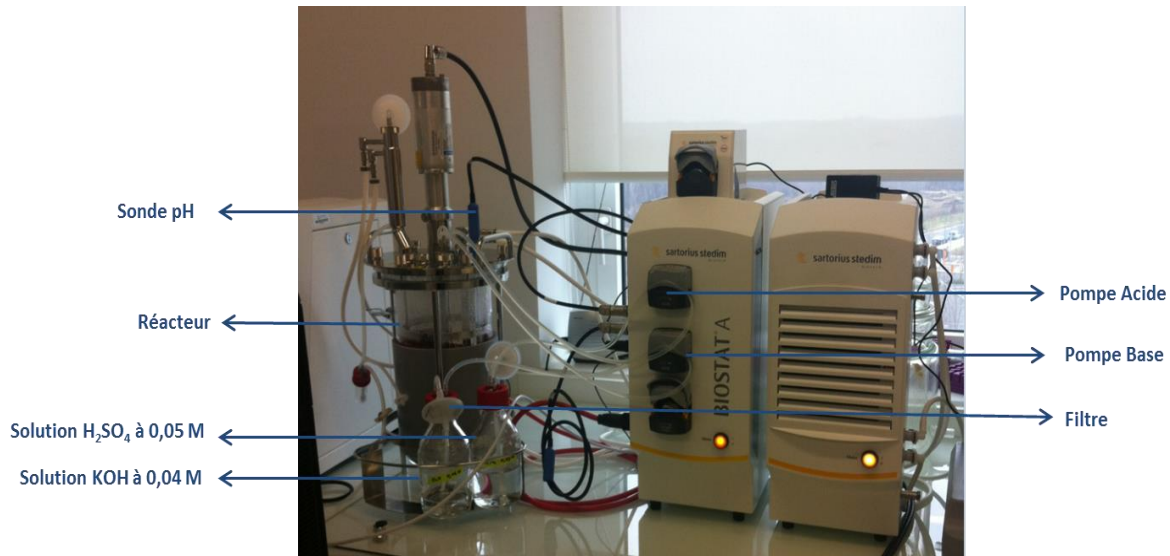


Figure 44 : Bioréacteur Biostat

III.3.4.2. Calcul de la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes

La deuxième partie de ces essais consiste à étudier la quantité d'acide qui est produit par les bactéries sulfo-oxydantes. Ces essais sont réalisés sur les trois souches sélectionnées (*A. thiooxidans*, *T. nivea* et *H. neopolitanus*) indépendamment les unes des autres. Le pH est donc fixé à différentes valeurs (Tableau 12) et, à l'aide du bioréacteur, ce paramètre est régulé par ajout d'acide ou de base (les concentrations des solutions acides et basiques doivent être faibles – $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{KOH}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). Lors du développement des microorganismes, ils produisent de l'acide et le pH diminue. Etant donné que le pH est fixé, un volume de base est ajouté et la quantité d'acide produit par les bactéries peut être calculée. La température du bioréacteur est maintenue à 30°C et l'agitation est maintenue à 50 rpm. La difficulté de cet essai est que les différentes souches ont du mal à s'adapter à un milieu de pH trop différent du pH optimal. En effet, le passage direct à un pH très basique ou très acide est trop brutal, et les bactéries ne se multiplient pas. Ainsi, l'utilité d'avoir les courbes de suivi du pH dans le temps, permet de connaître au bout de combien de temps la culture a atteint le pH que l'on souhaite fixer (Tableau 12). Un dénombrement sur gélose est réalisé pour chaque bactérie à chaque pH, en début et en fin d'expérience, afin d'estimer le taux de croissance.

La même expérience est réalisée pour la bactérie *A. thiooxidans*, dans un milieu saturé en calcium (ajout de 1 mg de gypse dans le milieu de culture d'*A. thiooxidans* (Tableau 11)) et dans un milieu saturé en aluminium, à des pH fixés à 3 et 4. Pour le milieu saturé en aluminium, on a choisi d'ajouter du sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) car ce produit est soluble dans l'eau. Sa solubilité étant de 360,4 g.L⁻¹, il est donc impossible de se placer dans des conditions de saturation. La quantité de sulfate d'aluminium ajouté dans 1 L de milieu de culture est fixée à 30 g. Cette quantité a été déterminée par rapport aux expériences de Blight et al. (2008) et Shiers et al. (2005) où l'ajout de 85 mmol (soit 30 g) de sulfate d'aluminium provoque une diminution de l'activité des bactéries de 85 % (bactéries neutrophiles provoquant l'oxydation du fer, ayant des métabolismes proches des bactéries sulfo-oxydantes de l'étude). L'inoculation des bactéries est donc réalisée dans ces milieux et la quantité d'acide produit par *A. thiooxidans* est calculée grâce au bioréacteur, de la même manière que pour

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

les expériences précédentes. De plus, un dénombrement sur gélose est aussi réalisé en début en fin d'essai, afin d'estimer le taux de croissance des bactéries.

Tableau 12 : Valeurs de pH à fixer pour chacune des souches étudiées afin de déterminer la quantité d'acide produit en fonction du pH.

Type de souches	pH optimal	pH à fixer	Age de la culture (jours)
<i>A. thiooxidans</i>	4,4 – 4,7	5	1
		4	1
		3	2
		2	6
<i>T. nivea</i>	9,2	9	1
		8	7
		7	8
		6	10
<i>H. neopolitanus</i>	7,3 – 7,5	5	10
		6	7
		7	1
		8	1

III.3.4.3. Détermination du type d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes

Certains microorganismes, dont principalement les bactéries sulfo-oxydantes, produisent à partir de composés soufrés réduits (H_2S gazeux) de l'acide sulfurique. Des acides gras volatils sont aussi présents dans la partie aérienne du réseau. L'attaque directe des matériaux cimentaires par ces acides lors de leur dissolution dans le condensat est difficilement envisageable. En revanche, la production locale d'acides organiques différents de l'acide sulfurique, via des métabolismes hétérotrophes (présence de micro-champignons, *Gu et al., 1998*) ou des métabolismes autotrophes (c'est le cas d'*A. thiooxidans* par exemple), est possible. Afin d'apporter des précisions quant à la nature de ces acides produits par les bactéries, la méthode de chromatographie liquide haute pression couplé à un détecteur UV est utilisée. Cette méthode permet en effet de séparer et éventuellement de doser simultanément les acides organiques. La phase stationnaire utilisée est à base de silice greffée octyl (particules sphériques de 5 μm de diamètre). Deux colonnes (250 mm x 4 mm) sont mises en série. La phase mobile est constituée d'une solution titrante contenant du phosphate de potassium (KH_2PO_4 à 70 $g.L^{-1}$), du sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$ à 14 $g.L^{-1}$) et le pH de la solution est ajusté à 2,1 par ajout d'une solution en acide phosphorique à 14,7 $mol.L^{-1}$. Le débit de la phase mobile est fixé à 0,8 $mL.min^{-1}$, la température est de 20°C grâce à un dispositif de thermostatisation et le volume d'injection est égal à 20 μL . Les différents acides organiques sont détectés à l'aide d'un détecteur UV à 210 nm et 250 nm. Ces différentes données expérimentales ont été déterminées à partir de la littérature (*Andersson et Hedlung, 1983 ; Tusseau et Benoît, 1986*).

Les différents acides à détecter sont l'acide lactique, l'acide malique, l'acide butyrique, l'acide propionique, l'acide tartrique, l'acide fumarique, l'acide succinique, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide sulfurique et l'acide acétique.

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

Dans un premier temps, l'étalonnage de l'appareil est réalisé. Pour cela, chaque acide est injecté seul afin de déterminer son temps de rétention caractéristique. Différents mélanges sont ensuite préparés à une concentration de 1, 3, 4, 5, 6 et 10% en acide dans l'eau. L'aire des pics obtenus est tracée en fonction de la concentration en acide, afin de déterminer une relation qui permette de quantifier les acides détectés.

Dans un deuxième temps, un étalonnage supplémentaire est réalisé où les acides sont mélangés avec les trois milieux de cultures dans lesquels croissent les microorganismes sélectionnés (Tableau 5). Pour cela les milieux de culture sont d'abord injectés seuls dans l'appareil puis sont mélangés avec les différents acides à plusieurs concentrations (1, 3, 4, 7 et 9%). Cet étalonnage supplémentaire permet de déterminer si le milieu de culture entraîne des décalages de pics ou l'apparition de pics supplémentaires par rapport aux mélanges des acides avec l'eau.

Dans un troisième temps, les microorganismes en phase de croissance sont étudiés en HPLC. Ils sont repiqués à 10% dans leur milieu de culture puis sont incubés à 30°C. Les microorganismes sont ensuite filtrés par centrifugation à 3000 g sur membrane stérile de 0,2 μm . Le filtrat récupéré est injecté dans l'appareil. Les différentes réponses obtenues permettent de déterminer le type d'acide produit par les souches grâce aux temps de rétention caractéristiques de chaque acide et les courbes d'étalonnage permettent de les quantifier. A noter que chaque injection est réalisée trois fois afin d'assurer la répétabilité.

L'ensemble des résultats obtenus pour cette partie (temps caractéristiques et courbe d'étalonnage des acides dans l'eau, courbe d'étalonnage des acides dans les milieux de culture et chromatogrammes obtenus pour les souches étudiées) sont présentés dans le chapitre V.

III.3.4.4. Utilisation des boues activées et calcul de la quantité d'acide produit par ces boues

Pour les essais de biodétérioration, des boues activées sont aussi utilisées. Ces boues ont été directement prélevées dans un bassin d'épuration en région Parisienne. Elles contiennent un consortium de microorganismes représentatifs de la population microbienne d'un réseau d'assainissement avec une biodiversité importante. Peyre-Lavigne et al. (2015) ont analysé des boues de différents réseaux d'assainissement et ont montré que la population majoritaire était constituée de bactéries sulfo-oxydantes et de microchampignons. Dans cette étude, la quantité d'acide produit par ces boues va être calculée grâce au bioréacteur. Une quantité de 25 mL de boues activées (après centrifugation et récupération du culot) est inoculée dans 1L de milieu de culture, constitué de 0,25 g.L⁻¹ de CaCl₂.2H₂O, 0,4 g.L⁻¹ de MgCl₂.2H₂O, 1,4 g.L⁻¹ de NH₄Cl et 5 g.L⁻¹ de Na₂S₂O₃.5H₂O et dont le pH est fixé à 5. La quantité de boue inoculée est choisie de manière à avoir un excès du consortium de microorganismes dans le milieu de culture. Cette inoculation est réalisée dans le même bioréacteur que les essais précédents (Figure 44), et la quantité d'acide est calculée à partir du suivi du pH de cette solution durant 14 jours. Des essais supplémentaires sont réalisés afin de quantifier l'acide produit lors de l'inoculation des boues activées dans les mêmes milieux de croissance saturés en calcium et en aluminium que précédemment et de comparer les résultats obtenus avec ceux pour la bactérie acidophile *A. thiooxidans*. Entre chaque essai, les boues activées sont conservées au réfrigérateur à une température de 5°C.

L'ensemble de ces résultats sont présentés dans le Chapitre V.

III.4. Méthode de production de l'H₂S et essais abiotiques

III.4.1. Essai d'adsorption

Une enceinte hermétique, de forme cylindrique (de diamètre 24 cm et de hauteur 17 cm) et d'un volume de 8 L (Figure 45), dans laquelle est produit de l'hydrogène sulfuré suivant l'Equation III – 1, a été mise en place.



Dans cette étude, deux concentrations en H₂S nominales ([H₂S] = 20 ppm et [H₂S] = 100 ppm) sont définies dans l'enceinte, par injection d'une solution de 600 μL ([H₂S] = 100 ppm) ou de 300 μL ([H₂S] = 20 ppm) de Na₂S (20 g.L⁻¹) dans une solution de 50 mL de HCl (0,7 mol.L⁻¹). Cette enceinte contient 12 tranches de mortiers de dimension 2 x 2 x 0,2 cm, représentant une surface totale de mortier de 96 cm² par essai. La concentration en hydrogène sulfuré est ensuite suivie en fonction du temps pour chaque essai et le taux d'adsorption d'H₂S ($r_{\text{H}_2\text{S}}$) a été calculé puis tracé en fonction de la concentration en hydrogène sulfuré. Les essais ont été effectués à 30 ± 2°C, grâce à un cryostat. Chaque test a été effectué deux fois afin d'assurer la répétabilité des résultats.

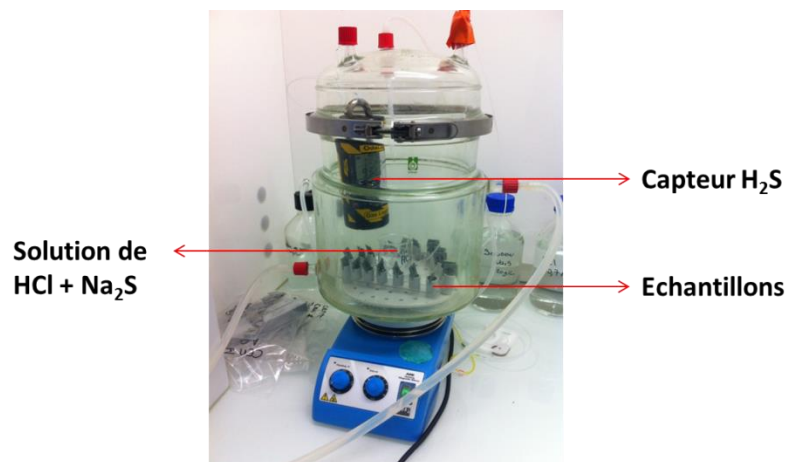


Figure 45 : Enceinte utilisée pour les essais d'adsorption

L'impact de l'humidité relative (HR = 75 et 100%), de la concentration en hydrogène sulfuré nominale ([H₂S] = 20 et 100 ppm), de la nature du mortier (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) et de la préexposition ou non à l'H₂S, sur l'adsorption de l'hydrogène sulfuré au contact de matériaux cimentaires, a été étudié. Pour l'étude de l'impact de l'humidité relative, les divers mortiers sont préalablement placés dans un récipient contenant, soit de l'eau (HR = 100%), soit une solution saturée de NaCl (HR = 75%) pendant 3 mois à 30 ± 1 °C, avant de les exposer à l'hydrogène sulfuré. Un autre paramètre est la préexposition à l'H₂S pendant 6 mois, avant la réalisation de l'essai d'adsorption, afin de voir l'effet d'une éventuelle couche de produit de détérioration qui se serait formée lors des 6 mois d'exposition à l'H₂S, sur l'adsorption de ce gaz.

Le calcul du taux d'adsorption de l'H₂S s'effectue à partir de la courbe d'évolution de la concentration en hydrogène sulfuré en fonction du temps et est exprimé dans l'Équation III – 2 (Vollertsen *et al.*, 2008 ; Sun *et al.*, 2014).

$$r_{H_2S} = -\frac{d[H_2S]}{dt} \cdot P_{atm} \cdot \frac{M_{H_2S}}{RT} \cdot \frac{V}{S} \quad (\text{III} - 2)$$

r_{H_2S} est le taux d'adsorption en hydrogène sulfuré (exprimé en mg d'H₂S) en mg.m⁻².h⁻¹, $-\frac{d[H_2S]}{dt}$ est la pente de la courbe de décroissance de la concentration en H₂S en fonction du temps en ppm.h⁻¹, T est la température au sein de l'enceinte (T = 303 K), R est la constante des gaz parfaits (R = 8,32 J.K⁻¹.mol⁻¹), M_{H₂S} est la masse molaire de l'hydrogène sulfuré (M_{H₂S} = 34 g.mol⁻¹), P_{atm} est la pression atmosphérique (P_{atm} = 101,325 kPa), V est le volume de l'enceinte (V = 8.10⁻³ m³) et S est la surface apparente du matériau exposé (S = 96.10⁻⁴ m²).

Ce taux d'adsorption est donc calculé pour chaque expérience, et les résultats obtenus sont comparés en fonction des différentes conditions. A noter que les taux d'adsorption obtenus pour une enceinte à vide sont soustraits systématiquement aux taux d'adsorption obtenus pour les tests en présence de matériaux cimentaires, afin de calculer le taux d'adsorption d'H₂S uniquement adsorbé par les matériaux (Sun *et al.*, 2014). L'essai d'adsorption pour l'enceinte à vide est réalisé dans les mêmes conditions que les autres essais d'adsorption (30°C, 100 ppm) mais sans matériau cimentaire.

III.4.2. Etude des mortiers exposés à l'H₂S

Ces essais consistent à mettre en contact les différents mortiers (à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) et de l'hydrogène sulfuré gazeux en continu pendant 6 mois, dans une enceinte hermétique de forme cylindrique (diamètre intérieur 48 cm et hauteur intérieure 57 cm) et d'un volume de 137 L.

Comme vu précédemment dans la littérature, lors de l'étape abiotique du phénomène de biodétérioration des matériaux cimentaires, le pH de surface du matériau diminue du pH initial d'un mortier aux environs de 12, à un pH neutre aux environs de 7. Selon le modèle de Yuan (Yuan *et al.*, 2015), une augmentation de la concentration en hydrogène sulfuré accélérerait cette étape abiotique. Ainsi, une phase de prétraitement des échantillons est envisagée à 100 ppm pendant 2 semaines puis l'essai est poursuivi avec une concentration en H₂S de 30 ppm jusqu'à la fin de l'essai.

144 tranches de mortiers de 2x2x0,2 cm à base des différents ciments (Figure 46) sont placées à 100% d'humidité relative et à 30°C pendant 3 mois précédant le lancement des essais, afin de permettre aux échantillons d'atteindre l'équilibre dans ces conditions (Figure 46).

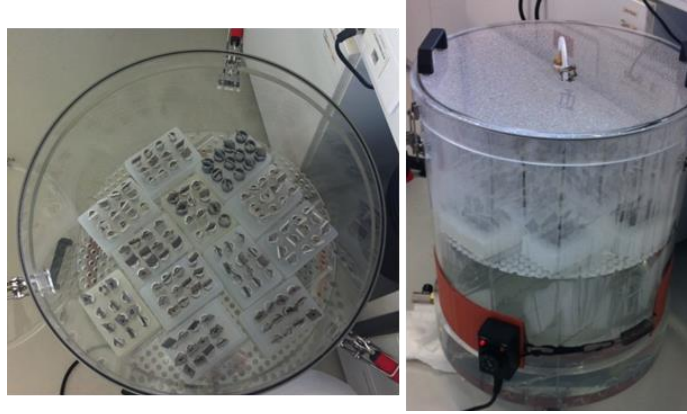


Figure 46 : Echantillons placés à 100% d'humidité relative et à 30°C pendant 3 mois

Le principe utilisé pour maintenir la concentration en H_2S à une valeur fixe durant toute la durée de l'essai, est le même que pour les essais d'adsorption. Un bécher contenant 800 mL d'une solution de HCl ($0,7 \text{ mol.L}^{-1}$) est placé dans l'enceinte dans laquelle est injectée une solution de Na_2S (20 g.L^{-1}) en continu, par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (Figure 47). Un débit d'air est injecté dans le bécher contenant la solution d'acide, afin de faciliter l'évaporation de l' H_2S aqueux sous forme d' H_2S gazeux dans l'intégralité de l'enceinte. Les deux concentrations que l'on souhaite maintenir sont 30 et 100 ppm, dans une enceinte contenant 576 cm^2 (72 tranches de 4 cm^2 de surface sur chaque face) de surface de mortier. Le maintien de la concentration à 100 ppm nécessite d'injecter en continu la solution de Na_2S , jusqu'à atteindre 150 ppm dans l'enceinte, puis de programmer à l'aide de la pompe péristaltique, une injection de $20 \mu\text{L}$ de Na_2S suivi de 60 secondes de pause. Le maintien de la concentration à 30 ppm nécessite uniquement de programmer la pompe péristaltique à une injection de $20 \mu\text{L}$ de la solution de Na_2S suivie de 90 secondes de pause. Une ceinture chauffante entoure le fond de l'enceinte qui contient de l'eau, permettant de maintenir la température et l'humidité relative à 30°C et 100% respectivement dans l'enceinte. Une solution d'acétate de zinc (40 g.L^{-1}) est placée en sortie de l'enceinte et permet de neutraliser l'excès d' H_2S , par la formation du composé ZnS .

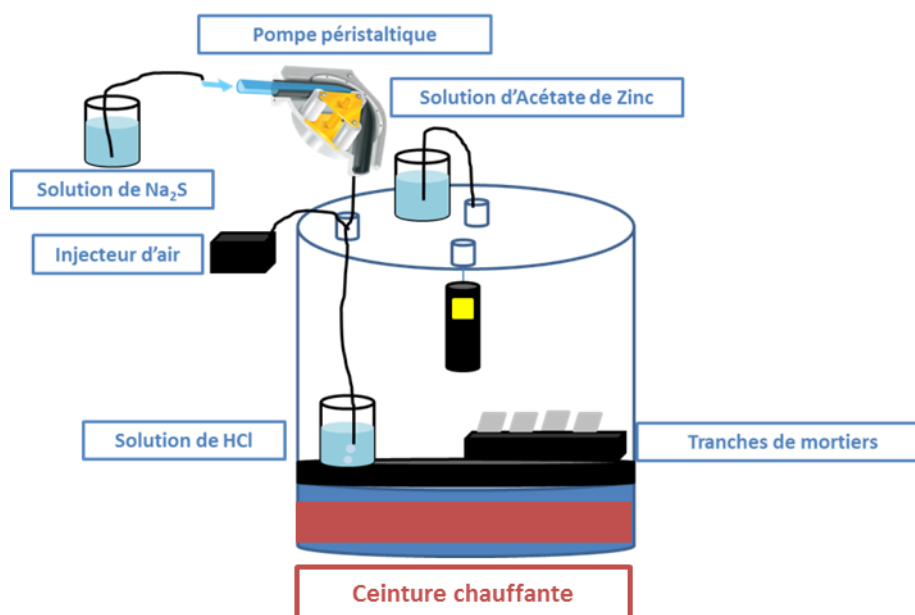


Figure 47 : Schéma de l'expérience pour l'essai abiotique.

Lors du lancement des essais, 72 échantillons (12 échantillons par formulation) de mortier sont placés dans l'enceinte. Toutes les deux semaines, un échantillon par formulation est pesé, le pH et l'épaisseur sont mesurés et l'aspect est étudié. De plus, les solutions d'acide chlorhydrique et d'acétate de zinc sont renouvelées. Des analyses destructives sont aussi réalisées : Une fois par mois, un échantillon par formulation est prélevé et est observé au Microscope Electronique à Balayage et analysé par EDX, afin de déterminer quels types d'espèces soufrées solides se sont formés à la surface des matériaux. En fin d'essai, un échantillon par formulation est analysé en chromatographie ionique, afin d'obtenir la nature et la quantité des différentes espèces soufrées aqueuses mises en jeu. Etant donné de la difficulté d'interprétation de ces analyses, les résultats seront présentés dans l'Annexe 2. Les échantillons initiaux et finaux sont aussi observés au MEB après un enrobage de résine et une coupe transversale, qui permet de déterminer le front de pénétration du soufre dans la matrice cimentaire. Ces coupes transversales des échantillons sont ensuite analysées grâce à la spectroscopie Raman, dont le principe et les résultats seront présentés dans l'Annexe 2. Enfin, les analyses par DRX et ATG réalisées sur les échantillons exposés 6 mois à l' H_2S sont aussi menées et les résultats sont présentés dans l'Annexe 2.

III.5. Techniques d'ensemencement des microorganismes sur les matériaux cimentaires

La suite des essais réalisés consiste à mettre en contact les mortiers et les microorganismes présélectionnés par différentes méthodes. La première méthode consiste à immerger les mortiers dans un milieu liquide contenant les trois microorganismes, la deuxième méthode consiste à pulvériser les microorganismes sur les mortiers, la troisième méthode consiste à déposer sur les mortiers un biofilm artificiel contenant les trois microorganismes et la quatrième méthode consiste à étaler sur la surface des mortiers une boue activée prélevée dans un bassin d'épuration et contenant divers microorganismes. Toutes ces techniques sont réalisées avec des mortiers à base de ciment Portland (CEM I). Les autres formulations utilisées pour les essais abiotiques (CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) ne sont pas étudiées ici. La méthode, qui sera sélectionnée pour l'essai final, est uniquement choisie sur le type de matériaux considéré comme le moins résistant au phénomène de biodétérioration, qui est le mortier à base de ciment CEM I. Ces échantillons sont pour tous les essais, sous forme de tranches de 2x2x0,2 cm.

III.5.1. Prétraitement abiotique des mortiers et conditions environnementales

Pour l'ensemble de ces essais, les mortiers à base de ciment CEM I sont prétraités à l' H_2S à 100 ppm pendant deux semaines, afin d'obtenir rapidement les conditions adéquates au développement des microorganismes. Comme pour les essais abiotiques, l'hydrogène sulfuré est produit par la réaction entre le sulfure de calcium et l'acide chlorhydrique (les deux solutions ont les mêmes concentrations que pour les essais abiotiques et les réglages sont identiques). La température et l'humidité relative sont maintenues à 30 °C et 100% respectivement. Le prétraitement est réalisé pour tous les matériaux en même temps, puis la source d' H_2S est soit stoppée (pour l'un des essais de

pulvérisation) ou soit maintenue en continu à 30 ppm. Cette production d'hydrogène sulfuré peut être réalisée à l'intérieur des enceintes (comme pour les essais abiotiques) pour les essais de pulvérisation, l'essai de dépôt d'un biofilm artificiel et l'essai d'étalement des boues activées, soit à l'extérieur de l'enceinte pour l'essai d'immersion en reliant les deux compartiments de l'essai par un tuyau.

III.5.2. Utilisation des souches de collection

III.5.2.1. Pré-culture des souches dans leurs milieux de culture et dans le milieu commun de croissance

Afin de s'assurer que les microorganismes sont bien dans leurs phases de croissance lorsqu'ils sont pulvérisés sur les mortiers ou lorsque les matériaux y sont immergés, les cultures sont d'abord repiquées dans 200 mL à 10% puis dans 2 L de milieu de culture à 10%, afin d'adapter les microorganismes à un volume plus grand. Les trois bactéries sulfo-oxydantes de l'étude (*T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*) sont soit cultivées dans un milieu chacune (Tableau 11) ou soit dans un milieu commun de croissance (0,25 g.L⁻¹ de CaCl₂.2H₂O, 1,4 g.L⁻¹ de NH₄Cl, 0,4 g.L⁻¹ de MgCl₂.6H₂O, 5 g.L⁻¹ de Na₂S₂O₃.5H₂O et 50 g.L⁻¹ de NaCl). En effet, les bactéries peuvent être pulvérisées l'une après l'autre ou en même temps. Pour l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, *Thriotrix nivea* est repiquée une première fois deux semaines avant et une deuxième fois une semaine avant la pulvérisation. *Halothiobacillus neopolitanus* est repiquée une première fois 20 jours avant et une deuxième fois 10 jours avant la pulvérisation. Enfin, *Acidothiobacillus thiooxidans* est repiquée une première fois 6 jours avant et une deuxième fois 3 jours avant la pulvérisation. Pour les bactéries *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*, les milieux ont été modifiés en cours d'essai de pulvérisation. En effet, après deux mois de pulvérisation, les milieux de culture sont réalisés avec dix fois moins de phosphate par rapport au Tableau 11, afin d'éviter la formation de phosphate de calcium à la surface des mortiers, qui peut potentiellement engendrer une protection de la matrice cimentaire. Concernant le milieu commun de croissance, il ne contient pas de phosphate dès le lancement des essais (essai de pulvérisation des bactéries en même temps et essai d'immersion). Pour l'essai de pulvérisation des bactéries en même temps, elles sont repiquées dans ce milieu deux semaines avant la pulvérisation dans 200 mL à 10%, puis 1 semaine avant dans 2L à 10%. Pour l'essai d'immersion, les bactéries sont repiquées dans deux fois 200 mL, puis dans deux fois 2 litres, afin d'obtenir une solution bactérienne de 4 litres de bactéries en solution, permettant à tous les mortiers d'y être immergés.

Pour l'essai du biofilm artificiel, le repiquage des trois bactéries est réalisé qu'une fois. Le protocole précis est explicité dans la partie III.5.2.3. Pour cet essai, un biofilm à base d'agar et contenant les trois souches de collection sélectionnées, est déposé à la surface des mortiers. Afin de déterminer la quantité optimale d'agar permettant la gélification du milieu mais aussi la mobilité des bactéries, différentes solutions ont été préparées : une solution avec 1,5% d'agar, une avec 1% d'agar, une avec 0,5% d'agar et une solution avec 0,3% d'agar. La quantité d'agar optimale a été déterminée égale à 1%.

III.5.2.2. Méthode d'immersion en milieu liquide

Cet essai consiste à immerger 18 tranches de mortiers à base de ciment CEM I dans 4L de milieu bactérien, préalablement préparé (III.5.2.1), avec une concentration en H_2S maintenue à 30 ppm (Figure 48). Les deux compartiments de l'essai sont reliés par un tuyau, de manière à produire de l' H_2S qui bulle dans le milieu bactérien. Les échantillons sont suspendus dans un réacteur pour qu'ils soient complètement immergés dans le liquide. Une fois tous les 15 jours, la solution contenant les bactéries est remplacée par une nouvelle culture bactérienne. La mesure du pH du milieu bactérien est réalisée en continu grâce à un titrateur et un dénombrement sur gélose est réalisé avant et après chaque changement de milieu, afin d'estimer le taux de croissance de la suspension bactérienne. Lors du changement de la culture, le milieu est ajusté au pH précédemment atteint. Un prélèvement liquide est réalisé et est analysé en ICP, afin de déterminer les éléments relargués dans le milieu à différentes échéances (14, 28, 42, 56, 70, 84, 98, 112, 126, 140 et 154 jours). Cet essai est suivi pendant 4 mois.

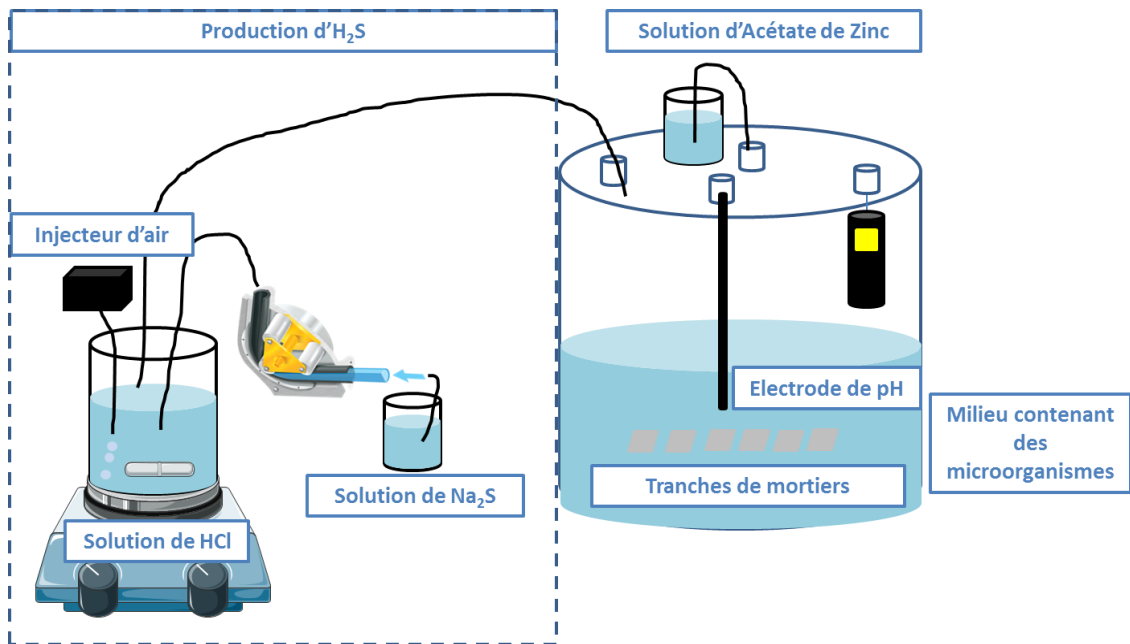


Figure 48 : Schéma de l'essai d'immersion des échantillons de mortiers dans une culture liquide, avec de l' H_2S apporté en continu.

III.5.2.3. Méthode de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre (essais de pulvérisation 1 et 2)

Cette technique consiste à pulvériser les trois types de microorganismes présélectionnés sur des mortiers à base de ciment Portland (CEM I). Les échantillons (22 tranches de 2x2x0,2 cm) sont donc prétraités puis cet apport d' H_2S est soit stoppé jusqu'à la fin de l'essai, soit maintenue à 30 ppm.

Pour le premier essai, chaque type de microorganismes est pulvérisé sur les mortiers à l'aide d'une pompe (Figure 49), 4 secondes toutes les quatre heures pendant une semaine dans un ordre bien précis : *T. nivea* puis *H. neopolitanus* puis *A. thiooxidans*. Pour terminer le cycle, de l'eau distillée est

pulvérisée ensuite sur les échantillons pendant une semaine supplémentaire. La durée de chaque cycle est donc de 4 semaines et 5,5 cycles sont réalisés. L'expérience a donc une durée de 6 mois (prétraitement et pulvérisation).

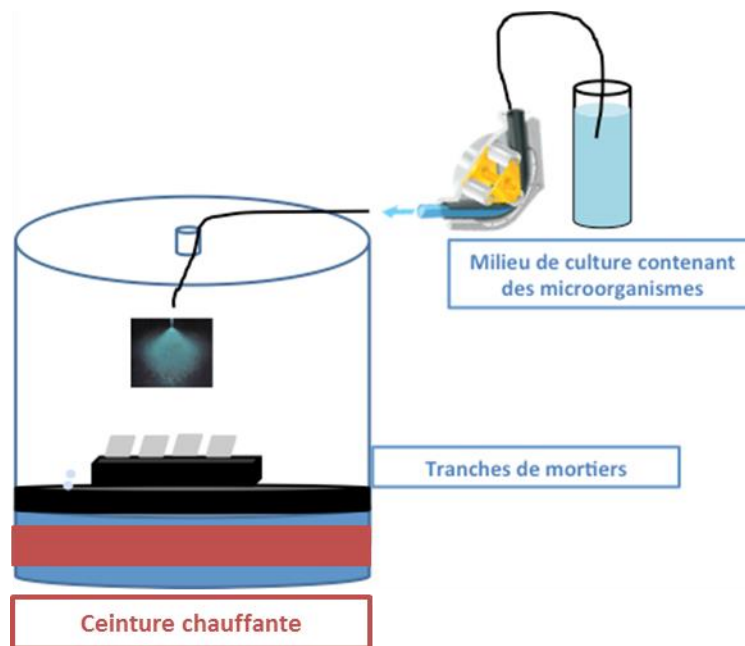


Figure 49 : Schéma de l'essai de pulvérisation 1 des bactéries l'une après l'autre sur les mortiers à base de ciment CEM I avec arrêt de la source de soufre

Le deuxième essai réalisé est le même que le précédent, excepté le fait que la source d' H_2S est maintenue à 30 ppm tout au long de l'essai (Figure 50). Afin de témoigner avec certitude de l'activité des bactéries, le pH de la culture est mesuré et un dénombrement sur gélose est réalisé avant et après chaque pulvérisation. Cet essai est suivi pendant 5 mois.

III.5.2.4. Méthode de pulvérisation des bactéries en même temps (essai de pulvérisation 3)

Cette méthode consiste à pulvériser les trois microorganismes présélectionnés en même temps pendant 5 mois avec une concentration en H_2S maintenue à 30 ppm tout au long de l'essai (Figure 50). La pulvérisation de 4 secondes toutes les 4 heures est ensuite lancée pendant deux semaines, puis le milieu est changé pour les deux semaines qui suivent. De la même manière que précédemment, le pH de la culture regroupant les trois souches dans un milieu commun est mesuré et un dénombrement sur gélose est réalisé avant et après chaque pulvérisation. Cet essai est suivi pendant 5 mois.

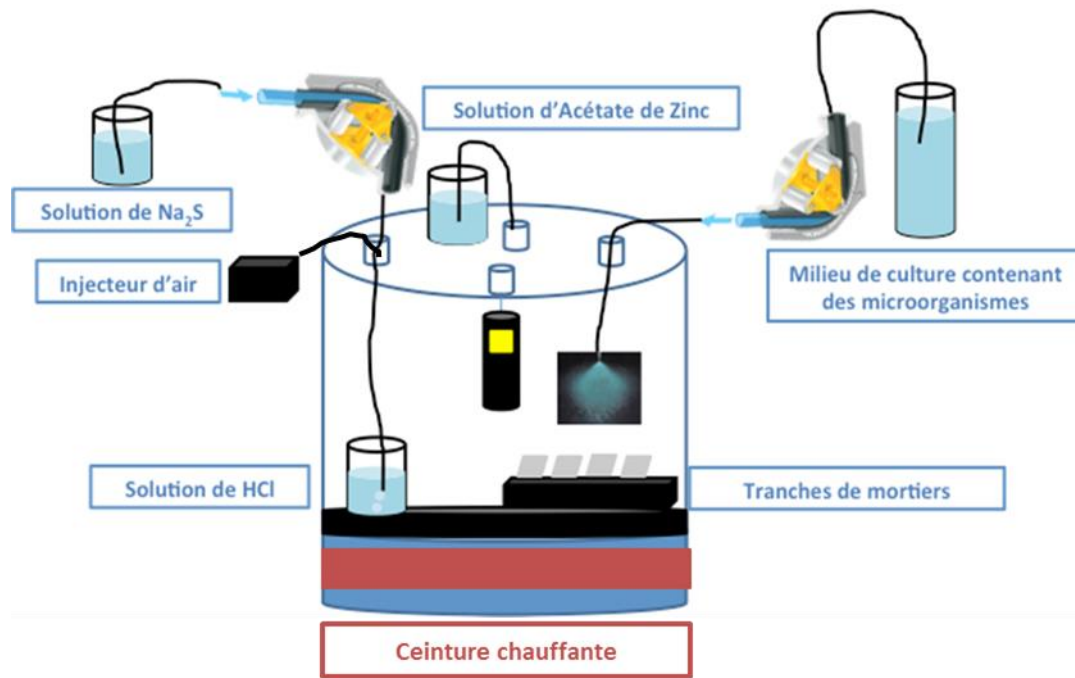


Figure 50 : Schéma des essais de pulvérisation 2 et 3 avec maintien de la source d'H₂S en continu.

III.5.2.5. Méthode de dépôt d'un biofilm artificiel

Cet essai consiste à mettre en contact les microorganismes avec les mortiers à base de ciment CEM I sous forme de tranches (comme les essais précédents), par le dépôt d'un biofilm artificiel. La fabrication d'un biofilm artificiel a déjà été réalisée dans la littérature (*Abrahamson et al., 1996; Coquet et al., 1998; Strathmann et al., 2000; Ghach et al., 2014*) sur d'autres types de substrats. Les trois bactéries sulfo-oxydantes présélectionnées (*Thiothrix nivea, Halothiobacillus neopolitanus* et *Acidothiobacillus thiooxidans*) sont repiquées dans un milieu optimal de croissance, précédemment déterminé. Les trois bactéries étudiées sont repiquées à 10% les unes indépendamment des autres 1 semaine avant le lancement de l'essai. Lors du lancement de l'essai, les trois bactéries sont centrifugées et la suspension bactérienne est versée dans le milieu optimal de croissance des trois bactéries simultanément. Un dénombrement sur gélose est réalisé, afin d'avoir le nombre de microorganismes présents dans le futur biofilm artificiel. La quantité d'agar optimale de 1%, précédemment déterminée, a été préalablement ajoutée dans le milieu commun de croissance. Les échantillons prétraités à l'H₂S sont alors trempés quelques minutes dans le milieu gélosé pas encore solidifié, puis sont placés au réfrigérateur pendant 20 minutes. Après ces 20 minutes de solidification, les échantillons sont placés dans l'enceinte dont la concentration en H₂S est fixée à 30 ppm (Figure 51). Le milieu de culture contenant les nutriments nécessaires à la croissance des microorganismes (le milieu commun de croissance dont la composition est précisée dans la partie III.5.2.1) est pulvérisé sur les mortiers régulièrement (7 secondes toutes les 4 heures). Cet essai est suivi pendant 5 mois.

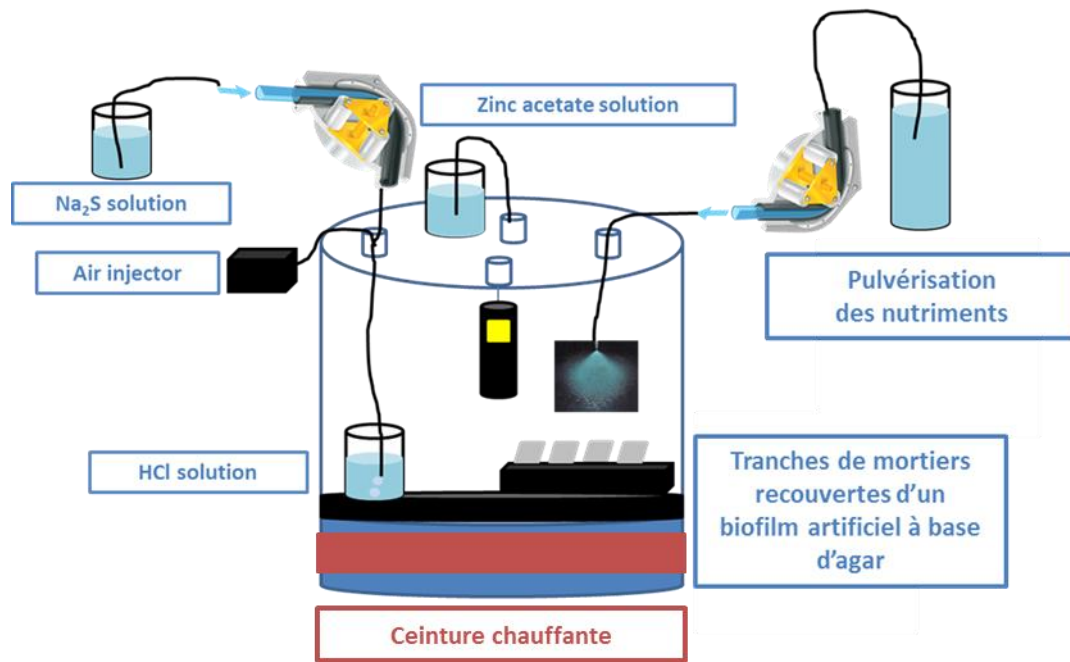


Figure 51 : Schéma de l'expérience de dépôt d'un biofilm artificiel sur des tranches de mortiers, avec de l' H_2S apporté en continu.

III.5.3. Essai d'étalement des boues activées

Pour cet essai, la boue activée, présentée précédemment (III.3.4.4), est étalée sur les tranches de mortiers à base de ciment CEM I, après centrifugation et récupération du culot. Les mortiers sont ensuite placés dans l'enceinte aux conditions contrôlées ($[\text{H}_2\text{S}] = 30 \text{ ppm}$, $T = 30^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 100\%$) pendant 6 mois, et les nutriments nécessaires à la croissance des microorganismes présents dans ces boues sont pulvérisés sur les mortiers 7 secondes toutes les 4 heures (Figure 51). Ce milieu contenant les nutriments est le même que le milieu optimal des essais précédents, sans les 50 g.L^{-1} de chlorure de sodium.

III.5.4. Analyse des échantillons

A chaque échéance (après la phase de prétraitement, après chaque cycle de pulvérisation pour les essais de pulvérisation 1 et 2 et toutes les deux semaines pour les essais de pulvérisation 3, d'immersion, de dépôt d'un biofilm artificiel et d'étalement des boues activées), les échantillons sont pesés, l'épaisseur et le pH de surface sont mesurés et l'aspect de l'échantillon est étudié. Une fois par mois, un échantillon est observé au MEB environnemental et un autre échantillon est observé au microscope optique à épifluorescence avec le colorant Dead/Live, afin de détecter la présence de bactéries (Annexe 3). Des analyses par DRX, ATG et ICP sont réalisées à l'état initial et à l'état final. Afin d'observer le front de détérioration obtenu durant ces essais, les échantillons sont enrobés dans la résine, sont sciés au milieu de la tranche et observés après polissage. Des profils de détérioration sont alors réalisés grâce à une observation au MEB une fois par mois. Des analyses par spectroscopie Raman sont aussi effectuées sur ces profils à l'état final, afin de compléter les observations obtenues au MEB, uniquement pour les essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre et en même

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

temps ainsi que pour l'essai de dépôt d'un biofilm artificiel. Tous ces résultats sont présentés dans le Chapitre VII.

III.5.5. Résumé des conditions expérimentales des différents essais

L'ensemble des conditions expérimentales utilisées pour les six essais sont récapitulées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Résumé de l'ensemble des conditions expérimentales des différents essais réalisés.

Nom de l'essai	Mortiers à base de :	Conditions du prétraitement	Conditions de l'essai biotique	Mode d'application	Microorganismes	Analyses	Durée de l'essai
Essai immersion (Partie III. 5.2.2)	CEM I	[H ₂ S] = 100 ppm T = 30 °C HR = 100% 2 semaines	[H ₂ S] = 30 ppm – produit à l'extérieur T = 30 °C HR = 100%	Immersion dans un milieu liquide contenant les microorganismes	<i>T. nivea</i> + <i>H.neopolitanus</i> + <i>A.thiooxidans</i> en même temps.	- Pesée - Epaisseur - pH - MEB-EDX - Epifluo ATG/DRX/ICP - ICP du milieu liquide	4 mois
Essai pulvérisation 1 (Partie III.5.2.3)	CEM I	[H ₂ S] = 100 ppm T = 30 °C HR = 100% 2 semaines	T = 30 °C HR = 100%	Pulvérisation des bactéries 4 secondes toutes les 4 heures	<i>T. nivea</i> → <i>H. neopolitanus</i> → <i>A. thiooxidans</i> → eau distillée	- Pesée - Epaisseur - pH - MEB-EDX - Epifluo ATG/DRX/ICP	6 mois
Essai pulvérisation 2 (Partie III.5.2.3)	CEM I	[H ₂ S] = 100 ppm T = 30 °C HR = 100% 2 semaines	[H ₂ S] = 30 ppm T = 30 °C HR = 100%	Pulvérisation des bactéries 4 secondes toutes les 4 heures	<i>T. nivea</i> → <i>H. neopolitanus</i> → <i>A. thiooxidans</i> → eau distillée	- Pesée - Epaisseur - pH - MEB-EDX - Epifluo - Raman ATG/DRX/ICP	5 mois
Essai pulvérisation 3 (Partie III.5.2.4)	CEM I	[H ₂ S] = 100 ppm T = 30 °C HR = 100% 2 semaines	[H ₂ S] = 30 ppm T = 30 °C HR = 100%	Pulvérisation des bactéries 4 secondes toutes les 4 heures	<i>T. nivea</i> + <i>H.neopolitanus</i> + <i>A.thiooxidans</i> en même temps.	- Pesée - Epaisseur - pH - MEB-EDX - Epifluo - Raman ATG/DRX/ICP	5 mois
Essai biofilm artificiel (Partie III.5.2.5)	CEM I	[H ₂ S] = 100 ppm T = 30 °C HR = 100% 2 semaines	[H ₂ S] = 30 ppm T = 30 °C HR = 100%	Dépôt d'un biofilm solide contenant les microorganismes	<i>T. nivea</i> + <i>H.neopolitanus</i> + <i>A.thiooxidans</i> en même temps.	- Pesée - Epaisseur - pH - MEB-EDX - Epifluo - Raman ATG/DRX/ICP	5 mois
Essai boue activée (Partie III.5.3)	CEM I	[H ₂ S] = 100 ppm T = 30 °C HR = 100% 2 semaines	[H ₂ S] = 30 ppm T = 30 °C HR = 100%	Étalement d'une boue activée	Consortium de microorganismes retrouvés dans les réseaux	- Pesée - Epaisseur - pH - MEB-EDX ATG/DRX/ICP	6 mois

III.6. Essais *in-situ*

Différents essais *in-situ* ont été réalisés (mis en place dans le cadre du projet FUI en 2015) afin de comparer les résultats obtenus en laboratoire avec ceux obtenus dans des conditions réelles. Ces différents essais sont répertoriés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Récapitulatif des conditions des différents essais *in-situ* étudiés

Site	Conditions		Mortiers à base de :	Analyses effectuées	Dimension des échantillons	Références
	[H ₂ S] (ppm)	T (°C)				
A	50 – 100 ppm Moyenne : 100 ppm	8 – 30°C	CEM I CEM III CAC + L * CAC + S * CAC + A *	Pesée pH Epaisseur MEB	Cylindres de 6 cm de diamètre et 14 cm de hauteur	<i>Herisson et al., 2014</i>
M1	0 – 731 ppm Moyenne : 10 ppm	8-35°C Moyenne : 17°C	CEM I CEM III CEM IV CEM V CSS CAC	Pesée pH Epaisseur MEB	Cylindres de 3 cm de diamètre et 8 cm de hauteur	<i>FUI Duranet</i>
M2	0 – 136 ppm Moyenne : 15 ppm	7 – 35°C Moyenne à 18°C	CEM I CEM III CEM IV CEM V CSS CAC	Pesée pH Epaisseur MEB	Cylindres de 3 cm de diamètre et 8 cm de hauteur	<i>FUI Duranet</i>
M3	3 – 44 ppm Moyenne à 7 ppm	9 – 32°C Moyenne à 18°C	CEM I CEM III CEM IV CEM V CSS CAC	Pesée pH Epaisseur MEB	Cylindres de 3 cm de diamètre et 8 cm de hauteur	<i>FUI Duranet</i>

*CAC + L : mortier à base de sable et de ciment composé de CAC et de laitiers de haut-fourneau ; CAC+S : mortier à base de sable et de ciment CAC ; CAC + A : mortier à base d'ALAG et de ciment CAC.

III.7. Méthodes analytiques utilisées

Les différentes méthodes analytiques utilisées dans cette étude sont résumées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Caractéristiques des méthodes analytiques utilisées dans cette étude

Techniques d'analyse	Objectifs	Marque de l'appareil	Conditions d'analyses	Particularités
MEB - EDX	Détermination du type de cristaux formés	Quanta 400 de chez FEI EDAX DX 4i par Oxford	-Haut vide pour essais sans bactérie -Faible vide pour essais avec bactéries -Tension : 20 kV -Taille des spots : 5 -Distance de travail : 10 mm	MEB environnemental permettant l'observation de bactéries (fonctionnement en faible vide) et de matériaux non conducteurs.
ICP	Détermination de la quantité d'éléments présents dans l'échantillon	-Ultima 2000 de la marque Jobin-Yvon	-Monochromateur Czemy-Turner de 0,64 m de focale -Réseau holographique haute luminosité de 4320 traits.mm ⁻¹ -Surface du réseau 80x100mm -2 détecteurs hautes dynamiques	- Attaque acide HNO ₃ (1/50 ^{ème}) -Introduction du liquide par un gaz d'argon dans le plasma sous forme d'aérosol
CI (chromatographie ionique)	Détermination et quantification des anions présents dans les échantillons	-DIONEX -Cartouche d'éluant RFC-30 Générateur EGC III -Colonne AS15 (2,5 mm de diamètre et 250 mm de hauteur) -Précolonne AG15 -Surpresseur électrolytique AERS 500	-Utilisation du KOH comme éluant avec une concentration allant de 0,1 à 100 mM et un débit de 0,01 à 3 mL.min ⁻¹ . -Détection par conductimétrie ou UV/VIS -Logiciel informatique Chromeleon	Détection des espèces sulfurées aqueuses

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

Epifluorescence	Détection des bactéries par épifluorescence	Carl ZEISS Axio Scope A.1	<p>2 colorants :</p> <p>-<u>Kit Dead/Live</u> :</p> <p>Syto 9 (λexcitation/emission)= 470/540 nm) coloration verte</p> <p>Propidium iodide (λexcitation/emission= 470/635 nm) coloration rouge</p> <p>-<u>Acridine orange</u> :</p> <p>λexcitation/emission=460/650 nm coloration verte (association ARN)</p> <p>λexcitation/emission = 500/526 nm coloration rouge (association avec ADN)</p>	<p>La coloration verte représente les bactéries vivantes (association avec l'ARN, bactéries en cours de multiplication)</p> <p>La coloration rouge représente les bactéries vivantes et mortes (association avec l'ADN).</p>
DRX	Détermination de la présence des phases cimentaires	-Diffractomètre PHILLIPS PW 1830	<p>-Rayonnement $K\alpha$ du cobalt</p> <p>-Echantillons broyés à 80 microns</p> <p>-Programmes GOEHNER et GARBAUSKAS</p> <p>-Base de donnée JCPDS</p>	
ATG	Quantification des principales phases de l'échantillon	Analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409E	<p>-Prise d'essai à 160 mg placée dans un creuset en platine taré et calciné</p> <p>-Chauffage de 25°C à 1250°C à 10°C.min⁻¹ sous balayage d'azote (80 mL.min⁻¹)</p>	Calibration réalisée avec la norme ISO 9001
Porosité Mercure	Détermination de la porosité globale et de la distribution des tailles de pore	Porosimètre Micromeritics AutoPore IV 9500 V1.03	<p>-Mise sous vide</p> <p>-Incorporation de mercure</p>	Temps d'équilibrage de 20 secondes pour les faibles pressions et de 5 min pour les pressions élevées

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

Porosité à l'eau	Détermination de la porosité globale des échantillons		<p style="text-align: center;"><u>Matériels :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> -Un dessiccateur -Une pompe à vide -Un piège à eau -Un tuyau -Un grand récipient rempli d'eau -Une balance -Séchage des échantillons à 40°C 	Ces mesures ont fait l'objet d'une norme (NF P18-459).
HPLC	Détermination et quantification des composants d'un milieu liquide	<ul style="list-style-type: none"> -Waters 600 Controller -Waters 2998 Photodiode array detector -Waters 2707 Autosampler 	<ul style="list-style-type: none"> -T = 20°C (système de thermostatisation) -2 colonnes en série silice greffée octyl (250 mm x 4 mm) -Détection aux UV (200-400nm) et par conductimétrie -Résine échangeuse d'ions 	<ul style="list-style-type: none"> -Utilisation d'un passeur d'échantillons -Utilisation du logiciel Empower Pro
Surface spécifique BET	Détermination de la surface spécifique d'un matériau par adsorption/désorption d'azote	Micromeritics modèle ASAP 2010		Les mortiers sont concassés avant analyse
Spectroscopie Raman	Détermination de la composition cristalline d'un matériau par un signal signature de chacun d'entre eux	Renishaw, inVia Raman Microscope		Ces analyses sont réalisées sur les profils des mortiers enrobés dans la résine et polis.

III.8. Conclusions

La caractérisation initiale des matériaux utilisés tout au long de l'étude, des microorganismes sélectionnés ainsi que l'ensemble des méthodes expérimentales et analytiques réalisées ont été présentés dans ce chapitre.

Les matériaux choisis pour cette étude sont des mortiers basés sur six types de ciments: CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS. Les microorganismes sélectionnés sont deux bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles (*T. nivea* et *H. neopolitanus*), une bactérie sulfo-oxydante acidophile (*A. thiooxidans*) et des boues activées. Des méthodes expérimentales sont utilisées afin de calculer la quantité d'acide produit par ces microorganismes. La production de l'hydrogène sulfuré est réalisée par la réaction chimique entre une solution d'acide chlorhydrique et de sulfure de sodium. Cette production peut être réalisée à l'intérieur ou à l'extérieur des enceintes utilisées. Différentes méthodes d'application des microorganismes sont proposées : la méthode de pulvérisation des microorganismes, la méthode de dépôt d'un biofilm artificiel, la méthode d'immersion et la méthode d'étalement des boues activées. Les données acquises permettront de définir un essai accéléré et optimisé qui sera présenté dans le chapitre VIII, et dont les résultats seront comparés avec les résultats issus d'essais *in-situ* réalisés dans des réseaux d'assainissement.

III.9. Références bibliographique

- Abrahamson M., Lewandowski Z., Geesey G., Skjåk-Bræk G., Strand W. et Christensen B.E., 1996, « Development of an artificial biofilm to study the effects of a single microcolony on mass transport », *J. Microbiol. Methods* 26: 161–169.
- Alexander M. G. et Fourie C., 2010, « Performance of sewer pipe concrete mixtures with Portland and Calcium Aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack », *Materials and Structures* 44 (1): 313–30.
- Alexander M. G., Goyns A. et Fourie C.W., 2008, « Experiences with a full-scale experimental sewer made with CAC and other cementitious binders in Virginia, South Africa », *In Proceedings, calcium aluminate cements, the centenary conference*. IHS BRE Press, Bracknell, 279–292.
- Andersson R. et Hedlund B., 1983, « HPLC analysis of organic acids in lactic acid fermented vegetables », *Z. Für Lebensm.-Unters. Forsch.* 176 : 440–443.
- Blight K.R. et Ralph D.E., 2008, « Aluminium sulphate and potassium nitrate effects on batch culture of iron oxidizing bacteria », *Hydrometallurgy* 92 (3-4): 130-134.
- Colas J., 2012, « Etude de la valorisation des déblais de chantiers de tunnels en granulats à béton », thèse soutenue à l'Université Paris-Est, Marne-La-Vallée.
- Coquet L., Junter G.A. et Jouenne T., 1998, « Resistance of artificial biofilms of *Pseudomonas aeruginosa* to imipenem and tobramycin », *J. Antimicrob. Chemother.* 42: 755–760.
- Ghach W., Etienne M., Urbanova V., Jorand F.P.A. et Walcarius A., 2014, « Sol-gel based "artificial" biofilm from *Pseudomonas fluorescens* using bovine heart cytochrome c as electron mediator », *Electrochem. Commun.* 38: 71–74.

Chapitre III : Matériaux et protocoles expérimentaux

Goyns A., 2001, « Calcium aluminate cement linings for cost-effective sewers », In International conference on calcium aluminate cements, 617–6319.

Gu J.D., Ford T.E., Berke N.S. et Mitchell R., 1998, « Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium* », *International Biodeterioration & Biodegradation* 41 (2): 101-9.

Herisson J., Guéguen-Minerbe M., Van Hullebusch E.D. et Chaussadent T., 2014, « Behaviour of different cementitious material formulations in sewer networks », *Water Science & Technology* 69 (7): 1502.

Moranville-Regourd M., 1998, « Cement made from blastfurnace slag », *Lea's Chemistry of cement and concrete* (11. 8, Supersulfated cement), Arnold.

Norme FD P18-011, 2009, « Béton - Définition et classification des environnements chimiquement agressif- Recommandations pour la formulation des bétons ».

Norme P 15-319, 2014, « Liants hydraulique – Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates ».

Norme EN 197-1, 2012, « Ciment – Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants ».

Norme NF EN 15743, 2010, « Ciment sursulfaté. Composition, spécifications, et critères de conformité ».

Norme EN 14647, 2006, « Ciment d'aluminate de calcium – Composition, spécifications et critères de conformité ».

Norme NF P18-459, 2010, « Béton - Essai pour béton durci – Essais de porosité et de masse volumique ».

Okabe S., Odagiri M., Ito, T. et Satoh H., 2007, « Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems », *Applied and Environmental Microbiology* 73 (3): 971-80.

Shiers D.W., Blight K.R., Ralph D.E., 2005, « Sodium sulphate and sodium chloride effects on batch culture of iron oxidising bacteria », *Hydrometallurgy* 80: 75-82.

Strathmann M., Griebe T. and Flemming H.-C., 2000, « Artificial biofilm model – a useful tool for biofilm research », *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 54: 231–237.

Sun X., Jiang G., Bond P.L., Wells T. et Keller J., 2014, « A Rapid, non-destructive methodology to monitor activity of sulfide-induced corrosion of concrete based on H₂S uptake rate », *Water Research* 59 (août): 229-38.

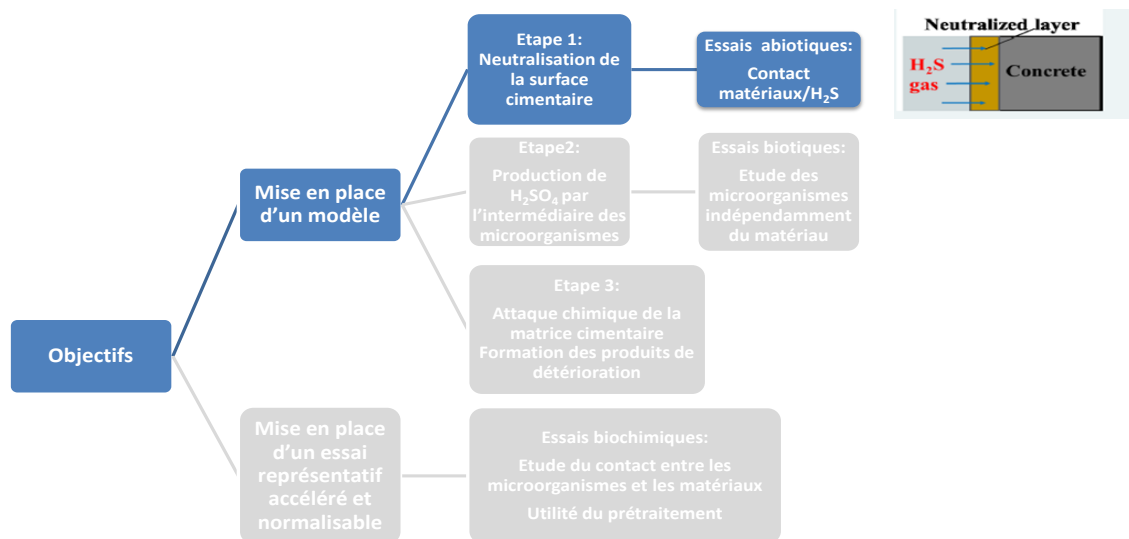
Tusseau D. et Benoît C., 1986, « Routine high-performance liquid chromatographic determination of carboxylic acid in wine and champagne », *J. Chromatography* 395, 323–333.

Vollertsen J., Nielsen A.H., Jensen H.S., Wium-Andersen T. et Hvitved-Jacobsen T., 2008, « Corrosion of concrete sewers—The kinetics of hydrogen sulfide oxidation », *Science of The Total Environment* 394 (1): 162-70.

Yuan H., Dangla P., Chatellier P. et Chaussadent T., 2015, « Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack », *Cement and Concrete Research* 70: 29-38.

Chapitre IV

Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires



IV. 1. Introduction

Ce chapitre se focalise uniquement sur la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement. Comme il a été précisé dans la synthèse bibliographique, l'hydrogène sulfuré est présent de manière plus ou moins importante dans les réseaux d'assainissement. Ce gaz va dans un premier temps interagir avec le béton puis abaisser son pH de surface à des valeurs appropriées au développement des microorganismes.

Ce chapitre vise à améliorer les connaissances sur les mécanismes d'interaction entre l'hydrogène sulfuré (H_2S) et les matériaux cimentaires. La compréhension de ces mécanismes s'articule autour de quatre principaux objectifs. Le premier objectif consiste à évaluer la cinétique d'adsorption de l' H_2S et de déterminer l'influence de différents paramètres. Le deuxième objectif vise à évaluer l'intégrité du matériau cimentaire lors du contact avec l' H_2S . Le troisième objectif porte sur l'étude de la cinétique d'oxydation de l' H_2S et sur l'évaluation de l'impact de la nature des matériaux cimentaires. Enfin, le quatrième et dernier objectif est de modéliser la réduction abiotique du pH lors du contact entre l' H_2S et différents matériaux cimentaires.

IV. 2. Méthodologie

IV.2.1. Rappel des conditions des essais abiotiques

Les protocoles des essais abiotiques ont été présentés dans le Chapitre III (III.4.1 et III.4.2). Les deux essais réalisés pour cette partie sont les essais d'adsorption de l' H_2S et l'essai d'exposition à l' H_2S pendant 6 mois. La température est maintenue à 30°C pour ces deux essais. Les matériaux cimentaires utilisés dans cette étude sont des mortiers à base de six types de ciment : CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS. La caractérisation initiale de ces différents mortiers est présentée dans le chapitre III (2.2). Ces mortiers sont découpés sous forme de tranches de 2x2x0,2 cm.

Pour les essais d'adsorption de l' H_2S , différents paramètres sont étudiés :

- L'impact du type de matériau cimentaire ;
- L'impact de l'humidité relative ;
- L'impact de la concentration nominale en H_2S ;
- L'impact de la préexposition à l' H_2S .

Chaque essai d'adsorption est réalisé deux fois afin d'estimer si les résultats obtenus sont reproductibles ou non.

Les analyses effectuées pour l'essai d'exposition à l' H_2S pendant 6 mois sont une pesée des échantillons, des mesures de l'épaisseur et du pH de surface toutes les deux semaines, une observation au MEB de la surface des échantillons une fois par mois et la réalisation d'une coupe transversale des échantillons à l'état initial et final (au bout de 6 mois) pour des observations de la

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

pénétration des espèces soufrées. De plus, une analyse par spectroscopie Raman est réalisée sur les échantillons à l'état initial et final et les résultats sont présentés dans l'Annexe 2. Les résultats obtenus au MEB-EDX permettent de déterminer les espèces soufrées solides formées en surface des échantillons et d'obtenir une analyse semi-quantitative des éléments présents. Des analyses quantitatives par chromatographie ionique des espèces soufrées formées lors de l'exposition à l' H_2S et par ATG pour tous les matériaux cimentaires de l'étude, sont en parallèle menées et les résultats sont présentés dans l'Annexe 2.

IV.2.2. Modélisation de la neutralisation de la surface cimentaire

La modélisation de cette première étape des mécanismes de biodétérioration (réduction abiotique du pH de surface) a été mise en place lors d'une étude antérieure (*Yuan et al., 2015*). Ce modèle est un modèle de transport réactif dont les principales équations sont détaillées dans le chapitre I (I.3.2). Pour la neutralisation de la surface cimentaire, la première étape est l'adsorption de l' H_2S selon une loi puissance et la deuxième étape est la réaction entre le matériau cimentaire et l'hydrogène sulfuré.

Après avoir calculé le taux d' H_2S adsorbé expérimentalement dans différentes conditions, une minimisation des moindres carrées est réalisée dans le but d'adapter les valeurs k et n de la loi d'adsorption de l' H_2S (Equation I-12) aux différents paramètres étudiés (évolution de l'humidité relative et du type de matériau).

IV.3. Résultats des essais abiotiques

IV.3.1. Etude de la cinétique d'adsorption de l' H_2S

IV.3.1.1. Impact de la présence des matériaux cimentaires

Les premières comparaisons réalisées sont l'évolution de la concentration en H_2S en fonction du temps et l'évolution du taux d' H_2S adsorbé en fonction de la concentration en H_2S , pour un réacteur sans matériau cimentaire et pour un réacteur en présence de matériaux cimentaires (moyenne sur tous les matériaux étudiés pour les essais abiotiques) (Figure 52). Les matériaux cimentaires ont été pré-exposés pendant 3 mois à une humidité relative de 100% ou de 75%, leur permettant d'atteindre l'équilibre hydrique correspondant à ces deux humidités relatives.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

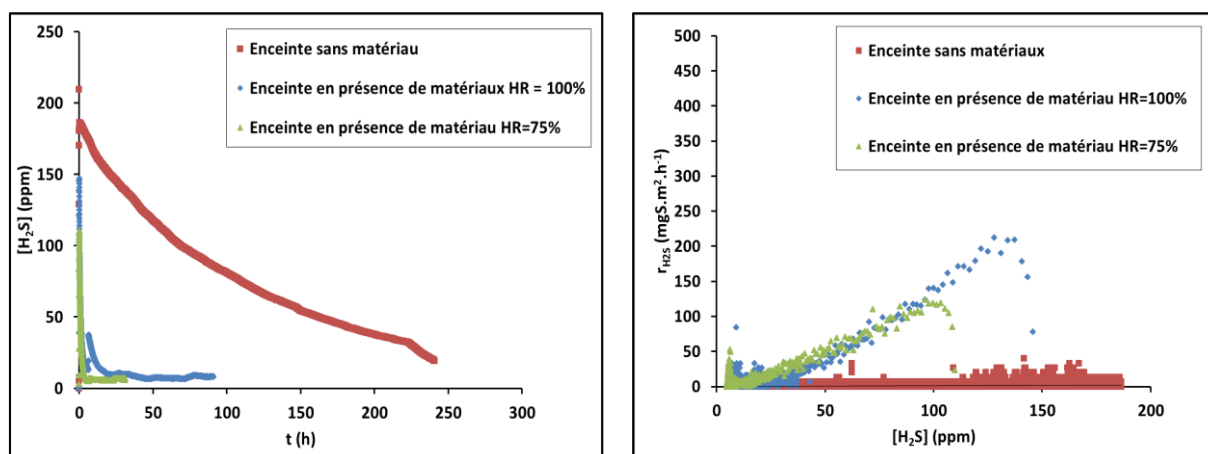


Figure 52 : Evolution de la concentration en H₂S en fonction du temps (à gauche) et évolution du taux d'H₂S adsorbé en fonction de la concentration en H₂S (à droite) pour une enceinte ne contenant pas de matériaux (courbe rouge) et pour une enceinte contenant des matériaux cimentaires mis en équilibre à HR = 100 % (courbe bleue) et à HR= 75% (courbe verte). Ces courbes ont été obtenues en faisant la moyenne sur tous les matériaux étudiés pour les essais abiotiques.

Une première approximation est réalisée où l'évolution du taux d'H₂S adsorbé en fonction de la concentration en H₂S est considérée linéaire quelles que soient les conditions de l'essai d'adsorption (aux deux humidités relatives). Deux principaux critères sont donc retenus pour l'ensemble de l'étude : le taux d'H₂S adsorbé maximum et le taux d'H₂S adsorbé généralisé. Le taux d'H₂S adsorbé maximum est défini par la valeur maximale atteinte en mg·m⁻²·h⁻¹ et le taux d'H₂S adsorbé généralisé représente la pente de l'évolution du taux d'H₂S adsorbé en fonction de la concentration en H₂S, en mg·m⁻²·h⁻¹·ppm⁻¹. Le taux d'H₂S adsorbé généralisé représente, pour l'ensemble de l'étude, la cinétique d'adsorption de l'H₂S.

L'impact de la présence des matériaux cimentaires est très important. En effet, la concentration en H₂S dans le réacteur atteint 0 ppm après 10 jours lorsque le réacteur est vide, et seulement quelques heures lorsque les matériaux sont présents. On peut en conclure que la cinétique d'adsorption de l'H₂S sur les matériaux cimentaires est très rapide. En effet, le taux d'H₂S adsorbé généralisé est 116 fois plus grand pour le réacteur contenant des matériaux par rapport au réacteur vide et le taux maximum d'H₂S adsorbé atteint est d'environ 200 mg·m⁻²·h⁻¹ dans un réacteur contenant des matériaux, alors qu'il est inférieur à 25 mg·m⁻²·h⁻¹ pour le réacteur vide.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

IV.3.1.2. Impact de l'humidité relative et de la nature du matériau cimentaire

Dans une deuxième partie, les taux d'H₂S adsorbé généralisés pour des matériaux pré-exposés à une humidité relative de 75% sont comparés aux taux d'H₂S adsorbé généralisés pour des matériaux pré-exposés à une humidité relative de 100%, pour chaque matériau étudié (CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) (Figure 53). Les taux d'H₂S adsorbé généralisés obtenus ainsi que les taux maximum d'H₂S adsorbé atteints sont répertoriés dans le Tableau 16, pour chaque matériau et aux deux humidités relatives étudiées.

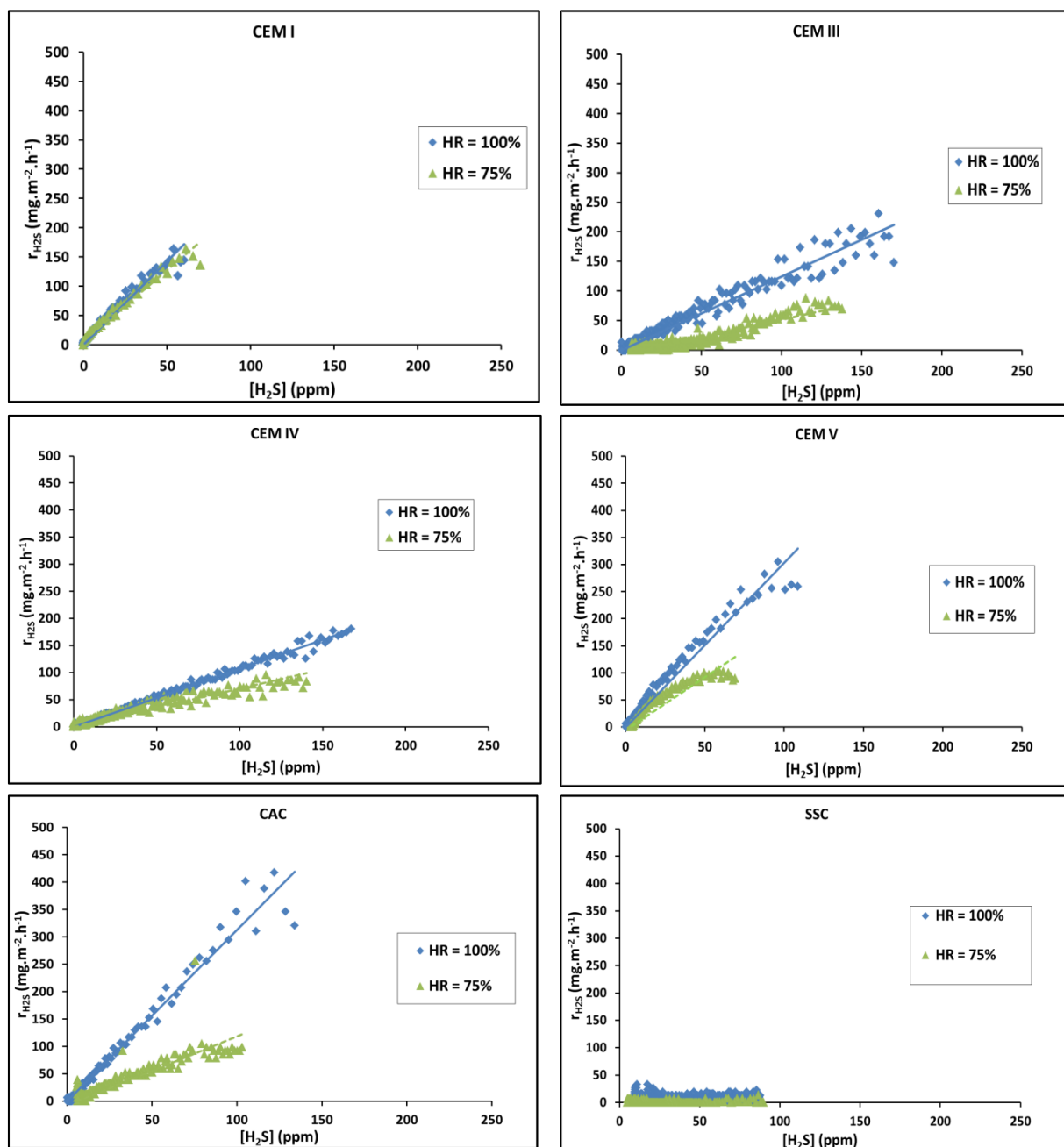


Figure 53 : Evolutions du taux d'H₂S adsorbé en fonction de la concentration en H₂S pour tous les types de mortiers (CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) mis en équilibre à HR = 100% (courbes bleues) et à HR = 75% (courbes vertes).

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Tableau 16 : Taux d'H₂S adsorbé généralisés en mg.m⁻².h⁻¹.ppm⁻¹ et taux d'H₂S adsorbé atteints en mg.m⁻².h⁻¹ obtenus pour l'ensemble des matériaux étudiés (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) et aux deux humidités relatives étudiées (HR = 75 ou 100%).

Matériaux	HR(%)	Taux d'H ₂ S adsorbé généralisés (mg.m ⁻² .h ⁻¹ .ppm ⁻¹)	Taux d'H ₂ S maximum atteint (mg.m ⁻² .h ⁻¹)
CEM I	100	2,56 – 2,81	165 - 164
CEM III	100	1,92 – 1,25	199 - 231
CEM IV	100	1,38 – 1,54	142 - 219
CEM V	100	2,89 – 3,63	281 - 356
CAC	100	3,10 – 3,20	398 – 438
CSS	100	0,05 – 0,19	12,8 – 19,2
CEM I	75	2,90 – 2,35	159 - 165
CEM III	75	0,49 – 0,98	81,3 – 126
CEM IV	75	0,71 – 0,75	89,4 – 94,3
CEM V	75	0,77 – 1,66	59,2 – 83,1
CAC	75	0,35 – 0,89	99,1 - 103
CSS	75	0,04 - 0,09	8,32 - 14,7

Pour chaque type de matériau cimentaire et chaque humidité relative, les deux valeurs obtenues pour les deux essais réalisés sont présentées afin de mettre en évidence la répétabilité de l'essai. Les valeurs obtenues sont assez dispersées mais la comparaison entre les matériaux cimentaires et entre les humidités relatives est quand-même possible. Les courbes de la Figure 53 sont tracées à partir des valeurs moyennées.

Pour les mortiers à base des ciments CEM III, CEM IV, CEM V et CAC, les taux d'H₂S adsorbé généralisés obtenus pour une humidité relative de 75% sont inférieurs aux taux d'H₂S adsorbé généralisés obtenus pour une humidité relative de 100%. Le pH de surface des mortiers prétraités à ces deux humidités relatives est compris entre 11 et 13. A de telles valeurs, l'H₂S se dissout en ions sulfides (S²⁻) (l'H₂S reste sous cette forme compte tenu des pka relatifs à ces composés (*Pomeroy et al., 1990*)) dans la couche d'eau formée à la surface des mortiers pré-exposés à ces deux humidités relatives. La concentration en H₂S gazeux est alors égale à 0 ppm dans le réacteur. Cette couche d'eau formée sur la surface des matériaux est plus épaisse à 100% qu'à 75% (*Assay et al., 2006*). L'épaisseur de cette couche joue un rôle sur la quantité totale d'H₂S qu'elle peut adsorber. Plus cette couche est fine, plus la couche est rapidement saturée en H₂S, limitant son adsorption. Ainsi, l'H₂S qui s'adsorbe sur la surface du matériau, se dissout plus vite à 100% qu'à 75% (Tableau 1). Ce résultat n'est pas observé pour les mortiers à base de ciments CEM I et CSS, pour lesquels les cinétiques d'adsorption sont pratiquement équivalentes aux deux humidités relatives étudiées (Tableau 16).

De manière générale, les matériaux cimentaires ne réagissent pas de la même manière à l'adsorption de l'H₂S. Par exemple, les mortiers à base de ciments CAC et CEM V ont une cinétique d'adsorption plus rapide et atteignent des taux maximum d'H₂S adsorbé plus importants que les mortiers à base de ciments CEM III et CEM IV pour les deux humidités relatives (Tableau 16). Les mortiers à base de ciment CEM I ont une cinétique d'adsorption aussi importante que les mortiers à base de ciments CAC et CEM V mais atteignent des taux maximum d'H₂S adsorbé aussi bas que les mortiers à base de ciments CEM III et CEM IV (Tableau 16). L'explication qui justifierait la différence de comportement pour les mortiers à base de ciment CEM I est à ce jour non déterminée. Il est possible que la teneur

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

en ions calcium solubles (issus de la portlandite) joue un rôle important, ce matériau à base de ciment CEM I étant le seul ayant une quantité élevée pour ce composé.

L'approximation linéaire pour les essais d'adsorption réalisés à 75% d'humidité relative sera critiquée par la suite (3.4.1), mais cette approximation permet quand même de comparer les résultats obtenus aux deux humidités.

Les mortiers à base de ciment CSS ont un comportement différent puisque le taux d' H_2S maximum atteint et le taux d' H_2S adsorbé généralisé sont très faibles (Tableau 16). Ce résultat s'explique par la réactivité de l' H_2S vis-à-vis du matériau, qui contient à l'état initial une quantité plus importante de soufre (environ 5% en masse de SO_3), sous forme de gypse et d'ettringite dans le mortier.

IV.3.1.3. Impact de la concentration en H_2S

Cette partie vise à comparer les cinétiques d'adsorption obtenues pour les mortiers à base de ciment CEM III, à deux concentrations en H_2S nominales dans le réacteur (20 et 100 ppm) (Figure 54). L'étude a été réalisée uniquement sur les mortiers à base de ciment CEM III.

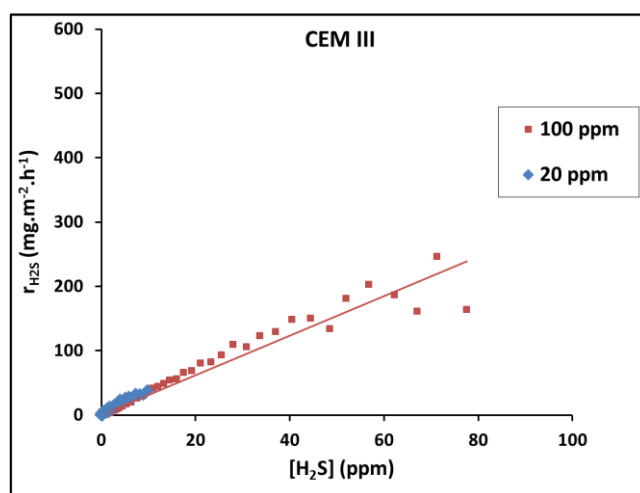


Figure 54 : Evolution du taux d' H_2S adsorbé en fonction de la concentration en H_2S pour les mortiers à base de ciment CEM III pour $[H_2S] = 20$ ppm (courbe bleue) et pour $[H_2S] = 100$ ppm (courbe rouge).

L'évolution du taux d' H_2S adsorbé en fonction de la concentration en H_2S montre une cinétique d'adsorption identique à 20 ppm et à 100 ppm (les taux d' H_2S adsorbé généralisés sont égaux à 4,1 et 3,9 $mg.m^{-2}.h^{-1}.ppm^{-1}$ à une concentration en H_2S de 20 et 100 ppm respectivement). Comme explicité dans la littérature, lorsque la concentration en H_2S augmente, le pH de la surface cimentaire exposée diminue plus vite, dans le cas des ciments CEM I (Joseph et al., 2012 ; Yuan et al., 2015). Ici, lorsque la concentration en H_2S augmente, le taux d' H_2S maximum adsorbé par les mortiers présents dans l'enceinte augmente (environ 200 $mg.m^{-2}.h^{-1}$ à 100 ppm contre 70 $mg.m^{-2}.h^{-1}$ à 20 ppm), mais la cinétique d'adsorption ne change pas. Autrement dit, à un temps t donné, les mortiers présents dans l'enceinte, où la concentration en H_2S est de 100 ppm, ont adsorbé une plus grande quantité d'ions H^+ , que les mortiers présents dans l'enceinte, où la concentration en H_2S est de 20 ppm. Ainsi, à ce même temps t , le pH est plus bas lorsque la concentration en H_2S est élevée. Ces résultats sont en accord avec la littérature.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

IV.3.1.4. Discussion sur l'impact du type de matériau cimentaire sur l'adsorption de l'H₂S

L'objectif de l'étude est d'apporter une explication concernant l'impact du matériau cimentaire sur la cinétique d'adsorption de l'H₂S. Trois groupes sont mis en évidence parmi les matériaux cimentaires choisis (Figure 55) et sont listés dans l'ordre de ceux ayant la cinétique d'adsorption la plus rapide à la plus lente, avec comme critère les taux d'H₂S adsorbé généralisés (c'est-à-dire la pente de l'évolution du taux d'H₂S adsorbé en fonction de la concentration en H₂S). Toute cette étude est basée sur les taux d'H₂S adsorbé généralisés obtenus à une humidité relative de 100%. C'est en effet l'humidité relative la plus couramment mesurée dans les réseaux d'assainissement.

- Le premier groupe est constitué des mortiers à base de ciments CEM V, CAC et CEM I;
- Le deuxième groupe est constitué des mortiers à base de ciments CEM III et CEM IV;
- Le troisième groupe est constitué des mortiers à base de ciment CSS.

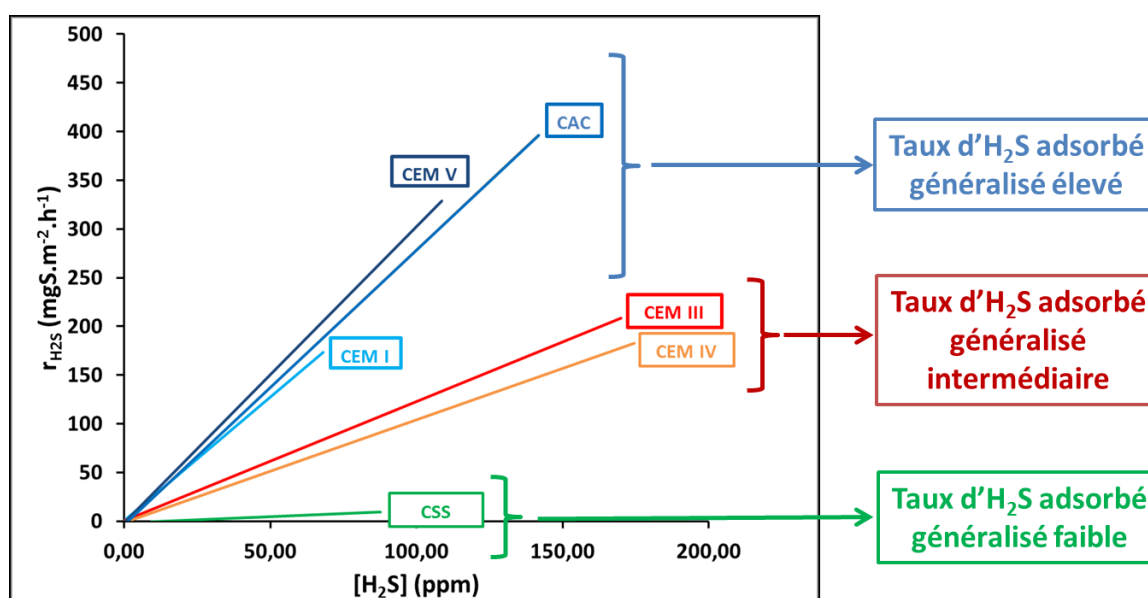


Figure 55 : Récapitulatif de l'impact du type de matériaux cimentaires sur le taux d'H₂S adsorbé pour une préexposition des mortiers à 100% d'humidité relative.

Les mortiers ont tous été pré-exposés à 100% d'humidité relative pendant 3 mois avant la réalisation de l'essai d'adsorption. Une couche d'eau est donc présente à la surface de ces différents mortiers, comme précisé dans la partie précédente, et cette couche d'eau est constituée des principaux ions issus des phases les plus solubles du mortier. La surface spécifique du matériau n'est donc pas considérée car le matériau cimentaire est saturé. Ces ions présents en surface, en plus ou moins grande quantité selon la nature du ciment, vont donc jouer un rôle sur la cinétique d'adsorption de l'H₂S.

Les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS sont principalement constitués des phases suivantes : la portlandite, les C-S-H, l'ettringite, les hydrates alumineux pour les mortiers à base de ciment CAC (C₂AH₈ et l'hydrogrenat de formule C₃AH₆), la gibbsite et le gypse. Le Tableau 17 répertorie les taux d'H₂S adsorbé généralisés obtenus pour chaque mortier, les quantités d'oxydes (Fe₂O₃ et SO₃) présents dans les ciments initiaux, mesurées par ICP (III.2.1) et les

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

quantités des phases les plus solubles après 28 jours d'hydratation. Parmi les phases cimentaires précédemment citées exceptés les composés alumineux, les phases les plus solubles pour les ciments Portland sont la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec des constantes de dissolution respectivement égales à $10^{-5,2}$ et $10^{-4,5}$. En effet, les autres phases constitutives de ce type de mortiers sont très peu solubles avec une constante de dissolution de 10^{-28} pour les C-S-H et de 10^{-112} pour l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{OH}_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Concernant les mortiers à base de ciment CAC, la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) est la phase la plus soluble avec une constante de dissolution de 10^{-68} contre des valeurs égales à 10^{-81} et 10^{-89} respectivement pour C_2AH_8 et pour l'hydrate alumineux stable (l'hydrogrenat de formule brute $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{OH}_{12}$). Après 28 jours d'hydratation, la portlandite est présente pour l'ensemble des mortiers à base de ciments Portland (CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V) mais n'est pas présente pour les mortiers à base de ciments CAC et CSS. La gibbsite n'est pas présente (quantité nulle) pour les mortiers à base de ciments Portland et à base de ciment CSS, mais est présente pour les mortiers à base de ciment CAC. Pour le gypse, il est présent uniquement pour les mortiers à base de ciment CSS après 28 jours d'hydratation comme le montre l'image MEB réalisée sur le mortier avant toute exposition à l' H_2S (Figure 56). Les valeurs notées dans le Tableau 17 pour les espèces soufrées, correspondent à la perte de masse mesurée par ATG au-dessus de 1200°C pour tous les mortiers et cette perte de masse est associée au départ du SO_3 du gypse et de l'ettringite contenus sous forme de sulfate dans ces mortiers après les 28 jours d'hydratation. Ces valeurs ne donnent qu'une estimation de la quantité de gypse pour le mortier à base de ciment CSS car le départ du SO_3 pour l'ettringite est aussi pris en compte dans cette mesure.

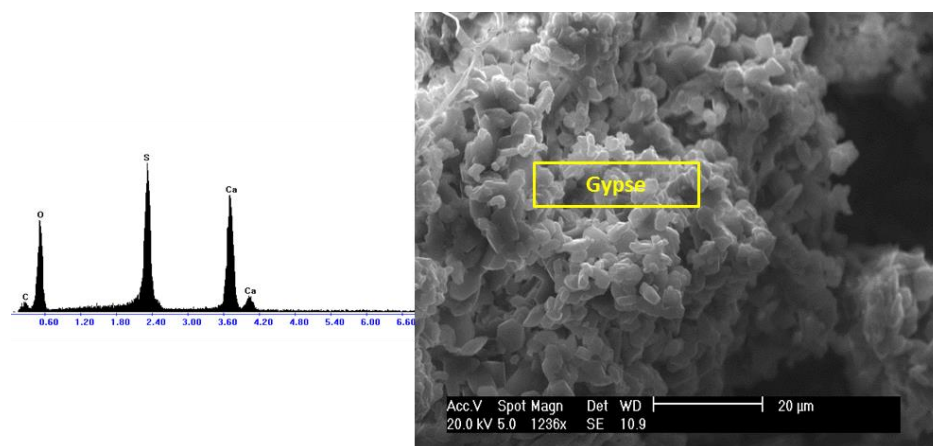


Figure 56 : Image MEB des cristaux de gypse présents à l'état initial (après 28 jours d'hydratation) pour le mortier à base de ciment CSS, et le spectre EDX associé.

Trois facteurs peuvent, d'après la littérature (Chiu et Meehan, 1977; Zhang et Millero, 1992; Gholami et al., 2009; Siefers, 2010; Herisson et al., 2013), impacter la cinétique d'adsorption de l' H_2S : les teneurs en ions métalliques (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , ...), en ions hydroxydes ainsi que la teneur en ions sulfates, dans la couche d'eau présente à la surface des mortiers.

Chiu et Meehan (1977) et Zhang et Millero (1992) ont étudié l'impact de différents ions métalliques (Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}) sur la cinétique d'oxydation et donc d'adsorption de l' H_2S et ont montré que les ions fers étaient les plus impactants. En effet, grâce à des réactions d'oxydo-réduction simples, les ions Fe^{3+} sont couramment utilisés pour neutraliser l' H_2S (Gholami et al., 2009), selon l'équation IV – 1.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires



Ces ions fer ont donc un rôle catalyseur. Ainsi, plus la couche d'eau formée à la surface des mortiers contient des ions Fe^{3+} , plus l'adsorption de l' H_2S sera rapide.

Les ions hydroxyles catalysent la neutralisation de l' H_2S . En effet, la soude est très utilisée pour capter l' H_2S suivant l'équation IV - 2, en l'oxydant.



La portlandite et la gibbsite sont des phases solubles et provoquent la présence d'ions calcium, aluminium et hydroxyles dans la couche d'eau formée à la surface des mortiers. Si ces phases sont présentes en quantité importante dans le mortier, la teneur en ions hydroxyles dans la couche d'eau est donc plus importante, provoquant une accélération de la vitesse d'adsorption de l' H_2S .

Le dernier facteur à prendre compte est la quantité initiale de sulfate au sein des différents mortiers. En effet, les essais d'adsorption ont montré un taux d' H_2S adsorbé généralisé très faible ($1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$ en moyenne) pour les mortiers à base de ciment CSS (Figure 53). Ces ciments ont une quantité de sulfate initiale supérieure aux autres ciments (III.2.1 et Tableau 17), principalement sous forme de gypse et d'ettringite après 28 jours d'hydratation. La cinétique d'adsorption est donc plus lente pour ce type de mortier, en raison de la réactivité de l' H_2S vis-à-vis du gypse déjà présent dans le matériau. Ainsi, plus la teneur en ions sulfates sous forme de gypse est importante, plus la cinétique d'adsorption de l' H_2S est lente.

L'impact plus ou moins fort de la composition chimique de l'ensemble de ces mortiers, est présenté dans le Tableau 18, en associant à chacun des matériaux, les signe « + » ou « - » en fonction de son aspect favorable ou non à l'adsorption de l' H_2S et donc à une augmentation ou diminution de la vitesse d'adsorption de ce gaz.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Tableau 17 : Principaux résultats et valeurs des facteurs favorisant l'adsorption de l'H₂S. Les teneurs en portlandite et SO₃ sont mesurées par ATG et la teneur en gibbsite pour le ciment CAC est mesurée grâce à une analyse du mortier en DRX associée à la quantification Rietveld.

Matériaux	Taux d'H ₂ S adsorbé généralisés (mg.m ⁻² .h ⁻¹ .ppm ⁻¹)	Teneurs initiales en oxydes * dans les ciments		Teneurs des phases les plus solubles après 28 jours d'hydratation		
		Teneur en Fe ₂ O ₃ (% massique)	Teneur en SO ₃ (% massique)	Teneur en CH (% massique)	Teneur en AH ₃ (% massique)	Teneur en SO ₃ (% massique)
CEM I	2,56 – 2,81	2,77	3,97	4,1	0**	1,8***
CEM III	1,92 – 1,25	1,10	3,40	1,3	0**	2,9***
CEM IV	1,38 – 1,54	2,18	2,47	1,9	0**	1,7***
CEM V	2,89 – 3,63	3,59	2,80	2,5	0**	2,2***
CAC	3,10 – 3,20	1,63	0,04	0	1,8	0,0***
CSS	0,05 – 0,19	0,55	5,98	0	0**	5,1***

*Les teneurs initiales en oxydes dans le ciment ne sont pas les teneurs réelles en composé du mortier et sont mesurées par ICP ; **la quantité exacte n'est pas connue mais on sait qu'elle est très faible voire nulle;***Ces quantités sont déterminées par la perte de masse mesurée par ATG au-dessus de 1200°C et associée au départ de SO₃ des sulfates pour tous les mortiers après 28 jours d'hydratation. Cette quantité correspond au départ de SO₃ issu de l'ettringite pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CAC et issu de l'ettringite et du gypse pour le mortier à base de ciment CSS.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Tableau 18 : Etude de l'impact des ions sulfates, fer et hydroxyles dans la couche d'eau présente à la surface des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, sur l'adsorption de l'H₂S

Matériaux	Impact des ions SO ₄ ²⁻	Impact des ions OH ⁻	Impact des ions Fe ³⁺	Totalité
CAC	+	++	+	+4
CEM V	+	+	++	+4
CEM I	+	++	+	+4
CEM III	+	+	+	+3
CEM IV	+	+	+	+3
CSS	-	-	-	-3

« + » : signifie que le matériau est favorable à l'adsorption de l'H₂S ; « ++ » signifie que le matériau est très favorable à l'adsorption de l'H₂S ; « - » : signifie que le matériau est défavorable à l'adsorption de l'H₂S.

Pour les mortiers à base de ciment CAC, le soufre est présent en très faible quantité dans la composition initiale du ciment (0,04% en masse de SO₃). Après 28 jours d'hydratation, la quantité d'ions sulfates susceptibles d'être présents à la surface des mortiers est très faible. Le signe « + » est alors assigné aux mortiers à base de ciment CAC, concernant l'impact des ions sulfates. La teneur importante en gibbsite (Al(OH)₃), permettant une présence suffisante d'ions hydroxyles en surface de l'échantillon, favorise l'adsorption de l'H₂S. Le signe « ++ » est donc assigné à ces mortiers, concernant l'impact des ions hydroxyles, bien que la portlandite ne soit pas présente. Enfin, la teneur en oxyde de fer dans le ciment initial est assez élevée, le signe « + » leur est donc assigné. Pour les mortiers à base de ciment CEM V, la teneur en portlandite est relativement élevée et permet d'assigner un signe « + » pour la présence des ions hydroxyles. De plus, ces mortiers ont une teneur plus importante en oxydes de fer dans le ciment initial que dans les autres ciments. Le signe « ++ » est donc assigné aux mortiers à base de ciment CEM V, pour l'impact de la présence des ions fer. Pour les mortiers à base de ciment CEM I, une importante teneur en ions hydroxyles est présente en surface, dû à une teneur élevée en portlandite dans ce mortier après 28 jours d'hydratation (4,1% en masse). Le signe « ++ » est alors assigné à ce type de mortier, car la quantité de portlandite est plus grande que pour les autres mortiers. Deux autres signes « + » sont assignés aux mortiers à base de ciment CEM I pour l'impact des ions fer et des ions sulfates (le soufre est majoritairement sous forme d'ettringite après 28 jours d'hydratation et la quantité de fer est relativement élevée par rapport à l'ensemble des mortiers). Ces trois types de mortiers ont donc au total quatre signes « + » chacun.

Pour les mortiers à base des ciments CEM III et CEM IV, peu d'ions sulfates, une teneur importante en ions hydroxyles (mais pas autant que pour les mortiers à base de ciment CEM I et CAC) et une teneur relativement importante en ions fer sont présents en surface pour les deux types de mortiers. Un signe « + » pour l'impact des ions sulfates, un signe « + » pour l'impact des ions hydroxyles et un signe « + » pour l'impact des ions fer sont donc assignés à chacun de ces mortiers. Ces deux types de mortiers ont donc trois signes « + » chacun.

Concernant les mortiers à base de ciment CSS, la présence de gypse après 28 jours d'hydratation est très défavorable à l'adsorption de l'H₂S, provoquant l'assignation d'un signe « - », pour l'impact des ions sulfates. La portlandite et la gibbsite n'étant pas présentes pour ce type de mortier, un signe « - » est aussi assigné pour l'impact des ions hydroxyles. De plus, peu de fer sont présents pour ce mortier, entraînant l'assignation d'un signe « - » supplémentaire pour l'impact des ions fer. La surface des mortiers à base de ciment CSS est donc majoritairement occupée par des ions sulfates,

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

entraînant un fort ralentissement de l'adsorption de l' H_2S . Ce type de mortier a donc trois signes « - ».

Ainsi, l'ordre observé lors des essais d'adsorption est retrouvé avec l'étude de l'impact de la composition ionique de la couche d'eau en surface des différents mortiers. Les trois groupes sont bien distincts, avec le premier groupe constitué des mortiers à base de ciments CAC, CEM V et CEM I, considérés comme très favorables à l'adsorption de l' H_2S (cinétique très rapide), le deuxième groupe constitué des mortiers à base des ciments CEM III et CEM IV, considérés comme favorables à l'adsorption de l' H_2S (cinétique rapide) et le troisième groupe constitué des mortiers à base de ciment CSS, considérés comme défavorable à l'adsorption de l' H_2S (cinétique lente).

IV.3.2. Effet de l'exposition à l' H_2S sur l'intégrité des mortiers

Les évolutions du pH de surface, de la masse et de l'épaisseur des mortiers étudiés dans ce chapitre en fonction du temps d'exposition à l' H_2S , sont présentées dans la Figure 57. Ces mesures macroscopiques ont été réalisées tous les 15 jours.

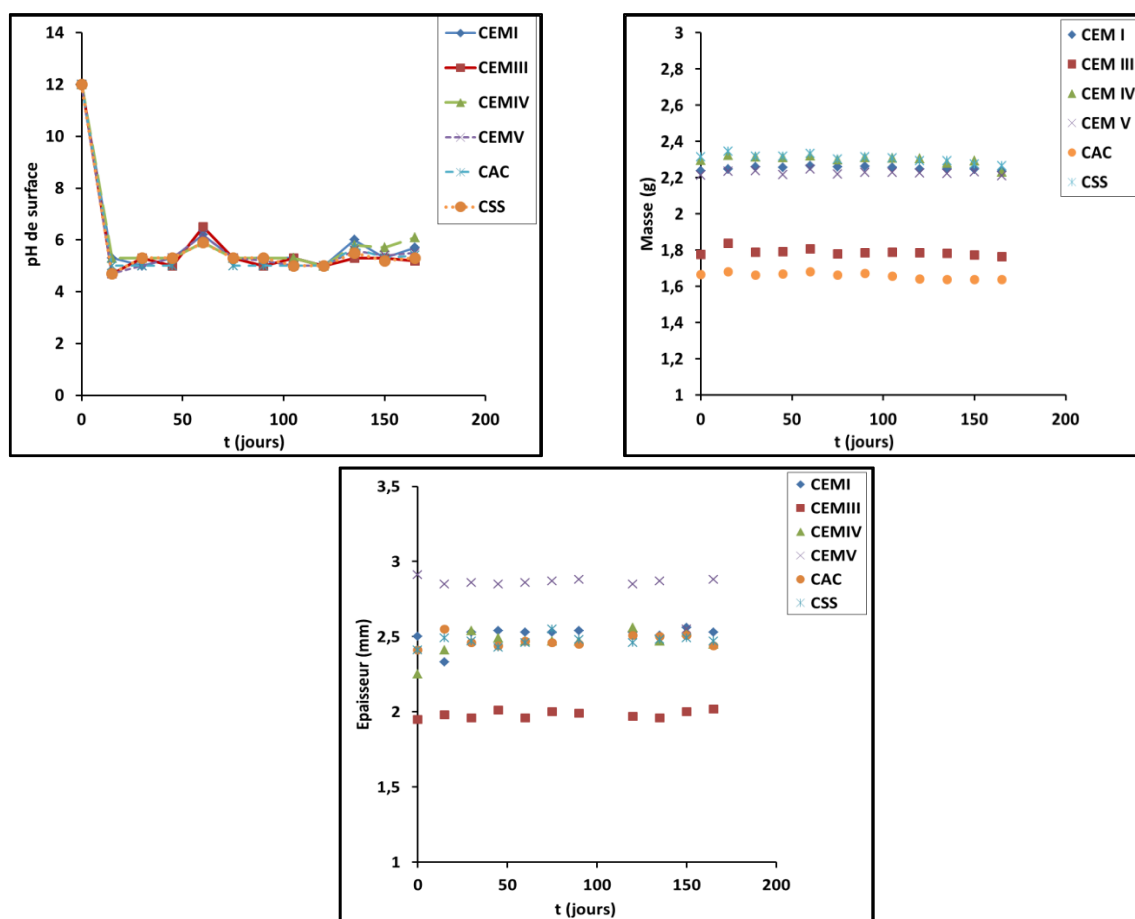


Figure 57 : Evolutions du pH de surface, de la masse et de l'épaisseur des différents mortiers étudiés (CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) en fonction du temps d'exposition à l' H_2S .

Après 3 mois de préconditionnement des mortiers à une humidité relative de 100%, les pH de surface des différents mortiers sont compris entre 11 et 13. Après seulement deux semaines

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

d'exposition à l' H_2S à 100 ppm, le pH diminue jusqu'à 5 et reste stable autour de cette valeur jusqu'à la fin de l'essai. Ce résultat est valable pour l'ensemble des mortiers étudiés. Ces résultats peuvent être comparés aux résultats décrits dans la littérature. Joseph et al. (2012) ont montré que le pH de surface du béton à base de ciment CEM I atteignait 7, durant un an d'exposition à l' H_2S avec une concentration égale à 30 ppm, et 6 avec une concentration égale à 50 ppm. Deux autres études (Herisson et al., 2014 ; Wells et Melchers, 2014a) ont montré que le pH de surface d'un mortier ou béton à base de ciment CEM I, exposé dans un réseau d'assainissement, atteint 5 durant la partie abiotique du phénomène de biodétérioration. Pour l'étude de Wells et Melchers (2014a), le réseau d'assainissement est situé en Australie avec une concentration moyenne en H_2S autour de 80 ppm, et pour l'étude de Herisson et al. (2014), le réseau d'assainissement est situé en France, avec une concentration moyenne autour de 100 ppm. Les essais sur site réalisés dans le cadre de ce projet (III.6) montrent aussi une diminution abiotique du pH de surface rapide (le pH de surface atteint 5 après 4 mois d'exposition ; cette durée correspond à l'échéance de mesure et il est donc vraisemblable que le pH de 5 ait été atteint avant cette échéance). Ainsi, le pH de surface obtenu après deux semaines d'exposition à l' H_2S à 100 ppm est cohérent avec les résultats de la littérature et les résultats obtenus lors d'essais *in-situ*. Le pH de surface atteint est globalement situé entre 5 et 7 selon la concentration en H_2S et ne dépend pas du type de matériau.

Les évolutions de la masse et de l'épaisseur des échantillons montrent de très faibles variations, considérées non significatives. Cela montre que les matériaux ne sont pas dégradés lors de l'étape abiotique du mécanisme de biodétérioration en présence d' H_2S , et qu'uniquement une modification de surface est observée.

Le pH de surface des matériaux cimentaires atteint est approprié, après seulement deux semaines d'exposition à l' H_2S à 100 ppm, au développement des microorganismes en surface. Ainsi, en se basant uniquement sur ce critère, une phase de prétraitement des matériaux cimentaires dans ces conditions pourrait être envisagée, avant l'intervention des microorganismes, dans le but de la mise en place d'un essai accéléré.

IV.3.3. Etude de l'oxydation de l' H_2S au contact des différents matériaux cimentaires

IV.3.3.1. Détection des composés soufrés formés

Des analyses en surface au MEB couplé à l'EDX ont été effectuées sur les surfaces des mortiers exposés 3, 7, 10, 14 jours, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mois à l' H_2S à 100 ppm les 14 premiers jours d'exposition puis à 30 ppm jusqu'à la fin de l'essai. Par ailleurs, des analyses en profil de ces mêmes échantillons ont été réalisées à l'état initial et final. Le but de ces analyses est d'identifier l'impact de la nature du matériau cimentaire sur le type d'espèces soufrées formées lors de l'exposition à l' H_2S et la cinétique d'oxydation de ces différentes espèces.

Les images MEB obtenues et les cartographies associées pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS sont respectivement présentées dans les Figures 58 à 69.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

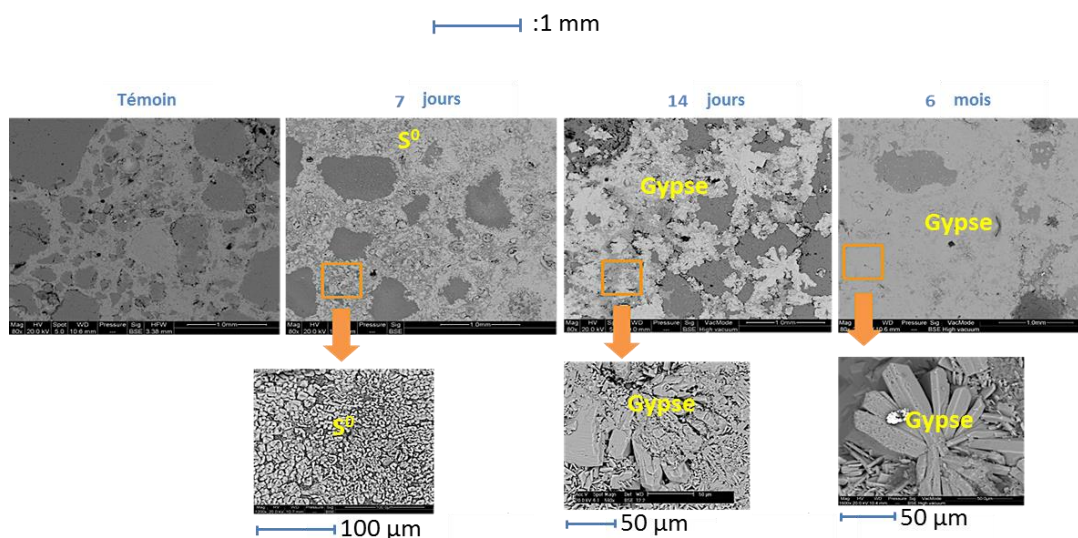


Figure 58 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CEM I mis au contact de l' H_2S pendant différents temps d'exposition (0, 7, 14 jours et 6 mois).

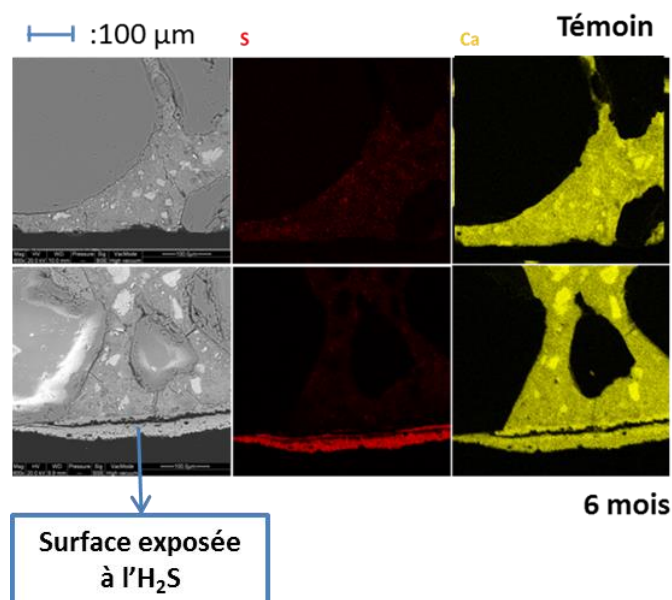


Figure 59 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM I, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l' H_2S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.

De manière générale et pour l'ensemble des mortiers étudiés, la détection du type de cristal formé se fait grâce aux cartographies du soufre et du calcium. En effet, si le soufre et le calcium se trouvent aux mêmes endroits, cela peut signifier que du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) s'est formé (points jaunes et rouges aux mêmes endroits (Figure 59)), alors que s'ils se situent à des endroits différents sur l'image, cela peut signifier que des cristaux de soufre élémentaire se sont formés. Le type de cristal a également été révélé par la détection visuelle sur les images MEB et la réalisation d'un spot qui permet d'obtenir un spectre EDX local. De plus, des analyses par spectroscopies Raman ont été réalisées sur les mortiers exposés 6 mois à ces essais abiotiques, dont les résultats sont présentés dans l'Annexe 2. Ces analyses permettent de définir plus précisément la formation des phases minéralogiques.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Les images MEB en surface pour les mortiers à base de ciment CEM I (Figure 58) indiquent la présence de beaucoup de cristaux de soufre élémentaire après 7 jours d'exposition à l' H_2S à 100 ppm et l'apparition de cristaux de gypse dès 14 jours d'exposition, qui finissent par former une couche après 6 mois. L'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfates et la formation du gypse ont donc eu lieu entre 7 et 14 jours d'exposition à l' H_2S .

Les images MEB en profil (Figure 59) montre la présence d'une couche de gypse de 30 μm d'épaisseur se formant en surface de l'échantillon après 6 mois d'exposition à l' H_2S , avec une séparation claire entre la couche de détérioration et le matériau. Pour ce matériau, le soufre ne pénètre pas dans la matrice cimentaire. La détection du gypse après 6 mois d'exposition est confirmée avec les analyses par spectroscopie Raman (Annexe 2).

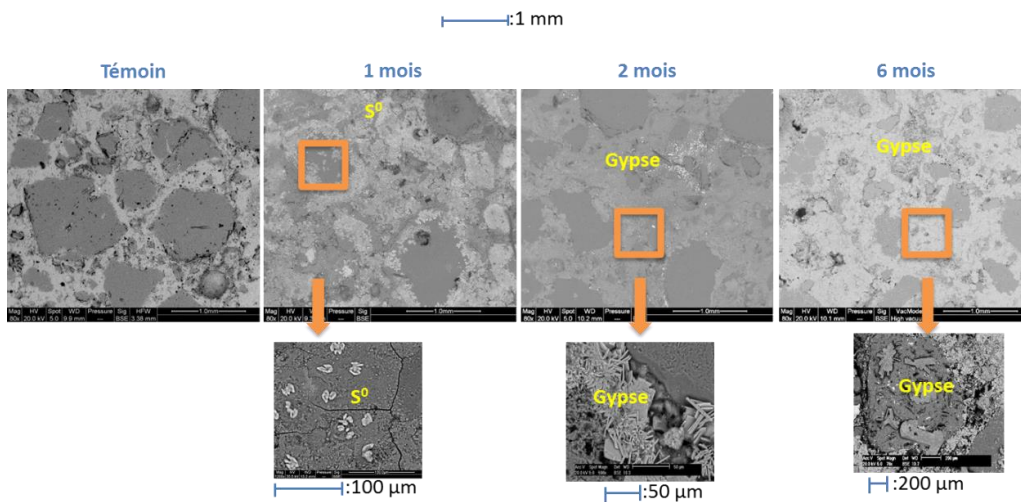


Figure 60 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CEM III mis au contact de l' H_2S pendant différents temps d'exposition (0, 1 mois, 2 mois et 6 mois).

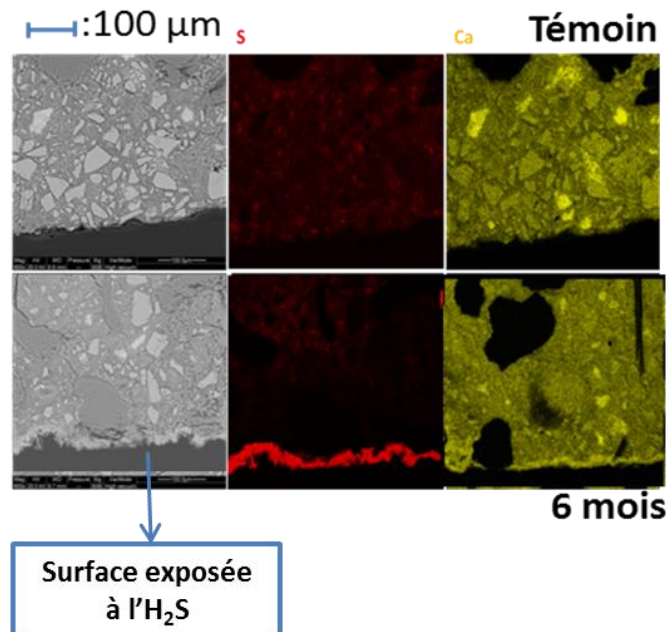


Figure 61 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM III, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l' H_2S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Pour les mortiers à base de ciment CEM III, des cristaux de soufre élémentaire sont aussi présents dès 10 jours d'exposition à l' H_2S et des cristaux de gypse apparaissent après deux mois d'exposition (Figure 60). L'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfates et la formation du gypse ont donc lieu entre 1 et 2 mois d'exposition à l' H_2S .

En ce qui concerne les observations en coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM III (Figure 61), une couche de gypse se formant uniquement en surface, de 10 à 20 μm d'épaisseur, est observée. Pour ce type de matériau, le soufre ne pénètre pas dans la matrice cimentaire. Comme pour les mortiers à base de ciment CEM I, la détection du gypse est confirmée avec les analyses par spectroscopie Raman (Annexe 2).

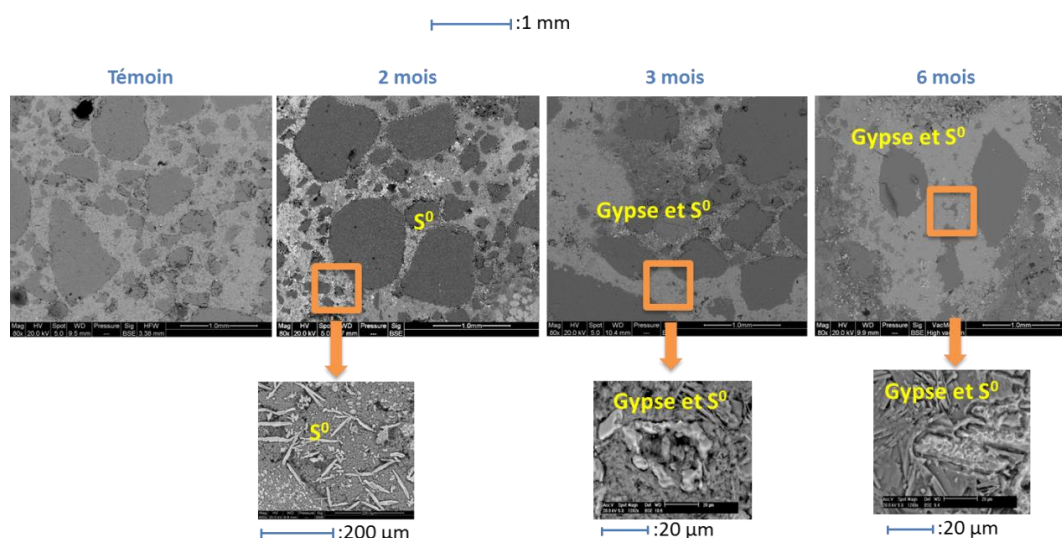


Figure 62 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CEM IV mis au contact de l' H_2S pendant différents temps d'exposition (0, 2 mois, 3 mois et 6 mois).

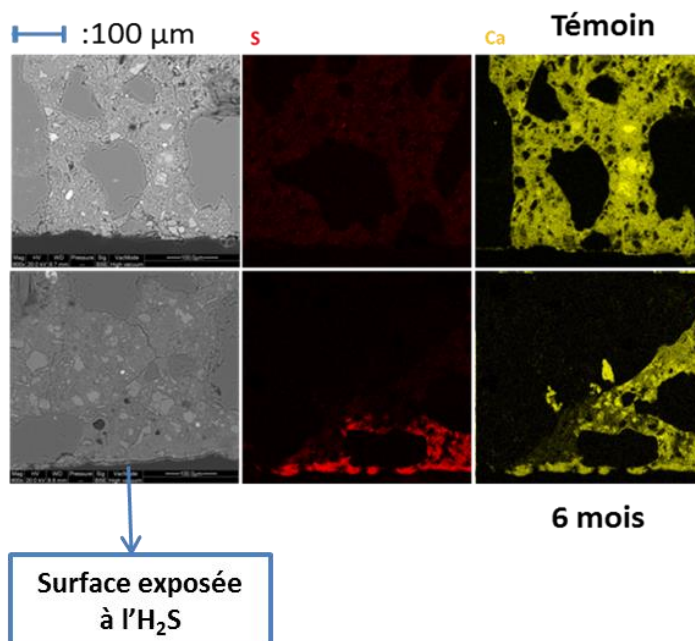


Figure 63 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM IV, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l' H_2S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Concernant les observations en surface des mortiers à base de ciment CEM IV (Figure 62), des cristaux de soufre élémentaire sont présents tout au long des 6 mois d'essais, et des cristaux de gypse apparaissent entre 2 et 3 mois d'exposition. L'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfates n'est donc que partielle, laissant en fin d'essai un mélange de cristaux de soufre élémentaire et de gypse (les proportions ne sont pas déterminées).

Les observations réalisées en coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM IV (Figure 63), montrent une pénétration du soufre dans la matrice cimentaire sous forme de gypse jusqu'à environ 100 μm de profondeur (résultat basé sur des observations à trois endroits distincts de l'échantillon). De la même manière que pour les deux mortiers précédents, la détection du gypse est confirmée avec les analyses par spectroscopie Raman (Annexe 2).

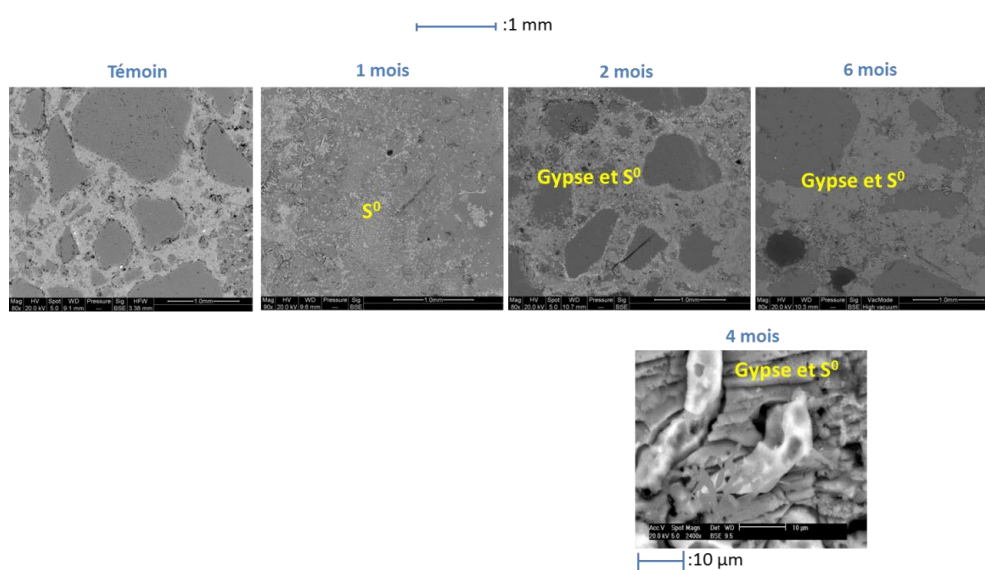


Figure 64 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CEM V mis au contact de l' H_2S pendant différents temps d'exposition (0, 1 mois, 2 mois, 4 mois et 6 mois).

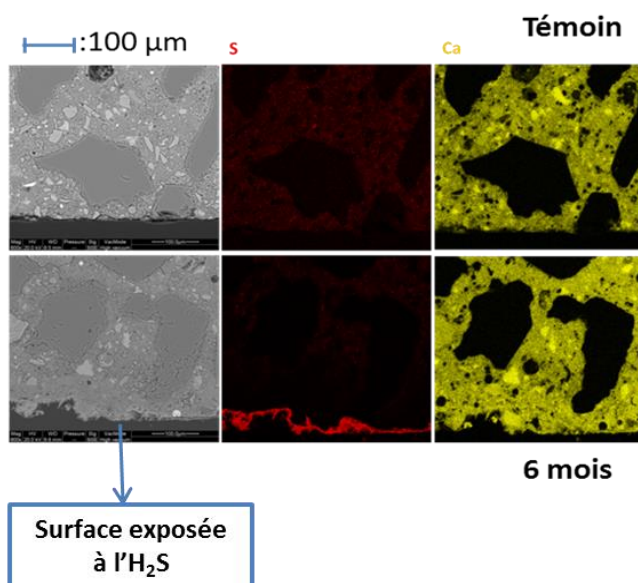


Figure 65 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM V, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l' H_2S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Les observations en surface du mortier à base de ciment CEM V (Figure 64) signalent la présence de cristaux de soufre élémentaire dès 10 jours et jusqu'à 1 mois d'exposition à l' H_2S . Ces derniers se transforment partiellement en cristaux de gypse entre 1 et 2 mois d'exposition, laissant en fin d'essai la présence d'un mélange de cristaux de gypse et de soufre élémentaire (les proportions ne sont pas déterminées). De plus, l'image MEB au fort grossissement signale clairement cette transformation et montre qu'après 4 mois d'exposition, l'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfate est toujours en cours.

Les observations de ce même mortier en coupe transversale (Figure 65) indique la présence d'une couche majoritairement composée de gypse et mesurant 5 à 10 μm d'épaisseur. Les analyses par spectroscopie Raman (Annexe 2) confirment aussi la détection du gypse pour les mortiers à base de ciment CEM V.

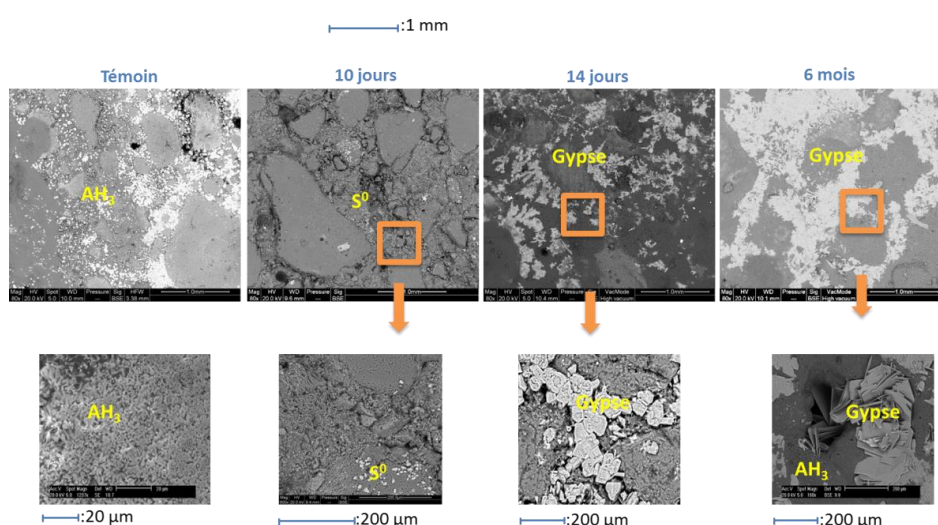


Figure 66 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CAC mis au contact de l' H_2S pendant différents temps d'exposition (0, 10 jours, 14 jours et 6 mois).

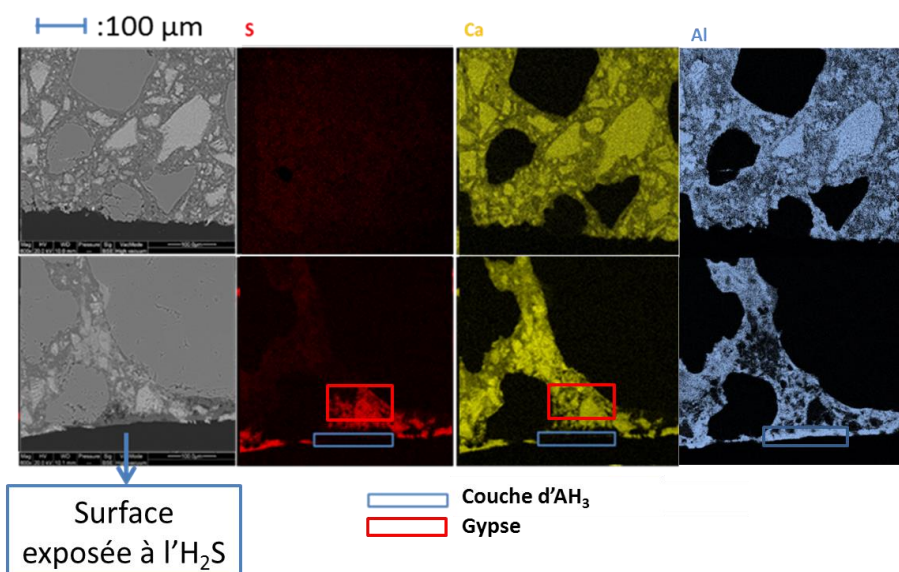


Figure 67 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CAC, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l' H_2S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre, l'aluminium et le calcium.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Les mortiers à base de ciment CAC ont une couche de gibbsite qui se forme durant leur hydratation. Cette couche est donc présente à l'état initial et détectable au MEB (Figure 66). Après 10 jours d'exposition à l' H_2S , des cristaux de soufre élémentaire sont présents sur la surface de l'échantillon et ces cristaux se transforment en gypse, puisqu'après 14 jours d'exposition, seuls des cristaux de gypse sont présents. Cette réaction d'oxydation agit donc entre 10 et 14 jours d'exposition. Les cristaux de gypse se déposent au-dessus de la couche de gibbsite formée à l'état initial.

Les observations en coupe transversale des mortiers à base de ciment CAC (Figure 67) mettent en évidence la pénétration, sous forme de gypse, des espèces soufrées formées dans la matrice cimentaire, avec une profondeur d'environ 100 μm (résultat basé sur des observations à trois endroits distincts de l'échantillon). La détection de gypse est aussi confirmée avec les analyses par spectroscopie Raman (Annexe 2). De plus, la couche de gibbsite est toujours présente après 6 mois d'exposition à l' H_2S et occupe une partie de la surface de l'échantillon.

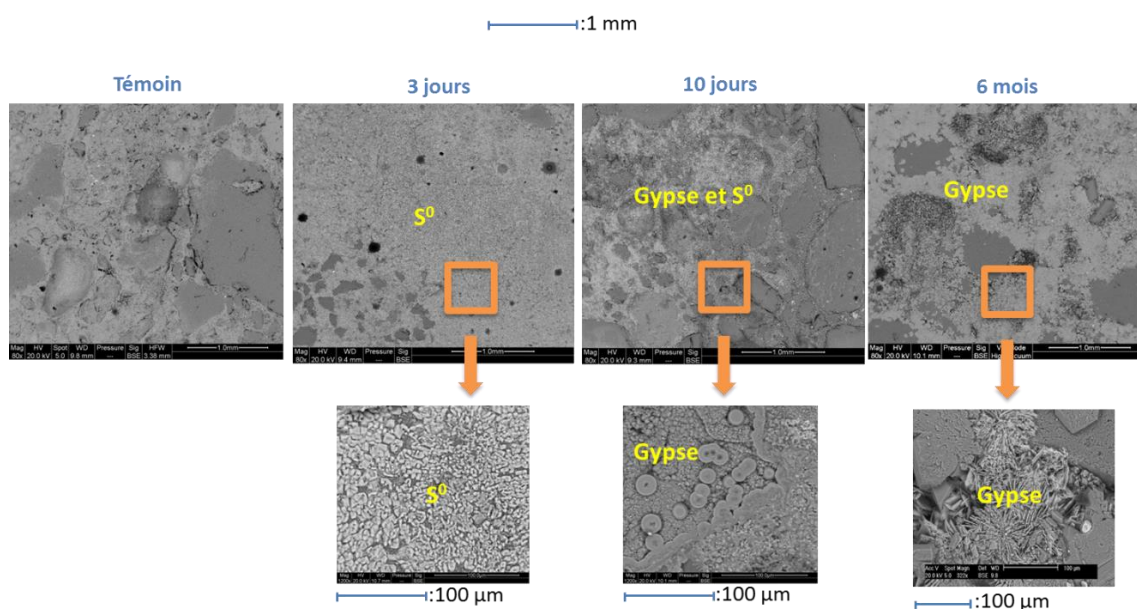


Figure 68 : Images MEB obtenues en surface des mortiers à base de ciment CSS mis au contact de l' H_2S pendant différents temps d'exposition (0, 3, 10 jours et 6 mois).

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

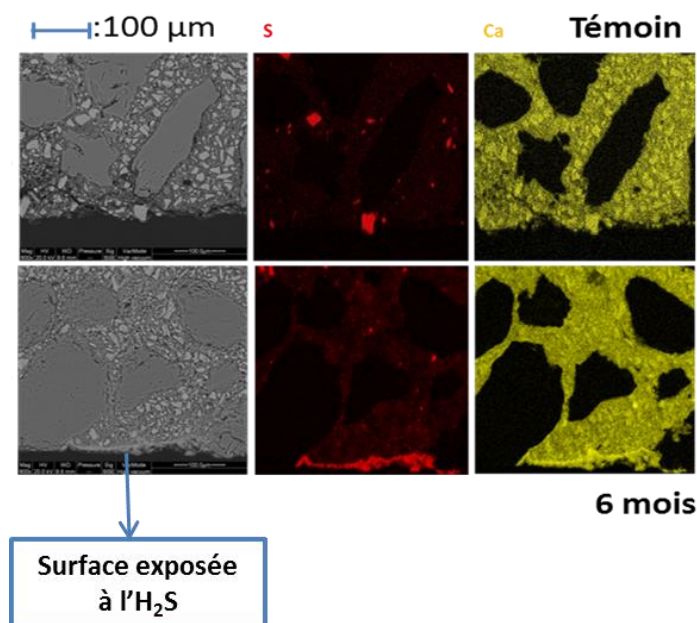


Figure 69 : Images MEB réalisées sur la coupe transversale des mortiers à base de ciment CSS, à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l' H_2S (en bas), avec les cartographies associées pour le soufre et le calcium.

Les dernières observations réalisées au MEB pour les mortiers à base de ciment CSS sont présentées dans la Figure 68. Ces images montrent la présence d'une importante quantité de cristaux de soufre élémentaire dès trois jours d'exposition à l' H_2S . La réaction d'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfates et la formation du gypse ont lieu pour ce matériau entre 3 et 14 jours d'exposition avec une oxydation partielle à 7 et 10 jours. Les cristaux de gypse recouvrent de plus en plus la surface du mortier tout au long de l'essai.

Les observations en coupe transversale des mortiers à base de ciment CSS (Figure 69) mettent en évidence la formation d'une couche de gypse en surface de 10 à 20 μm d'épaisseur et la présence de gypse est confirmée avec les analyses par spectroscopie Raman (Annexe 2).

L'ensemble des résultats obtenus montre que la nature du matériau cimentaire a uniquement un impact sur la cinétique des réactions d'oxydation de l' H_2S et non pas sur le type d'espèce soufrée formée. Pour l'ensemble des matériaux, des cristaux de soufre élémentaire se forment dans un premier temps, puis ils s'oxydent en ions sulfates, entraînant ensuite la formation du gypse. La cinétique d'oxydation la plus rapide est celle se produisant à la surface des mortiers à base de ciment CSS, puis CEM I, puis CAC, puis CEM III, puis CEM V, puis CEM IV.

Le type de matériau cimentaire a aussi un impact sur la pénétration du soufre ou non à travers la matrice cimentaire. Ces différences entre les mortiers ne s'expliquent pas par la porosité initiale des matériaux (11, 14, 16, 11, 8,6 et 14% respectivement pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, après 28 jours d'hydratation et mesurées par porosimétrie à l'eau). Par exemple, les mortiers à base de ciment CAC ne sont pas les mortiers ayant la plus grande porosité, alors qu'ils subissent une pénétration d'éléments soufrés dans leurs matrices cimentaires.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Ces différences sont donc essentiellement dues à l'affinité de l' H_2S avec la composition chimique de la matrice cimentaire.

IV.3.3.2. Effet de la présence d'espèces soufrées sur la surface des mortiers sur le taux d' H_2S adsorbé

Des essais d'adsorption d' H_2S ont été effectués sur les mortiers pré-exposés 6 mois à l' H_2S et les résultats obtenus ont été comparés avec ceux pour les mortiers non pré-exposés à l' H_2S à 100% d'humidité relative, ainsi que pour du gypse, du soufre élémentaire et de la portlandite purs (Figure 70). Les valeurs des taux d' H_2S adsorbés généralisés pour les mortiers pré-exposés et non pré-exposés sont répertoriées dans le Tableau 19. Deux essais ont été réalisés pour chaque matériau cimentaire et les valeurs obtenues montrent une bonne reproductibilité. Les essais d'adsorption pour les phases pures ont été réalisés sur des échantillons sous forme de poudre. Ces poudres ont été étalées dans un volume équivalent aux douze tranches de mortiers des précédents essais d'adsorption (soit une surface apparente de $9,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$). De plus, elles ont été mises en équilibre à 100% d'humidité relative durant les trois mois précédents le lancement de l'essai d'adsorption. Ainsi, on peut considérer, pour le calcul du taux d' H_2S adsorbé généralisé, qui est la pente de l'évolution du taux d' H_2S adsorbé en fonction de la concentration en H_2S (Equation III – 2), uniquement la surface apparente de ces poudres, car l'humidité relative élevée bouche les porosités. On choisit donc de ne pas considérer les surfaces spécifiques de ces phases pures, de la même façon que pour les mortiers pré-exposés à 100% d'humidité relative.

Pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CAC, l'exposition à l' H_2S pendant 6 mois ralentit très fortement la cinétique d'adsorption de l' H_2S (Figure 70) (les taux d' H_2S adsorbé généralisés pour les mortiers non pré-exposés est environ 30 fois supérieur à celui correspondant aux mortiers pré-exposés). De plus, cette cinétique est très lente pour le gypse (le taux d' H_2S adsorbé généralisé est égal à $0,03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$), intermédiaire pour le soufre élémentaire ($0,47 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$) et très rapide pour la portlandite ($5,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$). La diminution du taux d' H_2S adsorbé généralisé est donc due à la présence des espèces soufrées qui se sont déposées à la surface des matériaux lors de l'exposition. Le ralentissement est légèrement moins important pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V. En effet, après 6 mois d'exposition à l' H_2S , un mélange partiel de cristaux de gypse et de soufre élémentaire s'est formé sur la surface des mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V, tandis qu'uniquement des cristaux de gypse sont présents sur la surface des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CAC et CSS. Etant donné que l'adsorption de l' H_2S pour du gypse pur est plus lente que pour du soufre élémentaire pur, les taux d' H_2S adsorbé généralisés pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V sont plus grands que ceux pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CAC et CSS ($0,46$ et $0,33 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$ pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V contre $0,21$, $0,15$, $0,02$ et $0,15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$, pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CAC et CSS respectivement). L'adsorption de l' H_2S très faible pour le gypse pur confirme le fait que les ions sulfates ralentissent cette adsorption.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

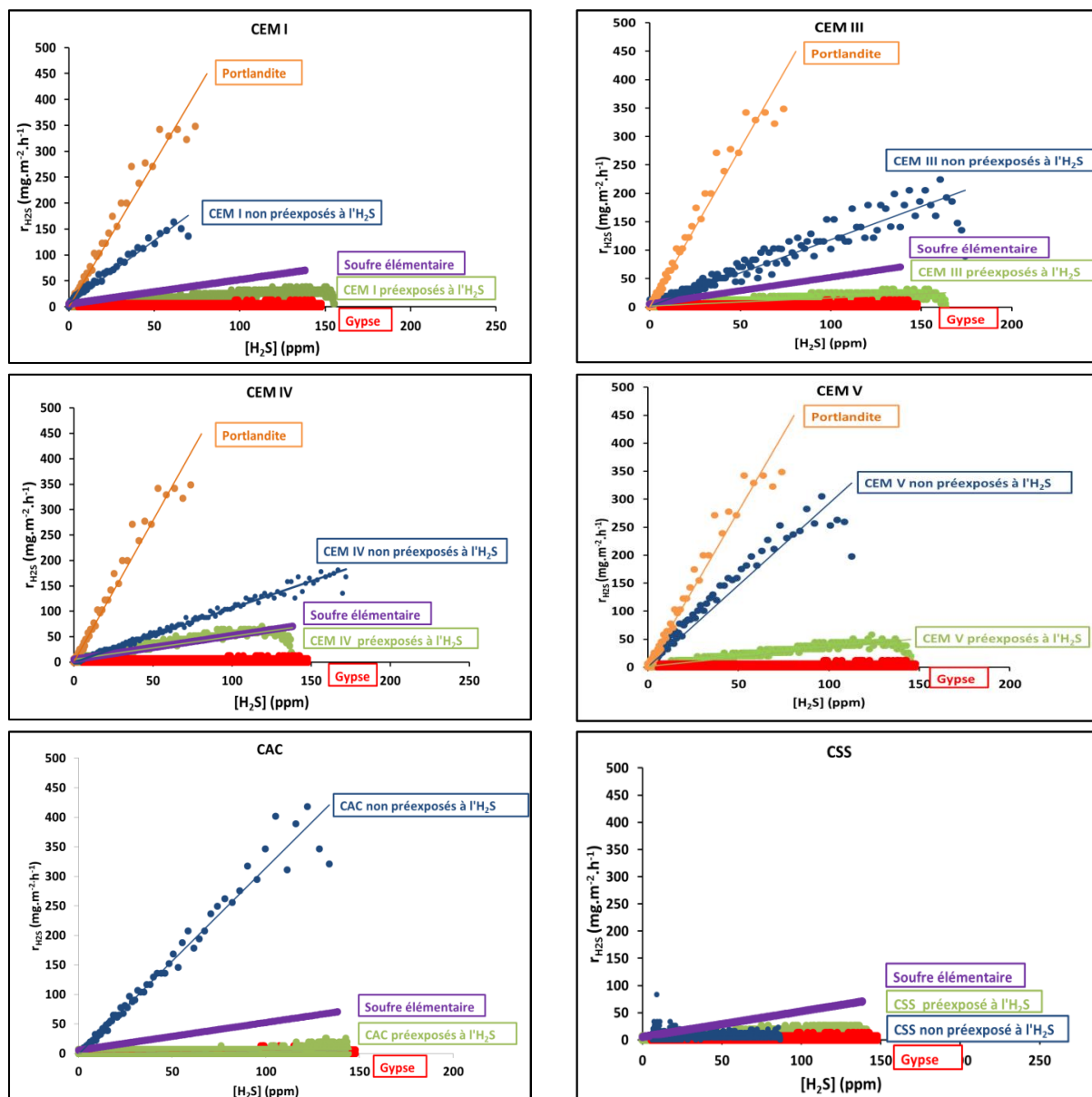


Figure 70 : Evolutions du taux d'H₂S adsorbé en fonction de la concentration en H₂S pour tous les types de mortiers (CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) pré-exposés à l'H₂S (courbes vertes) et non pré-exposés à l'H₂S (courbes bleues), pour la portlandite (courbe orange), pour le soufre élémentaire (courbe violette) et pour le gypse (courbe rouge).

Tableau 19 : Taux d'H₂S adsorbé généralisés pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, non pré-exposés et pré-exposés 6 mois à l'H₂S

Matériaux	Taux d'H ₂ S adsorbé généralisés pour des mortiers non pré-exposés	Taux d'H ₂ S adsorbé généralisés pour des mortiers pré-exposés pendant 6 mois à l'H ₂ S
CEM I	2,56 – 2,81	0,17 - 0,24
CEM III	1,92 – 1,25	0,08 - 0,2
CEM IV	1,38 – 1,54	0,38 - 0,54
CEM V	2,89 – 3,63	0,28 - 0,38
CAC	3,10 – 3,20	0,028 - 0,032
CSS	0,05 – 0,19	0,12 - 0,18

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

IV.3.3.3. Impact de la présence de bactéries sur l'adsorption de l' H_2S

La partie précédente a montré que l'exposition des mortiers à l' H_2S durant 6 mois ralentissait fortement la cinétique d'adsorption de ce gaz. Ce phénomène peut en effet s'avérer limitant pour l'ensemble des mécanismes de biodétérioration, si l'adsorption de l' H_2S finit par être très lente. Le but de cette partie est de montrer l'impact de la présence de bactéries sur la cinétique d'adsorption de l' H_2S (Figure 71). Ces essais d'adsorption sont réalisés sur des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I, exposés 5 mois à de l' H_2S et à la pulvérisation des trois bactéries sulfo-oxydantes de l'étude (*T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*) (III.5.1.2).

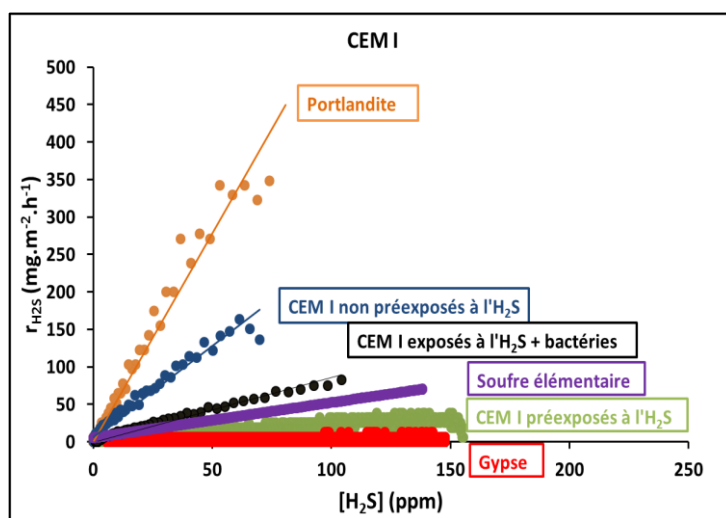


Figure 71 : Evolution du taux d' H_2S adsorbé par les mortiers à base de ciment CEM I, en fonction de la concentration en H_2S , non exposés à l' H_2S , exposés à l' H_2S pendant 6 mois et exposés à un essai regroupant à la fois des bactéries et de l' H_2S pendant 5 mois. Ces mêmes évolutions sont aussi présentées pour le gypse, le soufre élémentaire et la portlandite, sans bactérie.

La présence de bactéries sur les mortiers à base de ciment CEM I accélère la cinétique d'adsorption par rapport aux mortiers exposés 6 mois à l' H_2S dans des conditions abiotiques (les taux d' H_2S adsorbé généralisés sont égaux à $0,21 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$ pour les mortiers exposés à des conditions abiotiques et à $0,72 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$ pour les mortiers exposés à des conditions biotiques). Cela montre que les bactéries présentes jouent un rôle sur la cinétique d'adsorption et d'oxydation de l' H_2S . Ces résultats sont comparables avec ceux obtenus par Sun et al. (2014). En effet, ils montrent que le taux d' H_2S adsorbé est plus grand pour un mortier précédemment exposé à des bactéries et à de l' H_2S que pour un mortier uniquement exposé à l' H_2S . Mais ces auteurs utilisent une approximation différente (fonction exponentielle) et des conditions d'exposition plus longues. Les valeurs obtenues ne sont donc pas comparables, mais les tendances sont conservées. De plus, ce résultat est aussi confirmé par Jensen et al. (2009) qui affirment que la cinétique de l'oxydation biotique de l' H_2S est plus rapide que celle de l'oxydation abiotique. Ainsi, l'exposition à l' H_2S sur une longue durée est limitante pour une éventuelle dégradation du matériau cimentaire dans des conditions abiotiques. Mais l'intervention des microorganismes modifie le précédent résultat, en influant sur les cinétiques d'oxydation de l' H_2S . Les bactéries vont en effet provoquer une oxydation biotique de ces mêmes espèces, plus rapide que l'oxydation abiotique. En vue de mettre en place un

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

essai accéléré de biodétérioration, il apparaît donc nécessaire de faire intervenir les bactéries relativement tôt après avoir réalisé l'abaissement du pH de surface des matériaux dans des conditions abiotiques.

IV.3.3.4. Discussion sur l'oxydation de l'H₂S

Pour l'interprétation des observations au MEB, il est nécessaire de raisonner en taux d'H₂S adsorbé généralisé, en considérant uniquement les composés présents sur la surface du matériau (par exemple s'il y a du gypse en surface le taux d'H₂S adsorbé généralisé du matériau est égal à celui du gypse). Les résultats précédents montrent que les taux d'H₂S adsorbé généralisés sont du plus grand au plus petit, celui de la portlandite puis celui des matériaux cimentaires sains (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CAC), puis celui du soufre élémentaire, puis celui du mélange entre le soufre élémentaire et le gypse, puis celui du gypse. Cet ordre n'est pas respecté pour les mortiers à base de ciment CSS, qui possèdent un comportement complètement différent. Pour chaque type de mortier, la cinétique d'oxydation de l'H₂S est expliquée grâce à des schémas (Figure 72, Figure 73, Figure 74, Figure 75, Figure 76 et Figure 77), qui couplent à la fois les résultats obtenus à partir des essais d'adsorption et ceux obtenus à partir de l'essai d'exposition à l'H₂S sur de longues durées.

Une fois l'H₂S adsorbé, la première réaction est la dissolution de l'H₂S en ions sulfide, due au pH de surface initial de ce type de matériau compris entre 11 et 13 (Pomeroy *et al.*, 1990) (Equation IV – 3).



Ce sont donc les ions sulfide et hydrogène, qui sont présents à la surface des mortiers après les mécanismes d'adsorption et avant les réactions d'oxydation. Les réactions d'oxydation, connues grâce aux observations réalisées, sont dans un premier temps, l'oxydation des ions sulfide en soufre élémentaire puis dans un deuxième temps, l'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfates (Equation IV - 4).



Pour les mortiers à base de ciment CEM I (Figure 72- Tableau 20), le taux d'H₂S adsorbé généralisé est, dans un premier temps, égal à celui des mortiers sains (2,69 mg.m⁻².h⁻¹.ppm⁻¹). Il diminue ensuite jusqu'à atteindre celui du soufre élémentaire (0,47 mg.m⁻².h⁻¹.ppm⁻¹), présent dès trois jours d'exposition à l'H₂S (Figure 58). Cette diminution correspond à l'oxydation des ions sulfide (S²⁻) en soufre élémentaire. Une diminution du taux d'H₂S adsorbé généralisé a ensuite lieu du 3^{ème} au 10^{ème} jour, jusqu'à atteindre le taux d'H₂S adsorbé généralisé du mélange entre le soufre élémentaire et le gypse (0,23 mg.m⁻².h⁻¹.ppm⁻¹). L'oxydation complète du soufre élémentaire en ions sulfates a lieu entre le 10^{ème} et 14^{ème} jour d'exposition. Cette oxydation complète et la formation du gypse, entraînent une diminution du taux d'H₂S adsorbé généralisé jusqu'à atteindre celui du gypse (0,03 mg.m⁻².h⁻¹.ppm⁻¹), puis il reste stable à cette valeur jusqu'à la fin de l'essai.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

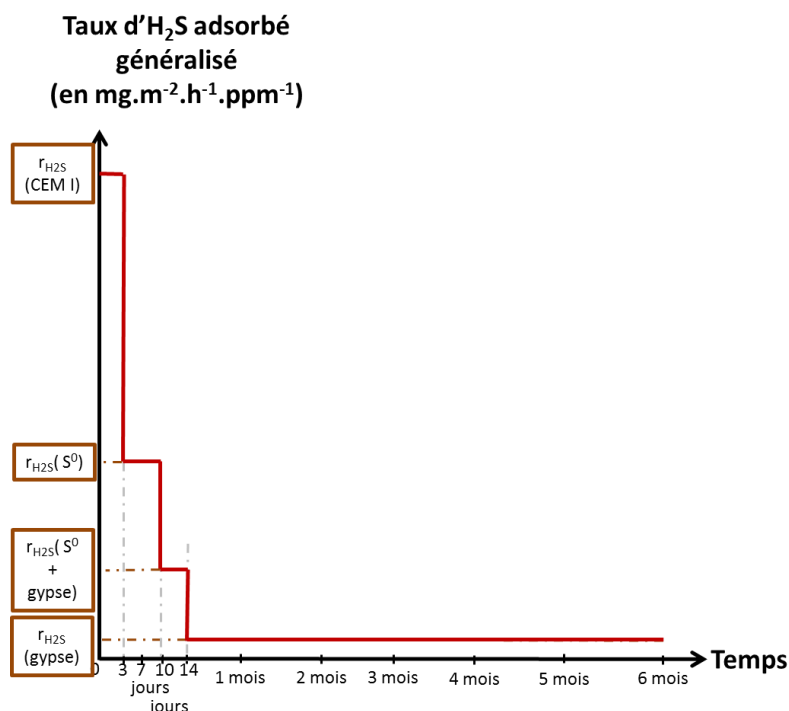


Figure 72 : Evolution du taux d'H₂S adsorbé généralisé en fonction des espèces sulfurées formées en surface au cours de l'exposition à l'H₂S, pour les mortiers à base de ciment CEM I

Pour les mortiers à base de ciment CEM III (Figure 73 - Tableau 20), le soufre élémentaire est présent dès trois jours d'exposition à l'H₂S (Figure 60), provoquant une diminution du taux d'H₂S adsorbé généralisé de celui du mortier sain (1,59 mg.m⁻².h⁻¹.ppm⁻¹) à celui du soufre élémentaire. Comme pour le mortier précédent, cette diminution du taux d'H₂S adsorbé généralisé correspond à l'oxydation des ions sulfure en soufre élémentaire. Le soufre élémentaire est présent jusqu'à 1 mois d'exposition à l'H₂S avec un taux d'H₂S adsorbé généralisé constant. Après deux mois d'exposition, seul du gypse est présent. Le taux d'H₂S adsorbé généralisé diminue donc entre un et deux mois d'exposition jusqu'à atteindre la valeur du taux d'H₂S adsorbé généralisé du gypse et reste stable à cette valeur jusqu'à la fin de l'essai.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

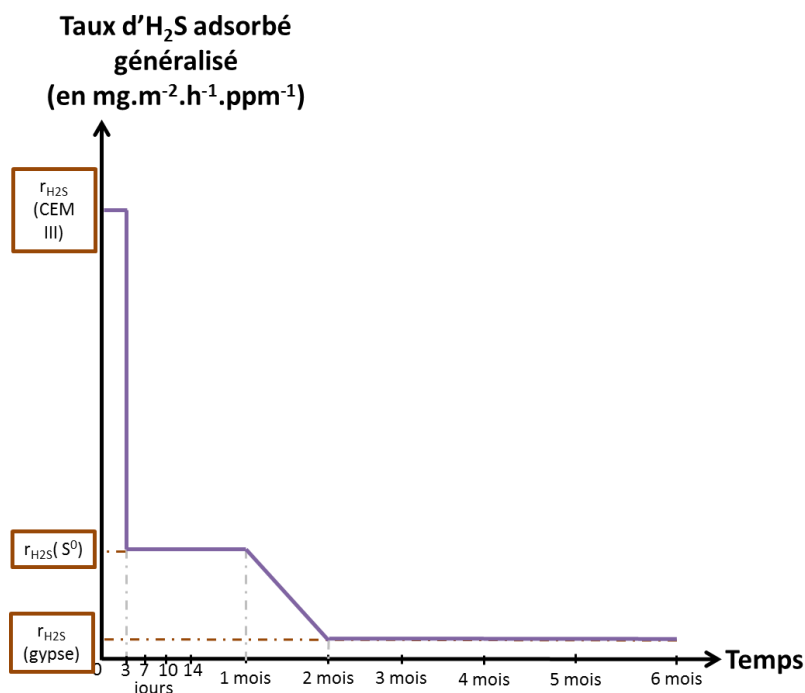


Figure 73 : Evolution du taux d' H_2S adsorbé généralisé en fonction des espèces sulfurées formées en surface au cours de l'exposition à l' H_2S , pour les mortiers à base de ciment CEM III

Pour les mortiers à base de ciment CEM IV (Figure 74 - Tableau 20), l'oxydation des ions sulfide en soufre élémentaire provoque une diminution du taux d' H_2S adsorbé généralisé de la valeur initiale ($1,46 mg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot ppm^{-1}$) à celle du soufre élémentaire, présent dès trois jours d'exposition (Figure 62). Ce taux d' H_2S adsorbé généralisé reste stable autour de la valeur du soufre élémentaire jusqu'à deux mois d'exposition puis chute ensuite jusqu'à la valeur du mélange de gypse et de soufre élémentaire. L'apparition des premiers cristaux de gypse a lieu entre le 2^{ème} et le 3^{ème} mois d'exposition et l'oxydation complète n'est pas atteinte après 6 mois d'essai. Le taux d' H_2S adsorbé généralisé reste donc égal à celui du mélange de gypse et de soufre, jusqu'à la fin de l'essai.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

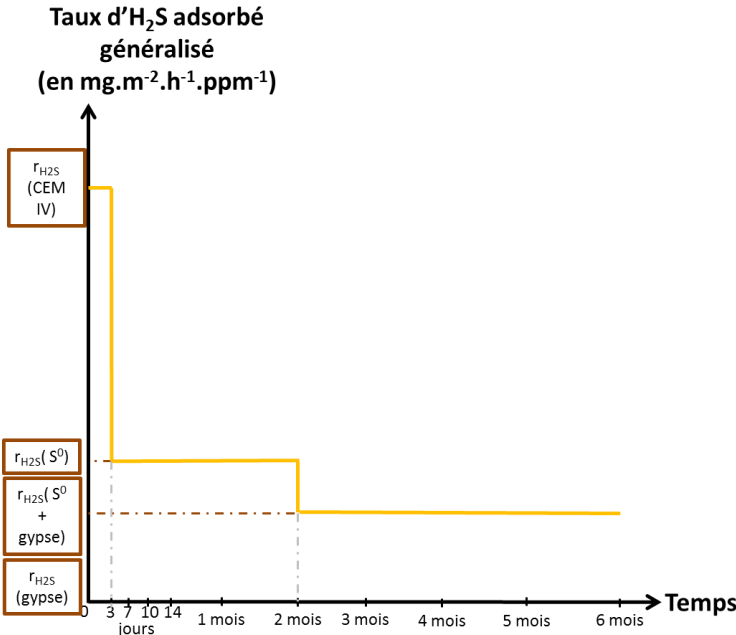


Figure 74 : Evolution du taux d'H₂S adsorbé généralisé en fonction des espèces sulfurées formées en surface au cours de l'exposition à l'H₂S, pour les mortiers à base de ciment CEM IV

Pour les mortiers à base de ciment CEM V (Figure 75- Tableau 20), les explications sont très proches de celles pour le ciment CEM IV, sauf que la chute du taux d'H₂S adsorbé généralisé apparaît après 1 mois d'exposition à l'H₂S. A partir du 2ème mois et jusqu'à la fin de l'essai, un mélange de gypse et de soufre élémentaire est observé stabilisant le taux d'H₂S adsorbé généralisé à la valeur correspondante (Figure 64).

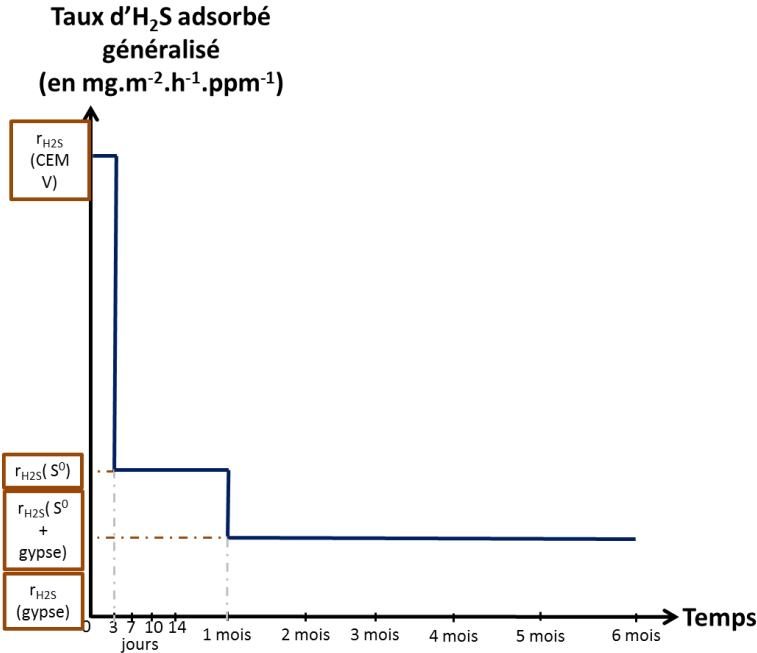


Figure 75 : Evolution du taux d'H₂S adsorbé généralisé en fonction des espèces sulfurées formées en surface au cours de l'exposition à l'H₂S, pour les mortiers à base de ciment CEM V

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Pour les mortiers à base de ciment CAC (Figure 76 - Tableau 20), le soufre élémentaire apparaît dès trois jours d'exposition (Figure 66), provoquant une diminution du taux d' H_2S adsorbé généralisé de $3,13 \text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{ppm}^{-1}$ (valeur du taux d' H_2S adsorbé généralisé pour les mortiers CAC) à $0,47 \text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{ppm}^{-1}$ (valeur du taux d' H_2S adsorbé généralisé pour le soufre élémentaire). L'oxydation du soufre élémentaire en ion sulfates a lieu entre le 10^{ème} et 14^{ème} jour d'exposition, provoquant une chute brutale du taux d' H_2S adsorbé généralisé jusqu'à $0,03 \text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{ppm}^{-1}$ (valeur du taux d' H_2S adsorbé généralisé pour le gypse). Il reste ensuite stable du 14^{ème} jour à la fin de l'essai.

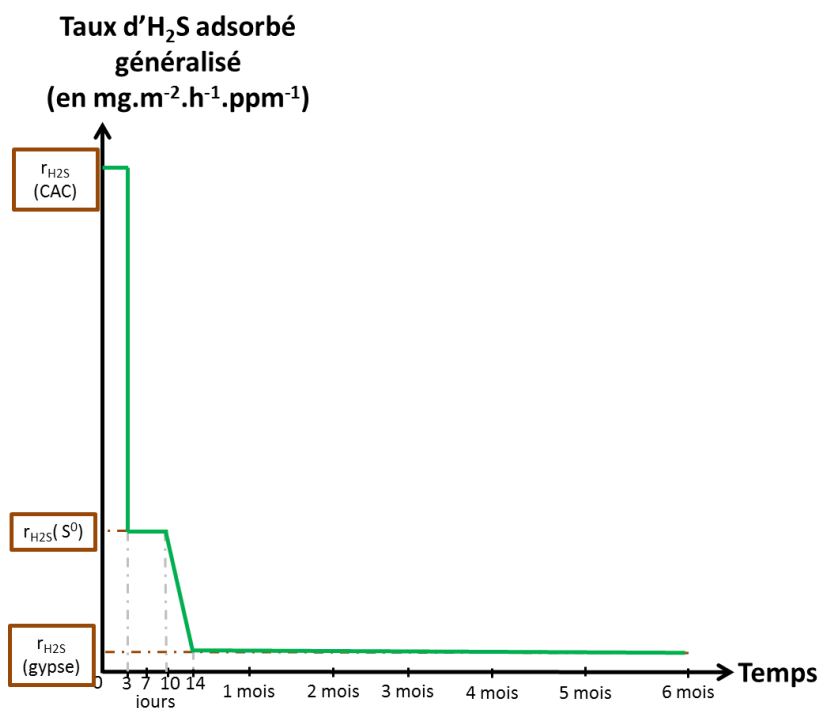


Figure 76 : Evolution du taux d' H_2S adsorbé généralisé en fonction des espèces sulfurées formées au cours de l'exposition à l' H_2S , pour les mortiers à base de ciment CAC

L'adsorption très faible de l' H_2S à l'état initial et après 6 mois d'exposition révèle un comportement totalement différent pour les mortiers à base de ciment CSS (Figure 77 - Tableau 20). En effet, dès 3 jours d'exposition, des cristaux de soufre élémentaire sont présents en quantité importante (Figure 68). Cela signifie que le taux d' H_2S adsorbé généralisé passe en seulement trois jours d'une valeur très faible ($0,12 \text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{ppm}^{-1}$) à la valeur pour le soufre élémentaire ($0,47 \text{ mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{ppm}^{-1}$). La limitation de l'adsorption de l' H_2S à l'état initial pour ce type de mortier, n'empêche pas la formation du soufre élémentaire. En effet, une quantité d' H_2S est quand-même adsorbée. Le taux d' H_2S adsorbé généralisé diminue ensuite entre le 7^{ème} et le 10^{ème} jour d'exposition jusqu'à la valeur pour le mélange de gypse et de soufre, lors de l'oxydation partielle du soufre élémentaire en ions sulfates. L'oxydation complète provoque ensuite une diminution du taux d' H_2S adsorbé généralisé jusqu'à la valeur du gypse entre le 10^{ème} et le 14^{ème} jour d'exposition et une stabilisation autour de cette valeur jusqu'à la fin de l'essai.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

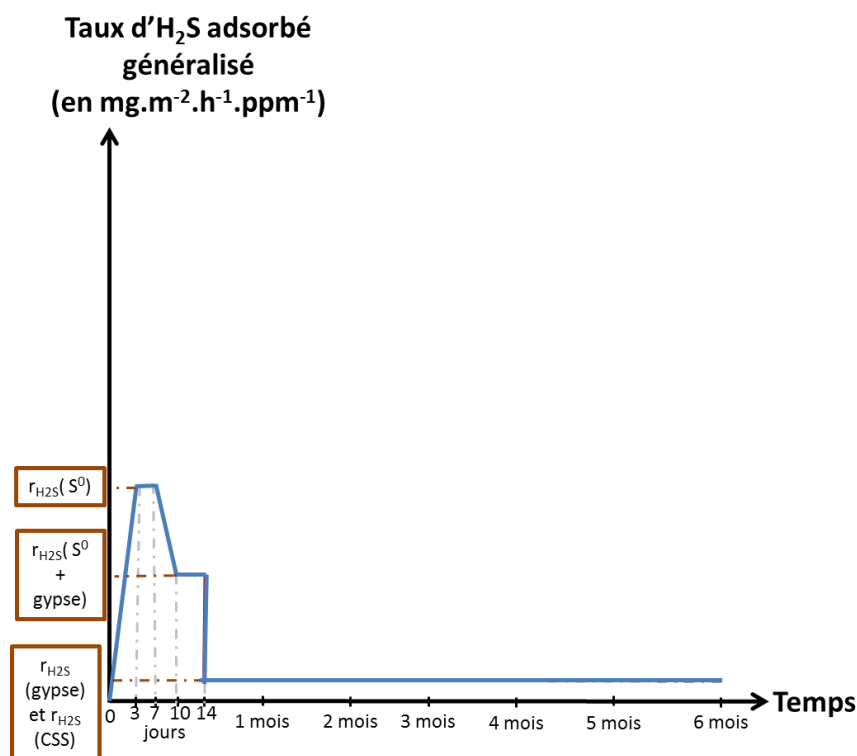
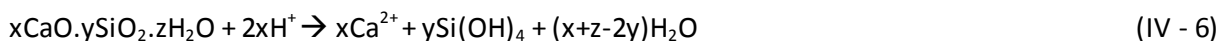


Figure 77 : Evolution du taux d' H_2S adsorbé en fonction des espèces sulfurées formées au cours de l'exposition à l' H_2S , pour les mortiers à base de ciment CSS

La nature du mortier a donc un impact sur la cinétique d'adsorption mais aussi d'oxydation. Globalement, les mêmes espèces sulfurées se forment pour l'ensemble des mortiers étudiés mais à des temps différents avec l'apparition du gypse, qui ralentit fortement l'adsorption de l' H_2S . De plus, une fois le gypse formé, l'oxydation du soufre n'est plus possible puisqu'il a atteint son degré d'oxydation maximal.

Les réactions d'oxydation exactes ne peuvent pas être décrites dans cette partie qui présente une tentative d'explication à partir des phases solides, car on ne connaît pas les espèces sulfurées intermédiaires qui se forment entre les ions sulfure et le soufre élémentaire puis entre le soufre élémentaire et les ions sulfates. Les ions thiosulfates et tétrathionates sont susceptibles d'être les espèces sulfurées intermédiaires d'après la littérature (Equations I-23, I-24 et I-25) (Peyre-Lavigne et al., 2015). La détermination de ces espèces n'a pas été réalisée dans le cadre de cette partie de l'étude.

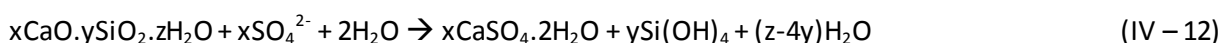
Les ions H^+ , formés lors de la dissolution de l' H_2S (Equation IV – 3), vont réagir avec les principales phases des matériaux cimentaires étudiés (hydrates alumineux, portlandite et C-S-H) selon les équations IV -5, IV-6, IV-7, IV-8, IV-9 et IV-10.



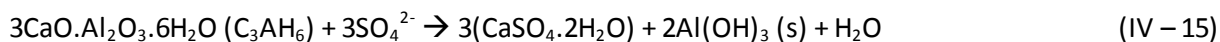
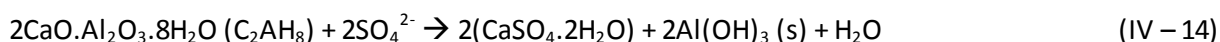
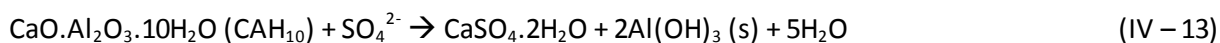
Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires



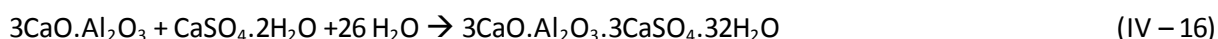
En parallèle à ces réactions, l'oxydation des ions sulfide en ions sulfates a lieu, et les ions sulfates vont réagir avec les phases des matériaux cimentaires. Pour les matériaux portlands (CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V), les réactions entre la portlandite et les ions sulfates et entre les C-S-H et les ions sulfates (Equation IV – 11 et IV - 12) provoquent la formation du gypse. Seule la réaction entre les C-S-H et les ions sulfates (Equation IV – 12) peut se produire pour les matériaux à base de ciment CSS, car la quantité de portlandite pour ce type de mortier, est nulle.



Concernant les mortiers à base de ciment CAC, les réactions entre les trois principaux hydrates (CAH_{10} , C_2AH_8 et C_3AH_6) et les ions sulfates forment aussi du gypse (Equation IV – 13, IV – 14 et IV – 15). Le taux de conversion pour le ciment CAC utilisé dans cette étude est de 21,2% (obtenu par DSC) (III.2.2.3), indiquant donc une présence majoritaire de C_2AH_8 et CAH_{10} .



La formation de l'ettringite peut aussi avoir lieu lors de la réaction entre le gypse précédemment formé et l'aluminate tricalcique du clinker pour les matériaux portlands (Equation IV – 16), mais aussi entre les principaux hydrates alumineux et le gypse pour les mortiers à base de ciment CAC (Equation IV – 17, IV – 18 et IV – 19).



Aucune trace d'ettringite n'est observée pour l'ensemble des matériaux étudiés. L'ettringite est stable à un pH supérieur à 11 (*Gabrisova et al., 1991*). Or, le pH de surface des échantillons est autour de 5 dès deux semaines d'exposition à l' H_2S . L'ettringite ne peut donc pas se former en surface. Dans certaines études de la littérature (*Mori et al., 1991; Guangming et al., 2014; Peyre-Lavigne et al., 2015*), l'ettringite est observé pour les ciments Portland, sous la couche de gypse formée en surface, car le pH est supérieur à 11 à une certaine profondeur du matériau cimentaire.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

L'absence de l'ettringite est donc probablement due au fait que le pH est inférieure à 11 sur toute l'épaisseur des échantillons utilisés (2 mm d'épaisseur).

Des analyses semi-quantitatives (grâce aux spectres EDX) permettent d'obtenir des taux de recouvrement de surface par des composés soufrés (Tableau 20). Les valeurs obtenues après 6 mois d'exposition à l' H_2S mettent en évidence des taux de recouvrement équivalents pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CSS (13 – 14 %) et un taux environ deux fois moins importants pour les mortiers à base de ciment CAC (8 %). En effet, pour les mortiers à base de ciment CAC, une partie de la surface est occupée par de la gibbsite ($Al(OH)_3$) (Figure 66), formée selon les équations IV – 7, IV – 8, IV – 9, IV – 13, IV – 14, IV – 15, IV – 17 et IV – 18. Ce type de mortier possède pourtant un taux d' H_2S adsorbé généralisé élevé et une cinétique d'oxydation rapide. Les observations en coupe transversale ont montré une pénétration du soufre dans la matrice cimentaire pour ce type de mortier et la présence d'une couche de gibbsite et de soufre en surface (Figure 67). La production continue de la gibbsite et la pénétration du soufre sont potentiellement les raisons pour lesquelles le taux de recouvrement de surface est plus faible pour ce type de mortier.

La formation du soufre en surface pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM V et CSS et la pénétration du soufre pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CAC restent encore difficiles à expliquer. Ces différences sont probablement dues à quelques dégradations en surface plus importantes pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CAC, permettant aux espèces soufrées de pénétrer dans la matrice cimentaire.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Tableau 20 : Principaux résultats obtenus pour l'étude de la cinétique d'adsorption et d'oxydation de l'H₂S au contact de différents types de mortiers. Les valeurs des taux d'H₂S adsorbé généralisés sont les valeurs moyennes obtenues à 100% d'humidité relative.

Type de ciment	Types d'espèce sulfurée formée								Taux de recouvrement de surface en composé sulfuré (%)	Résultat de l'étude de la pénétration des composés sulfurés	Taux d'H ₂ S adsorbé généralisé pour les matériaux non exposés à l'H ₂ S (mg.m ⁻² .h ⁻¹ .ppm ⁻¹)	Taux d'H ₂ S adsorbé généralisé pour les matériaux exposés à l'H ₂ S pendant 6 mois (mg.m ⁻² .h ⁻¹ .ppm ⁻¹)
	3 j	7 j	10 j	14 j	1 m	2 m	3 m	6 m				
CEM I	S ⁰	S ⁰	S ⁰ + CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	13	Couche de gypse de 30 μm d'épaisseur	2,69	0,21
CEM III	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	13	Couche de gypse de 15 μm d'épaisseur	1,59	0,14
CEM IV	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰ + CaSO ₄ .2H ₂ O	S ⁰ + CaSO ₄ .2H ₂ O	13	Pénétration du soufre jusqu'à 100 μm de profondeur	1,46	0,46
CEM V	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰ + CaSO ₄ .2H ₂ O	S ⁰ + CaSO ₄ .2H ₂ O	S ⁰ + CaSO ₄ .2H ₂ O	13	Couche de gypse de 7 μm d'épaisseur	3,26	0,33
CAC	S ⁰	S ⁰	S ⁰	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	8	Pénétration du soufre jusqu'à 100 μm de profondeur	3,15	0,03
CSS	S ⁰	S ⁰ + CaSO ₄ .2H ₂ O	S ⁰ + CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaSO ₄ .2H ₂ O	14	Couche de gypse de 15 μm d'épaisseur	0,12	0,15

IV.4. Modélisation de la neutralisation de la surface cimentaire

IV.4.1. Ajustement de la loi d'adsorption

Les constantes k et n de la loi d'adsorption (Equation I-12), précédemment implémentée dans le modèle de Yuan et al. (2015), varient en fonction de la nature du matériau et de l'humidité relative. Ces deux paramètres ont été étudiés dans la partie expérimentale lors de la réalisation des essais d'adsorption et les constantes ont été calculées grâce à une minimisation des moindres carrées par rapport aux résultats expérimentaux. Les valeurs obtenues en fonction des conditions expérimentales sont résumées et comparées avec les valeurs utilisées dans la littérature (Vollersten et al., 2008 ; Sun et al., 2014 ; Yuan et al., 2015), dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Valeurs de k et n obtenues (Equation I-12) à partir des essais d'adsorption et de la littérature

	k [mg.m ⁻² .s ⁻¹]	n	Type of cement	T [°C]	HR [%]	References
Exp	7,7 < k < 38,2	0,45 < n < 0,75	CEM I	30°C	-	Vollersten et al., 2008
Exp	14	0,70	CEM I	30°C	100%	Sun et al., 2014
Modèle	24,5	0,55	CEM I	25°C	100%	Yuan et al., 2015
Essais d'adsorption	5,8	0,81	CEM I	30°C	100%	-
	1,9	0,90	CEM III			
	1,1	0,98	CEM IV			
	5,5	0,85	CEM V			
	3,0	1,02	CAC			
	0,0	0,00	CSS			
	0,2	1,50	CEM I		75%	
	0,1	1,50	CEM III			
	2,0	0,76	CEM IV			
	0,2	1,50	CEM V			
	0,1	1,50	CAC			
	0,0	0,00	CSS			

La précédente version du modèle (Yuan et al., 2015) simulait uniquement la neutralisation de la surface cimentaire pour un ciment CEM I et l'évolution du taux d'H₂S adsorbé évoluait suivant une loi racine carrée en fonction du temps.

Ici, le taux d'H₂S adsorbé a une réponse linéaire (Figure 78) lorsque l'humidité relative de l'essai d'adsorption est fixée à 100% pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

CAC, et évolue suivant une fonction racine cubique pour les essais réalisés à 75% pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC (Figure 79). Cette évolution n'est pas vérifiée à 75% d'humidité relative pour les mortiers à base de ciment CEM IV ($n = 0,76$). Les constantes obtenues pour les mortiers à base de ciment CSS sont nulles, car l'essai d'adsorption réalisé pour ce matériau montrait une adsorption très faible (Figure 53). Les évolutions obtenues pour les deux humidités relatives ne sont donc pas vérifiées pour les mortiers à base de ciment CSS.

L'approximation linéaire réalisée pour la comparaison des essais d'adsorption aux deux humidités relatives, n'est pas vérifiée par la minimisation des moindres carrés, puisqu'une évolution suivant une fonction racine cubique est obtenue pour l'humidité relative de 75%. En revanche, cette approximation est vérifiée pour les essais d'adsorption dont l'humidité relative est fixée à 100% (c'est l'humidité relative la plus fréquemment mesurée dans les réseaux d'assainissement).

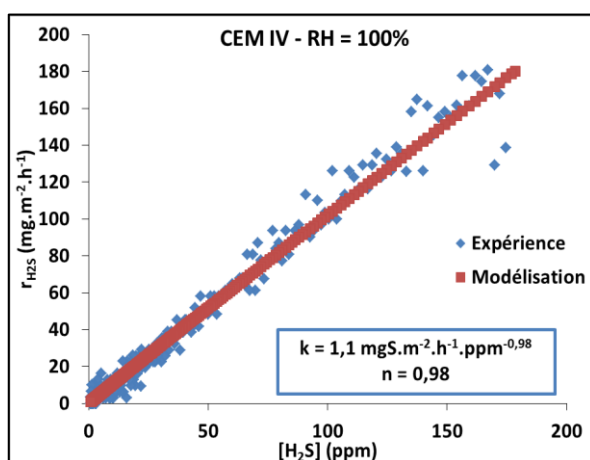


Figure 78 : Minimisation des moindres carrés, afin de déterminer les valeurs de k et n de la loi d'adsorption, pour les mortiers à base de ciment CEM IV à 100%

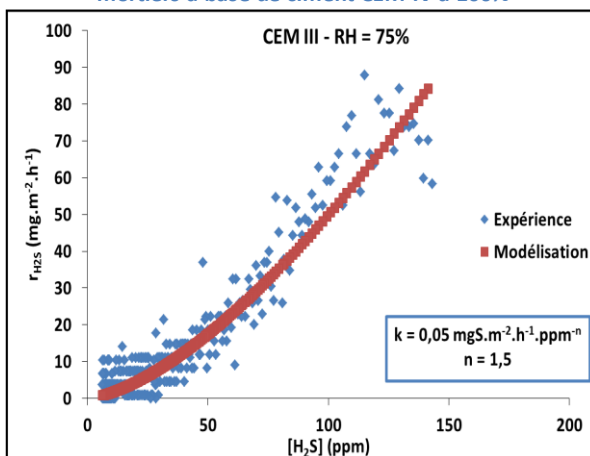


Figure 79 : Minimisation des moindres carrés, afin de déterminer les valeurs de k et n de la loi d'adsorption, pour les mortiers à base de ciment CEM III à 75%

A noter que d'autres types de loi (loi exponentielle ou loi Monod, *Sun et al., 2014*) peuvent être utilisées pour simuler l'adsorption de l' H_2S , mais les minimisations des moindres carrés ont montré une meilleure adaptabilité de la loi puissance par rapport aux résultats expérimentaux. Cette loi d'adsorption est donc appropriée à la simulation de l'adsorption de l' H_2S , avec des constantes fortement dépendantes du type de matériaux et des conditions environnementales.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Les valeurs de k et n obtenues sont donc implémentées dans le modèle, et la diminution du pH de surface est modélisée en fonction du temps pour l'ensemble des matériaux Portlands étudié (CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V) et pour les deux humidités relatives fixées dans les essais d'adsorption.

IV.4.2. Modélisation de la réduction abiotique du pH de surface des matériaux cimentaires

Les réactions entre l' H_2S et les matériaux cimentaires, provoquant la réduction abiotique du pH de surface, sont modélisées pendant 1 an avec un zoom sur les 50 premiers jours pour les matériaux cimentaires à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V (Figure 80 et Figure 81). On rappelle que les données d'entrée pour ce modèle sont les quantités de portlandite et de C-S-H, la porosité du matériau et la concentration en H_2S imposée à la surface. Les données de sortie sont la quantité de CaS formée, les quantités finales de portlandite et de C-S-H, ainsi que la porosité finale (I.3.2).

Pour la simulation sur 1 an, les différences concernant la réduction abiotique du pH de surface des matériaux sont faibles et peu visibles pour les deux humidités relatives étudiées. En effet, le pH de surface atteint une valeur située entre 6 et 7 après seulement quelques jours pour l'ensemble des matériaux à base de ciments portland, puis reste stable autour de cette valeur. Les simulations sur 50 jours montrent quelques différences entre les matériaux et entre les humidités relatives. En effet, la réduction abiotique du pH est plus lente lorsque l'humidité relative est fixée à 75% que lorsqu'elle est fixée à 100%. De plus, deux groupes se forment lorsque les matériaux sont comparés entre eux pour les deux humidités relatives. Le premier groupe est constitué des mortiers à base de ciments CEM I et CEM V, dont la réduction abiotique du pH de surface est plus rapide que pour le deuxième groupe, constitué des mortiers à base de ciments CEM III et CEM IV. Ces différences ne sont pas forcément en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 57). En effet, expérimentalement, aucune différence entre les matériaux n'est observée concernant la diminution du pH de surface en fonction du temps pour une humidité relative de 100%. Il est toutefois important de noter que le modèle utilisé ne prend pas en compte les oxydations des composés soufrés et considère uniquement la formation du sulfate de calcium (CaS). Expérimentalement, aucune trace de sulfate de calcium n'est détecté mettant en évidence que ce composé n'est pas nécessairement adapté. Mais il permet toutefois de diminuer le pH de surface jusqu'à atteindre des valeurs neutres. Les mortiers à base de ciments CAC et CSS n'ont pas fait l'objet d'une modélisation, d'une part par manque de temps pour redéfinir un modèle tenant compte de la spécificité de ces matériaux et, d'autre part compte tenu de l'abaissement identique et rapide du pH de surface étudié expérimentalement pour l'ensemble des matériaux.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

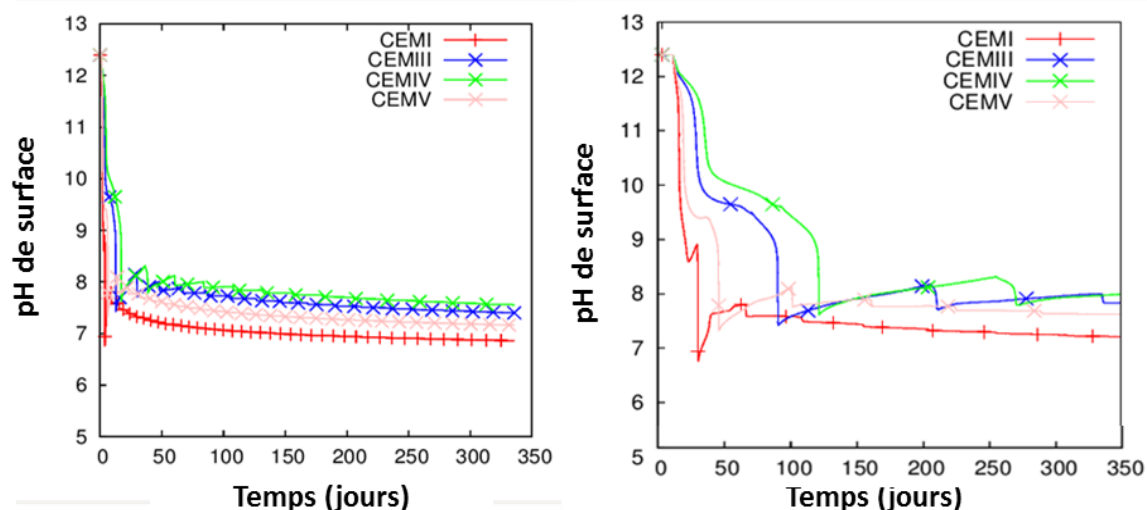


Figure 80 : Réduction abiotique du pH de surface simulée par le modèle de Yuan et al. (2015), pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V et pour une humidité relative fixée à 100%

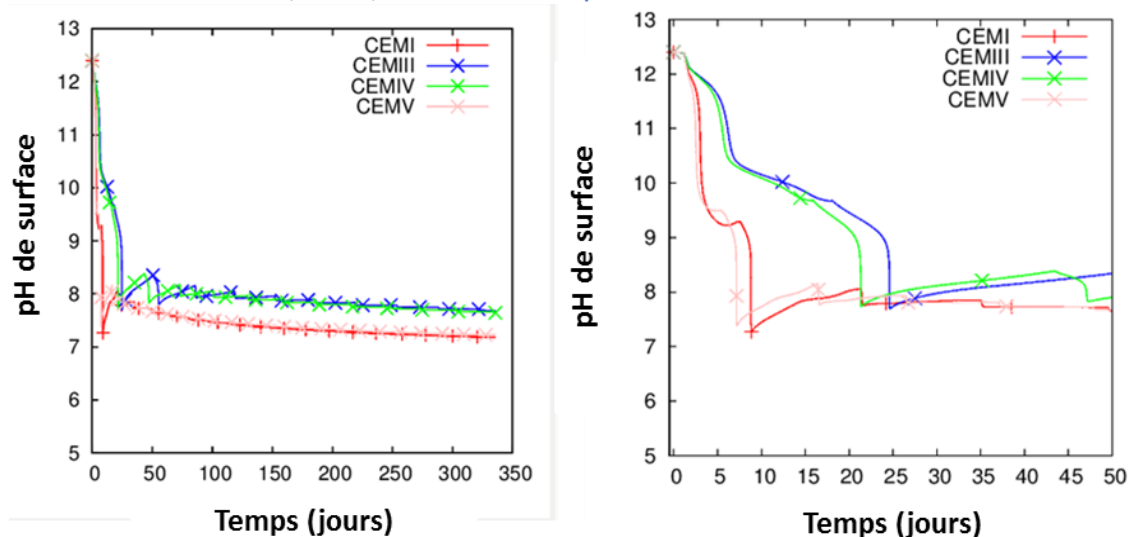


Figure 81 : Réduction abiotique du pH de surface simulée par le modèle de Yuan et al. (2015), pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V et pour une humidité relative fixée à 75%

IV.4.3. Discussion

Globalement, le pH de surface diminue rapidement (quelques jours seulement) puis reste stable autour d'un pH neutre. Ce résultat est vérifié à la fois pour la partie expérimentale et pour la partie modélisation. Les résultats expérimentaux ont aussi montré que les masses et épaisseurs des échantillons n'évoluaient pas durant les 6 mois d'expérience et l'apparition d'aucune fissure n'a été détectée au MEB. Des essais *in-situ* (Wells et Melchers, 2014a) soulignent aussi le fait qu'un pH neutre est atteint sur une durée d'exposition inférieure à 2 ans, appelée temps de latence. Les mesures effectuées sur les sites M_1 , M_2 et M_3 (III.6) montrent qu'après 4 mois d'exposition, le pH de surface de tous les matériaux a atteint des valeurs comprises entre 5 et 7. Ainsi, l'objectif de cette étape abiotique, qui est d'atteindre un pH de surface du matériau approprié au développement des microorganismes, est obtenu rapidement (deux semaines). Mais, si les conditions abiotiques sont

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

maintenues trop longtemps (6 mois), une couche de gypse se forme et limite l'adsorption de l' H_2S (Figure 70) et donc les mécanismes de détérioration. L'étape abiotique peut alors devenir limitante par rapport aux mécanismes de biodétérioration. Néanmoins, le taux d' H_2S adsorbé généralisé sur un béton exposé aux microorganismes et à l' H_2S est 3 fois plus grand que celui sur un béton exposé uniquement à l' H_2S , car les microorganismes participent à sa consommation ou à la consommation d'espèces soufrées plus oxydées. Ce résultat a aussi été souligné dans une autre étude (*Jensen et al., 2009*). L'étape abiotique des mécanismes de biodétérioration n'est donc pas la phase limitante du processus.

IV.5. Conclusions

Une étude de l'interaction entre des mortiers à base de six ciments différents et l' H_2S a été présentée dans ce chapitre.

Une première partie a consisté à étudier la cinétique d'adsorption de l' H_2S en faisant varier trois paramètres : la nature du matériau cimentaire, l'humidité relative et la concentration nominale en H_2S . L'impact de la nature du matériau cimentaire a mis en évidence trois groupes de matériau. Le premier groupe, constitué des mortiers à base de ciments CAC, CEM I et CEM V, possède le taux d' H_2S adsorbé généralisé le plus élevé. Le deuxième groupe, constitué des mortiers à base de ciments CEM III et CEM IV, possède un taux d' H_2S adsorbé généralisé intermédiaire. Le troisième groupe, constitué des mortiers à base de ciment CSS, possède un taux d' H_2S adsorbé généralisé très faible. Ces résultats ont été justifiés par la composition chimique en surface de ces mortiers, mettant en jeu les effets catalyseurs des ions hydroxydes et fer et l'effet négatif des ions sulfates. L'impact de l'humidité relative a montré un ralentissement de l'adsorption de l' H_2S lorsque l'humidité relative diminue. Enfin, la concentration en H_2S nominale n'influe pas sur le taux d' H_2S adsorbé généralisé dans le domaine étudié (de 20 à 100 ppm). Sun et al. (2014) ont affirmé que le taux d' H_2S adsorbé généralisé permettait de prédire la durabilité d'un matériau cimentaire dans des conditions d'assainissement, et cela se basait uniquement sur un béton à base de ciment CEM I. Cette hypothèse n'est pas vérifiée ici, car le taux d' H_2S adsorbé généralisé le plus élevé est obtenu pour les mortiers à base de ciment CAC, connus comme les plus résistants aux mécanismes de biodétérioration (*Schmidt et al., 1997 ; Ehrich et al., 1999 ; Alexander et al., 2008 ; Herisson et al., 2013 ; Herisson et al., 2014 ; Peyre-Lavigne et al., 2015*).

La deuxième partie de ce chapitre a porté sur l'étude de l'influence de l'exposition à l' H_2S sur l'intégrité des mortiers (mesures macroscopiques de dégradation). Aucune perte de masse et d'épaisseur n'a été mesurée durant les 6 mois d'essai, montrant que l'exposition à l' H_2S ne provoque pas de dégradation des matériaux cimentaires. Les dégradations observées sur le terrain ou lors d'essais en laboratoire ne sont donc pas dues à l' H_2S mais à ce que ce gaz induit (production d'acide sulfurique par l'intermédiaire des microorganismes). Le pH de surface diminue très rapidement dès deux semaines d'exposition, jusqu'à atteindre la valeur de 5 et reste stable autour de cette valeur tout au long de l'essai pour l'ensemble des mortiers étudiés. Cela montre que l' H_2S , sans provoquer aucune dégradation, diminue le pH de surface rapidement à des valeurs appropriées au développement des microorganismes.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

La troisième partie a porté sur la caractérisation des mortiers exposés à l' H_2S , à l'aide d'observations au MEB couplé à l'EDX. Ces observations mettent en évidence une uniformité des mécanismes pour les espèces soufrées formées sur l'ensemble des mortiers. En effet, les ions sulfide (présents dès l'adsorption de l' H_2S qui se dissout en ions sulfide à des pH autour de 12) s'oxydent dans un premier temps en soufre élémentaire qui s'oxyde ensuite en ions sulfate. L'apparition des ions sulfate s va provoquer la formation de cristaux de gypse, par réaction avec les principaux hydrates des mortiers étudiés (portlandite, C-S-H, hydrogrenat, ...). La conclusion obtenue à ce sujet est que la nature du matériau cimentaire ne provoque qu'une différence de cinétique des réactions d'oxydation de l' H_2S .

L'ensemble de ces résultats montre que l'étape abiotique n'est pas l'étape limitante du processus de biodétérioration et ne provoque aucune dégradation.

Dans le cadre d'une étude réalisée en parallèle, la quantification des espèces soufrées formées lors de l'oxydation abiotique de l' H_2S à la surface des différents mortiers, est étudiée grâce à l'utilisation de la chromatographie ionique. Quelques résultats sont présentés dans l'Annexe 2 mais cette quantification reste aujourd'hui difficile à évaluer. Des analyses supplémentaires sont en cours et permettront probablement d'éclaircir ce sujet.

IV.6. Références bibliographiques

Alexander M. G., Goyns A. et Fourie C.W., 2008, « Experiences with a full-scale experimental sewer made with CAC and other cementitious binders in Virginia, South Africa », *In Proceedings, calcium aluminate cements, the centenary conference*. IHS BRE Press, Bracknell, 279–292.

Asay D.B. and Kim S.H., 2006, « Effect of adsorbed water layer structure on adhesion force of silicon oxide nanoasperity contact in humid ambient », *the Journal of Chemical Physics*, 124: 174-712.

Chiu G. et Meehan E.J., 1977, « Monodisperse sulfur sols from the air oxidation of hydrogen sulfide solutions », *Journal of Colloid and Interface Science*, 62, 1-7.

Ehrich S., Helard L., Letourneux R., Willocq J. et Bock E., 1999, « Biogenic and chemical sulfuric acid corrosion of mortars », *Journal of materials in civil engineering* 11 (4): 340–344.

Gabrisova A., Havlica J. et Sahu S., 1991, « Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values », *Cement and Concrete Research* 21 (6): 1023-27.

Gholami Z., Torabi A.M., Gholami F. et Rasavi Alavi S.A., 2009, « Reactive adsorption of hydrogen sulfide in aqueous ferric sulfate solutions », *World Academy of Science, Engineering and Technology* 3: 1-24.

Herisson J., Van Hullebusch E.D., Moletta-Denat M., Taquet P. et Chaussadent T., 2013, « Toward an Accelerated biodeterioration test to understand the behavior of Portland and Calcium Aluminate cementitious materials in sewer networks », *International Biodeterioration & Biodegradation* 84: 236-43.

Herisson J., Guéguen-Minerbe M., Van Hullebusch E.D. et Chaussadent T., 2014, « Behaviour of different cementitious material formulations in sewer networks », *Water Science & Technology* 69 (7): 1502.

Jensen H.S., Nielsen A.H., Hvitved-Jacobsen T. et Vollertsen J. 2009, « Modeling of hydrogen sulfide oxidation in concrete corrosion products from sewer pipes », *Water Environment Research* 81 (4): 365-73.

Chapitre IV : Etude de la partie abiotique du mécanisme de biodétérioration des matériaux cimentaires

Jiang G., Wightman E., Donose B.C., Yuan Z., Bond P.L. et Keller J., 2014, « The Role of Iron in Sulfide Induced Corrosion of Sewer Concrete », *Water Research* 49: 166-74.

Joseph A.P., Keller J., Bustamante H. et Bond P.L., 2012, « Surface neutralization and H₂S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H₂S concentration », *Water Research* 46 (13): 4235-45.

Mori T., Koga M., Hikosaka Y., Nonaka T., Mishina F., Sakai Y. et Koizumi J., 1991, « Microbial corrosion of concrete sewer pipes, H₂S production from sediments and determination of corrosion rate », *Water Science & Technology* 23 (7-9): 1275-82.

Peyre-Lavigne M., Bertron A., Auer L., Hernandez-Raquet G., Foussard J.N., Escadeillas G., Cockx A. et Paul E., 2015, « An Innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: Test design », *Cement and Concrete Research* 73: 246-56.

Pomeroy R.D., 1990, « The problem of hydrogen sulphide in sewers », *Clay Pipe Development Association. Ltd., London, 2 nd edition (edited by A. G. Boon), 24.*

Schmidt M., Hormann K. et Hofmann F., 1997, « Stability of concrete against biogenic sulfuric acid corrosion, a new method for determination », *In Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement, Gothenburg.*

Siefers A.M., 2010, « A novel and cost-effective hydrogen sulfide removal technology using tire derived rubber particles », *Master of Science from the Iowa State University.*

Sun X., Guangming J., Bond P.L., Wells T. et Keller J., 2014, « A rapid, non-destructive methodology to monitor activity of sulfide-induced corrosion of concrete based on H₂S uptake rate », *Water research* 59: 229-38.

Vollertsen J., Nielsen A.H., Jensen H.S., Wium-Andersen T. and Hvitved-Jacobsen T., 2008, « Corrosion of concrete sewers—The kinetics of hydrogen sulfide oxidation », *Science of The Total Environment* 394 (1): 162-70.

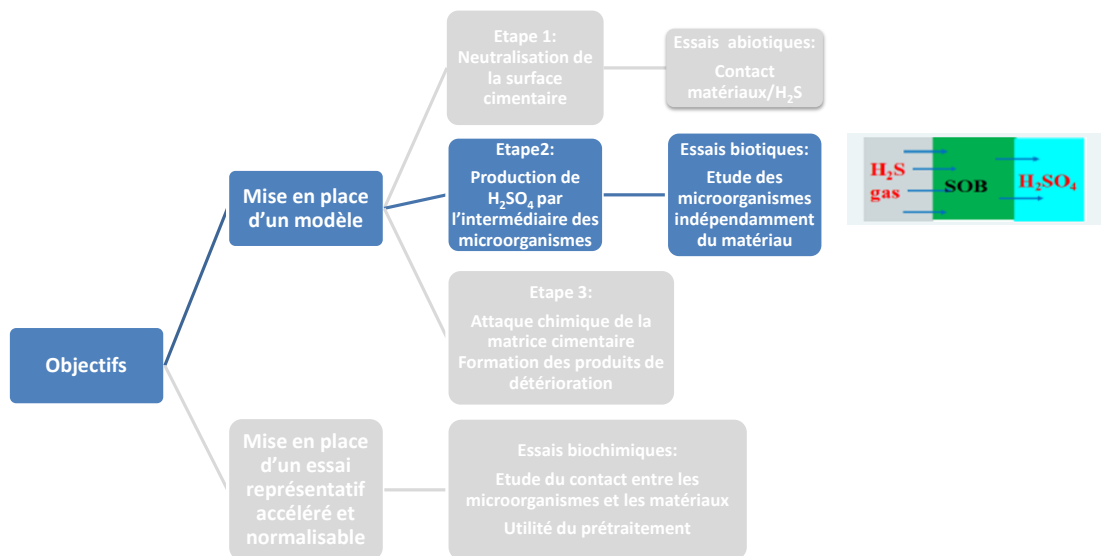
Wells P.A.T. et Melchers R.E., 2014a, « Finding of a 4 years study of concrete sewer pipe corrosion », *Corrosion&Prevention* 22: 1.

Yuan H., Dangla P., Chatellier P. et Chaussadent T., 2015, « Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack », *Cement and Concrete Research* 70: 29-38.

Zhang J.Z. and Millero J.F., 1992, « The products from the oxidation of H₂S in seawater », *Geochimica et Cosmochimica* 57: 1705-1718.

Chapitre V

Etude des microorganismes indépendamment du matériau



V.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement des microorganismes dans leurs milieux de croissance, indépendamment du matériau cimentaire. L'objectif principal de cette étude est d'apporter des données au modèle de biodétérioration précédemment mis en place à l'Ifsttar (Yuan *et al.*, 2015) et présenté dans le chapitre I. La compilation de l'ensemble des données obtenues avec celles de la littérature est effectuée et ces données permettront au modèle de mieux représenter les conditions réelles d'un réseau d'assainissement.

Ce chapitre s'articule autour de la détermination de trois caractéristiques liées à l'activité bactérienne. Les trois souches de collection sélectionnées à partir de la littérature (*Thiothrix nivea*, *Halothiobacillus neopolitanus* et *Acidothiobacillus thiooxidans*) (Chapitre III – 3.1), sont des bactéries sulfo-oxydantes, qui par l'intermédiaire d'un composé soufré réduit, produisent de l'acide sulfurique. La diminution du pH du milieu dans lequel elles croissent est par conséquent un témoignage de leurs activités. La première étape est donc de suivre le pH des cultures dans le temps. La deuxième étape consiste à quantifier la quantité d'acide produit par ces trois bactéries. Enfin, la troisième étape consiste à déterminer la présence éventuelle d'acides organiques différents de l'acide sulfurique, produits par les trois souches de collections présélectionnées. En parallèle à ces essais sur les souches de collection, la détermination de la quantité d'acide produit par des boues activées, directement prélevées dans un bassin d'épuration, est aussi menée.

V.2. Rappel des protocoles expérimentaux

Le suivi du pH des cultures est réalisé dans un premier temps grossièrement, par une mesure du pH deux à trois fois par jour à l'aide d'une électrode, et dans un deuxième temps de manière plus précise avec un bioréacteur, effectuant automatiquement une mesure du pH de la solution par minute (III.3.4.1).

La quantité totale d'acide produit par les microorganismes est ensuite déterminée en fonction du pH à l'aide du bioréacteur, par ajout d'un certain volume de base dans une solution à pH fixé (III.3.4.2). La quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes est égale à la quantité de base ajoutée dans le milieu, pour rester au pH fixé. L'évolution schématisée du volume de base ajouté en fonction du temps est représentée dans la Figure 82. Trois phases se distinguent : la première phase représente le temps de latence durant lequel les bactéries produisent très peu d'acide, la deuxième phase représente la production maximale d'acide durant la croissance optimale des bactéries et la troisième phase, représentée par un plateau, signifie qu'il y a une limitation en éléments nutritifs et que les bactéries ne produisent plus d'acide. Le but de cette expérience est de déterminer le taux de production d'acide (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) maximal pendant la croissance optimale de la bactérie, en fonction du pH. Ce taux est calculé à partir de la pente de la courbe, considérée linéaire lors de la deuxième phase (Figure 82).

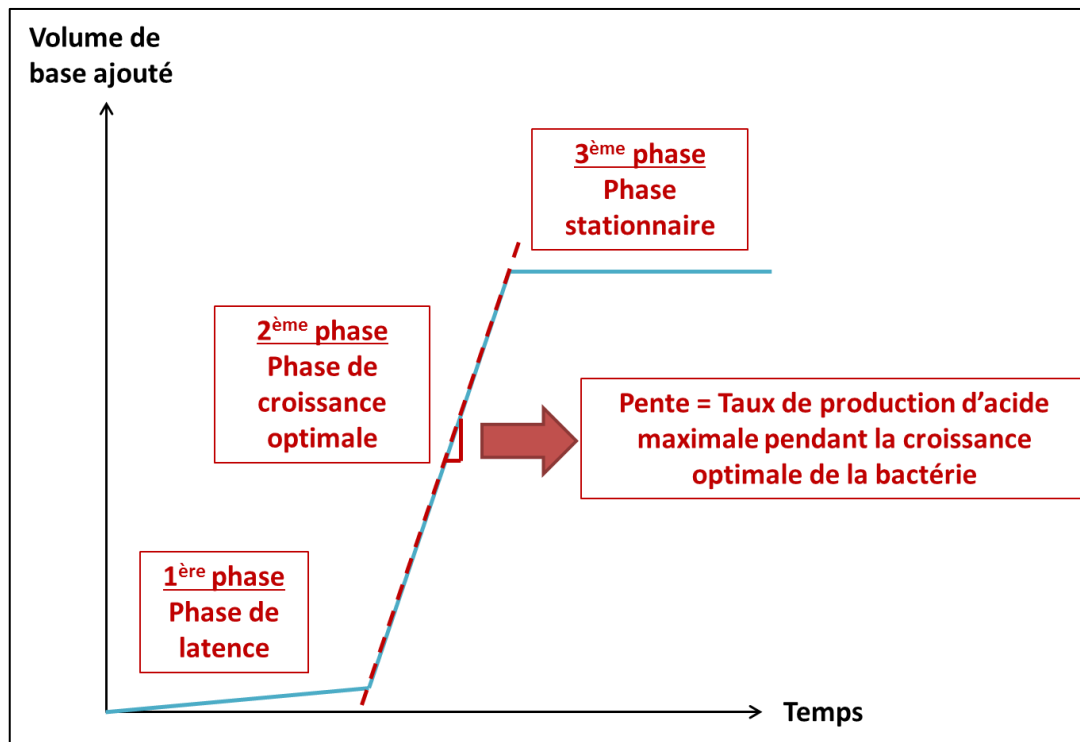


Figure 82 : Schéma de l'évolution du volume de base ajouté en fonction du temps dans un milieu de croissance bactérien

Ce taux de production d'acide est déterminé pour les trois bactéries sélectionnées (*T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*) à différents pH (III.3.4.2). Il est aussi calculé pour la bactérie sulfo-oxydante *A. thiooxidans*, dans des milieux saturés en calcium et en aluminium à des pH fixés à 3 et 4 (III.3.4.2), afin de déterminer l'impact de la présence de ces ions sur la quantité d'acide produit par ce type de bactérie. On rappelle que pour saturer le milieu de culture d'*A. thiooxidans* en calcium, 1g de gypse est ajouté dans le milieu et pour saturer le milieu de culture en aluminium, 30 g de sulfate d'aluminium est ajouté. De plus, pour chaque expérience, un dénombrement des bactéries sur gélose est réalisé au début et à la fin de l'essai, afin de pouvoir estimer la croissance bactérienne.

L'utilisation de boue activée pour les essais de biodétérioration nécessite aussi des essais supplémentaires, afin de déterminer la quantité d'acide que ce consortium de microorganismes produit. Pour cela, un suivi du pH est réalisé dans différents milieux : le milieu de culture choisi pour ces boues (III.3.5) et le même milieu saturé en calcium ou en aluminium. Le taux de production d'acide est directement calculé à partir du suivi de pH en fonction du temps.

Le dernier protocole expérimental utilisé pour ce chapitre est l'utilisation de l'HPLC couplé à un détecteur UV pour déterminer si les bactéries sulfo-oxydantes sélectionnées produisent d'autres types d'acides que l'acide sulfurique. En effet, ces bactéries sont susceptibles de produire différents types d'acides organiques, à partir d'espèces chimiques présentes dans les réseaux d'assainissement, différentes des espèces soufrées. Les bactéries sélectionnées croissent dans un milieu de culture donné (Tableau 11), et les métabolismes mis en jeu, qui peuvent mener à la production d'acides organiques différents de l'acide sulfurique, sont explicités dans la partie résultat. L'intérêt de cette étude s'explique par le fait que la production de ces acides peut provoquer d'autres types de réactions vis-à-vis des matériaux. Par exemple, l'acide oxalique va provoquer une couche protectrice sur le matériau cimentaire et atténuer une éventuelle détérioration (*Larreur-Cayol et al., 2011*).

Ainsi, il est important de détecter si les bactéries utilisées pour l'ensemble des essais, produisent majoritairement de l'acide sulfurique ou non et de prendre en compte les éventuels autres acides produits.

V.3. Résultats expérimentaux

V.3.1. Test d'activité des souches de collection sélectionnées

Ces essais visent à réaliser un test de validation de l'activité des différentes souches de collection sélectionnées à partir de la littérature (*H. neopolitanus*, *A. thiooxidans* et *T. nivea*). Ces bactéries sulfo-oxydantes, capables de produire de l'acide, abaissent le pH du milieu liquide dans lequel elles croissent. Les gammes de pH des milieux dans lesquels les bactéries croissent diffèrent d'une bactérie à l'autre. Les bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles (*T. nivea* et *H. neopolitanus*) croissent dans des milieux dont le pH varie de 9 à 5 et les bactéries sulfo-oxydantes acidophiles (*A. thiooxidans*) croissent dans des milieux dont le pH varie de 5 à 1 (Okabe et al., 2007).

Les suivis de pH sont réalisés sur les milieux de culture seuls et sur les cultures contenant les bactéries sulfo-oxydantes seules ou un mélange de ces bactéries (uniquement le mélange des deux souches neutrophiles *T. nivea* et *H. neopolitanus*) (Figure 83). Le pH de toutes les cultures bactériennes étudiées diminue durant les 4 jours d'essai, témoignant de leurs activités, par rapport à une variation stable du milieu de culture sans bactérie.

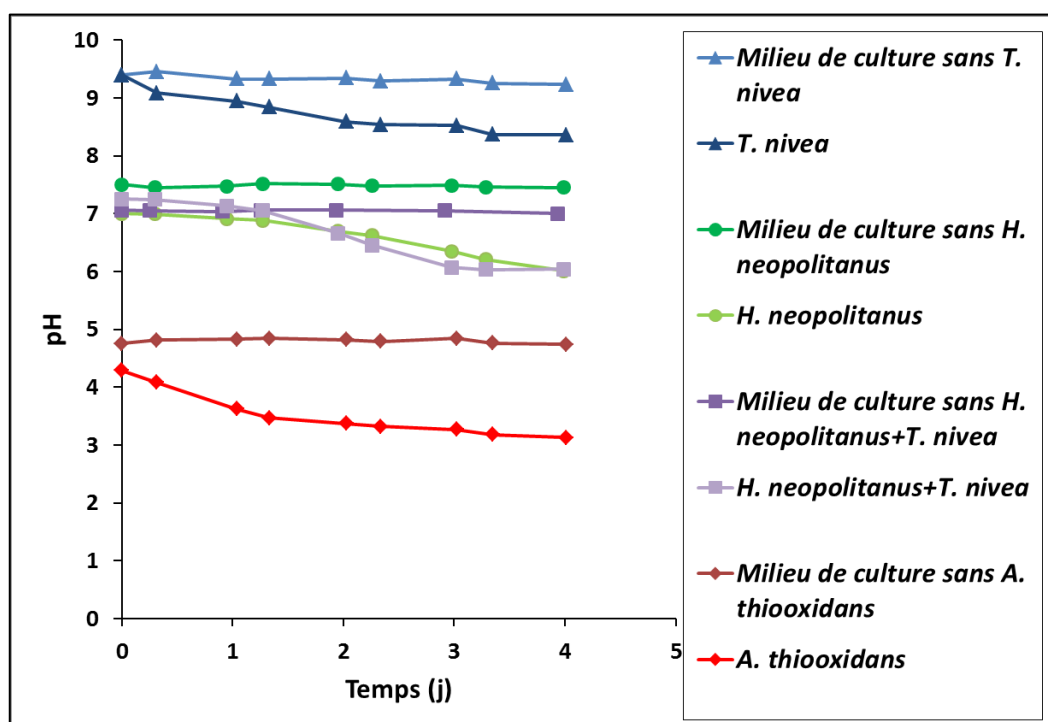


Figure 83 : Suivi du pH en fonction du temps pour les milieux de culture sans bactérie et pour les cultures d'*A. thiooxidans*, *H. neopolitanus*, *T. nivea* et pour le mélange des neutrophiles.

Un suivi du pH plus précis est ensuite réalisé dans un bioréacteur pour les trois souches sélectionnées et le mélange des deux souches neutrophiles pendant 10 à 15 jours (Figure 84).

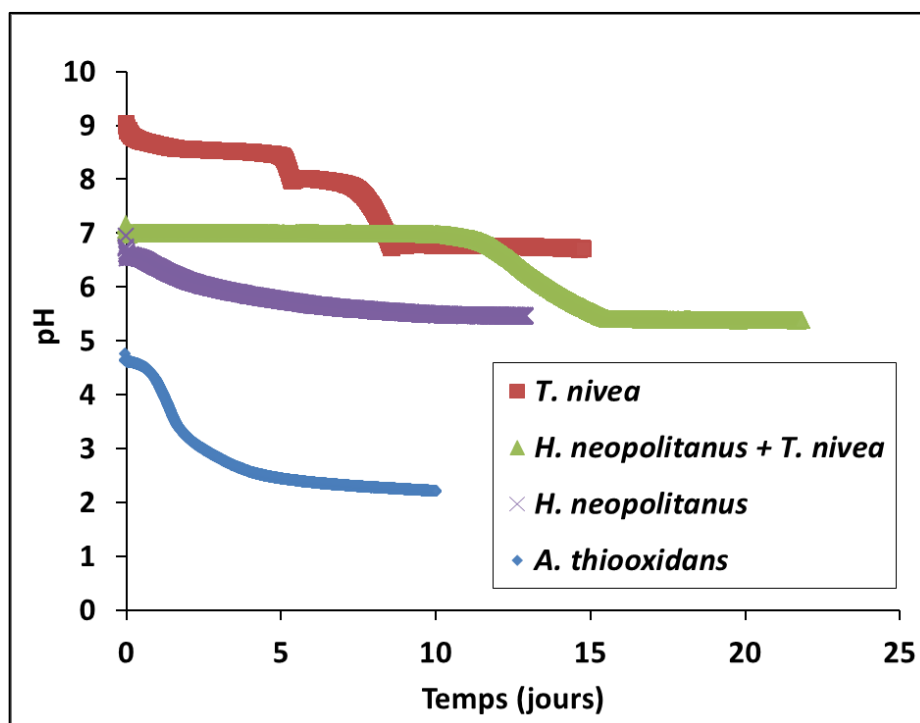


Figure 84 : Suivi du pH des bactéries sulfo-oxydantes (*T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*) et du mélange des deux bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles (*H. neopolitanus* et *T. nivea*) en fonction du temps, à l'aide du bioréacteur.

Le pH de la culture de *T. nivea* diminue de 9 à 6,7, celui de la culture d'*H. neopolitanus* diminue de 6,9 à 5,4, celui de la culture d'*A. thiooxidans* diminue de 4,8 à 2,2 et celui du mélange des deux souches neutrophiles diminue de 7,1 à 5,4. La plus forte production d'acide est produite par *A. thiooxidans* (production de $6,3 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ d'ions H⁺), puis par *H. neopolitanus* (production de $3,9 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ d'ions H⁺) puis par *T. nivea* (production de $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹ d'ions H⁺). La combinaison des deux souches neutrophiles induit une production d'acide de $3,9 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ d'ions H⁺. La bactérie susceptible de produire la plus grande quantité d'acide est donc *A. thiooxidans*. Ce résultat est confirmé par la littérature (Okabe et al., 2007; De Munyck et al., 2009; Miokono, 2013).

V.3.2. Calcul de la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes sélectionnées

V.3.2.1. Calcul de la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes dans leur milieu de culture optimal

Le but de cette partie est de calculer la quantité d'acide produit en fonction du pH pour les trois bactéries étudiées. Comme expliqué dans le chapitre III (III.3.4.2), le suivi précis du pH de ces trois bactéries (Figure 84) permet de déterminer le temps nécessaire pour que la culture atteigne le pH que l'on souhaite fixer. Les pH choisis sont répertoriés dans le Tableau 12. Un repiquage des souches est donc réalisé avant chaque essai au temps déterminé, dépendant du type de souche et du pH.

Chapitre V : Etude des microorganismes indépendamment du matériau

Pour ces essais, le pH est imposé comme un paramètre fixe et les volumes d'acide et de base ajoutés pour rester à ce pH, sont laissés libres. Les évolutions obtenues des volumes de base en fonction du temps sont présentées dans la Figure 85, pour chaque bactérie sulfo-oxydante à chaque pH fixé.

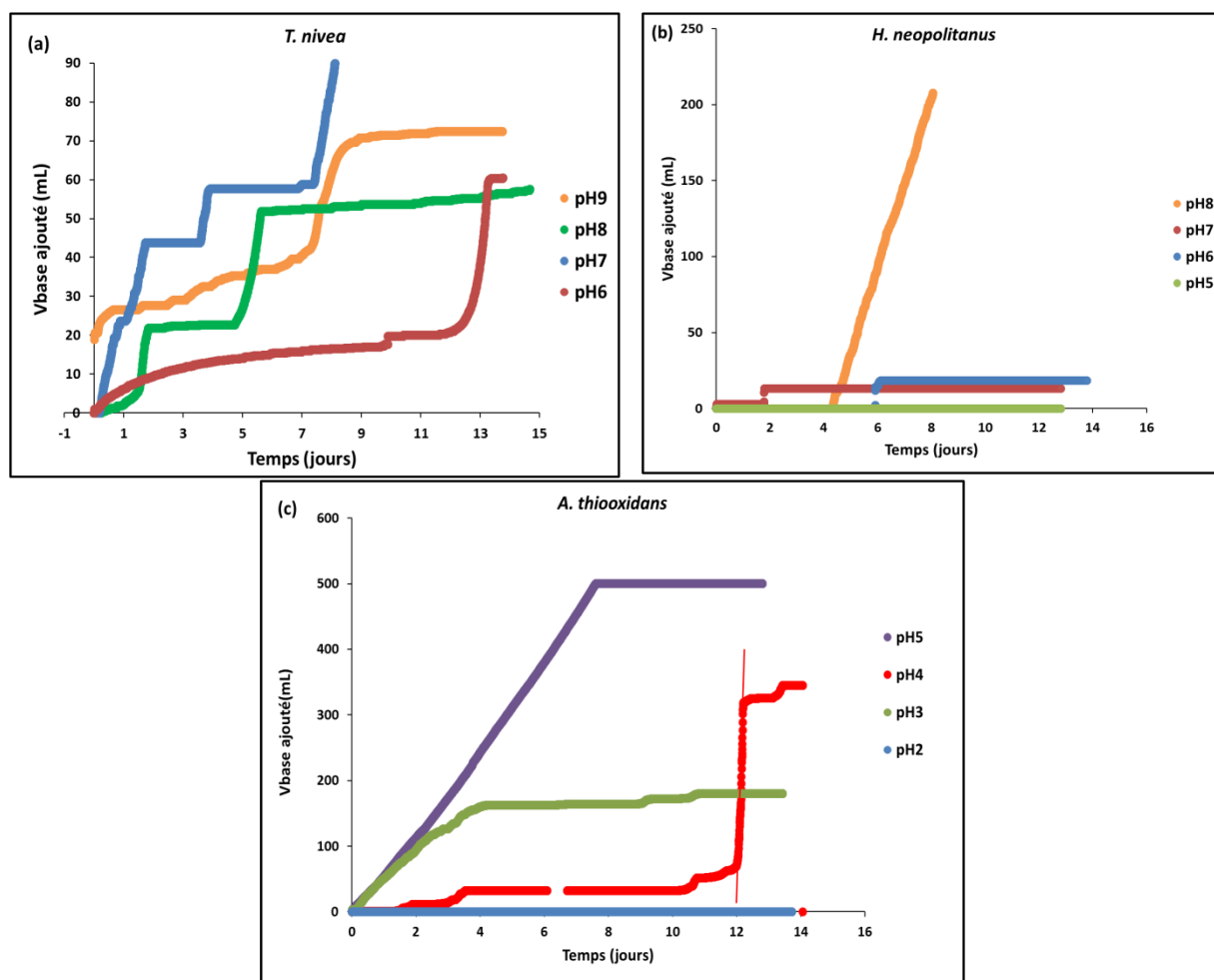


Figure 85 : Suivi des volumes de base ajoutés en fonction du temps pour les cultures de *T. nivea* avec un pH fixé à 9, 8, 7 et 6 (a), *H. neopolitanus* avec un pH fixé à 8, 7, 6 et 5 (b) et *A. thiooxidans* avec un pH fixé à 5, 4, 3 et 2 (c), à l'aide d'un bioréacteur.

Durant l'expérience, les bactéries mises en jeu produisent de l'acide et donc diminuent le pH s'il n'est pas fixé par le bioréacteur. Ainsi, pour compenser cette production d'acide, le bioréacteur va ajouter un certain volume de base (solution de KOH à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce volume de base ajouté va permettre d'obtenir les quantités d'acide produit par les trois types de bactéries étudiés en fonction du pH, et plus particulièrement un taux de production d'acide maximal (Figure 82). On rappelle que ce taux est obtenu à partir de la pente de la phase optimale de croissance des bactéries (représentée par exemple, par la droite sur la Figure 85 pour la bactérie *A. thiooxidans* à un pH de 4). L'ensemble des taux de production d'acide maximal obtenus dans cette étude et dans la littérature (Miokono, 2013 et Yuan et al., 2015) est résumé dans le Tableau 22 et ces valeurs sont compilées et tracées en fonction du pH (Figure 86). Les taux de production d'acide sont tracés en fonction du pH pour les deux études expérimentales (la présente étude et celle de Miokono (2013)) et pour celle précédemment implémentée dans le modèle de biodétérioration de Yuan et al. (2015). Le nombre de

Chapitre V : Etude des microorganismes indépendamment du matériau

bactéries obtenu en début et en fin d'essai est aussi répertorié dans le Tableau 22, pour chaque bactérie et à chaque pH fixé, permettant d'estimer leurs croissances.

Tableau 22 : Taux de production d'acide maximal en fonction du pH pour les trois bactéries sulfo-oxydantes étudiées (*T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*) (en rouge), compilés avec les résultats de la littérature (*Miokono, 2013* (en vert) et *Yuan et al., 2015* (en bleu)) et nombre de bactéries obtenu en début (ti) et en fin d'essai (tf, 14 jours après ti).

Bactéries	pH optimal	pH initial	pH final	pH fixé	Taux d'acide produit (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	Nombre de bactéries (ti) (bactéries.mL ⁻¹)	Nombre de bactéries (tf) (bactéries.mL ⁻¹)	Références
<i>T. nivea</i>	9,2	9	6,7	9	1,1.10 ⁻⁸	1,8.10 ⁵	1,5.10 ⁷	Cette étude
				8	1,6.10 ⁻⁸	1,9.10 ⁵	5,5.10 ³	
				7	1,9.10 ⁻⁸	2,4.10 ⁵	5,5.10 ⁷	
				6	2,4.10 ⁻⁸	2,4.10 ⁵	3,1.10 ⁷	
<i>H. neopolitanus</i>	7,3-7,5	6,9	5,4	8	3,0.10 ⁻⁸	5,0.10 ⁵	1,1.10 ⁵	Cette étude
				8	5,0.10 ⁻⁸	1,6.10 ⁹	1,3.10 ⁹	<i>Miokono, 2013</i>
				7,5	4,4.10 ⁻⁸	1,6.10 ⁹	2,5.10 ⁹	<i>Miokono, 2013</i>
				7	7,6.10 ⁻⁸	5,6.10 ⁵	4,6.10 ⁴	Cette étude
				6,5	3,9.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁹	1,8.10 ⁹	<i>Miokono, 2013</i>
				6	4,0.10 ⁻⁸	5,2.10 ⁵	5,5.10 ⁷	Cette étude
				5,5	2,5.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁹	1,0.10 ⁹	<i>Miokono, 2013</i>
				5	0	5,6.10 ⁵	2,6.10 ⁷	Cette étude
<i>A. thiooxidans</i>	4,8	2,2	4,4-4,7	5,5	0	0	0	<i>Miokono, 2013</i>
				5	6,3.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁹	1,5.10 ⁹	<i>Miokono, 2013</i>
				5	3,8.10 ⁻⁸	5,8.10 ³	2,6.10 ⁷	Cette étude
				4,5	6,6.10 ⁻⁸	1,0.10 ⁹	1,4.10 ⁹	<i>Miokono, 2013</i>
				4	4,8.10 ⁻⁷	1,8.10 ⁶	5,5.10 ⁷	Cette étude
				3,5	6,5.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁹	1,3.10 ⁹	<i>Miokono, 2013</i>
				3	2,3.10 ⁻⁸	4,3.10 ⁷	1,6.10 ⁷	Cette étude
				2	0	4,3.10 ⁷	1,7.10 ³	Cette étude
Suspension de bactéries sulfo-oxydantes	-	-	-	3,5	1,0.10 ⁻⁸	7,2.10 ⁸		<i>Yuan et al., 2015</i>
				3	3,0.10 ⁻⁸	7,2.10 ⁸		
				2	4,0.10 ⁻⁷	7,2.10 ⁸		
				1,7	6,7.10 ⁻⁷	7,2.10 ⁸		
				1	1,3.10 ⁻⁷	7,2.10 ⁸		

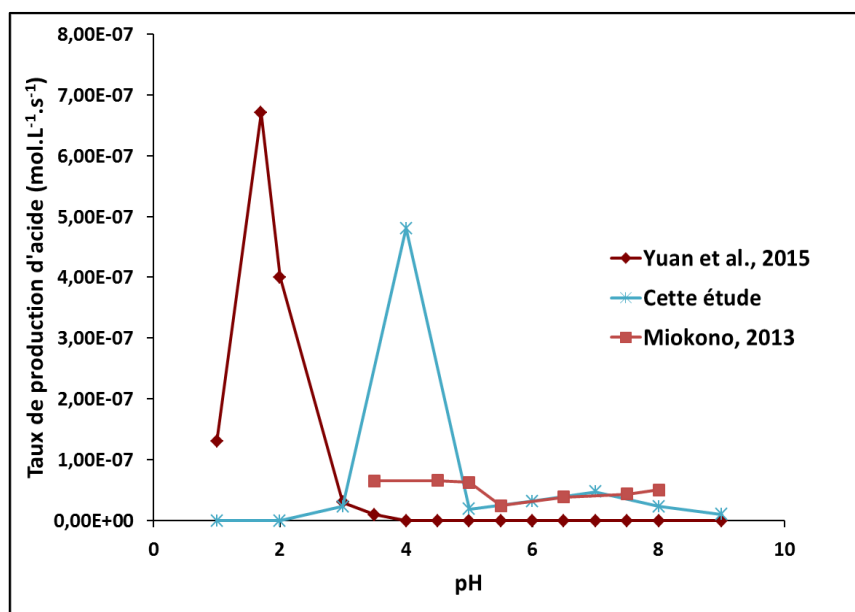


Figure 86 : Evolution du taux de production d'acide maximal en fonction du pH pour les valeurs expérimentales obtenues (cette étude et Miokono, 2013) et celles utilisées par Yuan et al. (2015)

Les taux de production d'acide par *H. neopolitanus* obtenus lors de l'étude de Miokono (2013), sont en moyenne 1,7 fois supérieurs à ceux obtenus dans la présente étude, mais restent proches. Concernant ceux relatifs à *A. thiooxidans*, ils sont équivalents pour des pH de 3 et 5, mais le taux obtenu dans la présente étude pour un pH de 4 est 7,4 fois supérieur à celui de l'étude de Miokono (2013) (Tableau 22).

Yuan et al. (2015) ont utilisé dans leur modèle des données expérimentales de la littérature, afin d'implémenter un taux d'acide produit par une suspension de bactéries sulfo-oxydantes en fonction du pH (Vincke et al., 1999; De Munyck et al., 2009) (Equations I-34 et I-35). Les taux de production d'acide, précédemment implémentés dans le modèle, sont supérieurs à ceux obtenus dans l'étude de Miokono (2013), mais sont proches de celui obtenu à un pH de 4 dans la présente étude (Tableau 22). L'importante différence est un décalage du pH optimal, correspondant au taux de production d'acide le plus élevé. En effet, les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude, mettent en évidence un pH optimal à 4, tandis que les résultats précédemment implémentés dans le modèle (Yuan et al., 2015), montrent que le pH optimal est de 2 (Figure 86 et Tableau 22).

Cette différence peut être expliquée par le fait que ce n'est pas la même souche qui est utilisée. En effet, dans notre étude, une souche d'*A. thiooxidans* a été sélectionnée et sa croissance est optimale lorsque le pH du milieu de culture est égal à 4 (Tableau 11). L'évolution du nombre de bactéries en fonction du pH (Figure 87), confirme que le pH optimal de la souche est de 4.

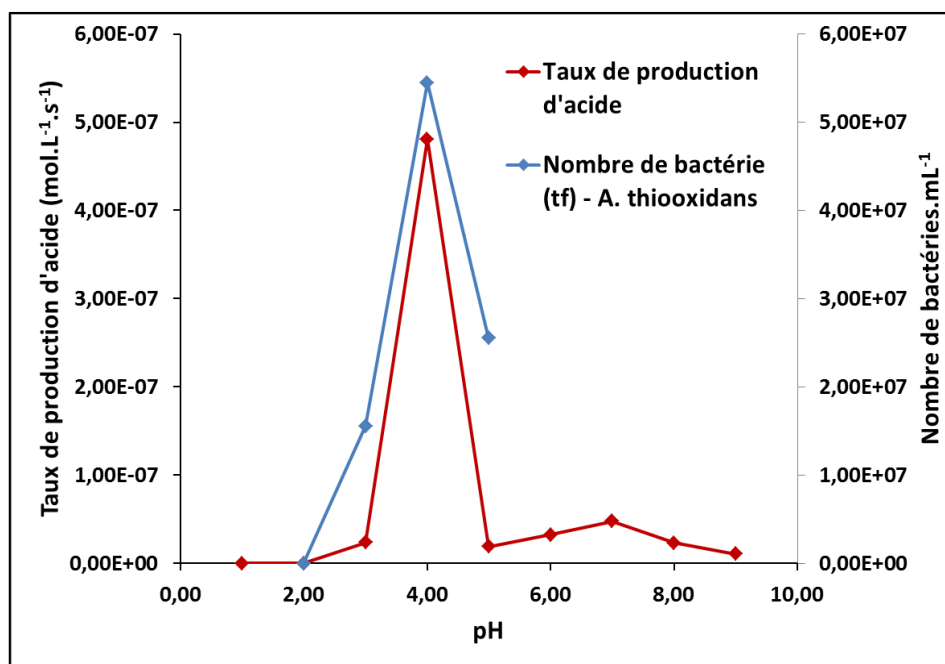


Figure 87 : Evolutions du taux de production d'acide maximal et du nombre d'*A. thiooxidans* en fin de croissance, en fonction du pH.

V.3.2.2. Calcul de la production d'acide par *A. thiooxidans* dans des milieux saturés en calcium ou en aluminium

L'impact de la présence de l'aluminium ou du calcium (éléments importants respectivement dans les ciments Portland et les ciments d'aluminat de calcium) sur la production d'acide par *A. thiooxidans* est aussi évalué (Chapitre III – 3.4.2) pour des pH fixés à 3 et 4 (pH ayant entraîné le plus grand taux d'acide produit par cette bactérie lors des essais précédents). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 23 et les courbes d'évolution des volumes de base ajoutés en fonction du temps, sont représentées dans la Figure 88, pour le milieu de culture d'*A. thiooxidans* optimal, saturé en calcium et saturé en aluminium. Ces expériences sont menées afin de déterminer si le calcium ou l'aluminium sont favorables ou non à la production d'acide par cette bactérie sulfo-oxydante acidophile. Cette bactérie a été choisie parmi les trois bactéries sélectionnées pour l'étude, car elle est responsable de la plus grande quantité d'acide produit par rapport aux autres (Tableau 22).

Tableau 23 : Taux d'acide maximal produit par *A. thiooxidans* et nombre de bactéries en début (ti) et en fin d'essai (tf, 14 jours après ti), pour des pH fixés à 3 et 4 et pour un milieu optimal ou saturés en calcium et en aluminium.

pH	Saturation en	Taux de production d'acide (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	Nombre de bactéries actives (ti) (bactéries.mL ⁻¹)	Nombre de bactéries actives (tf) (bactéries.mL ⁻¹)	Taux de croissance (nombre de bactéries par jour)
3	-	2,32.10 ⁻⁸	1,0.10 ⁵	1,5.10 ⁷	1,1.10 ⁶
3	Calcium	5,62.10 ⁻⁸	3,2.10 ⁴	2,7.10 ⁵	1,7.10 ⁴
3	Aluminium	1,19.10 ⁻⁷	2,0.10 ⁴	3,3.10 ⁴	9,3.10 ²
4	-	4,8.10 ⁻⁷	1,0.10 ⁵	5,5.10 ⁷	3,9.10 ⁶
4	Calcium	1,2.10 ⁻⁸	1,4.10 ⁴	2,4.10 ⁵	1,6.10 ⁴
4	Aluminium	1,1.10 ⁻⁷	9,1.10 ³	5,5.10 ⁴	3,3.10 ³

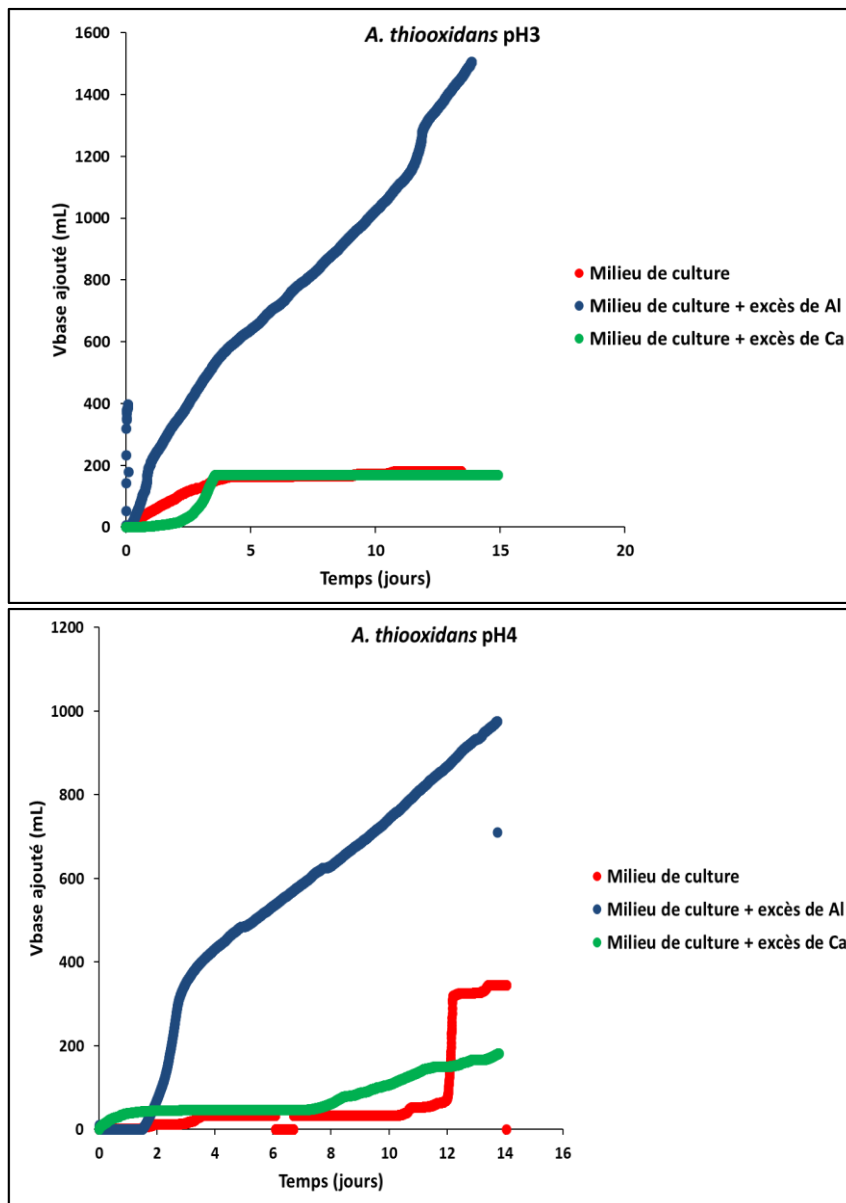


Figure 88 : Evolutions des volumes de base ajoutés en fonction du temps, pour *A. thiooxidans* dans son milieu de culture à un pH de 3 optimal ou saturé en calcium et en aluminium (en haut) et dans son milieu de culture à un pH de 4 optimal ou saturé en calcium et en aluminium (en bas)

L'ajout de calcium ou d'aluminium dans le milieu de culture d'*A. thiooxidans* à un pH de 4, entraîne un taux de production d'acide plus faible que pour le milieu témoin (40 fois plus faible pour le milieu saturé en calcium et 4 fois plus faible pour le milieu saturé en aluminium - Tableau 23). En revanche, le taux de production d'acide obtenu est plus grand pour un milieu saturé en aluminium que pour un milieu saturé en calcium (9 fois plus grand - Tableau 23). Pour le milieu de culture d'*A. thiooxidans* à un pH de 3, l'ajout d'aluminium entraîne un taux de production d'acide 5 fois plus important que pour le milieu témoin et l'ajout de calcium entraîne un taux de production d'acide 2 fois plus faible (Tableau 23). Ainsi, dans les deux cas, l'ajout d'aluminium entraîne une augmentation du taux de production d'acide par rapport à l'ajout du calcium. Le nombre de bactérie obtenu en début d'essai et en fin d'essai permet de calculer le taux de croissance des bactéries pendant les 14 jours d'expérience. Les données montrent que la croissance d'*A. thiooxidans* est plus faible dans les milieux de culture saturés en calcium et en aluminium que dans le milieu de culture optimal d'*A. thiooxidans* (Tableau 23).

Chapitre V : Etude des microorganismes indépendamment du matériau

Herisson et al. (2014) a montré que les ions aluminium provoquaient un effet inhibiteur sur l'activité des microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement (mesures faites par ATP). Dans cette étude, l'ajout de calcium et d'aluminium dans le milieu de culture semble inhiber l'activité bactérienne, et le taux de croissance obtenu dans le milieu saturé en aluminium est plus bas que celui obtenu pour le milieu saturé en calcium, quel que soit le pH considéré. Ainsi, l'effet inhibiteur souligné par Herisson et al. (2014) est confirmé par les essais de cette étude. En revanche, les taux de production d'acide ne vont pas dans le même sens, il est donc difficile de conclure sur l'impact des ions aluminium et calcium sur la production d'acide par la bactérie acidophile *A. thiooxidans*. De plus, ces essais ont été réalisés qu'une seule fois et ne permettent pas de valider ces résultats. D'autres raisons possibles sont que 14 jours d'expérience ne sont pas suffisamment longs et qu'il faudrait un seuil de concentration imposé de manière progressive, pour permettre à *A. thiooxidans* de s'adapter aux milieux saturés. Buvignier et al. (2017) ont réalisé des expériences consistant à injecter de l' AlCl_3 dans le milieu de culture de différents microorganismes représentatifs de la population microbienne d'un réseau d'assainissement. Ces auteurs montrent qu'il est difficile de conclure sur l'inhibition de l'activité bactérienne par les ions aluminium, supposée par Herisson et al. (2014). En effet, ils mettent en évidence que cette inhibition n'est que temporaire et qu'une fois que le temps d'adaptation des microorganismes à ce nouveau milieu est écoulé, leur activité est équivalente à celle qu'ils auraient dans leur milieu de culture optimal. Ils concluent sur le fait que la diminution de l'activité des microorganismes lors de l'injection d'ions aluminium en début d'expérience, n'est pas due à un effet toxique de l'aluminium, mais à un effet de stress osmotique subi par les microorganismes.

V.3.3. Calcul de la quantité d'acide produit par les boues activées

Le suivi du pH d'un milieu de culture, dans lequel sont inoculées des boues activées est réalisé à l'aide du bioréacteur, afin de calculer le taux d'acide produit par ces boues. On rappelle que ces boues sont constituées d'un consortium de microorganismes représentatifs de la population microbienne présente dans un réseau d'assainissement. Cet essai est réalisé deux fois dans leur milieu de culture seul (III.5.5), afin d'observer sa répétabilité, puis il est réalisé dans des milieux saturés en calcium et en aluminium dans le but d'étudier l'impact de ces éléments sur la production d'acide par ces boues. Un taux de production d'acide maximal est déterminé dans ces différentes conditions (Figure 89 et Tableau 24) et il est calculé à partir de la moyenne des pentes correspondantes aux deux chutes brutales du pH. Le dénombrement des microorganismes contenus dans ces boues activées n'est pas réalisé. En effet, la biodiversité trop importante de ce consortium rend ce dénombrement très difficile.

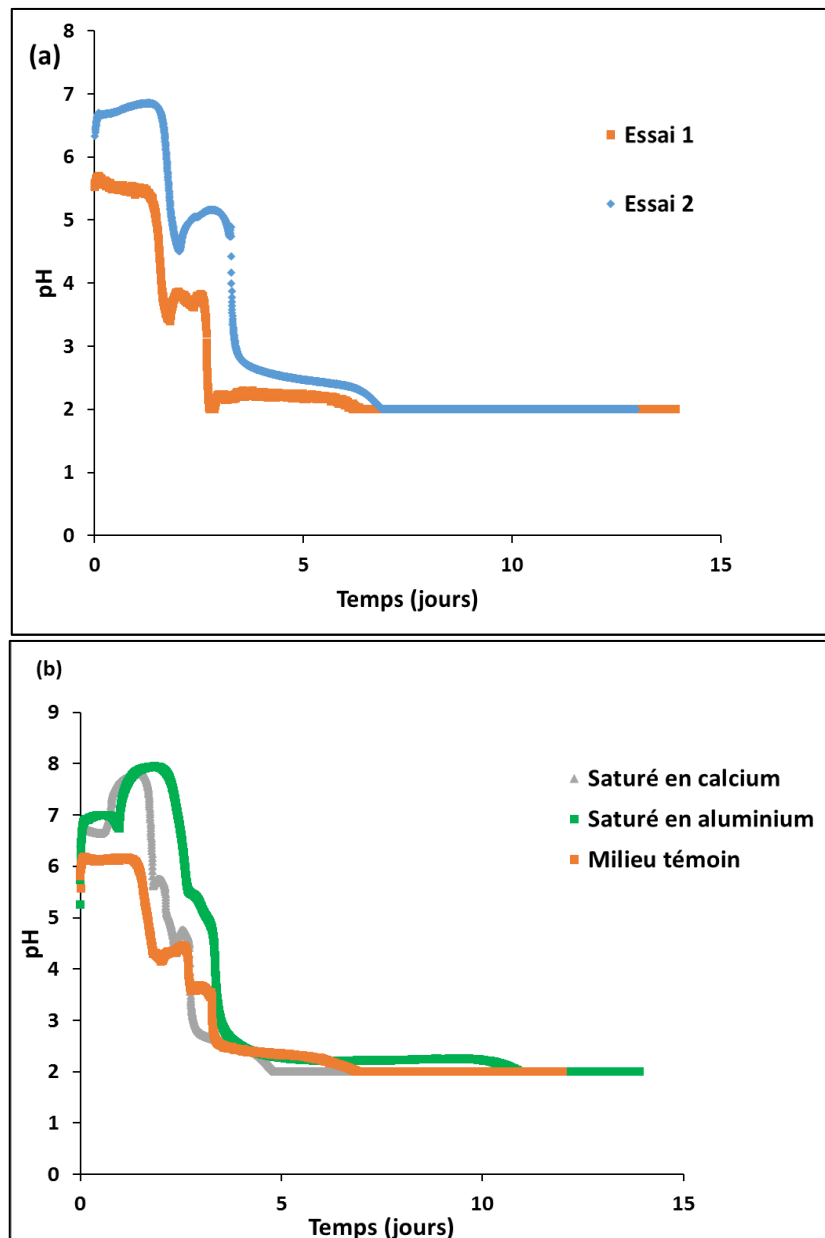


Figure 89 : Suivi du pH en fonction du temps d'un milieu de culture seul (essai répété deux fois (a)), et saturés en calcium et en aluminium (b), dans lesquels sont inoculées des boues activées, à l'aide du bioréacteur.

Tableau 24 : Taux de production d'acide maximal obtenus pour les boues activées inoculées dans le milieu de culture seul, saturé en calcium et saturé en aluminium.

Milieu	Taux de production maximal d'acide ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Milieu de culture seul 1	$7,9.10^{-7}$
Milieu de culture seul 2	$1,5.10^{-7}$
Milieu de culture seul – Données de l'INSA Toulouse	$4,8.10^{-7}$
Saturé en calcium	$3,6.10^{-8}$
Saturé en aluminium	$3,7.10^{-8}$

Les suivis du pH obtenus lors de la réalisation des deux essais pour les boues activées dans le milieu de culture seul, montrent que les résultats sont répétables puisque le pH évolue de la même manière dans les deux cas (Figure 89 – (a)). En effet, un pallier se forme en début d'essai au pH du milieu de

culture (entre 6 et 7), puis le pH chute brutalement jusqu'à une valeur située entre 3 et 5. Un deuxième pallier est alors formé sur une durée courte puis une deuxième chute brutale fait passer le pH d'une valeur située entre 3 et 4 à une valeur de 2. Le pH reste ensuite stable à 2 jusqu'à la fin de l'essai. Les valeurs atteintes lors de ces principales étapes ne sont pas identiques entre les deux essais mais le comportement est le même d'un essai à l'autre. Le taux de production d'acide maximal obtenu pour le premier essai est de $7,9.10^{-7}$ mol.L⁻¹.s⁻¹ et pour le deuxième essai, de $1,5.10^{-7}$ mol.L⁻¹.s⁻¹. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur, mettant encore en évidence une bonne répétabilité de l'essai (Tableau 24). Le même essai a été réalisé à l'INSA de Toulouse dans le cadre du projet Duranet, sur une autre boue activée (Tableau 24). Les résultats obtenus sont proches et montrent que la nature de la boue activée n'influe pas forcément sur le taux de production d'acide maximal obtenu. Les taux de production d'acide obtenus pour la bactérie sulfo-oxydante aciodophile *A. thiooxidans* à un pH de 4 dans la partie précédente, ainsi que celui précédemment implémenté dans le modèle de biodétérioration à un pH de 2 (Yuan *et al.*, 2015) (Tableau 23) sont proches des valeurs obtenues dans cette étude et dans l'étude réalisée par l'INSA de Toulouse pour les boues activées. Le décalage du pH optimal de production d'acide entre *A. thiooxidans* et les valeurs du modèle (Yuan *et al.*, 2015) est plus faible avec les boues activées, puisque le pH optimal est autour de 3. Ainsi, la valeur obtenue pour les boues activées est plus adaptée à un modèle de biodétérioration, car ces boues ont une meilleure capacité à produire de l'acide à un pH plus proche de 2. Ce taux de production d'acide représente donc la quantité d'acide produit par un consortium de microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement.

L'ajout du calcium et de l'aluminium dans le milieu de culture défini pour la boue activée (Figure 89–(b) et Tableau 24) entraîne un taux de production d'acide plus faible que dans le milieu de culture seul. En revanche, aucune différence n'est observée entre le taux de production d'acide obtenu dans un milieu saturé en calcium et celui obtenu dans un milieu saturé en aluminium. Ainsi, l'ajout de l'un ou l'autre de ces éléments semble limiter le taux de production d'acide. Comme dit dans la partie précédente (Buvignier *et al.*, 2017), la diminution du taux d'acide produit par les microorganismes contenus dans ce consortium n'est que temporaire et un temps d'expérience plus long aurait provoqué une adaptation de ces derniers aux milieux saturés en calcium ou en aluminium.

V.3.4. Détermination du type d'acide produit par HPLC

Une campagne expérimentale consistant à analyser le type d'acides produits par les bactéries sulfo-oxydante, à l'aide de l'HPLC couplé à un détecteur UV, a été mise en place dans le cadre de cette étude (III.3.4.3). Dix acides organiques différents de l'acide sulfurique, ont été sélectionnés comme potentiellement générés par les bactéries sulfo-oxydantes étudiées (Andersson *et Hedlung*, 1983 ; Tusseau *et Benoit*, 1986). L'étalonnage pour chaque acide est réalisé grâce à l'HPLC couplé au détecteur UV. Ces acides sont tout d'abord injectés seuls dans l'appareil, afin de déterminer leurs temps de rétention caractéristiques (Tableau 25) et l'étalonnage dans l'eau est réalisé pour l'ensemble de ces acides afin de pouvoir les quantifier (Figure 90).

Tableau 25 : Temps de rétention des acides seuls en minute.

Acides	Temps de rétention (min)
Acide malique	5,68
Acide lactique	6,39
Acide citrique	8,65
Acide Butyrique	29,95
Acide propionique	12,69
Acide tartrique	4,87
Acide succinique	8,88
Acide acétique	6,79
Acide fumarique	12,52
Acide oxalique	4,52
Acide sulfurique	Non détectable

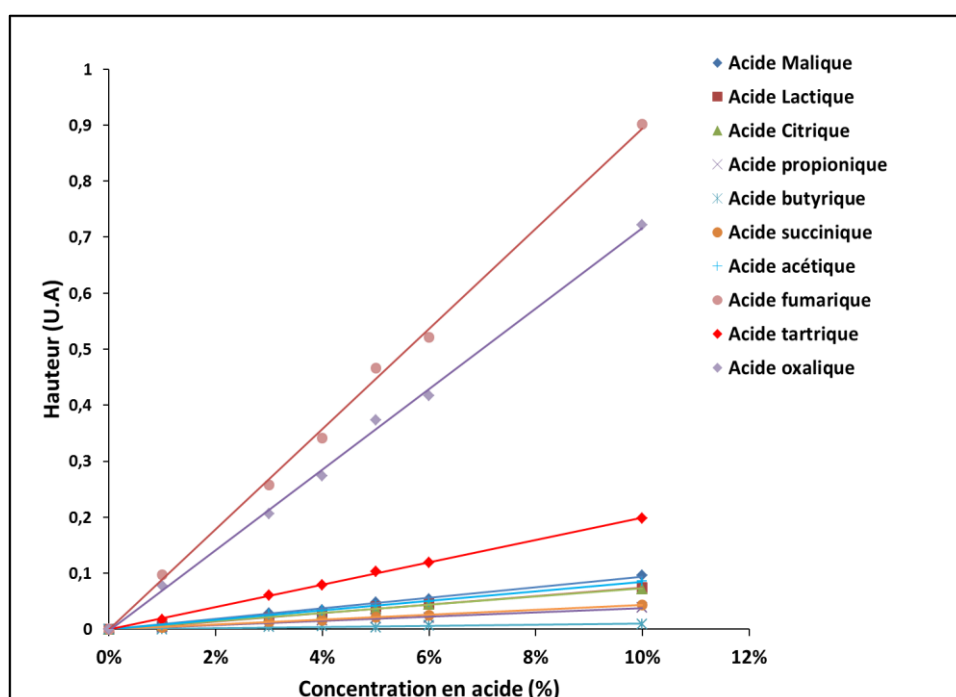


Figure 90 : Etalonnage des 10 acides organiques étudiés dans l'eau

Les étalonnages dans l'eau pour les acides malique, lactique, citrique, propionique, butyrique, succinique, acétique, fumarique, tartrique et oxalique, sont cohérents et permettent de quantifier ces acides (coefficients de corrélation proches de 1). En revanche, l'acide sulfurique n'est pas détectable et donc pas quantifiable avec l'éluant utilisé. La démarche utilisée est donc de déterminer la quantité des autres types d'acide susceptibles de se former et de la comparer à la quantité totale d'acide produit par les bactéries, obtenue dans la présente étude (Tableau 22). En sachant que l'acide produit majoritaire par ce type de bactéries est l'acide sulfurique, l'étude va consister à déterminer si les quantités des autres acides organiques sont négligeables ou non par rapport à la quantité d'acide sulfurique.

Etant donné que l'on veut déterminer la quantité d'acide produit par les bactéries sulfo-oxydantes de cette étude (*T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*) mises en culture dans un milieu défini, les dix acides étudiés (sans l'acide sulfurique) doivent aussi être étalonnés dans chaque milieu de culture

Chapitre V : Etude des microorganismes indépendamment du matériau

des trois bactéries. L'étalonnage pour l'acide oxalique dans chaque milieu de culture est présenté dans la Figure 91 à titre d'exemple.

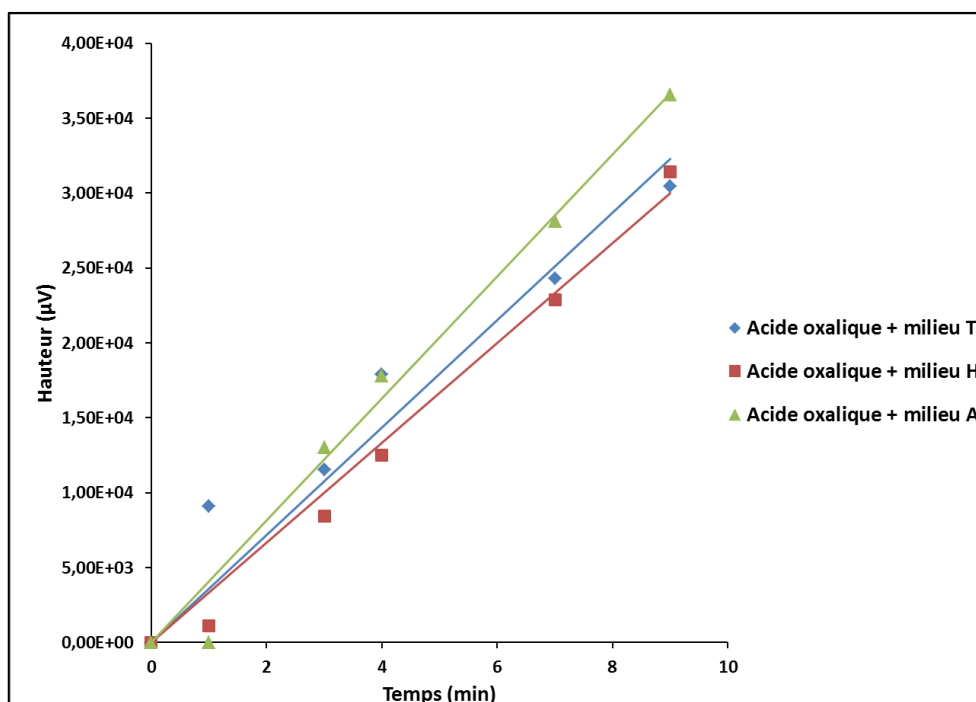


Figure 91 : Etalonnage de l'acide oxalique dans les milieux de culture d'*A. thiooxidans*, *H. neopolitanus* et *T. nivea*.

L'étalonnage dans les milieux de culture est plus difficile en raison de l'apparition de pics supplémentaires propres au milieu, qui se confondent avec les pics de certains acides. Malgré cela, on parvient quand même à déterminer des coefficients (pentes des droites d'étalonnage) qui permettent de quantifier les acides produits par les bactéries (Tableau 26).

Tableau 26 : Pentes des droites d'étalonnage pour l'ensemble des acides organiques susceptibles d'être produit, dans le milieu de culture d'*A. thiooxidans*.

Acides	Pente de la droite d'étalonnage (U.A.min ⁻¹)
Acide malique	0,94 ± 0,02
Acide lactique	0,74 ± 0,01
Acide citrique	0,73 ± 0,01
Acide propionique	0,37 ± 0,01
Acide butyrique	0,10 ± 0,01
Acide succinique	0,43 ± 0,005
Acide acétique	0,85 ± 0,01
Acide fumarique	8,94 ± 0,10
Acide tartrique	1,99 ± 0,01
Acide oxalique	7,19 ± 0,01

Les trois bactéries sulfo-oxydantes étudiées sont repiquées suffisamment à l'avance pour qu'elles soient dans leurs phases de croissance lors de l'analyse (les temps indiqués dans le Tableau 12 sont utilisés). Après centrifugation de ces trois bactéries, le filtrat récupéré est donc analysé par HPLC couplé au détecteur UV. L'exemple d'un chromatogramme obtenu pour la bactérie *A. thiooxidans* est

Chapitre V : Etude des microorganismes indépendamment du matériau

présenté dans la Figure 92 et les types et quantités d'acides obtenus pour chaque bactérie étudiée sont répertoriés dans le Tableau 27. Pour chaque bactérie, l'analyse a été réalisée trois fois, avec des résultats répétables.

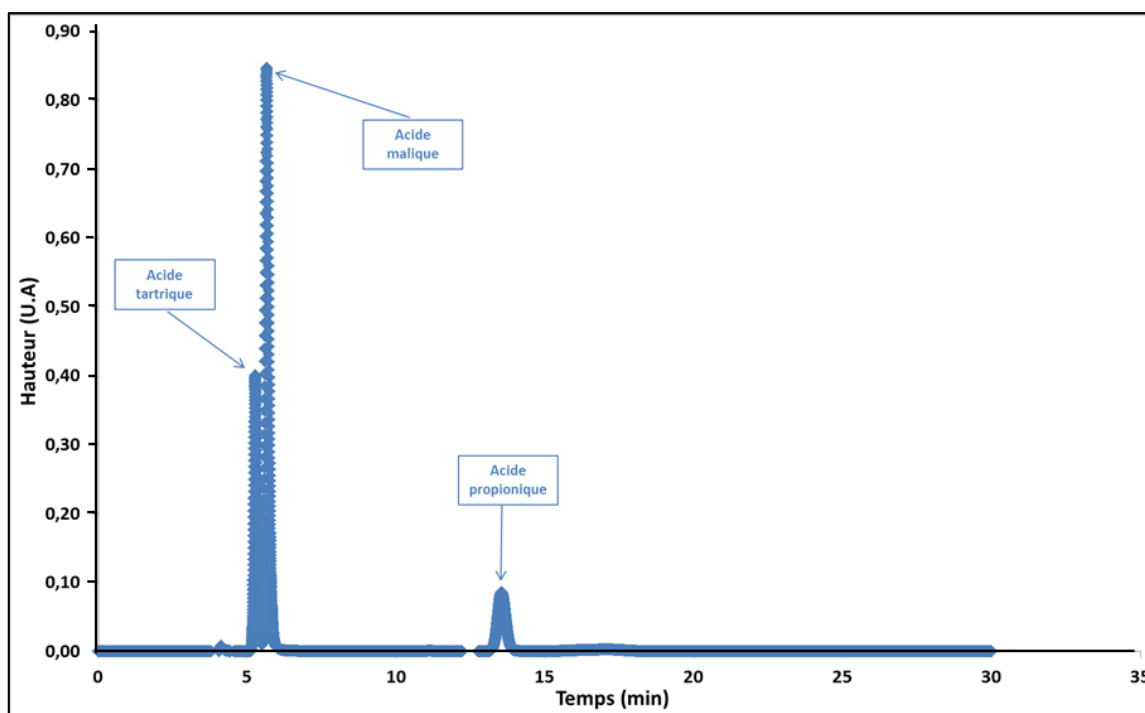


Figure 92 : Chromatogramme obtenu pour la bactérie sulfo-oxydante *A. thiooxidans*

Tableau 27 : Quantités d'acide obtenues pour chaque bactérie sulfo-oxydante

	<i>A. thiooxidans</i>	<i>H. neopolitanus</i>	<i>T. nivea</i>
Acide tartrique (mol H ⁺ .L ⁻¹)	1,4.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁵	0
Acide malique (mol H ⁺ .L ⁻¹)	6,6.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁵	0
Acide propionique (mol H ⁺ .L ⁻¹)	1,4.10 ⁻⁴	-	0
Acide lactique (mol H ⁺ .L ⁻¹)	-	3,1.10 ⁻⁵	0
Quantité d'acide autre que sulfurique (mol H ⁺ .L ⁻¹)	9,4. 10 ⁻⁴	7,3.10 ⁻⁵	0
Quantité d'acide totale (mol H ⁺ .L ⁻¹)	5,8.10 ⁻¹	9,2.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²
Quantité d'acide sulfurique (mol H ⁺ .L ⁻¹)	5,8.10 ⁻¹	9,2.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²

Le chromatogramme obtenu pour *A. thiooxidans* (Figure 92) montre que cette bactérie a produit trois acides organiques, en dehors de l'acide sulfurique : les acides malique, tartrique et propionique. Les pics relatifs à ces acides, sont bien distincts et apparaissent bien aux temps de rétention caractéristiques de ces acides (Tableau 25). La bactérie *H. neopolitanus* produit les acides malique, tartrique et lactique. En revanche, aucun acide n'est détecté pour *T. nivea*. Il est donc considéré que cette bactérie ne produit aucun autre acide que l'acide sulfurique. Le Tableau 27 montre que les quantités d'acides malique, tartrique et lactique pour *H. neopolitanus* et malique, tartrique et propionique pour *A. thiooxidans* sont négligeables devant la quantité totale d'acide mesurée précédemment (Tableau 22). Les valeurs pour les quantités d'acide totales, répertoriées dans le Tableau 27, sont celles obtenues lors des essais précédents, aux pH optimum de croissance de chaque bactérie (un pH de 8 pour *H. neopolitanus*, un pH de 9 pour *T. nivea* et un pH de 4 pour *A.*

Chapitre V : Etude des microorganismes indépendamment du matériau

thiooxidans). Ainsi, il est considéré que l'acide majoritairement produit par les trois bactéries sulfo-oxydantes est l'acide sulfurique et que les autres acides organiques sont présents à l'état de trace (quantités 100 à 1000 fois moins importantes, selon la bactérie).

Même si ceux-ci sont négligeables, l'acide malique, tartrique, propionique et lactique sont quand même produits par l'intermédiaire de *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*. La question qui se pose, est de savoir à partir de quels composés des milieux de culture (Tableau 11), les bactéries sulfo-oxydantes parviennent à produire les acides organiques détectés. Ces acides organiques sont communément produits via des bactéries hétérotrophes en conditions aérobies, à partir du pyruvate (base de l'acide pyruvique) par le cycle de Krebs (*Pelmont, 1993*), utilisant une enzyme commune: l'acétyl-CoA. Ces biosynthèses sont étudiées dans le cadre de la fermentation alimentaire ou alcoolique. Le pyruvate est le produit final de la glycolyse et nécessite donc comme précurseur le glucose. Mais, le glucose n'est pas présent dans les milieux de culture utilisés pour nos bactéries (Tableau 11). Un autre métabolisme est possible pour les bactéries autotrophes avec la production d'acétate à partir de la fixation du CO₂. La production d'acétate par un chemin autotrophique, va permettre d'alimenter le cycle de Krebs (*Wood, 1989*) et donc la synthèse des acides organiques. Cette version du cycle de Krebs rend donc possible la production des acides organiques par les bactéries sulfo-oxydantes étudiées (*Buchanan, 1979; Fuchs et al., 1980*). Quelques informations ont été trouvées dans la littérature au sujet des effets des nutriments inorganiques (présents dans les milieux de culture étudiés) sur la croissance des bactéries lactiques et sur la production d'acide lactique. Ces bactéries sont des bactéries hétérotrophes, contrairement à celles de l'étude qui sont autotrophes, mais étant donnée la similitude entre les deux métabolismes, les effets observés sur les bactéries hétérotrophes peuvent être extrapolés aux bactéries autotrophes. Boyaval et al. (1989) étudient plus particulièrement l'impact de l'effet des ions métalliques sur la productivité d'acide lactique. Les ions magnésium et sodium stimulent la productivité d'acide lactique, tandis que les ions cobalt et zinc, sont responsables d'une baisse de productivité. Les ions magnésium et sodium sont présents dans les milieux de culture des bactéries étudiées, et les ions cobalt et zinc sont présents dans la solution d'élément trace pour le milieu de culture d'*H. neopolitanus*.

Les répercussions des différents acides organiques détectés par HPLC sur la matrice cimentaire ont été étudiées dans la littérature (*Bertron et al., 2005; Larreur-Cayol, 2012; Larreur-Cayol et al., 2011*). Bertron et al. (2005) montrent par ces expériences, que l'agressivité des acides organiques dépend de leurs pKa et du rôle des sels de calcium formés lors de l'immersion d'une pâte de ciment CEM I dans une solution d'acides organiques. Les acides détectés par HPLC sont séparés en deux classes distinctes :

- Les acides dont les sels de calcium sont solubles dans l'eau. C'est le cas des acides propionique et lactique.
- Les acides dont les sels de calcium sont peu solubles dans l'eau et dont la formation protège la matrice cimentaire. C'est le cas des acides tartrique et malique, provoquant la formation du tartrate de calcium et du malate de calcium respectivement.

Dans le cas où les sels de calcium sont solubles, plus le pKa a une valeur faible, plus l'agressivité de l'acide correspondant est élevée. Parmi les deux acides détectés par HPLC (dont les sels de calcium sont solubles), l'acide le plus agressif serait l'acide lactique (pKa = 3,86), puis l'acide propionique (pKa = 4,87). Mais les pKa de ces acides sont élevés et les dégradations engendrées sont faibles.

Pour les autres acides (dont les sels de calcium sont peu solubles dans l'eau), l'acide tartrique n'a qu'une agressivité modérée, car dans un premier temps, du tartrate de calcium se forme à la surface du matériau cimentaire immergé dans une solution d'acide tartrique (0.28 mol.L^{-1}). Le tartrate de calcium va ensuite se dissoudre et l'acide va engendrer des dégradations. Dans l'expérience de Larreur-Cayol et al. (2011), le rôle protecteur du tartrate de calcium agit pendant 60 jours, avant de laisser place aux premières dégradations. Concernant l'impact de l'attaque par l'acide malique (Larreur-Cayol, 2012), l'effet est le même que celui de l'acide tartrique avec la formation du malate de calcium qui va protéger la matrice cimentaire en début d'expérience.

V.4. Conclusions

Ce chapitre est focalisé sur l'étude des microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement, indépendamment des matériaux cimentaires.

Trois bactéries sulfo-oxydantes ont précédemment été sélectionnées, à partir de la littérature, comme étant représentatives de la population microbienne d'un réseau d'assainissement : deux bactéries neutrophiles *T. nivea* et *H. neopolitanus* et une bactérie acidophile *A. thiooxidans*. Ces trois bactéries, capables de produire des acides, diminuent le pH du milieu dans lequel elles croissent et cette diminution du pH témoigne de leurs activités. Grâce à différents suivis de pH, nous avons pu vérifier que les bactéries sulfo-oxydantes sélectionnées sont bien actives.

Les taux d'acide produit par ces bactéries sont alors calculés en fonction du pH puis compilés avec ceux de la littérature dans le but d'apporter des données au modèle de biodétérioration précédemment mis en place (Yuan et al., 2015). Les taux de production d'acide obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux précédemment implémentés dans le modèle, mais subissent un décalage du pH optimal de production d'acide, passant de 2 pour les valeurs du modèle à 4 pour les valeurs expérimentales de la présente étude. Cette différence s'explique par le fait que ce n'est pas la même souche qui est utilisée dans les deux cas.

Les boues activées provoquent une production d'acide équivalente à celle obtenue pour la bactérie sulfo-oxydante acidophile *A. thiooxidans* à son pH optimal. Mais avec les boues activées, le décalage du pH optimal de production d'acide est plus faible avec une valeur plus proche de celle déjà implémentée dans le modèle. La comparaison entre les taux d'acide obtenus pour les boues activées et pour les souches de collection, mettent en évidence une meilleure adaptabilité des microorganismes contenus dans ces boues que les souches individuelles.

Les bactéries sulfo-oxydantes sélectionnées sont susceptibles de produire d'autres types d'acide organique qui ont été détectés dans les réseaux d'assainissement. Peu de données existent à ce sujet. Des analyses en HPLC ont été effectuées, afin d'observer les éventuelles formations d'acides organiques par les trois bactéries étudiées. Cette expérience permet une détermination qualitative de ces acides, mais aussi quantitative grâce à de nombreux étalonnages. Ces analyses permettent de conclure que d'autres acides organiques se forment via les bactéries sulfo-oxydantes étudiées, mais que la quantité produite reste négligeable devant la quantité d'acide sulfurique. Ce dernier est donc l'acide produit majoritaire, les autres acides étant uniquement à l'état de trace. L'une des perspectives à ce sujet concerne la détermination des autres types d'acides organiques que produit

Chapitre V : Etude des microorganismes indépendamment du matériau

Le consortium de microorganismes contenu dans les boues activées. En effet, la définition précise de ce consortium est difficile à déterminer, et il est fortement probable que certains microorganismes produisent d'autres types d'acide pouvant avoir divers impacts sur la matrice cimentaire.

Le Chapitre suivant traite de la modélisation de l'attaque acide de différents matériaux cimentaires. Le taux de production d'acide calculée dans ce chapitre ne sera pas directement utilisé dans le modèle, car il ne prend pas en compte un flux d'acide sulfurique mais uniquement une concentration. En revanche, la gamme de pH dans laquelle évolue le milieu contenant les boues activées sera prise comme référence pour fixer les concentrations en acide sulfurique utilisées dans le modèle. Les taux de production d'acide obtenus permettent de compléter les données à ce sujet afin de les utiliser dans un modèle qui prendra en compte un flux d'acide.

V.5. Références bibliographique

Andersson R. et Hedlund B., 1983, « HPLC analysis of organic acids in lactic acid fermented vegetables », *Z. Für Lebensm.-Unters. Forsch.*, 176: 440-443.

Bertron A., Duschesnes J. et Escadeillas G., 2005, « Attack of cement pastes exposed to organic acids in manure », *Cement and Concrete Composites* 27 (9-10): 898-909.

Boyaval P., 1989, « Lactic acid bacteria and metal ions », *Lait* 69(2): 87-113.

Buchanan B.B., 1979, « Ferroxidin -linked carbon dioxide fixation in photosynthetic bacteria », p. 416-424 in Gibbs M. and Latzo E. (editors), *Photosynthesis. II. Photosynthetic carbon metabolisms and related processes*, Springer

Buvignier A., Peyre-Lavigne M., Patapy C., Paul E. et Bertron A., 2017, « Understanding the resistance of calcium aluminat cement in sewer environments: role of soluble aluminum on the SOB activity and role of the biofilm in the degradation », Conférence DBMC 2017, Gand, Belgique.

De Muynck W., De Belie N. et Verstraete W., 2009, « Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete », *Cement and Concrete Composites* 31 (3): 163-70.

Fuchs G., Stupperich E. et Eden G., 1980, « Autotrophic CO₂ fixation in *Chlorobium limicola*. Evidence for the operation of a reductive tricarboxylic acid cycle in growing cells », *Archives of Microbiology*, 128: 64-71.

Herisson J., Guéguen-Minerbe M., Van Hullebusch E.D. et Chaussadent T., 2014, « Behaviour of different cementitious material formulations in sewer networks », *Water Science & Technology* 69 (7): 1502.

Larreur-Cayol S., Bertron A. et Escadeillas G., 2011, « Degradation of cement-based materials by various organic acids in agro-industrial waste-waters », *Cement and Concrete Research* 41 (8): 882-92.

Larreur-Cayol S., 2012, « Attaques des matériaux cimentaires par les acides organiques des effluents agricoles et agro-alimentaires : mécanismes d'altération et performance des liants », Thèse soutenue à l'université de Toulouse 3.

Miokono, D.H.E, 2013, « Bidétérioration de mortiers avec une succession de bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles et acidophiles », Thèse soutenue à l'université de Lille 1.

Chapitre V : Etude des microorganismes indépendamment du matériau

Okabe S., Odagiri M., Ito, T. et Satoh H., 2007, « Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems », *Applied and Environmental Microbiology* 73 (3): 971-80.

Pelmont J., 1993, « Bactéries et environnement, adaptation physiologiques », *EDP Sciences*.

Tusseau D. et Benoît C., 1986, « Routine high-performance liquid chromatographic determination of carboxylic acid in wine and champagne », *J. Chromatography* 395, 323-333.

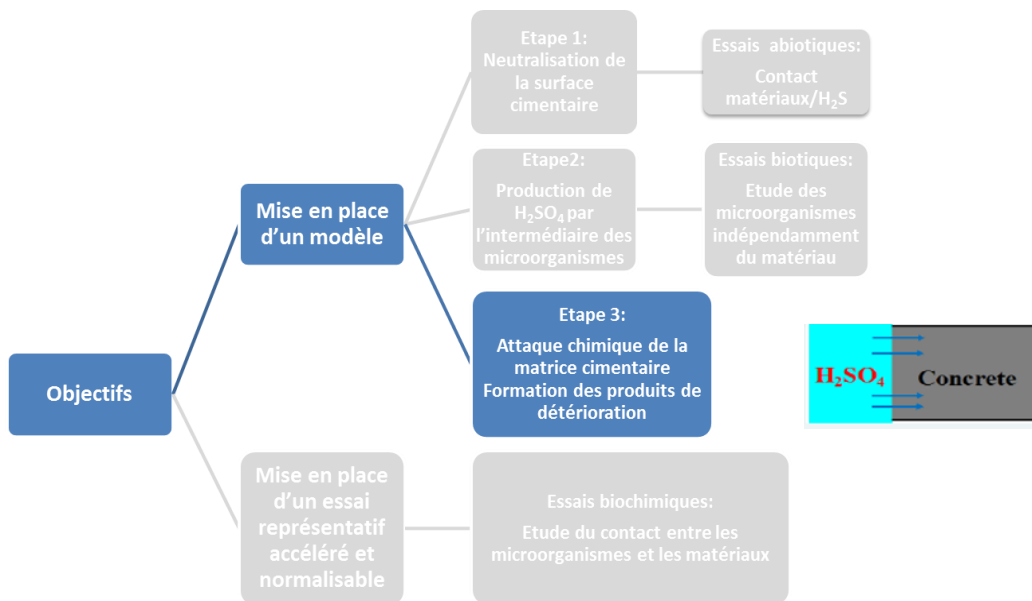
Vincke E., Verstichel S., Monteny J. et Verstraete W., 1999, « A new test procedure for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete », *Biodegradation* 10 (6): 421-428.

Wood H.G., 1989, « Past and present CO₂ utilization », *Autotrophic bacteria Chapter 3*.

Yuan H., Dangla P., Chatellier P. et Chaussadent T., 2015, « Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack », *Cement and Concrete Research* 70: 29-38.

Chapitre VI

Modélisation des mécanismes de biodétérioration



VI .1. Introduction

Ce chapitre se focalise sur la modélisation de l'attaque par l'acide sulfurique de différents types de matériaux cimentaires. Pour ce chapitre, on ne considère que les réactions chimiques entre les matériaux cimentaires (matériaux à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CAC) et l'acide sulfurique. Le but de l'étude est de prédire la durabilité de chacun de ces matériaux soumis à une attaque par l'acide sulfurique produit par des microorganismes sulfo-oxydants à une concentration donnée, sans tenir compte de l'activité microbienne qui manipulerait le flux d'acide à la surface des matériaux.

Le modèle utilisé a été précédemment mis en place lors d'une thèse à l'Ifsttar (*Yuan, 2014*) et consistait à prédire le front de détérioration pour des ciments CEM I. Ce modèle tenait uniquement compte de la dissolution de la portlandite et des C-S-H lors de l'attaque par l'acide sulfurique avec la formation du gypse, comme produit de détérioration. L'objectif de ce nouveau modèle est d'inclure les matériaux cimentaires à base de ciment d'aluminate de calcium et d'ajouter l'ettringite dans le système, comme second produit de détérioration. Ces inclusions impliquent de nombreuses modifications dans le modèle précédemment mis en place.

Les matériaux cimentaires étudiés sont définis dans la partie suivante, puis la troisième partie regroupe les équations mises en jeu dans la définition du modèle simulant l'attaque acide des différents matériaux cimentaires. La quatrième partie concerne les résultats obtenus lors de ces simulations, où les impacts du type de matériau cimentaire, du rapport eau sur ciment pour les ciments Portland et de la concentration en acide sulfurique, sont étudiés.

VI .2. Définition des différents matériaux étudiés

Les matériaux cimentaires simulés sont des pâtes de ciment (la présence de sable n'est pas considérée). Les paramètres retenus pour différencier les matériaux entre eux sont la quantité des principaux hydrates, ainsi que la porosité. Nous allons considérer que les principaux hydrates pour les matériaux à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V sont la portlandite et les C-S-H et pour les matériaux à base de ciment CAC, les composés CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 (hydrogrenat) et AH_3 . Toutes les valeurs sont répertoriées dans le Tableau 28 et sont exprimées en moles par litre de pâte de ciment. Dans ce chapitre, les matériaux cimentaires à base de ciment CSS ne sont pas traités. En effet, ces matériaux contiennent du gypse à l'état initial, considéré comme un produit de détérioration dans le modèle. Le modèle n'est donc pas adapté pour la simulation de ce type de ciment.

Chapitre VI : Modélisation des mécanismes de biodétérioration

Tableau 28 : Quantités d'hydrates et porosités pour les matériaux cimentaires à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T.

Ciments	N_{CH} (mol.L ⁻¹)	N_{CSH} (mol.L ⁻¹)	$N_{C_3AH_6}$ (mol.L ⁻¹)	N_{AH_3} (mol.L ⁻¹)	$N_{CAH_{10}}$ (mol.L ⁻¹)	$N_{C_2AH_8}$ (mol.L ⁻¹)	Porosité (%)
CEM I	1,84	2,45	-	-	-	-	11
CEM III	1,18	2,83	-	-	-	-	14
CEM IV	0,75	3,10	-	-	-	-	16
CEM V	1,19	2,84					11
CAC	-	-	0,00	0,00	2,00	2,00	10
CAC T	-	-	2,00	0,00	0,00	0,00	10

Les quantités de portlandite ont été mesurées expérimentalement par DRX et ATG. La porosité des matériaux a aussi été mesurée expérimentalement par la méthode de la porosité à l'eau. La teneur en portlandite diminue, par rapport au ciment CEM I, pour les autres ciments Portland. Cela est dû à la substitution du clinker par du laitier de haut-fourneau pour le ciment CEM III, de la pouzzolane naturelle pour le ciment CEM IV et du laitier de haut-fourneau combiné avec des cendres volantes pour le ciment CEM V. Mais, les phases anhydres (de laitier par exemple) ou les hydrates issus de ces additions (C-A-S-H notamment) ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Pour calculer la quantité de C-S-H, dont le rapport calcium sur silicium est fixé à 1,7, la teneur en calcium est considérée constante pour l'ensemble des matériaux étudiés et est fixée à 6 mol.L⁻¹. La quantité totale de calcium est aussi considérée constante pour les matériaux à base de ciment d'aluminate de calcium. Cette valeur est basée sur la teneur en hydrogrenat mesurée expérimentalement sur le mortier converti (CAC T), égale à 2 mol.L⁻¹, menant à une quantité de calcium égale à 6 mol.L⁻¹. Pour les ciments Portland, des ions aluminium sont présents dans le système à l'état initial et sont issus des monosulfoaluminate (AFm) dissouts.

Les différences entre les matériaux, notés dans le Tableau 28 « CAC et CAC T », sont les quantités variables d'hydrate alumineux stable (l'hydrogrenat de formule chimique C₃AH₆) et d'hydrates alumineux métastables (CAH₁₀ et C₂AH₈). En effet, si les matériaux à base de ciment CAC subissent un traitement thermique durant les mécanismes d'hydratation, l'hydrate principal est alors l'hydrogrenat (C₃AH₆), tandis que s'ils s'hydratent à température ambiante, les hydrates principaux sont les deux hydrates métastables (CAH₁₀ et C₂AH₈). Durant le traitement thermique, les réactions de conversion provoquent la transformation des hydrates métastables en hydrate stable. Ces réactions commencent à se produire à une température de cure de 28°C, et le taux de conversion atteint 100% lorsque la température de cure est de 60 °C (Nilfororushan et al., 2007). Le ciment noté « CAC » n'a pas subi de traitement thermique et est donc constitué de C₂AH₈ et CAH₁₀ et le ciment noté « CAC T » a subi un traitement thermique et est donc constitué de C₃AH₆. Le but de cette différenciation est de prédire la durabilité de ces deux types de ciments d'aluminate de calcium et donc d'étudier l'impact de la conversion. Dans un réseau d'assainissement, les conditions de température varient fortement selon les saisons. Mais par exemple, pour des bétons à base de ciment d'aluminate de calcium immergés dans l'eau à 30°C, la conversion est considérée complète après seulement 20 jours (Fryda et al., 2008).

La gibbsite (AH₃) est aussi un hydrate alumineux présent dans le cas des matériaux à base de ciment CAC converti (CAC T) et dans le cas des matériaux à base de ciment CAC non converti (CAC). Ce composé solide est stable pour un pH de surface du matériau compris entre 4 et 11 suivant la

concentration en aluminium (*Lamberet et al., 2008*) (Figure 93). Or, la surface du matériau cimentaire avant l'attaque acide a un pH aux alentours de 12 dans cette étude. La quantité initiale de gibbsite est donc considérée nulle pour les deux matériaux cimentaires à base de ciment CAC (Tableau 28). Dans les expériences du chapitre IV (Figure 67), une couche de gibbsite est présente à l'état initial, car le matériau cimentaire a été carbonaté lors de sa cure, entraînant un pH de surface aux alentours de 8 avant l'exposition à l' H_2S . Dans le modèle, la carbonatation n'est pas prise en compte.

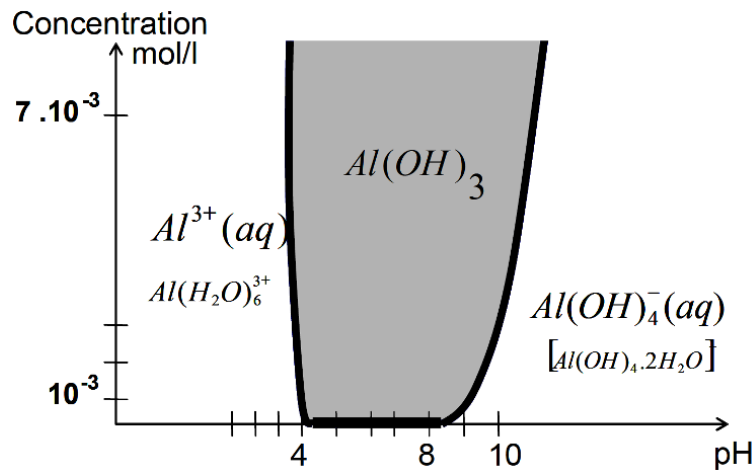


Figure 93 : Domaine de stabilité de la gibbsite ($Al(OH)_3$), extrait de Lamberet et al. (2008)

VI.3. Modélisation de l'attaque acide de ces différents matériaux

VI.3.1. Réactions de dissolution et constantes thermodynamiques

Le modèle de transport réactif, précédemment présenté par Yuan (2014) et explicité dans le Chapitre I, prend en compte les réactions de dissolution de la portlandite et des C-S-H et la précipitation du gypse, soit uniquement le diagramme de phase des systèmes $CaO-SiO_2-H_2O$ et $CaO-SO_3-H_2O$. Dans la présente étude, le modèle a été amélioré en considérant les systèmes $CaO-SiO_2-H_2O$ et $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$. Les ions alcalins sont aussi considérés dans cette nouvelle version du modèle.

Toutes les réactions de dissolution implémentées dans ce nouveau modèle sont répertoriées dans le Tableau 29 pour les réactions hétérogènes et dans le Tableau 30 pour les réactions homogènes. Les constantes de dissolution thermodynamiques ont été obtenues à partir d'une base de données de thermochimie (*CEM DATA 14.01, 2014*). Ce modèle prend en compte les phases stables et métastables.

Chapitre VI : Modélisation des mécanismes de biodétérioration

Tableau 29 : Réactions hétérogènes pour le système CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃-Na₂O-K₂O-H₂O

Phases solides	Réactions de dissolution	Constantes thermodynamiques (K)
Portlandite (CH)	Réaction avec des composés à base de calcium $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$8,90 \cdot 10^{-6}$
Gibbsite (AH ₃)	Réaction avec des composés à base d'aluminium $\text{Al(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_4^-$	$3,99 \cdot 10^{-2}$
Gypsum (C \bar{S} H ₂)	Réaction avec des composés à base de calcium et de soufre $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$3,72 \cdot 10^{-5}$
AFm (C ₄ A \bar{S} H ₁₂)	Réactions avec des composés à base de calcium, d'aluminium et de soufre $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al(OH)}_4^- + 4\text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	$3,71 \cdot 10^{-30}$
Ettringite (C ₃ A \bar{S} ₃ H ₃₂)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al(OH)}_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$	$2,80 \cdot 10^{-45}$
Hydrogrenat (C ₃ AH ₆) C ₂ AH ₈ CAH ₁₀	Réactions avec des composés à base de calcium et d'aluminium $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al(OH)}_4^- + 4\text{OH}^-$ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al(OH)}_4^- + 2\text{Ca}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al(OH)}_4^- + \text{Ca}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	$3,2 \cdot 10^{-21}$ $2,8 \cdot 10^{-14}$ $2,5 \cdot 10^{-8}$
C-S-H	Réaction avec des composés à base de calcium et de silicium $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z \rightleftharpoons x\text{Ca}^{2+} + 2y\text{OH}^- + y\text{SiO}_2^0 + (z-x)\text{H}_2\text{O}$	<i>Yuan, 2014</i>
Silica gel (SH)	Réaction avec des composés à base de silicium $\text{SH}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$

Tableau 30 : Réactions homogènes pour le système CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃-Na₂O-K₂O-H₂O

Réactions de dissolution	Constantes thermodynamiques (K)
Réactions avec des composés à base de calcium $\text{Ca(OH)}_2^0 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ $\text{Ca(OH)}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	 1 $1,66 \cdot 10^1$
Réactions avec des composés à base de silicium $\text{SiO}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4^0$ $\text{H}_4\text{SiO}_4^0 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}^+$	 $1,94 \cdot 10^{-3}$ $1,55 \cdot 10^{-10}$ $4,68 \cdot 10^{-14}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$
Réaction avec des composés à base de sodium $\text{NaOH}^0 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	 1,5
Réaction avec des composés à base de potassium $\text{KOH}^0 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$	 2,9
Réactions avec des composés à base de soufre $\text{H}_2\text{SO}_4^0 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	 $1,0 \cdot 10^6$ $1,0 \cdot 10^{-2}$
Réactions avec des composés à base d'aluminium $\text{Al(OH)}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^-$	 $6.2 \cdot 10^{-34}$
Réactions avec des composés à base de calcium et de silicium $\text{CaH}_2\text{SiO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ $\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	 $3,89 \cdot 10^4$ $1,56 \cdot 10^1$
Réactions avec des composés à base de calcium et de soufre $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4^0$ $\text{Ca}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{CaHSO}_4^+$	 $1,4 \cdot 10^{-3}$ $1,3 \cdot 10^1$

VI.3.2. Stabilité des phases solides

La stabilité de chaque phase solide est décrite par l'égalité entre la constante d'équilibre (K) et le produit d'activité ionique (Q). Le rapport entre ces deux entités représente l'indice de saturation β . Si β est inférieur à 1, les phases solides ne précipitent pas, tandis que si β est supérieur à 1, les phases solides précipitent. Pour chaque phase solide mise en jeu dans ce système, un indice de saturation est défini comme une fonction de β_{CH} , β_{AH_3} et $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, selon les équations VI – 1 à VI – 6. Ces trois principaux paramètres du système sont respectivement l'indice de saturation de la portlandite et de la gibbsite et l'activité de l'acide sulfurique (considérée en première approximation égale à la concentration).

$$\beta_{\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2} = 10^{31,4} \beta_{\text{CH}} a_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (\text{VI} - 1)$$

$$\beta_{\text{C}_3\text{A}\bar{\text{H}}_6} = 10^{4,59} \beta_{\text{CH}}^3 \beta_{\text{AH}_3}^2 \quad (\text{VI} - 2)$$

$$\beta_{\text{C}\bar{\text{A}}\text{H}_{10}} = 0,6 \beta_{\text{CH}} \beta_{\text{AH}_3}^2 \quad (\text{VI} - 3)$$

$$\beta_{C_2AH_8} = 2,6 \cdot 10^{67} \beta_{CH}^2 \beta_{AH_3}^2 \quad (VI-4)$$

$$\beta_{AFm} = 10^{38,4} a_{H_2SO_4} \beta_{CH}^4 \beta_{AH_3}^2 \quad (VI-5)$$

$$\beta_{AFt} = 10^{107,5} \beta_{CH}^6 \beta_{AH_3}^2 a_{H_2SO_4}^3 \quad (VI-6)$$

A partir des équations (VI-1) à (VI-6), les zones de stabilité des différentes phases solides mises en jeu dans le système sont tracées dans le diagramme de phase, présenté dans la Figure 94. Ce diagramme de phase représente l'évolution du système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O en fonction du logarithme de l'activité de l'acide sulfurique et des indices de saturations de la gibbsite et de la portlandite. Les phases AFm, CAH₁₀ et C₂AH₈ étant métastables, elles n'apparaissent pas sur le diagramme de phase.

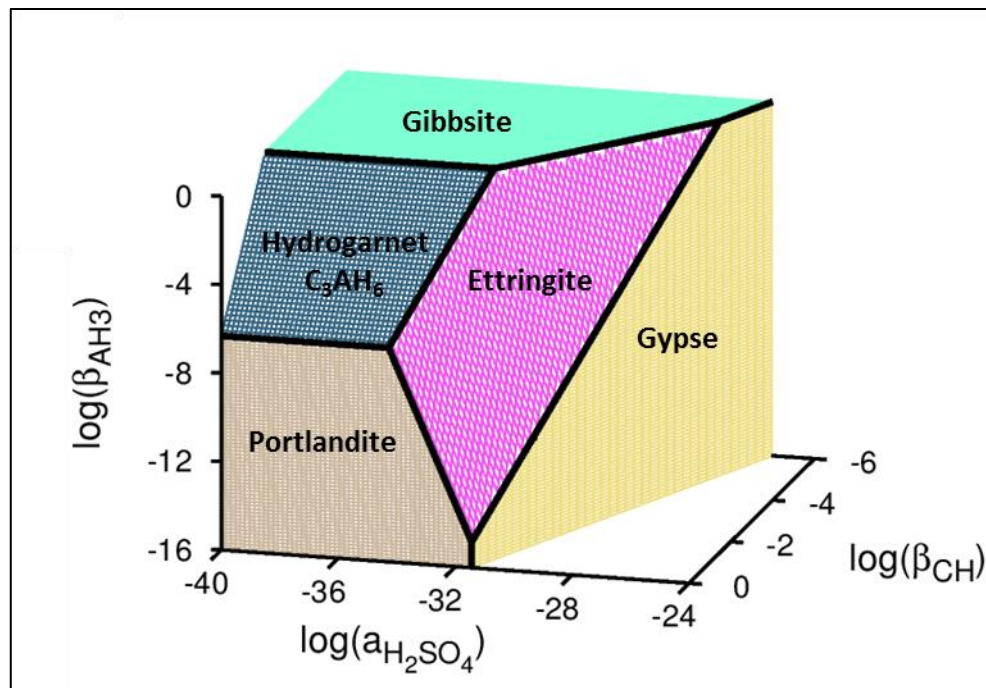


Figure 94 : Diagramme de phase pour le système CaO-Al₂O₃-SO₃-H₂O

La méthode implémentée pour la décalcification des C-S-H durant l'attaque acide dans la précédente étude (Yuan, 2014), est utilisée ici et cette méthode est basée sur la thermodynamique (Dangla et al., 2015). La dissolution des C-S-H est gouvernée par la diminution du rapport calcium sur silicium et les principales équations sont présentées dans le Chapitre I (1.3.5.2). Les C-S-H initiaux considérés dans ce modèle sont sous la forme C_xSH_z avec x égal à 1,7 et z égal à 2,1.

VI.3.3. Lois cinétiques

Les dissolutions de l'hydrogarnet, de C₂AH₈ et de CAH₁₀ et les précipitations des AFm, de l'ettringite et du gypse sont implémentées par une loi cinétique simple du premier ordre, gouvernée par les réactions d'interface (Equation VI-7). La portlandite, la gibbsite et les C-S-H sont considérés en équilibre avec la solution, et donc aucune loi cinétique n'est générée pour ces phases solides. Au niveau du matériau cimentaire, la cinétique des réactions d'interface est rapide par rapport à la diffusion des ions à travers la porosité du système. Des facteurs cinétiques sont alors introduits dans cette loi et sont ajustés de manière à atteindre rapidement un équilibre de la phase précipitée avec

Chapitre VI : Modélisation des mécanismes de biodétérioration

la solution (indice de saturation égal à 1). Pour cela, la valeur du facteur cinétique (R_A) doit être la plus grande possible. Différents tests de simulation sont alors menés, afin d'ajuster ce facteur à une valeur la plus grande possible, qui permet au modèle de converger. Les valeurs utilisées sont présentées dans le Tableau 31.

$$\frac{dn_A}{dt} = R_A(\beta_A - 1) \quad (\text{VI} - 7)$$

n_A est la quantité de solide A en mol.L^{-1} , R_A est le facteur cinétique du solide A en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et β_A est l'indice de saturation du solide A.

Tableau 31 : Facteurs cinétiques des phases solides du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Phases solides	R_A ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) pour CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V	R_A ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) pour CAC et CAC T
C$\bar{\text{S}}$H₂	1.10^{-4}	1.10^{-7}
Aft	1.10^{-11}	1.10^{-7}
AFm	1.10^{-11}	1.10^{-11}
C₃AH₆	-	1.10^{-8}
C₂AH₈	-	1.10^{-8}
CAH₁₀	-	1.10^{-8}

VI.3.4. Variation de la porosité

Durant l'attaque acide, l'évolution de la porosité ($\Delta\phi$) est égale à l'évolution du volume des phases solides (ΔV_{solide}) selon l'équation VI – 8.

$$\Delta\phi = -\Delta V_{\text{solide}} \quad (\text{VI} - 8)$$

$V_{\text{solide}} = \sum_{i=\text{CH},\dots} V_i n_i$ et V_i est le volume molaire de chaque phase solide présente dans la pâte de ciment en L.mol^{-1} et n_i est la quantité de chaque phase solide présente dans la pâte de ciment en mol.L^{-1} (portlandite, C-S-H, C₃AH₆, AH₃, C₂AH₈ et CAH₁₀).

Le volume molaire des C-S-H de l'équation (VI – 8) est fonction du rapport calcium sur silicium (Equation VI – 9).

$$V_{\text{C-S-H}}(x) = \frac{x}{x_0} V_{\text{C-S-H}}^0 + \left(1 - \frac{x}{x_0}\right) V_{\text{SH}} \quad (\text{VI} - 9)$$

x est le rapport calcium sur silicium des C-S-H à un temps fixé d'attaque par l'acide sulfurique et x_0 est le rapport calcium sur silicium à l'état initial ($\text{C/S} = 1,7$ pour C_{1,7}SH_{2,1}). $V_{\text{C-S-H}}^0$ et V_{SH} sont respectivement les volumes molaires des C-S-H à l'état initial ($78 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$) et du gel de silice ($29 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$) (CEM DATA 14.01, 2014).

VI.3.5. Modèle de transport réactif

Le système est contrôlé par les équilibres chimiques présentés dans les parties précédentes mais aussi par le transport des espèces aqueuses à travers le système poreux. Le couplage de ces deux mécanismes est pris en compte dans la plateforme Bil (*Dangla, 2014*) basée sur la méthode des volumes finis. Des équations d'équilibre des masses et des charges ainsi qu'une équation pour l'électroneutralité dans la solution poreuse sont implémentées dans ce modèle et sont présentées dans le Chapitre I (Equations I – 53, I – 55 et I – 56). Le transport des espèces aqueuses est gouverné par l'équation de Nernst-Planck (Equation I – 54) et selon la loi de Bazant-Najjar pour l'évolution du coefficient de diffusion effectif (*Bazant et al., 1972*) (Equation VI – 10).

$$\frac{D_p}{D_0} = 2,9.10^4 . \exp(9,95. \phi) \quad (\text{VI} - 10)$$

D_p est le coefficient de diffusion effectif des espèces aqueuses dans le système poreux en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, D_0 est le coefficient de diffusion dans l'eau libre en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et ϕ est la porosité globale du système à un temps fixé d'attaque par l'acide sulfurique, définie par l'équation VI – 8.

VI.3.6. Description des simulations

Ces simulations sont unidirectionnelles et ont pour but de simuler les attaques chimiques des matériaux cimentaires par l'acide sulfurique. La longueur de 2 cm de l'échantillon considéré est discrétisée en 200 éléments (volumes finis). Pour des raisons de stabilité numérique, la concentration en acide sulfurique est fixée à $10^{-32} \text{ mol.L}^{-1}$ et non à 0, dans la solution contenue dans les pores de la pâte de ciment. Une valeur très faible a été choisie afin d'être cohérent avec le caractère basique du ciment.

Dans le modèle utilisé, le flux d'acide sulfurique résultant de l'activité bactérienne n'est pas implémenté compte tenu essentiellement du manque de données liées à l'activité bactérienne en fonction des conditions environnementales et de la nature du matériau. Le paramètre d'entrée du modèle est donc une concentration en acide sulfurique. Le chapitre précédent a permis de déterminer un taux d'acide produit par les microorganismes représentatifs des réseaux d'assainissement. Etant donné que seules des concentrations peuvent être utilisées, on considère uniquement des valeurs évoluant dans la gamme de pH balayée par les microorganismes représentatifs de ces conditions, se situant entre 1 et 6. Ainsi, toutes les simulations sont réalisées pour une concentration en acide sulfurique de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et dans la dernière partie des résultats, l'impact de cette concentration est évalué et varie entre 10^{-1} et $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour toutes les simulations, l'épaisseur dégradée est proposée pour évaluer la détérioration des différents matériaux cimentaires de l'étude. Cette épaisseur dégradée est égale à la distance entre le front de détérioration et la surface de l'échantillon. Le front de détérioration a été défini comme étant le point où la porosité devient supérieure à la porosité initiale du matériau considéré dans cette étude (Tableau 28). Le modèle d'endommagement, implémenté dans la version précédente pour le gonflement du gypse (*Yuan, 2014*) et présenté dans le Chapitre I, n'est pas pris en compte dans la présente étude.

VI.4. Résultats

VI.4.1. Impact du type de matériau cimentaire

Le but de cette partie est de prédire la durabilité des matériaux cimentaires étudiés dans des conditions d'attaque acide. Cette durabilité peut être comparée à celle que les matériaux auraient dans les réseaux d'assainissement, dans la mesure où l'on considère uniquement la dernière étape du processus, durant laquelle les microorganismes présents produisent de l'acide en continu à la surface des matériaux cimentaires. Les limites de cette modélisation et des comparaisons avec les dégradations *in-situ*, résident principalement dans le fait que le rôle du matériau sur la production d'acide biogénique n'est pas modélisé, que l'endommagement mécanique résultant de la formation de certains composés n'est pas pris en compte dans la modélisation et que les conditions environnementales *in-situ* peuvent évoluer en fonction des périodes considérées. De plus, seules des pâtes de ciment sont considérées et les résultats numériques obtenus ne peuvent pas nécessairement être comparés aux valeurs expérimentales des essais réalisés *in-situ* et en laboratoire sur des mortiers ou des bétons. Par contre, le classement des matériaux par leur épaisseur dégradée constitue un bon indicateur pour cela.

VI.4.1.1. Profils des teneurs en phases solides, du pH et de la porosité

Les paramètres d'entrée utilisés pour les simulations de l'attaque par l'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ des différentes pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC T et CAC, sont résumés dans le Tableau 32. Les profils des teneurs en phases solides constitutives du système (portlandite, ettringite, gypse, rapport calcium sur silicium des C-S-H, C_3AH_6 , C_2AH_8 et CAH_{10}) et de la porosité, sont présentés dans la Figure 95 pour une attaque acide pendant un an. Enfin, le pH du système et la porosité de tous les matériaux cimentaires étudiés sont tracés en fonction de la profondeur de l'échantillon (Figure 96 et Figure 97).

Tableau 32 : Paramètres d'entrée pour les calculs de l'attaque acide des pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T, (Cf. Tableau 28 et 31)

Matériaux	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (mol.L^{-1})	N_{CH} ou $\text{N}_{\text{C}_3\text{AH}_6}$ (mol.L^{-1})	$\text{N}_{\text{C-S-H}}$ ou $\text{N}_{\text{C}_2\text{AH}_8/\text{CAH}_{10}}$ (mol.L^{-1})	N_{AH_3} (mol.L^{-1})	Porosité (%)	C/S	R_{AFt} ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	R_{CSH_2} ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
CEM I	1.10^{-1}	1,84	2,45	-	11	1,7	1.10^{-11}	1.10^{-4}
CEM III	1.10^{-1}	1,18	2,83	-	14	1,7	1.10^{-11}	1.10^{-4}
CEM IV	1.10^{-1}	0,75	3,10	-	16	1,7	1.10^{-11}	1.10^{-4}
CEM V	1.10^{-1}	1,19	2,84	-	11	1,7	1.10^{-11}	1.10^{-4}
CAC	1.10^{-1}	-	2,00/2,00	0,00	10	-	1.10^{-7}	1.10^{-7}
CAC T	1.10^{-1}	2,00	0,00	0,00	10	-	1.10^{-7}	1.10^{-7}

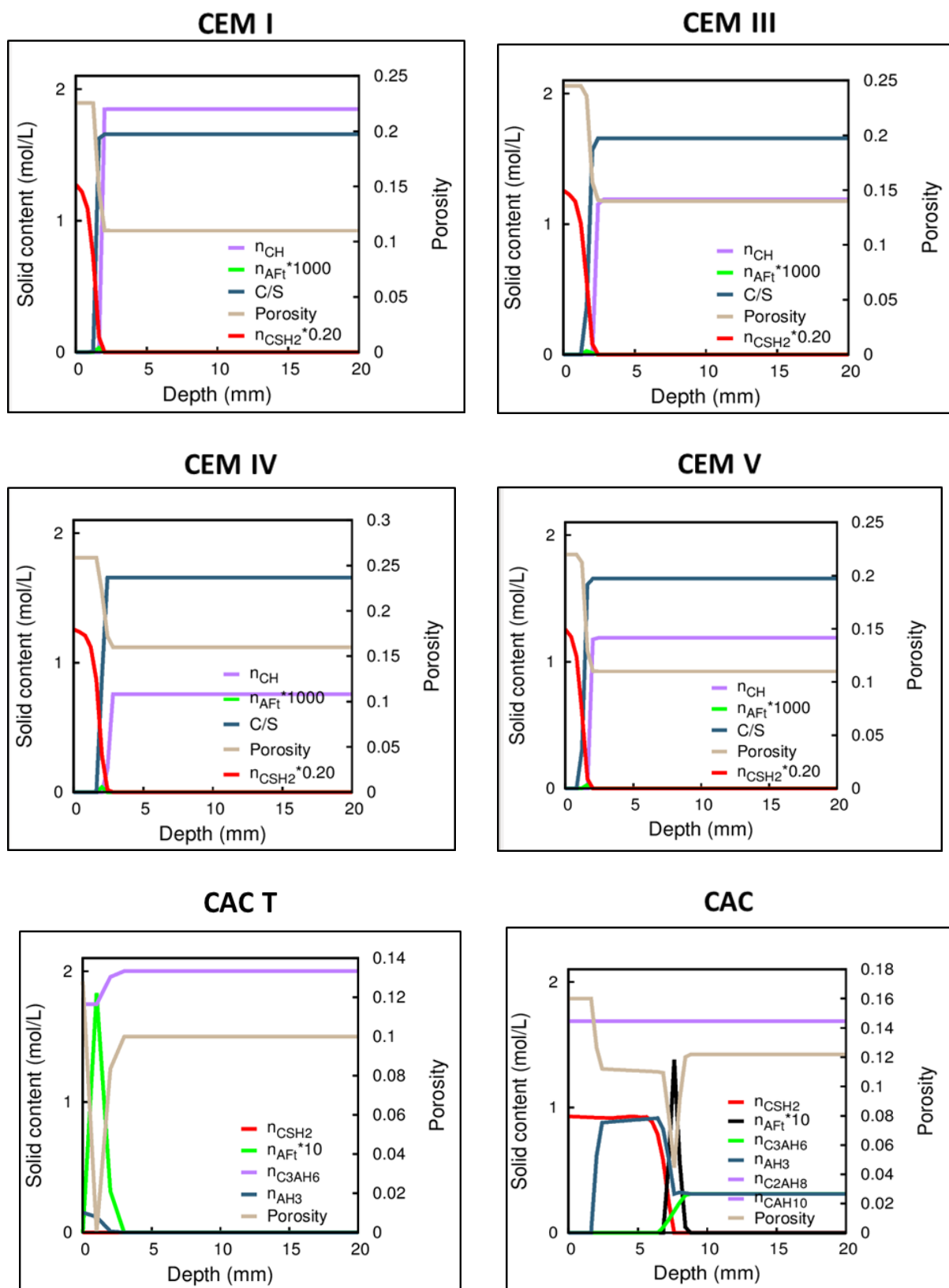


Figure 95 : Profils des teneurs en phase solides (portlandite, C_3AH_6 , C_2AH_8 , CAH_{10} , ettringite, gypse, C/S) et profil de porosité, en fonction de la profondeur de l'échantillon, pour les pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC T et CAC après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à 10^{-1} mol.L⁻¹.

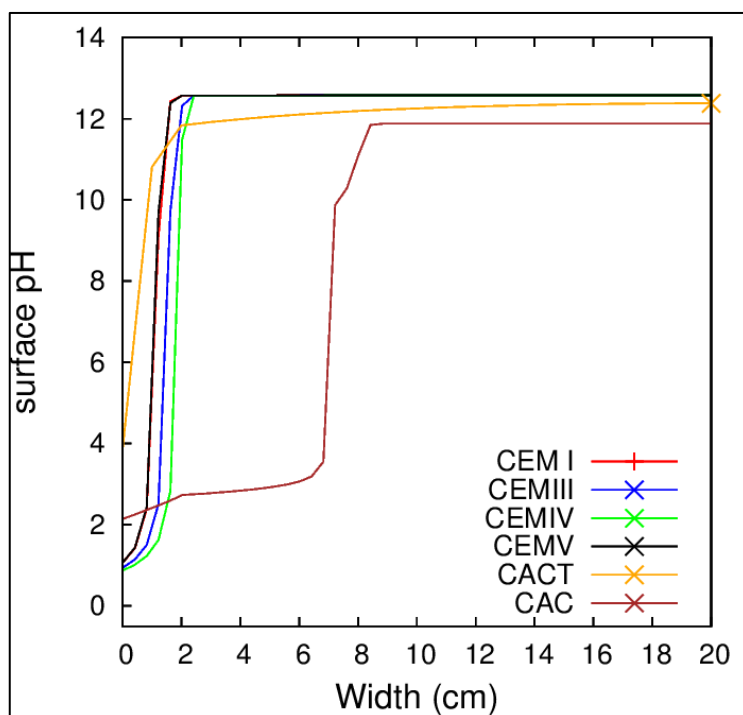


Figure 96: Evolution du pH des pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CACT et CAC en fonction de la profondeur de l'échantillon, après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

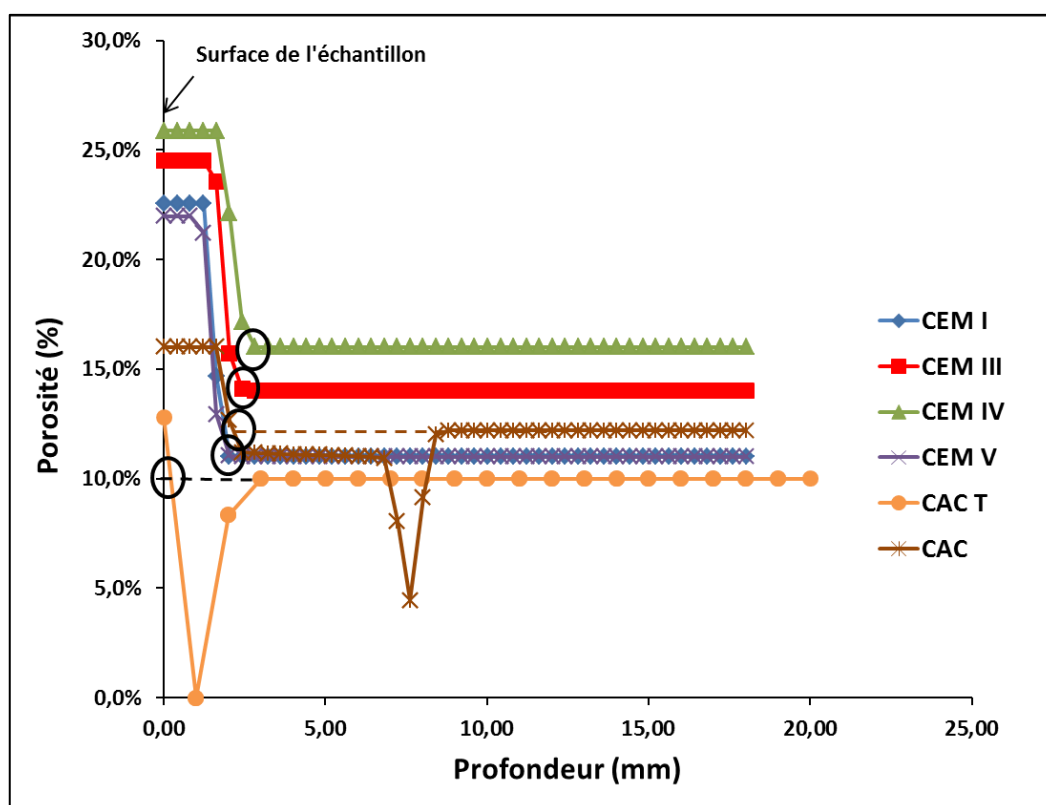


Figure 97 : Evolution de la porosité des pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T en fonction de la profondeur de l'échantillon, après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les ronds noirs mettent en évidence les points à partir desquels les épaisseurs dégradées sont calculées (fronts de détérioration).

Comme indiqué dans la Figure 95, pour les ciments Portland (CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V), une quantité de portlandite initiale (Tableau 32), dépendante du type de ciment, se dissout

Chapitre VI : Modélisation des mécanismes de biodétérioration

complètement en ions calcium et hydroxyles à environ 2-3 mm (variations en fonction du type de ciment) de l'interface entre la solution d'acide sulfurique et la matrice cimentaire initiale, après 1 an d'attaque acide. La dissolution des C-S-H est gouvernée par le rapport calcium sur silicium. Ce rapport passe de 1,7 à 0 à une position très proche du front de dissolution de la portlandite et correspond au front de décalcification des C-S-H. Cette totale décalcification des C-S-H ($C/S = 0$) provoque l'apparition d'un gel de silice proche de la surface, directement en contact avec la solution d'acide sulfurique. Ces deux dissolutions entraînent la présence d'ions calcium au front de détérioration, qui vont réagir avec les ions sulfate issus de l'acide sulfurique et former une couche de gypse de 2,0 mm d'épaisseur pour les ciments CEM I et CEM V et 2,4 mm d'épaisseur pour les ciments CEM III et CEM IV. La dissolution de ces deux hydrates provoquent une chute du pH jusqu'à atteindre une valeur proche de 1 (Figure 96). Les teneurs en gypse maximales atteintes pour chaque ciment Portland sont quasiment équivalentes d'un ciment Portland à l'autre (autour de 6 mol.L^{-1}) et l'ettringite se forme en quantité négligeable pour ces mêmes ciments. Dans les expériences du chapitre VII, la présence d'ettringite n'est en effet pas détectée pour des ciments Portland biodétériorés.

L'évolution de la porosité en fonction de la profondeur de l'échantillon (Figure 95 et Figure 97) permet de déterminer le front de détérioration. En effet, on rappelle que le front de détérioration a été défini comme étant le point où la porosité devient supérieure à la porosité initiale du matériau. Pour tous les matériaux à base de ciment Portland, la porosité commence à augmenter à la profondeur correspondante au front commun de dissolution de la portlandite et de décalcification des C-S-H, puis devient stable. La portlandite et les C-S-H se dissolvent au-delà du front de détérioration et crée un vide, augmentant alors la porosité. Les ions calcium issus de la dissolution de la portlandite et des C-S-H et les ions sulfate issus de l'acide sulfurique, provoquent la formation du gypse dans les pores du matériau, stabilisant ensuite cette porosité à des valeurs comprises entre 22 et 25%. La dissolution de ces deux hydrates provoque aussi une chute brutale du pH qui atteint des valeurs très acides (environ 1) en surface pour tous les ciments Portland (Figure 96).

Le comportement du ciment CAC converti (CAC T) est complètement différent de celui des ciments Portland. L'attaque acide de ce ciment durant 1 an (Figure 95) dissout partiellement l'hydrogrenat qui est l'hydrate principal. La teneur en hydrogrenat est de 2 mol.L^{-1} dans le ciment à l'état initial et atteint $1,75 \text{ mol.L}^{-1}$, après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique. La dissolution de l'hydrogrenat est donc beaucoup plus lente que celle de la portlandite et des C-S-H. Le gypse ne précipite pas pour ce matériau : son indice de saturation reste inférieur à 1 durant toute la simulation, tandis que la gibbsite et l'ettringite précipitent à partir des ions aluminium et calcium issus de la dissolution de l'hydrogrenat et des ions sulfate issus de l'acide sulfurique. La précipitation de l'ettringite parvient à colmater complètement la surface du matériau avec une porosité du système qui atteint une valeur proche de 0 ($4,4 \cdot 10^{-10} \%$) à la profondeur correspondant à la quantité maximale d'ettringite ($1,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$). L'ettringite se dissout ensuite dans des conditions trop acides pour sa stabilité (l'ettringite n'est plus stable pour un pH inférieur à 11, *Gabrisova et al., 1991*), provoquant l'augmentation de la porosité qui finit par atteindre en surface une valeur légèrement supérieure à la porosité initiale. La profondeur correspondant au point où la porosité devient supérieure à la porosité initiale, permet de définir le front de détérioration de ce matériau (Figure 97). Cette augmentation de porosité est due à la formation de la gibbsite en surface de la pâte de ciment, dont la quantité maximale atteint $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La gibbsite remplit donc les pores du matériau mais son volume molaire n'est pas assez élevé pour combler le vide créé par la dissolution de l'ettringite (le

Chapitre VI : Modélisation des mécanismes de biodétérioration

volume molaire de la gibbsite est de $64 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ tandis que celui de l'ettringite est de $710 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). L'évolution du pH du système en fonction de la profondeur de l'échantillon (Figure 96) montre que le pH atteint à l'interface entre la matrice cimentaire et la solution d'acide sulfurique est de 4. Ce pH est donc beaucoup moins acide que celui atteint pour les ciments Portland. Dans les expériences du Chapitre VIII, les pH mesurés à la surface des ciments d'aluminat de calcium restent en effet toujours égal à 4 ou légèrement supérieurs, même après 8 mois d'exposition à un essai de biodétérioration. Cela est dû à la présence de gibbsite en surface qui stabilise le pH à des valeurs modérées (supérieures ou égales à 4).

L'endommagement n'est pas pris en compte ici pour la précipitation de l'ettringite. Les études expérimentales de la littérature (*Mori et al., 1992; Jiang et al., 2014*) ont plutôt montré une dégradation de la structure cimentaire, lorsque l'ettringite précipite dans les pores, puisque cette phase est fortement expansive (cristaux sous forme d'aiguilles). Le colmatage par l'ettringite de la surface du matériau cimentaire à base de ciment CAC, empêche l'acide sulfurique de pénétrer dans les pores du matériau dans ce modèle et a donc un effet protecteur de la pâte de ciment à base de ciment CAC converti. Cet effet pourrait être observé expérimentalement dans le cas où l'ettringite parviendrait à boucher la porosité sans provoquer d'endommagement. Les éléments nécessaires à sa précipitation ne seraient plus apportés et l'empêcherait donc de précipiter davantage et de devenir expansive. Mais cette hypothèse est difficilement vérifiable car même si l'ettringite ne remplit pas toute la porosité disponible, sa croissance sous forme d'aiguilles entraînerait des microfissurations locales provoquant l'apparition de chemins préférentiels pour la pénétration de l'acide. Les conclusions à ce sujet sont donc à considérer avec modération. La précipitation de la gibbsite engendre de plus un effet de barrière physique expérimentalement observée (*Herisson et al., 2013*), ainsi qu'un effet tampon stabilisant le pH de surface à des valeurs supérieures ou égales à 4 (*Fryda et al., 2008*). Ces deux aspects sont en partie responsables de la meilleure résistance des ciments d'aluminat de calcium. Dans le modèle, la gibbsite précipite en surface mais la quantité formée ne parvient pas à colmater la porosité du matériau et à engendrer un effet protecteur. En revanche, la stabilisation du pH à des valeurs modérées (pH égal à 4) est vérifiée avec le modèle (Figure 96). En dehors de l'effet engendré par l'ettringite et la gibbsite, le simple fait que l'hydrogrenat ne se dissout que partiellement contrairement à la portlandite et les C-S-H pour les ciments Portland, montre que les ciments d'aluminat de calcium sont plus résistants à l'attaque acide. La composition minéralogique de ce type de ciment semble jouer un rôle important dans le comportement de ce type de matériaux face à ces conditions.

Pour la pâte de ciment à base de ciment CAC non converti (les hydrates principaux sont C_2AH_8 et CAH_{10}) (Figure 95), le profil des phases solides met en évidence un comportement différent des ciments Portland, mais aussi des ciments d'aluminat de calcium converti. En effet, les quantités de CAH_{10} et C_2AH_8 sont constantes en fonction de la profondeur de l'échantillon mais elles diminuent dans le temps, puisque leurs valeurs initiales sont de $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et qu'elles sont, après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique, de $1,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Figure 95). L'hydrogrenat se forme lors de l'attaque du ciment CAC non converti par l'acide sulfurique et la teneur en hydrogrenat formée correspond aux teneurs dissoutes des deux hydrates alumineux métastables. Pour appuyer cette observation, les teneurs en hydrogrenat, en CAH_{10} et en C_2AH_8 sont tracées en fonction du temps (Figure 98). Lors de l'attaque des ciments CAC non converti par l'acide sulfurique, les hydrates métastables se convertissent en hydrate stable, comme pour les réactions de conversion lors de la cure thermique (explicitée dans le

point 2), menant à un taux de conversion de 15,5% (c'est-à-dire que 15,5 % des teneurs initiales en CAH_{10} et C_2AH_8 se sont convertit en C_3AH_6).

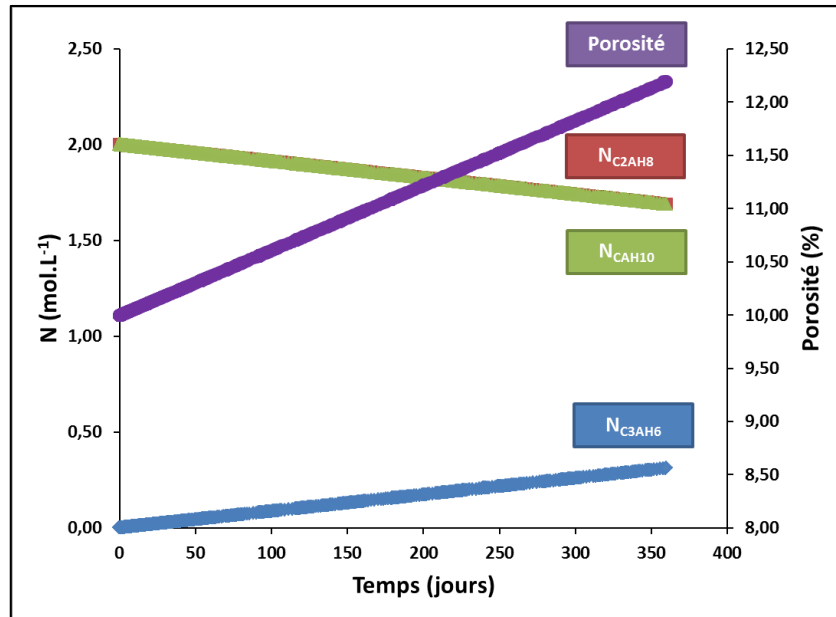


Figure 98 : Evolutions des quantités de C_3AH_6 , C_2AH_8 et CAH_{10} et de la porosité en fonction du temps, lors de l'attaque du ciment CAC non converti par l'acide sulfurique à 10^{-1} mol.L⁻¹, pendant 1 an

La quantité d'hydrogrenat formé à partir des deux hydrates alumineux métastables après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique, atteint $0,3$ mol.L⁻¹. Cette quantité est dissoute à 10 mm de la surface libérant des ions calcium et aluminium, qui vont réagir avec les ions sulfates issus de l'acide sulfurique et former de l'ettringite dont la teneur maximale atteinte est de $1,4 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ (Figure 95). L'ettringite va ensuite se dissoudre en raison des conditions trop acides et les ions aluminium, calcium et sulfates issus de cette dissolution et de l'acide sulfurique, vont respectivement précipiter sous forme de gibbsite et de gypse (les teneurs maximales atteintes sont de $9,1 \cdot 10^{-1}$ et de $9,3 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ pour la gibbsite et le gypse respectivement).

La porosité pour le matériau cimentaire à base de ciment CAC non converti (Figure 95 et Figure 97) est égale à 12% et est supérieure à la valeur de la porosité initiale de ce matériau (10%), en profondeur de l'échantillon. Lors de la conversion des ciments d'aluminate de calcium, les hydrates passent d'une structure hexagonale à une structure cubique (NF EN 14647), ce qui entraîne une augmentation de la porosité. Ce phénomène est vérifié avec le modèle, puisque l'évolution de la porosité en fonction du temps augmente (Figure 98). En effet, les hydrates alumineux métastables (CAH_{10} et C_2AH_8) ont des volumes molaires respectivement égaux à 194 cm³.mol⁻¹ et 180 cm³.mol⁻¹, tandis que l'hydrate alumineux stable (C_3AH_6) a un volume molaire de 149 cm³.mol⁻¹. Ainsi, la dissolution des hydrates alumineux métastables entraîne la création d'un vide que l'hydrogrenat ne parvient pas à combler. Lorsque l'on se rapproche de la surface en contact avec l'acide sulfurique (Figure 95 et Figure 97), la porosité diminue lors de la formation de l'ettringite qui remplit l'espace disponible. La dissolution de l'ettringite (l'ettringite n'est plus stable pour un pH inférieur à 11, Gabrisova et al., 1991) et la formation de la gibbsite et du gypse provoquent une augmentation de la porosité, due à l'occupation plus importante des pores par l'ettringite que par les deux autres phases (le volume molaire de l'ettringite est de 710 cm³.mol⁻¹ et celui de la gibbsite et du gypse sont respectivement de 75 et 64 cm³.mol⁻¹). La porosité augmente ensuite lorsque la gibbsite se dissout

Chapitre VI : Modélisation des mécanismes de biodétérioration

quand le pH du système devient trop acide (la gibbsite est stable entre un pH de 4 et 11, *Lamberet et al., 2008*). Le gypse occupe alors seul la porosité qui atteint 16% et reste stable sur une profondeur de 2 mm à partir de la surface. Le front de détérioration est donc défini au point où la porosité devient supérieure à la porosité initiale du matériau. Ce point est atteint lors de l'augmentation de la porosité due à la dissolution de la gibbsite. De même que pour le ciment CAC converti, l'endommagement engendré par la précipitation de l'ettringite n'est pas pris en compte dans ce modèle et les conclusions sont donc à considérer avec modération. De plus, l'évolution du pH du système en fonction de la profondeur de l'échantillon (Figure 96), montre une diminution brutale du pH à environ 8 mm de la surface en contact avec la solution d'acide sulfurique. Le pH atteint ensuite des valeurs légèrement supérieures à 2, puis reste stable autour de ces valeurs.

Des études de la littérature (*Lee et al., 2014; Zhao et al., 2014*) montrent que la résistance mécanique du béton est inversement proportionnelle à la porosité du matériau et qu'une augmentation de la porosité provoque une chute de résistance mécanique. Ainsi, plus la porosité au sein de la matrice cimentaire augmente lors de l'attaque acide, plus le matériau est soumis à une chute de résistance mécanique importante. Les ciments Portland ont une porosité, dont la valeur augmente de 11 à 22% pour CEM I, 14 à 25% pour CEM III, 16 à 26% pour CEM IV et 11 à 23% pour CEM V, tandis que les ciments d'aluminate de calcium ont une porosité augmentant de 12 à 16% et de 10 à 13%, respectivement pour les ciments CAC non converti et CAC converti (Figure 97). Ainsi, la chute de résistance est plus importante pour les ciments Portland que pour les ciments d'aluminate de calcium.

VI.4.1.2. Evolution de l'épaisseur dégradée et de la perte de masse en fonction du temps

Les profils de porosité précédemment présentés (Figure 97) permettent de déterminer les évolutions des épaisseurs dégradées en fonction du temps et les épaisseurs dégradées atteintes après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique (Figure 99 et Tableau 33).

Tableau 33 : Epaisseurs dégradées obtenues pour tous les matériaux cimentaires de l'étude, après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Matériaux	Epaisseurs dégradées (mm)
CEM I	2,0
CEM III	2,4
CEM IV	2,8
CEM V	2,2
CAC	2,1
CAC T	0,2

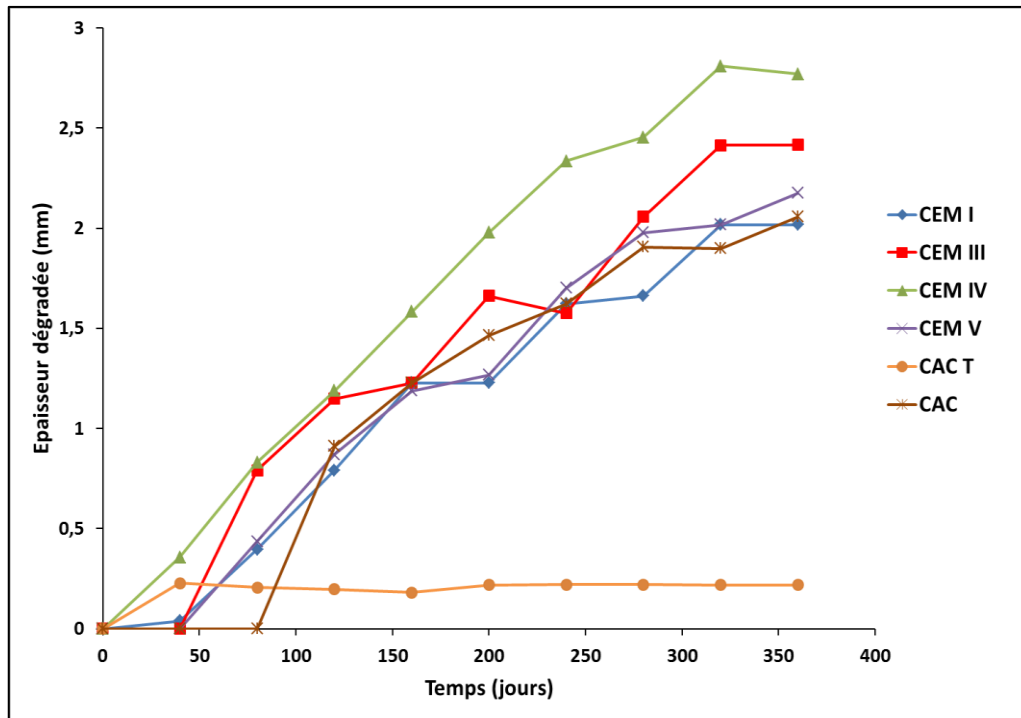


Figure 99 : Evolutions des épaisseurs dégradées en fonction du temps d'attaque par l'acide sulfurique à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, des pâtes de ciment à base de CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T.

L'épaisseur dégradée atteinte après 1 an d'attaque acide pour le ciment CAC converti est en moyenne dix fois inférieure à celles obtenues pour les ciments Portland et pour le ciment CAC non converti (Tableau 33). Le ciment CAC converti apparaît clairement comme étant le plus durable dans des conditions d'attaque acide (Figure 99). Les tendances observées avec le modèle sont comparables avec l'évolution de la perte de masse en fonction du temps, obtenue dans des conditions réelles lors d'essais *in-situ* (Herisson et al., 2017), si on ne considère pas la période de latence observée sur site, durant laquelle aucune dégradation n'est observée et correspondant à la mise en place des conditions adéquates au développement des microorganismes producteurs d'acide. Ces comparaisons seront plus précisément discutées dans la partie VI.5.4.3. La composition minéralogique des ciments d'aluminat de calcium convertis semble donc responsable d'une cinétique de dégradation beaucoup plus lente que pour les autres types de ciments et engendre donc un effet retardateur important, observé dans de nombreuses études expérimentales *in-situ* ou en laboratoire (Goyns, 2001 ; Alexander et al., 2008 ; Alexander et Fourie, 2010 ; Miokono et al., 2013 ; Herisson et al., 2013 ; Herisson et al., 2014, Peyre-Lavigne et al., 2015). Cet effet retardateur est dû dans le modèle à l'hydrogrenat plus stable en milieu acide que la portlandite et les C-S-H, et au colmatage de la porosité du matériau par la précipitation de l'ettringite. Dans la partie expérimentale concernant les essais de biodétérioration en laboratoire (Chapitre VIII) et pour les études expérimentales de la littérature, l'effet protecteur de l'ettringite n'a pas été vérifié et cette phase est le plus souvent non détecté pour les matériaux cimentaires à base de ciment CAC, à l'exception d'une étude récente (Buvignier et al., 2017), qui met en évidence la présence d'ettringite pour ce type de matériau. Le fait que l'ettringite bouche la porosité et que les éléments nécessaires à sa croissance ne soient donc plus apportés, empêchant alors de la rendre expansive, est un phénomène thermodynamiquement possible mais peu probable. La quantité d'ettringite formée reste faible malgré le fait qu'elle provoque le colmatage du matériau. En effet, si on considère une densité de $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le matériau cimentaire à base de ciment CAC, la quantité d'ettringite formée est égale à

Chapitre VI : Modélisation des mécanismes de biodétérioration

90 mg.g⁻¹ de mortier. Cette quantité est peut-être trop faible pour être détectée par la DRX par exemple lors d'une analyse sur un échantillon biodétérioré. Mais cette précipitation d'ettringite nécessiterait tout de même des investigations supplémentaires, provoquant une remise en question des conclusions obtenues avec ce modèle au sujet de l'épaisseur dégradée calculée pour les ciments d'aluminat de calcium convertis. En effet, le critère de détérioration choisi tient compte de la précipitation de l'ettringite.

Les phénomènes mis en jeu lors de la simulation de l'attaque acide du ciment CAC non converti mènent à une épaisseur dégradée proche des ciments Portland. En effet, les hydrates alumineux métastables (CAH₁₀ et C₂AH₈) ne sont pas dissous par l'acide, en raison de leur métastabilité et se convertissent en hydrogrenat stable. Mais le phénomène de conversion ne devrait pas avoir lieu lors d'une attaque acide. En effet, dans ces conditions, la diminution de la teneur en OH⁻ devrait empêcher la précipitation de l'hydrogrenat (C₃AH₆). Néanmoins, ce phénomène est observé avec le modèle thermodynamique, car le système tend vers un équilibre entre les phases solides et les espèces en solution. La prise en compte d'hydrates métastables avec ce modèle ne permet donc pas d'obtenir des simulations cohérentes. Il est donc difficile de conclure au sujet de ce type de ciment.

Bien que les différences soient moins importantes qu'avec le ciment CAC converti, quelques-unes sont observées entre les ciments Portland. La cinétique de dégradation est plus rapide pour les ciments CEM III et CEM IV que pour les ciments CEM I et CEM V, dont les cinétiques sont équivalentes. Ce résultat est principalement dû à la porosité plus élevée des ciments CEM III et CEM IV par rapport aux ciments CEM I et CEM V (Tableau 32), mettant en évidence un modèle contrôlé par la diffusion des espèces aqueuses à travers le matériau cimentaire poreux. Le fait de ne pas prendre en compte la présence des anhydres (dont le laitier) et des hydrates (C-A-S-H notamment) issus des additions présentes dans les ciments Portland composés (CEM III, CEM IV, CEM V), empêche de comparer correctement ces ciments entre eux.

D'autre part, l'épaisseur dégradée obtenue par Yuan et al. (2013) après 1 an d'attaque par une solution d'acide sulfurique à 10⁻¹ mol.L⁻¹ d'une pâte de ciment CEM I est de 9 millimètre. L'épaisseur obtenue est plus grande que celle de la présente étude pour un ciment CEM I (2 mm), mais reste du même ordre de grandeur. Cela est dû à la porosité beaucoup plus élevée (30%), utilisée par Yuan et al. (2013) que celle utilisée ici (11%) pour le ciment CEM I.

Les quantités de calcium dissous pour chaque matériau cimentaire après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique, ainsi que les pertes de masse par rapport à la quantité initiale de calcium (6 mol.L⁻¹) sont répertoriées dans le Tableau 34 puis sont tracées en fonction du temps (Figure 100). Ce critère permet aussi de caractériser la dégradation du matériau, avec une donnée relative à la perte de matière subit par les matériaux. Le calcium a été choisi compte tenu du fait que c'est le seul élément commun à tous les matériaux de l'étude et que par ailleurs, sa teneur initiale totale a été considérée égale pour tous les matériaux.

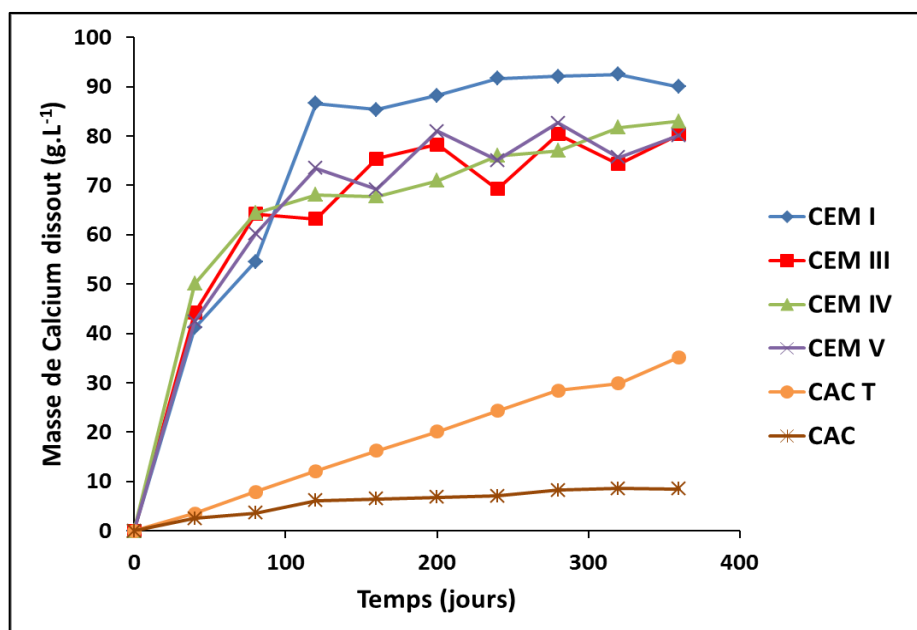


Figure 100 : Evolution de la masse de calcium dissout en fonction du temps, pour les pâtes de ciment à base de CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T, lors de l'attaque par l'acide sulfurique.

Tableau 34 : Quantités de calcium dissout obtenus et pertes de masse atteintes pour tous les matériaux de l'étude après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Matériaux	Quantité de calcium dissout (g.L^{-1})	Perte de masse (%)
CEM I	90	37,5
CEM III	80	33,3
CEM IV	80	33,3
CEM V	80	33,3
CAC	8,4	3,5
CAC T	35	14,6

De manière générale, la quantité de calcium dissout atteinte après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique (Tableau 34) est plus de 2 fois supérieure pour les ciments Portland que pour le ciment CAC converti, confirmant ainsi les résultats précédents. Ce paramètre met en avant une dissolution uniquement partielle de l'hydrogrenat constituant le ciment d'aluminate de calcium converti par rapport à une dissolution totale des hydrates constituant les ciments Portland (portlandite et C-S-H).

La perte de masse très faible pour les ciments CAC non converti peut paraître surprenante au vu des épaisseurs dégradées proches de celles obtenues pour les ciments Portland. En effet, étant donné qu'on se base sur la quantité de calcium dissout pour calculer les pertes de masse, la perte de masse faible observée pour les CAC non convertis résulte de la quantité faible d'hydrates alumineux métastables dissous. Mais, comme dit précédemment, la prise en compte de ce ciment dans le modèle nécessite des améliorations et il est à ce jour difficile de conclure à ce sujet.

Ainsi, tous ces résultats permettent de déterminer des raisons expliquant la meilleure résistance des ciments d'aluminate de calcium par rapport aux ciments Portland, précédemment observée lors d'essai *in-situ* ou en laboratoire. Les comparaisons des résultats obtenus avec des études expérimentales seront détaillées dans la partie VI.5.4.

VI.4.2. Impact du rapport eau sur ciment

Le but de cette partie est d'étudier l'impact du rapport eau sur ciment sur la dégradation des matériaux cimentaires à base de ciment Portland attaqués par l'acide sulfurique. Les teneurs en portlandite et le rapport calcium sur silicium ont été mesurées expérimentalement pour différents rapports eau sur ciment d'un béton (Thierry, 2005). Les résultats obtenus ont montré que plus le rapport eau sur ciment est élevé, plus la teneur en portlandite et le rapport calcium sur silicium des C-S-H sont faibles. Concernant la porosité, une étude réalisée par Zingg (2013) montre que l'augmentation du rapport eau sur ciment entraîne une augmentation de la porosité. En effet, lorsque le rapport eau sur ciment augmente, l'espace entre les grains est plus important menant à une porosité résiduelle plus grande.

Les paramètres d'entrée utilisés pour l'étude de l'impact du rapport eau sur ciment sont répertoriés dans le Tableau 35. Les teneurs en portlandite et la porosité ont été fixées à partir des études de la littérature (Thierry, 2005 ; Zingg, 2013), pour un ciment Portland avec un rapport eau sur ciment de 0,4, 0,5 et 0,8. Dans le modèle utilisé, le rapport calcium sur silicium des C-S-H est égal à 1,7 et ne peut pas être modifié. L'hypothèse utilisée précédemment où une quantité de calcium constante est conservée, permet de déterminer des quantités de C-S-H pour chaque rapport eau sur ciment. Les constantes cinétiques implémentées pour cette étude, sont les mêmes que celles de l'étude précédente.

Les épaisseurs dégradées atteintes après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique, pour les ciments Portland avec différents rapports eau sur ciment, sont présentées dans le

Tableau 36. L'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps est représentée dans la Figure 101.

Tableau 35 : Données d'entrée pour l'étude de l'impact du rapport eau sur ciment d'un ciment Portland (E/C = 0,4, 0,5 et 0,8), attaqué pendant 1 an par l'acide sulfurique à 10^{-1} mol.L⁻¹.

W/C	N _{CH} (mol.L ⁻¹)	N _{CSH} (mol.L ⁻¹)	C/S	R _{Aft} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	R _{C\bar{S}H₂} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	Porosité (%)
0,4	1,84	2,45	1,7	1.10^{-11}	1.10^{-4}	11
0,5	1,75	2,50	1,7	1.10^{-11}	1.10^{-4}	18
0,8	1,10	2,90	1,7	1.10^{-11}	1.10^{-4}	26

Tableau 36 : Epaisseurs dégradées atteintes après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à 10^{-1} mol.L⁻¹, pour les ciments Portland avec un rapport eau sur ciment de 0,4, 0,5 et 0,8.

W/C	Epaisseurs dégradées
0,4	2,0
0,5	3,2
0,8	4,8

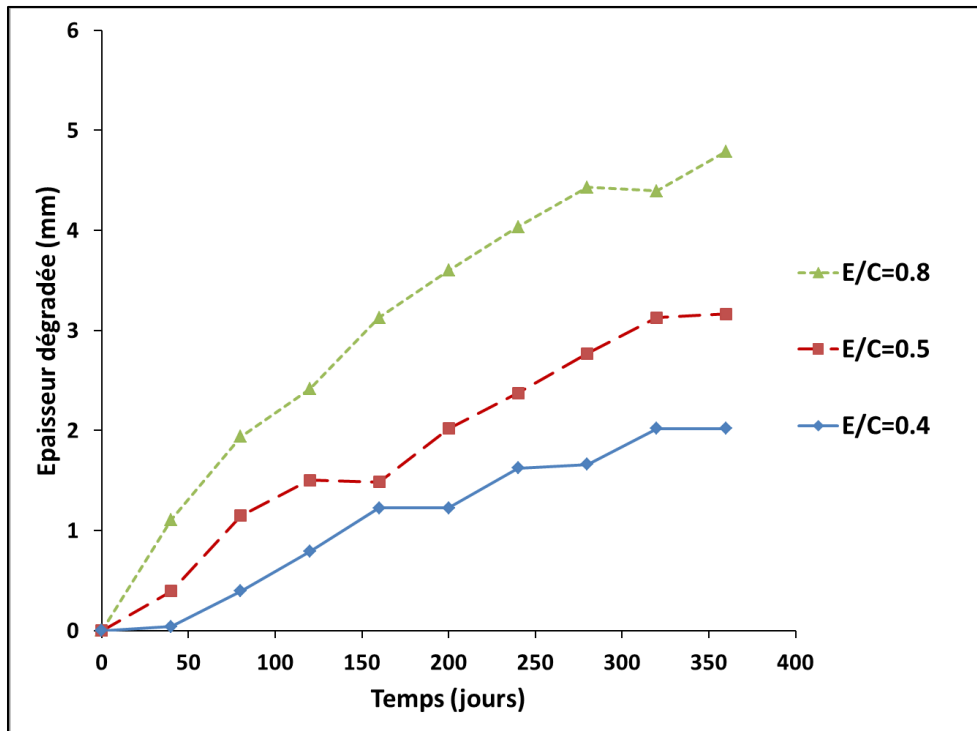


Figure 101 : Evolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps pour un ciment Portland avec un rapport eau sur ciment de 0,4, 0,5 et 0,8, attaqué par une solution d'acide sulfurique à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'augmentation du rapport eau sur ciment conduit à une épaisseur dégradée atteinte au bout d'un an d'attaque par l'acide sulfurique plus élevée et à une cinétique de dégradation plus rapide.

L'impact du rapport eau sur ciment a précédemment été étudié dans l'étude de Yuan et al. (2013), et celui-ci a obtenu le même résultat. Le phénomène observé est principalement dû à l'augmentation de la porosité lorsque le rapport eau sur ciment augmente.

En effet, la pénétration des espèces sulfurées aqueuses (H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-}) à travers la matrice cimentaire, est rapide et très sensible à la porosité du système, menant à une dégradation plus importante lorsque celle-ci est élevée. Yuan et al. (2013) citent de nombreuses études expérimentales (Hughes et al., 1978; Fattuhi et al., 1988; Israel et al., 1997) qui montrent le résultat opposé. Le matériau cimentaire se dégrade plus vite au contact de l'acide sulfurique lorsque ce dernier a un rapport eau sur ciment faible. Ce résultat est explicable par la prise en compte de l'endommagement engendré par l'expansion du gypse dans la porosité. En effet, la compression du gypse qui provoque un éclatement de structure, prend plus de temps si la porosité est plus grande et donc si le rapport eau sur ciment est élevé.

Mais d'autres études ne sont pas en accord avec ce résultat. En effet, lors de l'immersion de mortiers dans une suspension bactérienne, De Belie et al. (2004) et Guadalupe et al. (2010) obtiennent des taux de corrosion plus grands lorsque le rapport eau sur ciment est élevé. Ce résultat est donc en accord avec les résultats obtenus grâce au modèle. L'immersion de ces mortiers pour les essais de De Belie et al. (2004) et Guadalupe et al. (2010) est réalisée dans une suspension bactérienne soumise à une agitation. Cette agitation est peut-être à l'origine d'un ralentissement de l'expansion du gypse, qui peut aussi précipiter au sein du milieu d'immersion, ce qui empêcherait l'endommagement provoqué par son gonflement.

VI.4.3. Impact de la concentration en acide sulfurique

Dans cette partie, l'impact de la concentration en acide sulfurique est étudié et simulé sur les pâtes de ciment CEM I et CAC converti. On a choisi d'étudier l'impact de la concentration en acide sulfurique sur uniquement ces deux types de ciment, car la précédente étude sur les matériaux cimentaires a montré peu de différences entre les matériaux cimentaires à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V. Concernant le ciment CAC non converti, la métastabilité des hydrates alumineux rend les résultats obtenus pour ce ciment difficiles à interpréter. Il sera donc mis de côté pour l'étude de l'impact de la concentration en acide sulfurique.

Les concentrations en acide sulfurique choisies pour étudier ce paramètre sont fixées à 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} mol.L⁻¹ et ce choix permet de balayer la gamme de pH dans laquelle évoluent les microorganismes représentatifs de la population microbienne des réseaux d'assainissement (gamme de pH balayée par les boues activées utilisées pour les essais en laboratoire – Chapitre V).

L'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps pour les matériaux cimentaires à base de ciment CEM I et CAC T est tracée pour une concentration en acide sulfurique de 10^{-1} et 10^{-2} mol.L⁻¹ (Figure 102). Cette même évolution est tracée pour le matériau cimentaire à base de ciment CEM I pour toutes les concentrations en acide étudiées (Figure 103).

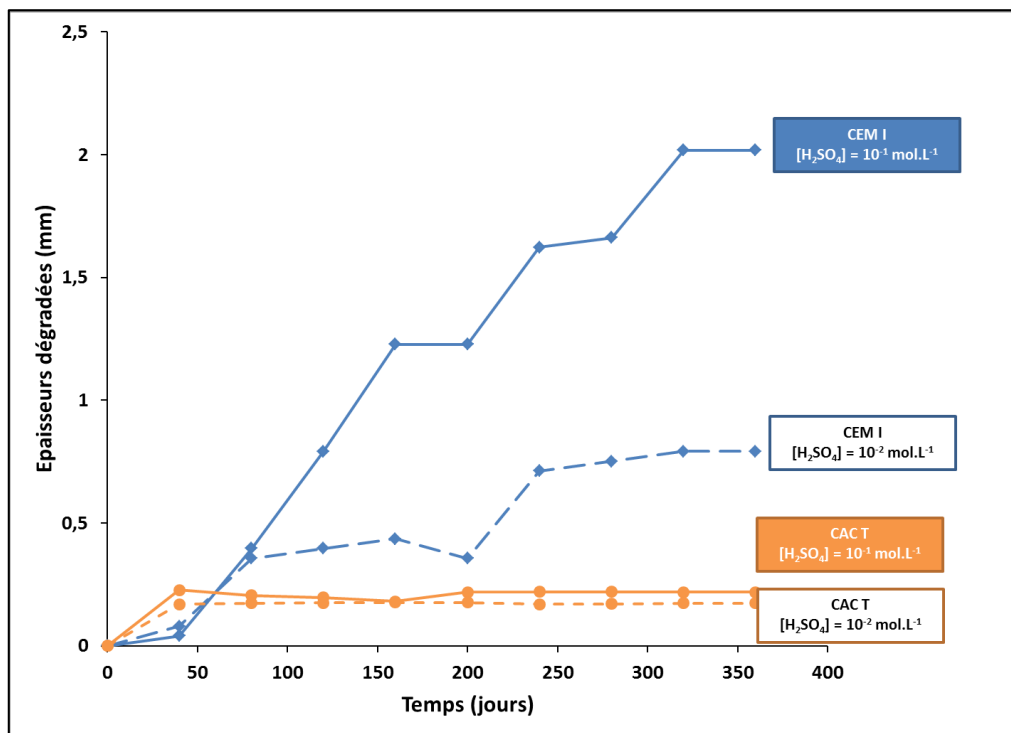


Figure 102 : Evolution des épaisseurs dégradées en fonction du temps pour les matériaux cimentaires à base de ciments CEM I et CAC T attaqués par une solution d'acide sulfurique à une concentration de 10^{-1} et 10^{-2} mol.L⁻¹.

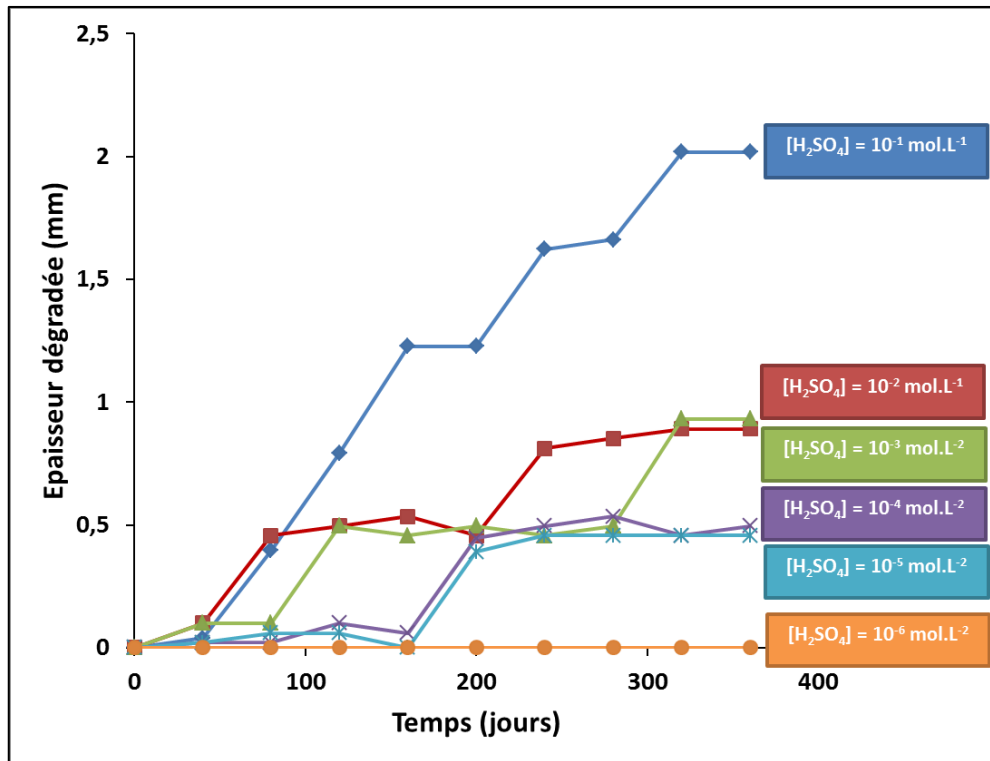


Figure 103 : Evolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps pour un matériau cimentaire à base de ciment CEM I attaqué par une solution d'acide sulfurique à une concentration de 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} et 10^{-6} mol.L $^{-1}$.

La cinétique de dégradation obtenue pour un ciment CEM I est fortement dépendante de la concentration en acide sulfurique. En effet, l'épaisseur dégradée atteinte après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à une concentration de 10^{-2} mol.L $^{-1}$ est 2,5 fois plus faible que celle atteinte pour la concentration à 10^{-1} mol.L $^{-1}$ (Figure 102). En revanche, les différences de dégradation du matériau cimentaire à base de ciment CEM I sont moins importantes lorsque la concentration en acide sulfurique varie entre 10^{-2} et 10^{-5} mol.L $^{-1}$ (Figure 103). Ces résultats mettent donc en évidence une forte dépendance de la dégradation des ciments CEM I, à la concentration en acide sulfurique produit dans les réseaux d'assainissement par la population microbienne. On rappelle que les concentrations choisies pour cette étude correspondent aux pH atteints par les boues activées de la partie expérimentale (pH variant entre 6 et 1 – Chapitre V), donnant une idée de la dégradation qu'engendrerait chaque étape de la croissance des microorganismes représentatifs des réseaux d'assainissement, sur les matériaux cimentaires.

L'épaisseur dégradée obtenue pour le ciment d'aluminate de calcium converti évolue peu lorsque la concentration en acide sulfurique passe de 10^{-1} mol.L $^{-1}$ à 10^{-2} mol.L $^{-1}$ (Figure 102). Cela montre que l'évolution de la concentration en acide sulfurique n'a que peu d'impact sur la dégradation du matériau cimentaire à base de ciment d'aluminate de calcium. Mais, comme dit précédemment, le critère de détérioration choisi nécessiterait des investigations supplémentaires, par rapport à la prise en compte dans ce critère de la précipitation de l'ettringite au sein de la matrice cimentaire.

VI.4.4. Comparaison avec les données de la littérature

VI.4.4.1. Comparaison avec des tests chimiques d'immersion de matériaux cimentaires dans l'acide sulfurique

Une étude expérimentale a été réalisée par Tsubone et al. (2016) consistant à immerger différents types de mortiers dans une solution d'acide sulfurique à des concentrations de $0,09 \text{ mol.L}^{-1}$ et de $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 1500 jours. Les mortiers sont uniquement à base de ciment Portland avec différents ajouts (laitiers de haut-fourneaux, cendres volantes et fumée de silice). Cette étude permet donc uniquement de comparer les simulations obtenues pour les ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V, et non pour ceux à base de ciments CAC. Les concentrations en acide sulfurique utilisées dans cette étude sont proches de celles implémentées dans le modèle ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Pour tous les matériaux, le processus de corrosion commence par une augmentation de l'épaisseur de l'échantillon, due à la formation d'une couche de gypse, provoquant une expansion significative. Cette phase d'expansion est suivie d'une phase d'érosion, observée uniquement pour les mortiers à base de ciments CEM I et CEM III, pour une solution d'acide sulfurique à une concentration de $0,09 \text{ mol.L}^{-1}$. Les épaisseurs dégradées atteignent 30 et 18 millimètres pour les mortiers à base de ciment CEM I et CEM III, respectivement. Pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V, seule la phase d'expansion est observée. La diminution de la concentration en acide sulfurique, provoque l'apparition d'une phase d'érosion uniquement pour le mortier à base de ciment CEM III (l'épaisseur dégradée atteinte après 1500 jours est de 30 mm). Les autres mortiers ne subissent pas de phases d'érosion dans ces conditions. Les simulations numériques ne mènent pas aux mêmes conclusions avec des différences entre les ciments Portland plus faibles que celles observées dans cette étude expérimentale.

Ces auteurs mesurent aussi les teneurs en portlandite et en gypse en fonction de la profondeur de l'échantillon. Pour les mortiers à base de ciments CEM I et CEM III, la quantité de portlandite augmente en fonction de la profondeur de l'échantillon. De plus, le gypse est présent quel que soit le type de ciment Portland et sa teneur diminue avec la profondeur de l'échantillon. Ces résultats expérimentaux confirment les résultats de modélisation.

Les écarts obtenus entre les essais de Tsubone et al. (2016) et les résultats de simulation sont principalement dus au fait que la phase d'expansion provoquée par la formation du gypse en surface des échantillons n'est pas prise en compte dans le modèle. Cette phase d'expansion est susceptible de ralentir la cinétique de dégradation des matériaux cimentaires. En effet, au bout d'un an d'immersion dans l'étude de Tsubone et al. (2016), aucun mortier n'a subi de phase d'érosion tandis que dans le modèle, l'attaque acide commence directement par une phase d'érosion. Une autre explication de ces différences est que les additions des ciments Portland composés (CEM III, CEM IV et CEM V) ne sont pas intégrées dans ce modèle.

Herisson (2012) et Espinosa et al. (1996) ont réalisé des essais d'immersion de mortiers à base de ciments CEM I et CAC dans des solutions d'acide sulfurique à un pH de 1 ou de 2. Les évolutions des pertes de masse en fonction du temps sont présentées dans la Figure 104.

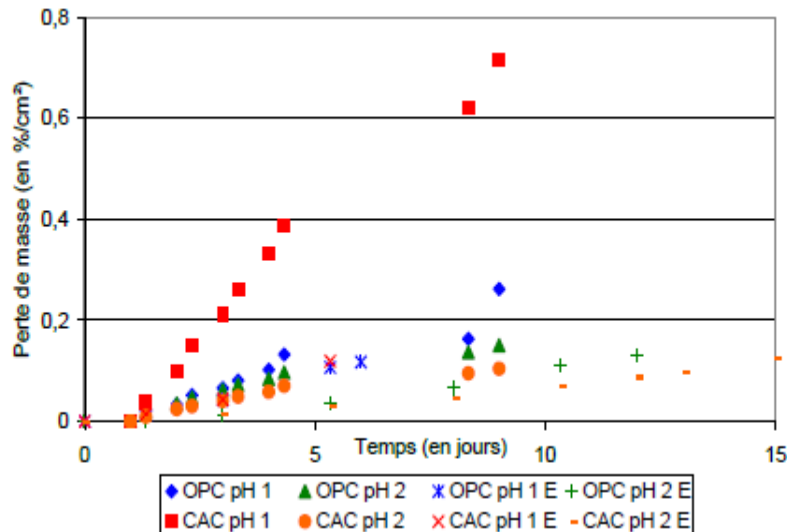


Figure 104 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps pour des mortiers à base de ciments CEM I et CAC, pour les études expérimentales de Herisson (2012) et Espinosa et al. (1996) (indice E).

L'évolution de la perte de masse mesurée par Herisson (2012) montre des résultats complètement différents des résultats obtenus avec le modèle. En effet, pour une solution acide à un pH de 1, la cinétique de dégradation est beaucoup plus rapide pour le mortier à base de ciment CAC que pour le mortier à base de ciment CEM I, tandis qu'elle est équivalente pour les deux types de mortiers pour une solution à un pH égal à 2. Les résultats d'Espinosa et al. (1996) ne montrent pas de différence entre les deux types de mortiers, mais montrent uniquement un impact de la concentration en acide sulfurique, avec une dégradation plus importante à une concentration en acide élevée. Expérimentalement, les dégradations d'un ciment d'aluminat de calcium deviendraient, d'après Herisson (2012) uniquement, plus importantes que celles d'un ciment CEM I lorsque le pH devient très acide (un pH inférieur à 2). Dans le modèle, on considère que le matériau à base de ciment d'aluminat de calcium est plus résistant que le matériau à base de ciment CEM I, pour une solution d'acide sulfurique à un pH de 1, lorsque le seul hydrate considéré est l'hydrogrenat (hydrate alumineux stable). Le ciment d'aluminat de calcium choisi par Herisson (2012) est un ciment non converti constitué majoritairement d'hydrates alumineux métastables. Les évolutions des épaisseurs dégradées calculées en fonction du temps laissent penser que pour une solution d'acide sulfurique à un pH de 1, le ciment d'aluminat de calcium non converti est considéré comme ayant une cinétique de dégradation proche de celles des ciments Portland (Figure 99). Ainsi, le résultat obtenu par Herisson (2012) peut potentiellement être justifié par la présence d'hydrates alumineux métastables dans le ciment choisi lors de cette étude expérimentale. Le modèle ne permet pas de valider cette hypothèse avec certitude et des investigations supplémentaires seraient nécessaires. Il est en effet difficile de conclure sur les simulations réalisées pour les ciments d'aluminat de calcium non convertis.

VI.4.4.2. Comparaisons avec des essais de biodétérioration en laboratoire

Vincke et al. (1999) ont réalisé des essais d'immersion des mortiers à base de ciments CEM I et CEM III dans un milieu microbien pendant 51 jours (le pH du milieu microbien évolue entre 7 et 1 lors de l'immersion du mortier à base de ciment CEM I et entre 7 et 2 lors de l'immersion du mortier à base

de ciment CEM III). Les épaisseurs dégradées obtenues par Vincke et al. (1999) sont de 0,8 et 0,75 mm pour des mortiers à base de ciments CEM I et CEM III respectivement. Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que les épaisseurs dégradées obtenues avec le modèle qui sont respectivement de 0,12 et 0,26 mm pour les ciments CEM I et CEM III, après 51 jours d'attaque par l'acide sulfurique, si on se réfère à la courbe représentant l'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps (Figure 99). De Muynck et al. (2009) ont aussi effectué des essais d'immersion de bétons dans une suspension de bactéries sulfo-oxydantes. Ils obtiennent une épaisseur dégradée de 0,22 mm après 51 jours d'immersion pour un béton à base de ciment CEM I et de granulats siliceux, proche de celle obtenue avec le modèle (l'épaisseur obtenue pour une durée de 51 jours est égale à 0,12 mm pour les ciments CEM I).

Ehrich et al. (1999) ont réalisé un essai de biodétérioration où le milieu microbien est pulvérisé à la surface des mortiers. Ils montrent que les pertes de masse atteintes après 1 an d'exposition sont de 100 % pour des mortiers à base de ciments CEM I et CEM III, et de 42% pour un mortier à base de ciment CAC. Ces pertes de masse sont beaucoup plus importantes que celles obtenues avec le modèle (Tableau 34). Mais le modèle reproduit correctement les différences de tendance observées expérimentalement entre les matériaux cimentaires.

VI.4.4.3. Comparaisons avec un essai *in-situ*

Une étude d'Herisson et al. (2017) compare les cinétiques de dégradation obtenues (pertes de masse) pour des matériaux cimentaires à base de ciments CEM I, CEM III et CAC exposés sur site pendant 4 ans. Les caractéristiques du site dans lequel sont exposés les échantillons sont une température variant entre 15 et 25°C et une concentration en H₂S variant entre 100 et 200 ppm. Les conditions environnementales de ce site sont donc sévères et les microorganismes présents sont susceptibles de produire une quantité d'acide importante. Les évolutions des pertes de masse obtenues sont présentées dans la Figure 105. Ces pertes de masse sont évaluées pour des matériaux cimentaires à base de ciment CEM I (« OPC »), de ciment CEM III (« OPC + BFS »), de ciment CAC et de ciment CAC avec ajout de laitiers. Les modélisations réalisées dans ce chapitre ne prennent pas en compte les ciments CAC avec ajout de laitiers. La meilleure résistance des ciments CAC lors des simulations numériques est donc confirmée par les expériences réalisées en conditions réelles. Le mortier à base de ciment CAC subit une très légère prise de masse par rapport à l'état initial (+2%), tandis que les mortiers à base de ciments CEM I et CEM III subissent des pertes de masse importantes après 4 ans d'exposition (-35 et -15% respectivement). De plus, les dégradations subies par le mortier à base de ciment CEM I sont plus importantes que celles pour le mortier à base de ciment CEM III pour les résultats des essais *in-situ*. Ces résultats sont en accord avec ceux du modèle, pour lequel la perte de masse atteinte après 1 an d'attaque par l'acide sulfurique à une concentration de 10⁻¹ mol.L⁻¹ est plus importante pour le ciment CEM I que pour le ciment CEM III (-37,5 et -33,3% respectivement) (Tableau 34). Ces pertes de masse calculées sont plus élevées que celles obtenues sur site. En effet, après 1 an d'exposition sur site, aucune perte de masse n'est mesurée pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III et CAC. Les échantillons subissent tous des prises de masse après 1 an d'exposition, dues à la formation des produits de détérioration et à l'humidité relative importante dans les réseaux. Cette phase d'expansion n'est pas prise en compte dans le modèle entraînant une cinétique de dégradation plus rapide pour le modèle que pour les essais en conditions réelles. De plus, la comparaison directe des valeurs des pertes de masse

obtenues lors d'essai sur site avec le modèle, est difficile car le modèle simule l'attaque acide d'une pâte de ciment tandis que les essais sur site sont réalisés sur des mortiers ou des bétons. Mais, le modèle reproduit correctement les différences de tendances entre les matériaux cimentaires.

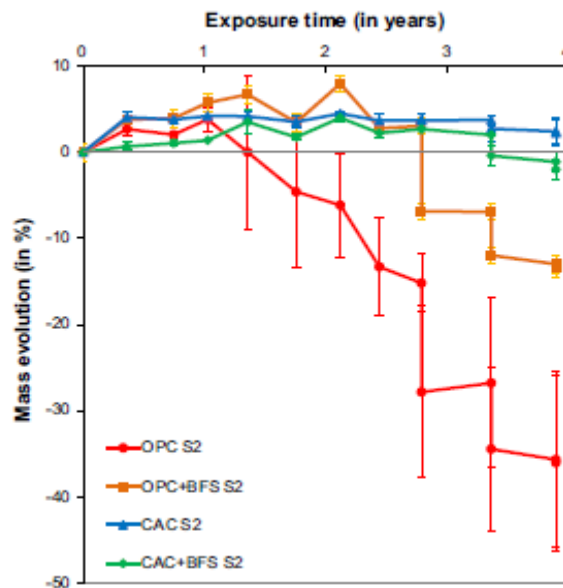


Figure 105 : Evolution de la perte de masse pour les différents échantillons (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III et CAC) exposés sur site en fonction du temps, extrait de Herisson et al. (2017)

VI.4.5. Estimation de l'épaisseur dégradée à long-terme

Pour des raisons numériques, notamment par rapport à la simulation de l'attaque acide du ciment CAC, les épaisseurs dégradées obtenues sont uniquement calculées sur une durée de 1 an d'attaque pour tous les matériaux. Yuan et al. (2013) extrapolent ces résultats, en identifiant l'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps comme une relation linéaire avec la racine carrée du temps (Equation VI – 15). Cette fonction est typique d'un modèle de diffusion, mettant en avant l'important impact de la porosité de l'échantillon dans ce modèle. Le rôle important de la porosité face à l'attaque acide a été confirmé expérimentalement par Zivica et al. (2002), même si le modèle semble trop dépendre de cette porosité.

$$\text{épaisseur dégradée} = K \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Equation VI – 15})$$

La détermination des valeurs de K permet d'extrapoler l'épaisseur dégradée à long-terme et de calculer des taux de corrosion pour chaque matériau cimentaire étudié (Tableau 37). Les épaisseurs dégradées sont tracées en fonction du temps sur une durée de 1 an pour les valeurs modélisées et pour les valeurs obtenues à partir de cette loi de diffusion (Figure 106), pour les ciments CAC T et CEM I. Globalement, cette loi de diffusion prédit correctement l'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps pour les ciments de l'étude.

Tableau 37 : Taux de corrosion obtenus pour les différents matériaux cimentaires

Matériaux	Tc (mm.an ^{-0,5})
CEM I	0,10
CEM III	0,11
CEM IV	0,14
CEM V	0,10
CAC	0,10
CAC T	0,01

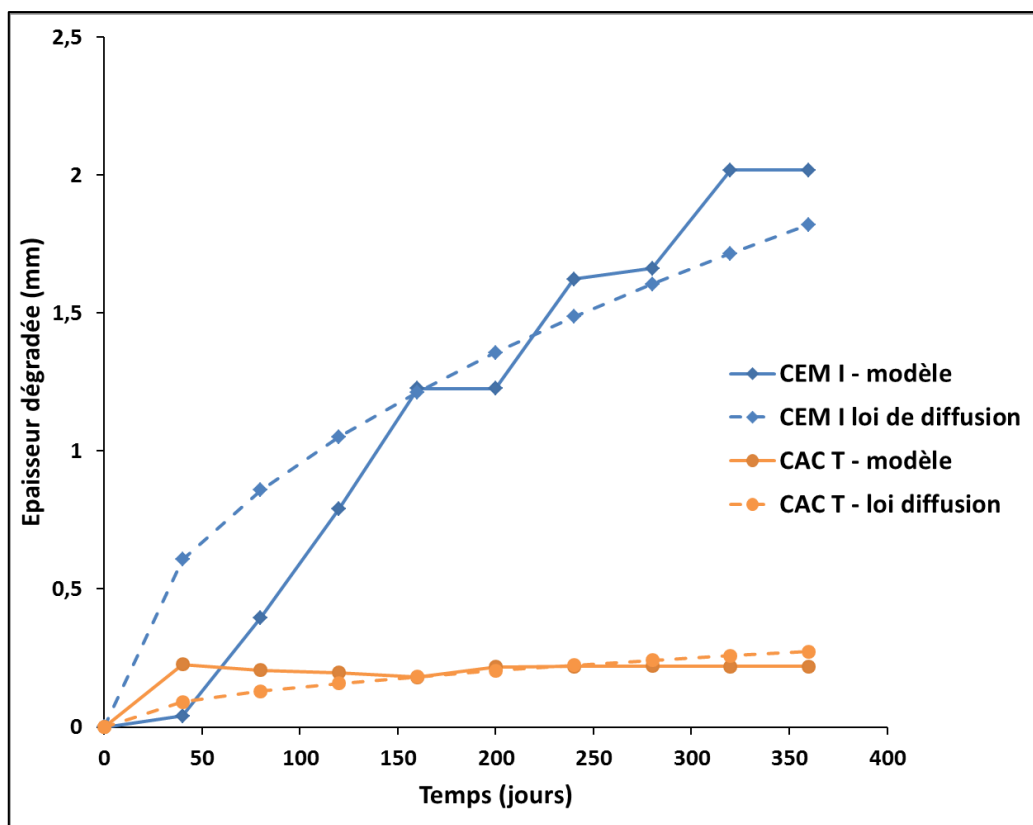


Figure 106 : Evolutions des épaisseurs dégradées pour les ciments CEM I et CAC T en fonction du temps, obtenues avec le modèle et avec la loi de diffusion.

En se basant sur cette loi, la prédiction de l'épaisseur dégradée en fonction du temps pour les pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T, est réalisée pour 10 ans d'attaque par l'acide sulfurique à 10^{-1} mol.L⁻¹ (Figure 107).

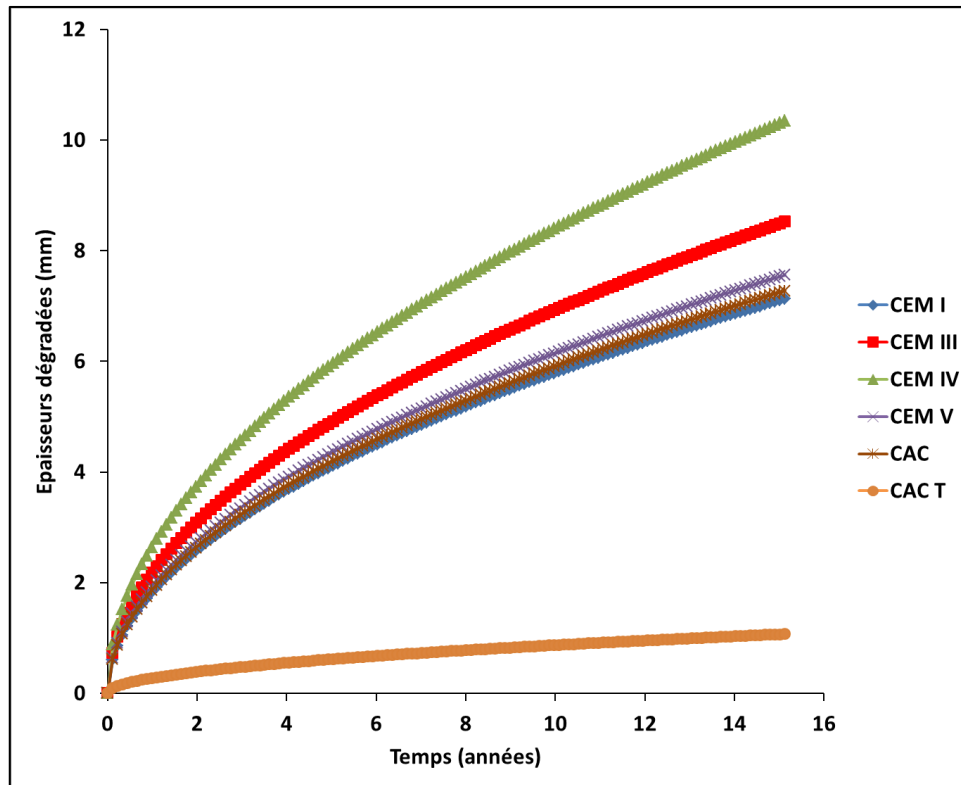


Figure 107 : Prédiction de l'évolution de l'épaisseur dégradée en fonction du temps lorsque les pâtes de ciment CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CAC T sont attaquées par une solution d'acide sulfurique à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 10 ans.

Les pâtes de ciment à base de ciment CAC converti ont une cinétique de dégradation plus lente que pour les autres matériaux avec un taux de corrosion (en $\text{mm.an}^{-0.5}$) en moyenne 10 fois plus faible (Tableau 37). Les essais sur site réalisés en Afrique du Sud (Goyns, 2001 ; Alexander et al., 2008 ; Alexander et Fourie, 2010) donnent une cinétique de dégradation 4 fois plus lente pour les ciments CAC. Le modèle surestime donc la meilleure résistance des CAC par rapport aux ciments Portlands mais reproduit correctement les tendances obtenues dans la littérature. On ne peut pas comparer précisément les valeurs des épaisseurs dégradées obtenues expérimentalement avec celles du modèle. En effet, comme pour les différences observées avec les essais *in-situ* de Herisson et al. (2017), les valeurs des taux de corrosion du modèle sont obtenues pour l'attaque acide d'une pâte de ciment et non d'un mortier ou d'un béton. La présence de granulats peut en effet modifier la résistance des matériaux cimentaires aux conditions d'un réseau d'assainissement.

VI.5. Conclusions

Les impacts du type de matériau cimentaire, du rapport eau sur ciment et de la concentration en acide sulfurique, ont été étudiés lors de la simulation de l'attaque de ces matériaux par une suspension bactérienne, produisant de l'acide sulfurique à une concentration donnée.

Globalement, la cinétique de dégradation dans ces conditions est plus rapide pour les matériaux cimentaires à base de ciments Portland que pour les matériaux cimentaires à base de ciment d'aluminat de calcium converti (l'hydrate principale est l'hydrogrenat). La raison principale de cette résistance supérieure est la meilleure stabilité thermodynamique en milieu acide de l'hydrogrenat

(C_3AH_6) par rapport aux hydrates des ciments Portland (portlandite et C-S-H). En effet, l'hydrogrenat ne subit qu'une dissolution partielle lors de l'attaque acide tandis que la portlandite et les C-S-H sont complètement dissouts.

Grâce à une loi prédisant l'épaisseur dégradée en fonction du temps à long terme, ce modèle permet de prédire une durabilité des matériaux cimentaires à base de ciment d'aluminate de calcium converti, 10 fois plus importante que pour des matériaux cimentaires à base de ciments Portland. Mais, le critère de détérioration choisi permettant d'estimer l'épaisseur dégradée, engendre des difficultés d'interprétation pour le ciment d'aluminate de calcium, car il tient compte de la précipitation de l'ettringite qui semble fortement ralentir la pénétration de l'acide sulfurique. Ce résultat est difficilement comparable avec les études expérimentales et les conclusions obtenues pour les épaisseurs dégradées de ce ciment nécessitent des investigations supplémentaires.

L'influence du rapport eau sur ciment montre que plus le rapport eau sur ciment est élevé plus le matériau se dégrade. Ce résultat est en accord avec des expériences d'immersion de mortiers dans une suspension bactérienne. En revanche, il est en désaccord avec certaines études expérimentales qui montrent l'effet inverse dû à une expansion du gypse qui provoque un endommagement de la structure plus rapidement, lorsque la porosité est faible et donc lorsque le rapport eau sur ciment est faible. Cette différence observée expérimentalement reste à ce jour encore ouverte à des discussions supplémentaires.

D'autre part, il a été montré que la concentration en acide sulfurique a un impact important sur la dégradation des matériaux cimentaires à base de ciment Portland, mettant en évidence qu'il faut que les microorganismes présents dans les réseaux d'assainissement produisent suffisamment d'acide pour que ce type de matériau se détériore.

Les principales perspectives pour ce modèle de biodétérioration sont tout d'abord d'implémenter un modèle d'endommagement pour tous les matériaux étudiés, provoqué par l'expansion du gypse et de l'ettringite dans la porosité du matériau. Le deuxième point à améliorer concerne évidemment la prise en compte des microorganismes producteurs d'acide, qui est un paramètre important des mécanismes de biodétérioration. Mais l'inclusion d'une activité bactérienne dans le modèle, qui combine la prise en compte de la bioréceptivité de chaque type de matériau cimentaire et le flux d'acide attaquant le matériau, reste à ce jour encore très difficile à envisager. Enfin, l'inclusion des phases issues de l'hydratation des additions des ciments Portland composés (laitiers de haut-fourneau, cendres volantes, pouzzolane naturelle) serait à considérer pour l'amélioration de ce modèle.

VI.6. Références bibliographiques

Alexander M. G., Goyns A. et Fourie C.W., 2008, « Experiences with a full-scale experimental sewer made with CAC and other cementitious binders in Virginia, South Africa », In Proceedings, *calcium aluminate cements, the centenary conference*. IHS BRE Press, Bracknell, 279–292.

Alexander M. G. et Fourie C., 2010, « Performance of sewer pipe concrete mixtures with Portland and Calcium Aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack », *Materials and Structures* 44 (1): 313-30.

Chapitre VI : Modélisation des mécanismes de biodétérioration

Bazant Z.P. et Najjar L.J., 1972, « Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete », *Materials and structures* 5(1): 3-20.

Cemdata14.01, 2014, available in the GEM-Selektor (http://www.epma.ch/plugin/template/empa/*/62204/---/1=1).

Dangla P., 2014, « A modeling platform based on finite volume/element methods », <http://perso.lpc.fr/dangla.patrick/bil/>

Dangla P., Thiery M. and Morandea A., 2015, « Thermodynamic of incongruent solubility of C-S-H », *Advances in Cement Research (online version)*.

Ehrich S., Helard L., Letourneux R., Willocq J. et Bock E., 1999, « Biogenic and chemical sulfuric acid corrosion of mortars », *Journal of materials in civil engineering* 11 (4): 340–344.

Espinosa B., Letourneux R. et Marcdargent S., 1996, « Acid attack of hydraulic cement bound materials: corrosion kinetics and neutralisation capacity », *Proceeding of the 13th International Corrosion Congress*, 4, 494-503.

Fattuhi N. et Hughes B., « The performance of cement paste and concrete subjected to sulphuric acid attack », *Cement and Concrete research* 18 (4) : 545-553.

Fryda H., Saucier F., Lamberet S., Scrivener K. et Guinot D., 2008, « La durabilité des bétons d'aluminates de calcium », Chapitre 14 de l'ouvrage: « La durabilité des bétons, bases scientifiques pour le développement de bétons durables dans leur environnement (Olivier Vichot ed.), *Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, Paris, pp. 767-823.

Gabrisova A., Havlica J. et Sahu S., 1991, « Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values », *Cement and Concrete Research* 21 (6): 1023–1027.

Goyns A., 2001, « Calcium aluminate cement linings for cost-effective sewers », *In International conference on calcium aluminate cements*, 617–6319.

Herisson J., 2012, « Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement – Etude comparative du ciment d'aluminate de calcium et du ciment Portland », Thèse de l'université Paris-Est.

Herisson J., Van Hullebusch E.D., Moletta-Denat M., Taquet P. et Chaussadent T., 2013, « Toward an accelerated biodeterioration test to understand the behavior of Portland and Calcium Aluminate cementitious materials in sewer networks », *International Biodeterioration & Biodegradation* 84 (octobre): 236-43.

Herisson J., Guéguen-Minerbe M., Van Hullebusch E.D. et Chaussadent T., 2014, « Behaviour of different cementitious material formulations in sewer networks », *Water Science & Technology* 69 (7): 1502.

Herisson J., Guéguen-Minerbe M., Van Hullebusch E. et Chaussadent T., 2017, « Influence of the binders on the behavior of mortars exposed to H₂S in sewer networks: a long-term durability study », *Materials and Structures* 50: 8.

Hughes B. et Guest J., 1978, « Limestone and siliceous aggregate concretes subjected to sulphuric acid attack », *Mag. Concr. Res.* 30 (102): 11–18.

Israel D., Macphee D. et Lachowski E., « Acid attack on pore-reduced cements », *Journal of Material Science* 32(15): 4109-4116.

Jiang G., Wightman E., Bogdan C. D., Yuan Z., Bond P.L. et Keller J., 2014, « The Role of Iron in Sulfide Induced

Chapitre VI : Modélisation des mécanismes de biodétérioration

Corrosion of Sewer Concrete », *Water Research* 49 (49): 166-74.

Lamberet S., Guinot D., Lempereur E., Talley J. et Alt C., 2008, « Fields investigations of high performance calcium aluminate mortar for wastewater applications », *Calcium aluminate cements, proceeding of the centenary conference, Avignon, IHS BRE Press*.

Lee H.S., Ismail M.A., Woo Y.J., Min T.B. et Choi H.C., 2014, « Fundamental study on the development of structural lightweight concrete by using normal coarse aggregate and foaming agent », *Materials* 7(6): 4536-4554.

Miokono, D.H.E, 2013, « Biodétérioration de mortiers avec une succession de bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles et acidophiles », Thèse soutenue à l'université de Lille 1.

Mori T., Nonaka M., Tazaki K., Koga M., Hikosaka Y. et Noda S., 1991, « Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes », *Water Research* 26 (1): 29-37.

Mori T., Koga M., Hikosaka Y., Nonaka T., Mishina F., Sakai Y. et Koizumi J., 1992, « Microbial corrosion of concrete sewer pipes, H₂S production from sediments and determination of corrosion rate », *Water Science & Technology* 23 (7-9): 1275-1282.

NF EN 14647, 2006, « Ciment d'aluminate de calcium – Composition, spécification et critères de conformité ».

Nilforushan M.R et Talebian N., 2007, « The hydration products of a refractory calcium aluminate cement at intermediate temperatures », *Iran. J. Chem. Eng* 26 (3).

Peyre Lavigne M., Bertron A., Auer L., Hernandez-Raquet G., Foussard J.N., Escadeillas G., Cockx A. et Paul E., 2015, « An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: Test design », *Cement and Concrete Research* 73 (juillet): 246-56.

Thiery M., 2005, « Modelling of atmospheric carbonation of cement based materials considering the kinetic effects and modifications of the microstructure and the hydric state », Thèse de l'Ecole des Ponts Paris Tech.

Tsubone K., Yamaguchi Y., Ogawa Y. et Kawai K., 2016, « Deterioration of concrete immersed in sulfuric acid for a long term », *Key Engineering Materials* 711 : 659-664.

Vincke E., Verstichel S., Monteny J. et Verstraete W., 1999, « A new test procedure for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete », *Biodegradation* 10 (6): 421-428.

Yuan H., Dangla P., Chatellier P. et Chaussadent T., 2013, « Degradation modelling of concrete submitted to sulfuric acid attack », *Cement and Concrete Research* 53 (novembre): 267-77.

Yuan H., 2014, « Modélisation de la dégradation du béton due aux attaques acides biogéniques », thèse de l'université de Paris-Est.

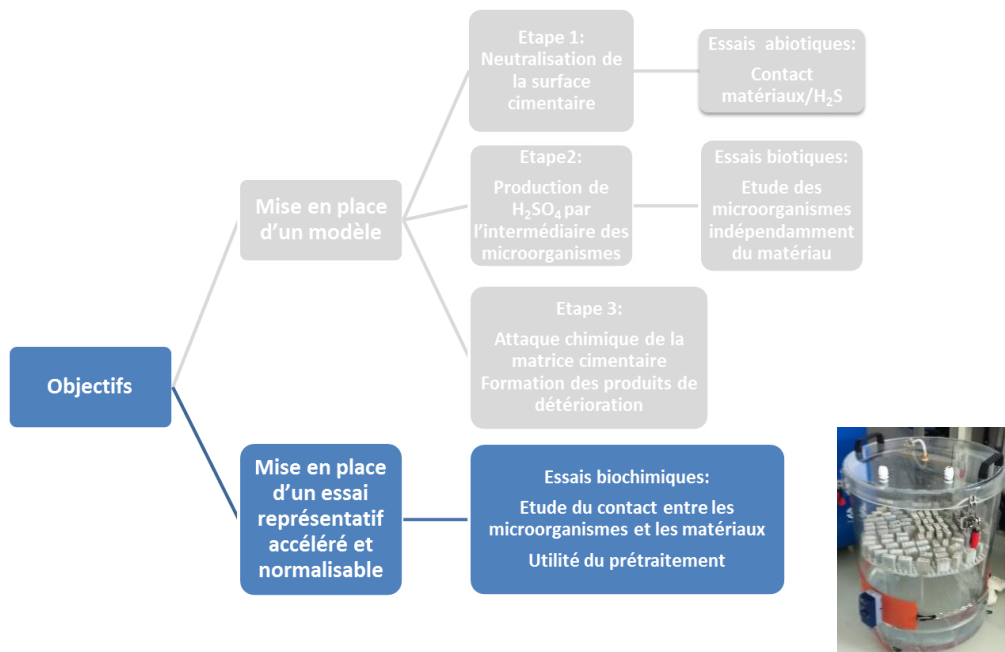
Zhao H., Xiao Q., Huang D. et Zhang S., 2014, « Influence of pore structure on compressive strength of cement mortar », *Scientific World Journal*, 247058.

Zingg L., 2015, « Influence de la porosité et de l'humidité interne sur le comportement triaxial du béton », Thèse de l'université de Grenoble.

Zivica V. et Bajza A., 2002, « Acidic attack of cement-based materials – a review Part 2: Factors of rate of acidic attack and protective measures », *Construction and Building Materials* 16:215-222.

Chapitre VII

Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement



VII.1. Introduction

Les objectifs de ce chapitre sont de comparer différentes méthodes d'ensemencement des microorganismes sur les matériaux cimentaires (Figure 108) et de déterminer laquelle reproduit et accélère le mieux les mécanismes de biodétérioration. La méthode sélectionnée sera ensuite mise en application dans un essai final de biodétérioration. Quatre méthodes d'ensemencement sont comparées : l'immersion des matériaux dans un milieu liquide contenant les microorganismes, la pulvérisation des microorganismes sur la surface cimentaire (trois types d'essai), le dépôt d'un biofilm artificiel sur la surface des matériaux cimentaires et l'étalement d'une boue activée directement prélevée dans un bassin d'épuration, sur cette même surface.

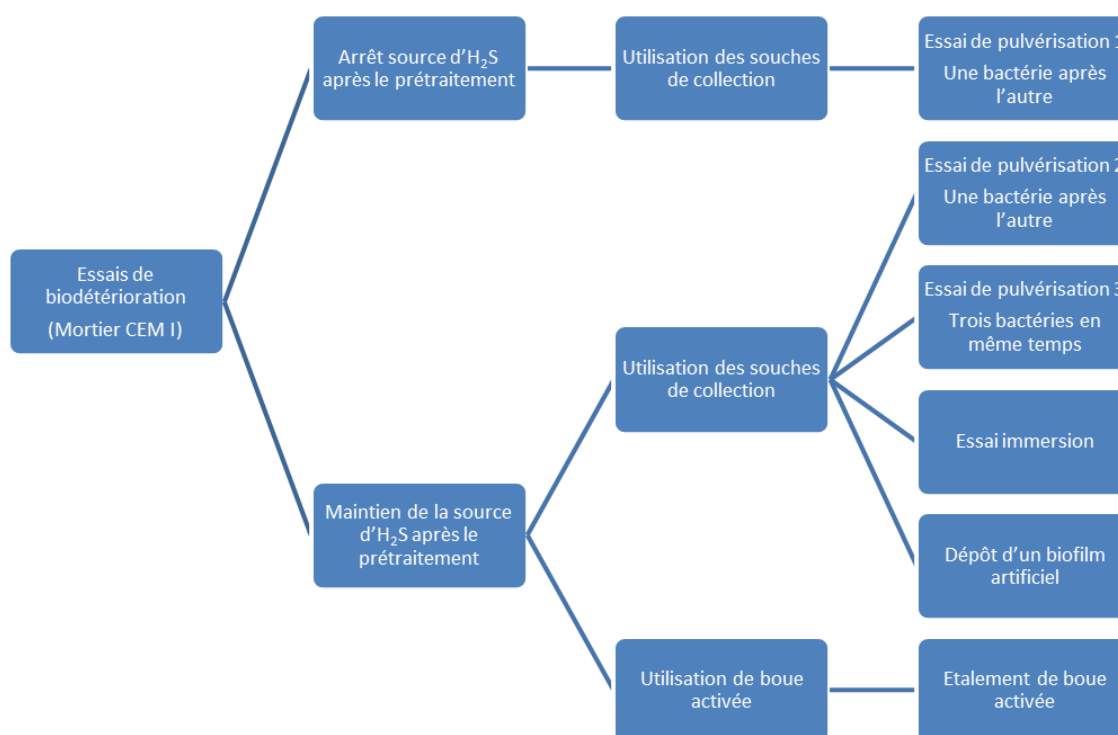


Figure 108 : Présentation des différentes méthodes d'ensemencement utilisées pour mettre en contact les microorganismes et les mortiers

VII.2. Rappel sur les méthodes utilisées

Une phase de prétraitement est réalisée pour tous les essais avec une concentration en H_2S fixée à 100 ppm, afin d'abaisser le pH de surface des matériaux jusqu'à atteindre des valeurs appropriées au développement microbien (environ 6). L'apport en H_2S est ensuite stoppé pour l'un des essais de pulvérisation (essai de pulvérisation 1), et est maintenu à 30 ppm pour tous les autres essais. Par ailleurs, la température et l'humidité relative sont respectivement fixées à 30°C et 100% tout au long des essais. L' H_2S est produit à l'intérieur de l'enceinte pour les essais de pulvérisation, de dépôt d'un

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

biofilm artificiel et d'étalement de boue activée et à l'extérieur de l'enceinte pour l'essai d'immersion. L'H₂S est généré par l'injection en continu d'une solution de sulfure de sodium dans une solution d'acide chlorhydrique agitée. Cette agitation permet de diffuser l'hydrogène sulfuré gazeux dans l'ensemble de l'enceinte et l'injection en continu permet de maintenir sa concentration à une valeur fixe.

La comparaison des essais d'ensemencement des microorganismes est réalisée sur des mortiers à base de ciment CEM I (III.2). Ce matériau est en effet peu résistant aux mécanismes de biodétérioration et est susceptible de mener rapidement à des dégradations. Il sera donc considéré comme un témoin de biodétérioration pour l'ensemble des essais.

Les souches de collection sélectionnées à partir de la littérature (*T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*) sont cultivées dans un milieu commun de croissance (III.5) puis sont soit pulvérisées, soit déposées sous forme solide (avec un ajout d'agar à 1%) sur les mortiers ou soit les mortiers sont immergés dans le milieu de culture contenant les trois souches. Deux essais supplémentaires sont réalisés, où les trois souches de collection sélectionnées sont pulvérisées l'une après l'autre et avec un apport ou non d'H₂S.

Pour les essais de pulvérisation, avant et après chaque pulvérisation, le pH de la culture est mesuré, afin de témoigner de l'activité des bactéries pulvérisées et un dénombrement sur gélose des bactéries présentes dans le milieu est réalisé afin d'estimer un taux de croissance (la mesure du pH et le dénombrement sur gélose après la pulvérisation sont effectués sur la culture qui n'a pas été pulvérisée).

Pour l'essai d'immersion, le pH du milieu microbien dans lequel sont immergés les mortiers, est suivi en continu. Toutes les deux semaines, le milieu de culture est renouvelé afin de maintenir les bactéries en phase de croissance et le pH de la solution est ajusté à la valeur finale atteinte précédemment. Un dénombrement sur gélose est réalisé sur le milieu contenant les trois bactéries avant l'immersion des mortiers (dénombrement initial) et avant le renouvellement du milieu (dénombrement final), afin aussi d'estimer un taux de croissance.

Pour l'essai de dépôt du biofilm artificiel, un dénombrement est réalisé avant la solidification du milieu bactérien. Aucun dénombrement n'a pu être réalisé par la suite. Concernant la boue activée, cette dernière est directement prélevée dans un bassin d'épuration, puis est centrifugée et le culot récupéré est étalé sur la surface des mortiers. La quantification du nombre de microorganismes présents dans ces boues n'est pas réalisée, compte tenu de la diversité microbienne et donc de la complexité expérimentale pour cette quantification (seule la quantité d'acide produit est déterminée – Chapitre V).

On rappelle que pour chaque essai, les échantillons sont pesés, le pH de surface et l'épaisseur sont mesurés toutes les deux semaines, des observations au MEB (en surface et en profil) et au microscope optique à épifluorescence (en surface) sont effectuées une fois par mois, afin de déterminer le type d'espèces soufrées solides formées et de détecter la présence de bactéries. Des analyses par DRX, ATG et ICP sont réalisées sur les mortiers en fin d'essai. Les profils des échantillons exposés sont aussi étudiés grâce à la spectroscopie Raman, uniquement pour les mortiers exposés à l'essai du biofilm artificiel et de pulvérisation. Les résultats obtenus en Raman permettent de

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

compléter les résultats obtenus au MEB. De plus, pour l'essai d'immersion, des analyses par ICP sont effectuées sur le milieu liquide à des temps réguliers, afin de quantifier les ions présents en solution.

VII.3. Résultats

VII.3.1. Utilisation des souches de collection

VII.3.1.1. Essai d'immersion des mortiers dans un milieu liquide contenant les bactéries avec un apport d'H₂S en continu

VII.3.1.1.1. Analyses non destructives des mortiers et dénombrement des microorganismes

Les évolutions en fonction du temps de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface, ainsi que l'aspect visuel des échantillons immergés sont présentées sur la Figure 109.

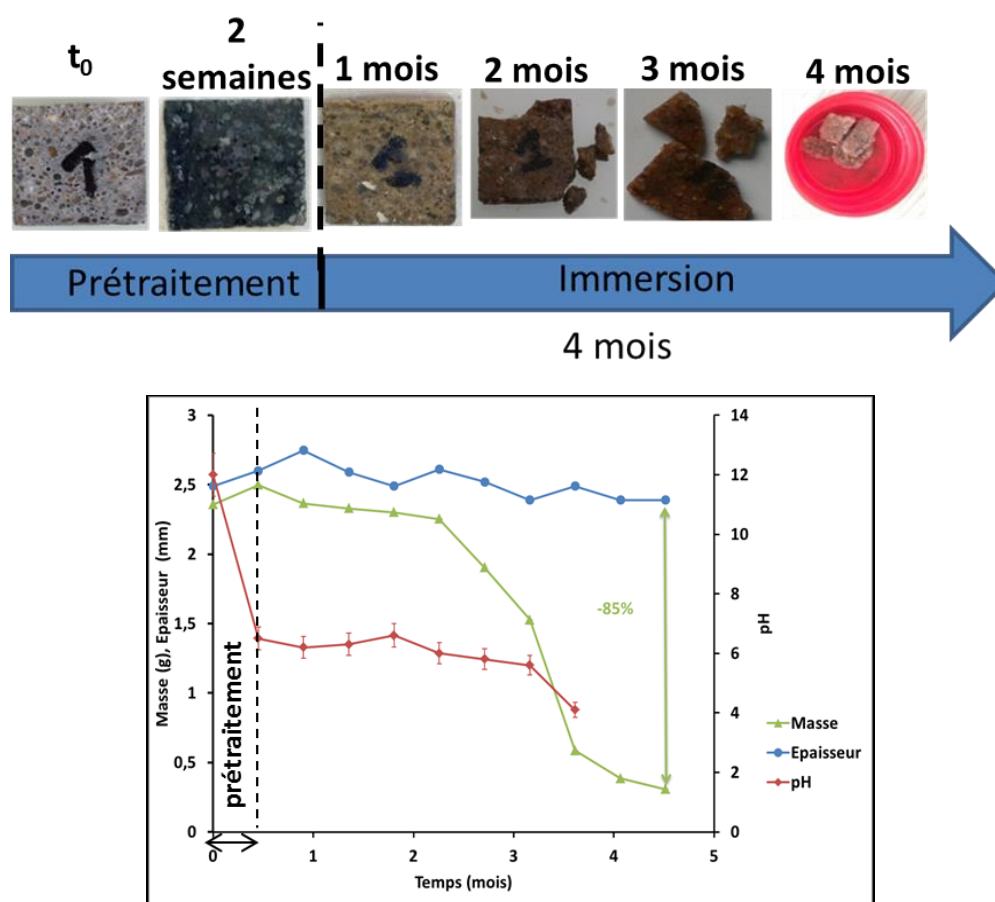


Figure 109 : Aspect visuel et évolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface en fonction du temps pour les échantillons exposés à l'essai d'immersion pendant 4 mois.

L'immersion des mortiers dans la suspension bactérienne provoque une forte dégradation de l'échantillon. En effet, la perte de masse de l'échantillon atteint 85% après 4 mois d'immersion et le pH de surface atteint 4. L'épaisseur, en revanche, ne diminue que légèrement durant l'essai (- 4,2%).

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Concernant l'aspect des échantillons, ils noircissent après les deux semaines de prétraitement à l' H_2S puis brunissent dès le premier mois d'immersion. Dès deux mois d'essai, des morceaux de mortier se détachent. La dégradation est importante après 4 mois, avec un échantillon décomposé en plusieurs petits morceaux.

Le suivi du pH du milieu bactérien dans lequel sont immergés les mortiers (Figure 110), montre la présence de trois paliers durant les 4 mois d'essai. En début d'essai, le pH reste fixe autour d'un pH de 8 pendant environ 50 jours puis diminue brutalement jusqu'à atteindre un pH de 4. Un pallier d'une durée de 10 jours est ensuite observé puis le pH rechute jusqu'à atteindre 2 et reste aux alentours de cette valeur jusqu'à la fin de l'essai, formant ainsi un troisième pallier. Le pH ne diminue pas les deux premiers mois car la bactérie acidophile *A. thiooxidans* n'est pas active en début d'essai. Les deux bactéries neutrophiles *T. nivea* et *H. neopolitanus* ne parviennent pas à diminuer le pH du milieu en raison de la dissolution du matériau cimentaire, qui rend le milieu plus basique. La diminution brutale du pH du milieu liquide est donc due à l'intervention de la bactérie sulfo-oxydante acidophile *A. thiooxidans*. En effet, c'est la seule bactérie parmi les trois utilisées, qui est capable de produire assez d'acide pour atteindre un pH de 2. On notera que malgré ce pH de 2 dans le milieu, le pH de surface des mortiers n'atteint que 4 même lorsque le matériau est totalement dégradé. Cette caractéristique met en évidence deux possibilités : soit la mesure au papier pH sur les mortiers est impactée par l'alcalinité résiduelle du matériau, ce qui est possible dans les premières étapes de dégradation, soit la mesure au papier pH présente des limites qui nécessitent d'utiliser avec précaution les valeurs obtenues.

Les évolutions du pH et du nombre de bactéries par millilitre de milieu (obtenu par un dénombrement sur gélose) en fonction du temps (Figure 110) permettent de déterminer un taux de production d'acide maximal de $3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (avec la même technique de calcul que dans le Chapitre V) pour un pH optimal de 2,2. Ce pH correspond à la fois à un optimum de croissance et de production d'acide. Le taux de production d'acide maximal obtenu pour *A. thiooxidans* dans le milieu dans lequel sont immergés des mortiers à base de ciment CEM I à un pH optimal de 2,2, est beaucoup plus faible que celui obtenu dans le milieu de culture seul à un pH de 4 ($3 \cdot 10^{-9}$ contre $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 22)). Cette importante diminution montre, soit une activité moins élevée au pH de 2 par rapport à celui de 4, soit un effet inhibiteur des ions relargués lors de l'immersion des mortiers sur la production d'acide par *A. thiooxidans*. Dans le Chapitre V, la production d'acide a aussi été étudiée pour cette bactérie dans un milieu saturé en calcium. Le taux obtenu pour le milieu saturé en calcium est plus faible que celui obtenu dans le milieu témoin de culture, mais la diminution était beaucoup plus légère ($1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le milieu saturé en calcium). La tendance est tout de même conservée, avec un effet probablement inhibiteur des ions calcium sur la productivité d'acide par les bactéries sulfo-oxydantes.

Mais cette quantité d'acide est suffisante pour fortement dégrader le matériau, puisque la perte de masse atteinte après 4 mois d'essai est de 85% (Figure 109). De plus, le pH optimal de production d'acide et de croissance pour *A. thiooxidans* est décalé lorsque des matériaux cimentaires sont immergés par rapport au milieu de culture seul, pour lequel le pH optimal se situe autour de 4. Ce pH optimal différent est potentiellement dû au temps d'expérience beaucoup plus long pour le présent essai (4 mois) que pour l'essai du Chapitre V (14 jours). Les souches ont alors le temps nécessaire pour s'adapter à un pH de 2.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

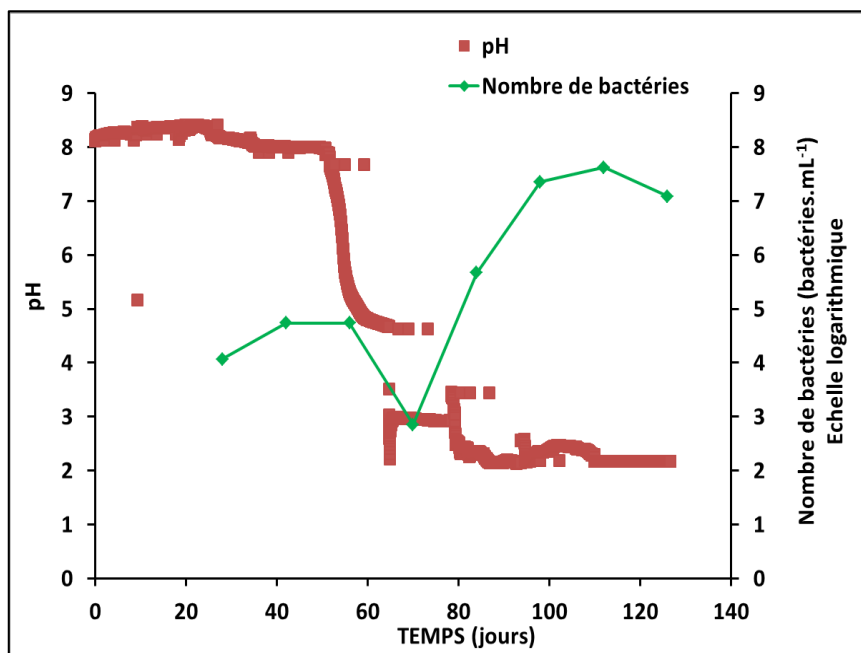


Figure 110 : Evolutions du pH et du nombre de bactéries dans le milieu bactérien (au temps t_i) dans lequel sont immergés les mortiers à base de ciment CEM I, en fonction du temps durant les 4 mois d'immersion.

Comme il a été précisé précédemment, une fois toutes les deux semaines, un dénombrement sur gélose (Annexe 3) est réalisé afin de calculer le nombre de bactéries présentes par millilitre de milieu de culture. Les pH du milieu bactérien et le nombre de bactéries présentes sont répertoriés dans le Tableau 38, à chaque échéance (une fois toutes les deux semaines). On rappelle que le dénombrement des bactéries à l'état initial représente celui réalisé sur le milieu contenant les bactéries sulfo-oxydantes avant que les mortiers soient immergés, et le dénombrement réalisé à l'état final représente celui réalisé après les deux semaines d'immersion des mortiers et avant le renouvellement du milieu.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Tableau 38 : Evolution du nombre de microorganismes par mL de milieu bactérien au cours du temps. t_i est le temps où le milieu de culture est renouvelé, avant l'immersion des mortiers et t_f est le temps final (2 semaines après t_i) avant que le milieu de culture soit de nouveau renouvelé.

Echéances (semaines)	Bactéries pulvérisées	pH de la solution		Nombre de bactérie par mL de milieu bactérien (t_i)	Nombre de bactérie par mL de milieu bactérien (t_f)
		initial	final		
4	A+H+T	6,9	8,4	$5,5 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$
6	A+H+T	6,7	7,9	$1,7 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^4$
8	A+H+T	8,0	8,3	$3,4 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^4$
10	A+H+T	7,3	8,0	$3,4 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^4$
12	A+H+T	7,4	4,6	$2,2 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^5$
14	A+H+T	4,9	2,8	$1,9 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^7$
16	A+H+T	3,1	2,2	$1,8 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^7$
18	A+H+T	2,6	2,2	$3,6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^7$

Les bactéries sulfo-oxydantes croissent légèrement dans le milieu dans lequel sont immergés les mortiers durant les 10 premières semaines, puis elles croissent fortement jusqu'à la fin de l'essai. Cette augmentation de croissance est due à l'intervention de la bactérie *A. thiooxidans*, probablement non active les 10 premières semaines.

Globalement, durant les quatre mois d'immersion, entre 10^3 et 10^7 bactéries de type *T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*, par millilitre de milieu bactérien, ont été mises en contact avec les matériaux cimentaires. Les trois bactéries sont donc présentes en quantité importante dans cet essai.

VII.3.1.1.2. Détermination des espèces soufrées solides formées

A chaque échéance (une fois par mois), des cartographies des différents éléments constitutifs de l'échantillon sont réalisées en surface et en coupe transversale (Figure 111, Figure 112 et Figure 113). Les cartographies associées aux images MEB présentées sont uniquement celles des éléments soufre, silicium et calcium.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

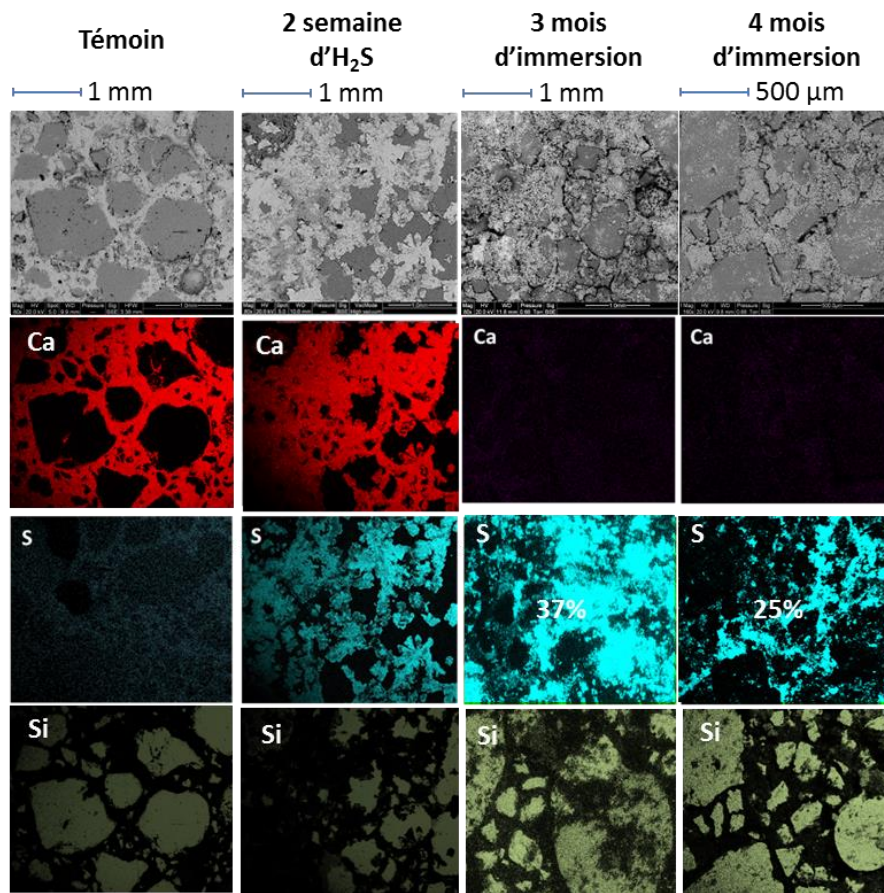


Figure 111 : Observations MEB en surface pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, après deux semaines d'exposition à l'H₂S durant le prétraitement, après 3 mois et 4 mois d'immersion.

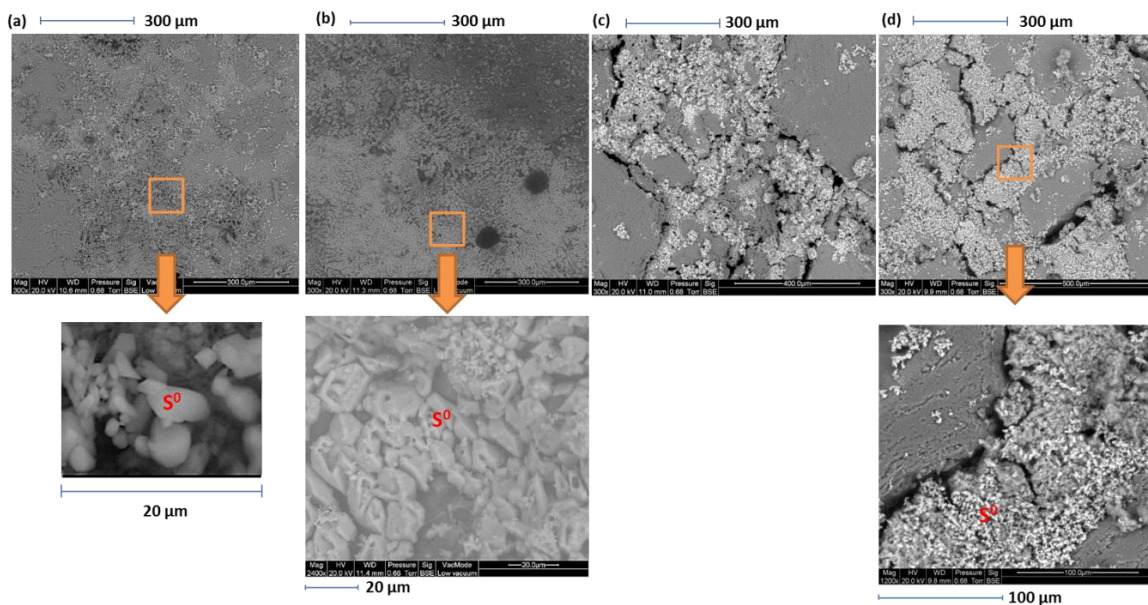


Figure 112 : Observations plus précises au MEB des surfaces cimentaires exposées à 1 mois (a), 2 mois (b), 3 mois (c) et 4 mois (d) d'immersion.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

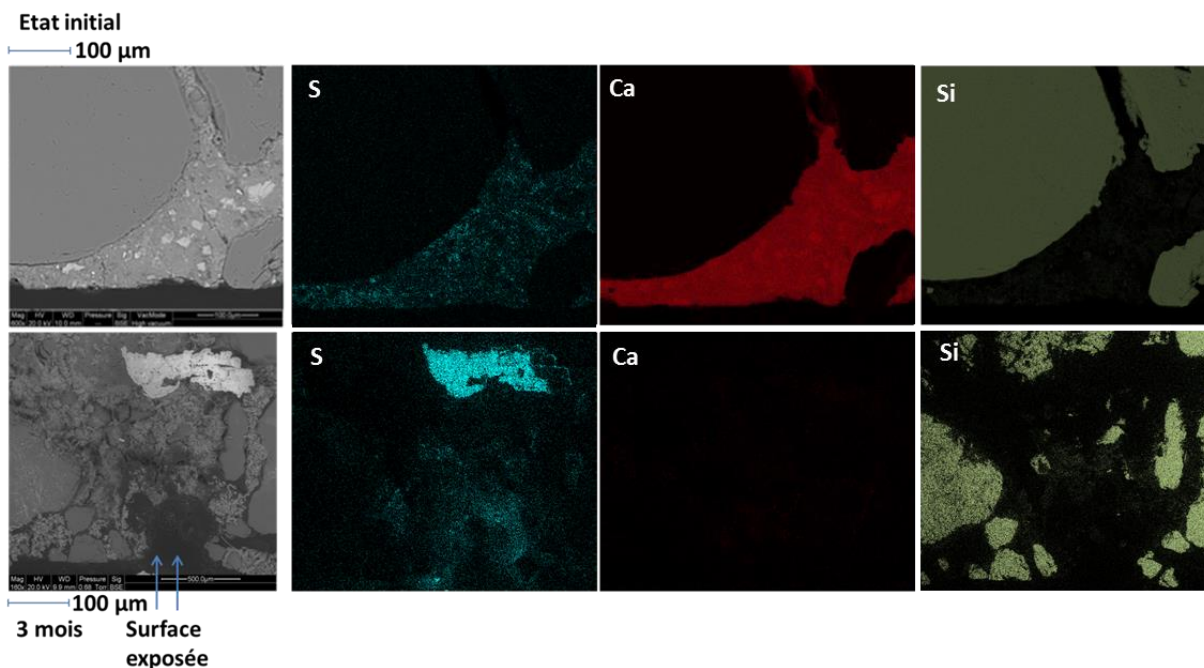


Figure 113 : Observations en profil des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et immergés pendant 3 mois

Le prétraitement abiotique à 100 ppm d' H_2S pendant 2 semaines mène à la formation de cristaux de gypse en surface de l'échantillon (Figure 111). La présence des cristaux de gypse est déterminée visuellement et les cartographies indiquent la présence de soufre et de calcium aux mêmes endroits (formule chimique du gypse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Après 1 et 2 mois d'immersion dans la suspension bactérienne, des cristaux de soufre élémentaire se sont formés sur la surface cimentaire exposée (Figure 112 – (a) et (b)). La présence de ces cristaux est très clairement due à l'intervention des microorganismes. En effet, dans des conditions abiotiques, seul du gypse se formait au même temps d'exposition (Chapitre IV). Ces cristaux de soufre sont recouverts d'une légère couche de microorganismes, provoquant potentiellement leur dégradation par oxydation biotique (Figure 112 – (b)). Dès trois mois d'immersion, la matrice cimentaire est fortement dégradée et cette dégradation est encore plus importante après 4 mois d'essai. Les cartographies du calcium montrent une totale décalcification de la matrice cimentaire (Figure 111). Cette décalcification signifie que les principaux hydrates des mortiers à base de ciment CEM I (portlandite et C-S-H), responsables de la cohésion du matériau, sont totalement dissous. La surface des échantillons est donc uniquement occupée par les granulats et les cristaux de soufre élémentaire restants (Figure 112 – (c) et (d)). La formation des ions sulfates à partir des espèces soufrées présentes dans le milieu (S^{2-} provenant de l' H_2S et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ provenant du milieu de culture ($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)), a eu lieu au vu de la production d'acide sulfurique importante (diminution du pH du milieu bactérien). Mais, la réaction entre les ions calcium et les ions sulfates pour former du gypse n'a probablement pas eu lieu, car aucune trace de gypse n'est détectée par les observations au MEB, en dehors de la phase de prétraitement à l' H_2S . Cela met en évidence une mauvaise représentativité des mécanismes de biodétérioration.

L'observation en coupe transversale de l'échantillon exposé à trois mois d'immersion (Figure 113) montre que la décalcification du matériau est aussi présente en profondeur et que la dégradation

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

observée n'est pas uniquement surfacique. Due à une cohésion très faible du matériau et à sa fissuration, le soufre élémentaire, présent après trois mois d'essai, se trouve à l'intérieur de la matrice cimentaire.

VII.3.1.1.3. Détection des microorganismes à la surface des mortiers

Aux mêmes échéances que pour les observations au MEB, un échantillon est prélevé dans le but d'une observation au microscope optique à épifluorescence. Cette observation est accompagnée d'une coloration qui permet de rendre les bactéries fluorescentes. Deux colorants ont été testés pour la détection des bactéries : le colorant Dead/Live et l'acridine orange.

Les mécanismes de fluorescence mis en jeu sont explicités dans l'Annexe 3. Des observations sont aussi réalisées après la phase de prétraitement à l' H_2S des échantillons. Les images obtenues après la phase de prétraitement et après 1 et 3 mois d'immersion, avec l'utilisation du colorant Dead/Live, sont présentées dans la Figure 114. Le prétraitement abiotique provoque une fluorescence des cristaux soufrés formés, dans la coloration verte et rouge en même temps (Figure 114 – (a) et (b)). La fluorescence inattendue des cristaux de soufre empêche la bonne détection des bactéries. La coloration verte concerne l'ensemble des microorganismes présents à la surface de l'échantillon, tandis que la coloration rouge concerne uniquement les microorganismes morts.

Dès le premier mois d'immersion (Figure 114 - (c)), la présence de bactéries est détectée. Les bactéries sulfo-oxydantes utilisées pour cette étude, sont des bacilles et ces derniers sont détectés dans la coloration verte et pas dans la coloration rouge, mettant en avant la présence de bactéries vivantes à la surface des mortiers. Après 3 mois d'immersion (Figure 114 – (d) et (e)), des bactéries vivantes semblent présentes à la surface des échantillons, mettant en avant la possible formation d'un biofilm. Mais la fluorescence du soufre empêche une détection avec certitude.

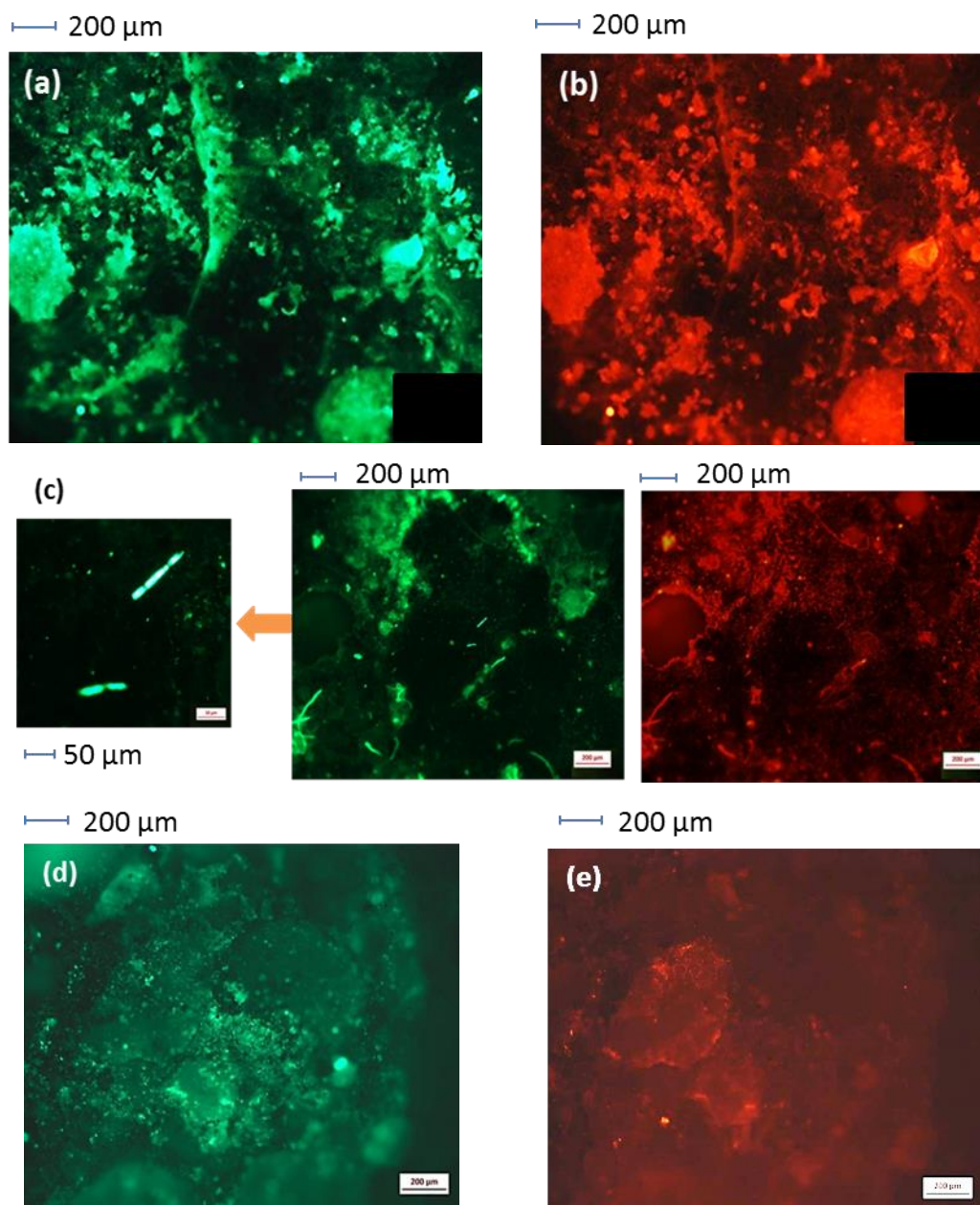


Figure 114 : Observations au microscope optique à épifluorescence avec le colorant Dead/Live des mortiers exposés 2 semaines à l' H_2S seul ((a) et (b)), à 1 mois (c) et à 3 mois (d) et (e) d'immersion. Les bactéries vivantes sont en vert et rouge et les bactéries mortes en rouge.

VII.3.1.1.4. Analyses quantitatives

VII.3.1.1.4.1. Analyses quantitatives du milieu bactérien

Des analyses par ICP ont été réalisées sur la suspension bactérienne dans laquelle sont immergés les mortiers après 14, 28, 42, 56, 70, 84, 98 et 112 jours. La composition du milieu de croissance des bactéries représente l'état initial pour les différents teneurs en éléments. Ce milieu est composé de 50 g.L^{-1} de $NaCl$, $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 5 g.L^{-1} de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de $MgCl_2$ et $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ de NH_4Cl . Les analyses par ICP aux différentes échéances précédemment citées, permettent de

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

quantifier les éléments présents en solution au cours du temps et d'étudier les impacts de l' H_2S sous forme dissout dans ce milieu et la dissolution des matériaux cimentaires. Les évolutions des teneurs en soufre et en calcium en fonction du temps d'immersion sont présentées dans la Figure 115.

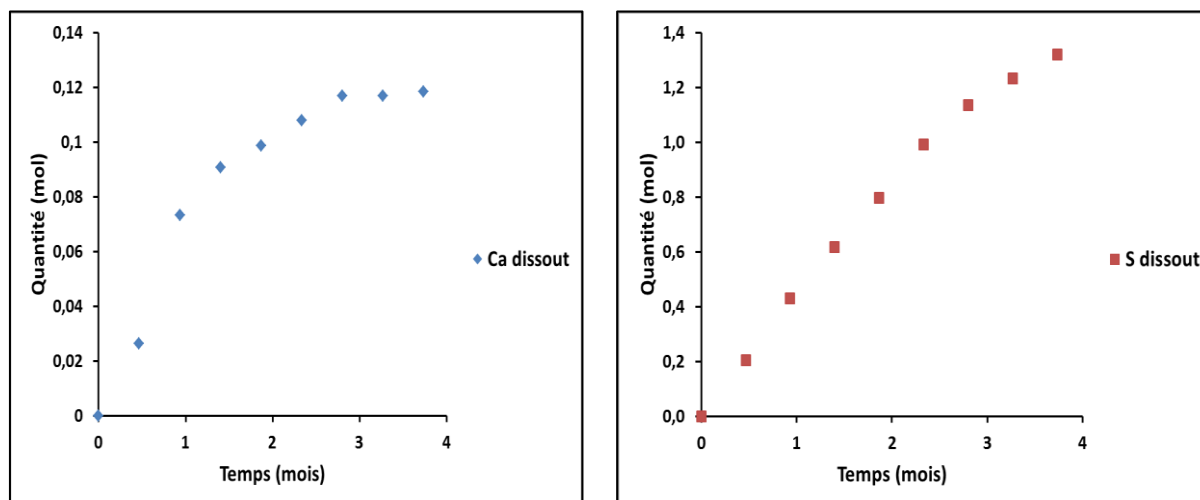


Figure 115 : Evolutions de la quantité de calcium dissout et de soufre dissout, mesurées par ICP, en fonction du temps d'immersion des mortiers à base de ciment CEM I dans un milieu liquide contenant les trois bactéries sulfo-oxydantes (*A. thiooxidans*, *H. neopolitanus* et *T. nivea*). Les quantités de soufre et de calcium initiales contenues dans le milieu de culture sont systématiquement soustraites des quantités présentées.

La teneur en espèces soufrées dissoutes dans la suspension bactérienne augmente en fonction du temps d'immersion (Figure 115). La teneur initiale en espèces soufrées dissoutes correspond aux ions thiosulfates du milieu de croissance. L'augmentation de cette teneur au cours du temps d'immersion est due à la dissolution de l' H_2S dans le milieu liquide. En effet, il est généré sous forme de gaz bullant dans la solution contenant les bactéries. Durant les deux premiers mois d'essai, le pH du milieu microbien reste stable autour de 8 (Figure 110), les ions HS^- se cumulent alors dans le milieu liquide, provoquant l'augmentation de la teneur en espèces soufrées. L'oxydation de ces ions en soufre élémentaire solide a lieu puisque des cristaux de soufre sont détectés à la surface de l'échantillon au MEB au même temps d'immersion (Figure 112). De plus, une analyse par DRX est réalisée sur le dépôt récupéré dans le fond du réacteur et montre que ce résidu est majoritairement constitué de soufre élémentaire et de quelques phases à l'état de trace telles que le sulfate de sodium (Na_2SO_4), la glaubérite ($Na_2Ca(SO_4)_2$) et la pirssonite ($Na_2Ca(CO_3)_2$) (Annexe 4). L'agitation du milieu liquide en continu est probablement responsable du dépôt de soufre élémentaire dans le fond du réacteur, empêchant une partie du soufre élémentaire formé de réagir avec le matériau cimentaire. Malgré l'oxydation des ions HS^- en soufre élémentaire, la teneur en espèces soufrées dissoutes ne diminue pas, mettant en avant que l'accumulation des ions HS^- est plus rapide que l'oxydation en soufre élémentaire. Au bout de deux mois, le pH du milieu microbien commence à diminuer, montrant que les bactéries sulfo-oxydantes présentes produisent de l'acide sulfurique. La teneur en espèces soufrées dissoutes mesurée par ICP continue donc d'augmenter due à la présence d'ions sulfates dans le milieu. Lors des observations au MEB (Figure 111), aucune trace de gypse n'a été détectée à la surface des mortiers et cela est confirmé par les analyses ICP en milieu liquide. En

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

effet, si le gypse se formait, la teneur en espèces soufrées dissoutes se stabiliserait ou diminuerait selon sa quantité.

La teneur en calcium dissout dans la suspension bactérienne augmente en fonction du temps d'immersion puis se stabilise en fin d'essai. Ce résultat met en évidence une dissolution de la matrice cimentaire au cours du temps, qui finit par se stabiliser car au bout de 3 mois d'essai, la totalité du calcium sous forme solide (0,12 mol pour 43,2 g de mortier à base de ciment CEM I) est passée en solution. Cette quantité correspond aux 18 tranches de mortiers à base de ciment CEM I d'environ 2,4 g chacune, initialement immergées dans la suspension bactérienne (le pourcentage massique de calcium dans le mortier initial est de 16%). La décalcification totale observée au MEB dès 3 mois (Figure 111 et Figure 113) est donc confirmée par ces analyses ICP. De plus, la stabilisation du pH observée dans la Figure 110 en début d'essai, est due à la fois au fait que la bactérie acidophile n'était pas active mais aussi à la neutralisation par la dissolution de la portlandite dans le milieu, de l'acide produit par les bactéries neutrophiles.

VII.3.1.1.4.2. Analyses quantitatives du mortier

L'analyse par DRX du mortier restant après immersion (Annexe 4), montre uniquement la présence du quartz (raie à 3,35 Å) et des C-S-H (raie large à 10,95 Å). L'ATD confirme la présence de quartz à 569°C et montre la présence de la calcite non détectée en DRX. L'ATG (Annexe 4) mesure une perte de masse correspondant au départ d'eau des C-S-H égale à 1,95% et une légère perte de masse correspondant au départ du CO₂ de la calcite, considérée négligeable. Aucune autre perte de masse n'est observée pour cet échantillon.

Ces analyses ne confirment pas la totale décalcification observée lors des analyses au MEB, puisque des C-S-H sont encore détectés par les deux techniques. Mais cette phase est présente en faible quantité et montre que l'échantillon solide restant après 4 mois d'immersion dans un milieu bactérien, est constitué majoritairement de sable. Le soufre élémentaire observé au MEB n'est pas détecté par DRX et ATG. En effet, ce soufre élémentaire est principalement retrouvé sous forme d'un dépôt solide au fond du réacteur, comme précisé dans la partie précédente.

Les résultats obtenus par ICP sur les mortiers, confirment les précédentes observations au MEB. En effet, le calcium n'est pas détecté par ICP après 4 mois d'essai pour le mortier à base de ciment CEM I (Tableau 39) et cela met en évidence la totale décalcification du mortier lors de son immersion dans un milieu bactérien. Les C-S-H détectés en DRX et ATG sont donc uniquement à l'état de trace. Ces différences entre les analyses sont principalement dues aux écarts de sensibilité des différentes techniques. 97% du mortier est insoluble et ce résidu représente majoritairement le sable contenu dans le mortier. Le calcium présent dans la matrice cimentaire à l'état initial est complètement passé en solution durant l'immersion des mortiers, comme vu dans la partie précédente pour les analyses ICP réalisées sur le milieu liquide.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Tableau 39 : Teneurs en oxydes, mesurés par ICP, pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposé 4 mois à l'essai d'immersion.

% d'oxydes	Mortier CEM I à l'état initial	Mortier CEM I exposé 4 mois à l'essai d'immersion
SiO ₂	5,14	0,20
Al ₂ O ₃	1,44	0,13
Fe ₂ O ₃	0,92	0,08
CaO	16,02	Non détecté
MgO	0,30	0,01
Na ₂ O	0,19	0,36
K ₂ O	0,25	Non détecté
SO ₃	1,05	0,05
P ₂ O ₅	0,02	Non détecté
Résidu insoluble	69,51	97,01
Autres éléments	0,09	0,03
Perte au feu	8,55	12,57
Total	103,49	110,42

VII.3.1.1.5. Conclusions

L'immersion des mortiers dans un milieu liquide contenant les microorganismes ne reproduit pas correctement les conditions d'un réseau d'assainissement. En effet, la réaction d'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfates a lieu dans le milieu liquide, mais la production d'ions sulfates ne mène pas à la formation de gypse, puisque seuls des cristaux de soufre élémentaire sont observés à la surface des mortiers. En revanche, après 4 mois d'essai, les échantillons sont décalcifiés (absence de portlandite et de C-S-H au MEB) et très fortement dégradés, avec une perte de masse atteignant 85% après 4 mois. Les analyses par DRX et ATG, plus sensibles que le MEB, permettent de détecter une petite quantité de C-S-H après 4 mois d'immersion, mais cette quantité est considérée négligeable. De plus, la totale décalcification des mortiers est confirmée par l'analyse élémentaire de l'échantillon solide restant, qui ne détecte pas de calcium. Cet essai accélère donc fortement les mécanismes, mais il est considéré comme une réaction chimique entre une solution acide et des matériaux cimentaires. Il ne reproduit donc pas correctement les mécanismes se déroulant dans les réseaux d'assainissement.

VII.3.1.2. Essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

Deux essais ont été réalisés pour la pulvérisation des bactéries l'une après l'autre. L'un de ces deux essais consiste à pulvériser les bactéries sans aucun apport d'H₂S en continu (l'H₂S est mis au contact des mortiers uniquement pendant la phase de prétraitement). Le deuxième essai consiste à pulvériser les bactéries l'une après l'autre avec un apport d'H₂S en continu. Les analyses non destructives obtenues pour ces deux essais, ainsi que la détermination et la quantification des espèces soufrées formées, sont présentées dans l'Annexe 5 et sont discutées dans la partie VII.3.1.3.6.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

VII.3.1.3. Essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps avec maintien de la source d'H₂S

VII.3.1.3.1. Analyses non destructives et dénombrement des microorganismes

Comme il a été précisé dans le chapitre III, les échantillons exposés sont pesés et le pH de surface et l'épaisseur sont mesurés toutes les deux semaines. Les évolutions de ces trois paramètres en fonction du temps ainsi que l'aspect visuel des échantillons à chaque échéance sont présentés dans la Figure 116.

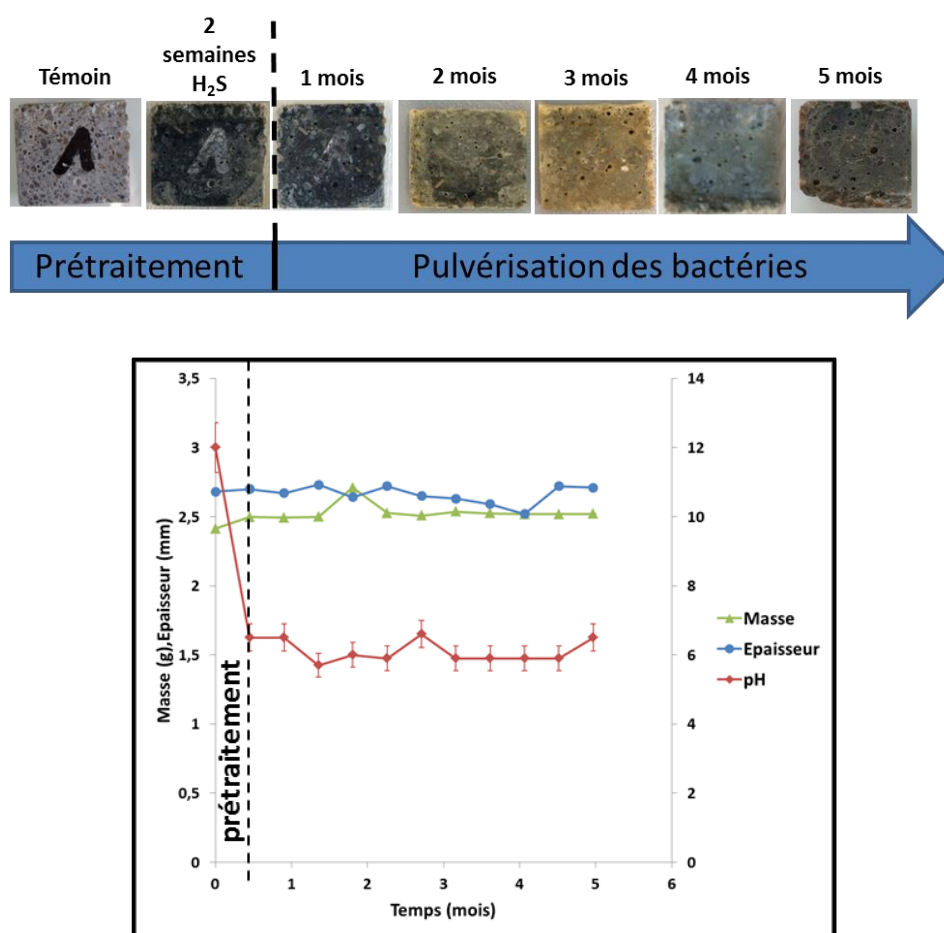


Figure 116 : Aspect visuel des échantillons à chaque échéance et évolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface des mortiers à base de ciment CEM I en fonction du temps, pour l'essai de pulvérisation 3 pendant 5 mois.

Lors de cet essai, le pH de surface diminue de 12 à 6 durant la phase de prétraitement des matériaux à l'H₂S puis reste stable autour de cette valeur jusqu'à la fin de l'essai. De plus, la masse a augmenté de 4,4% et l'épaisseur de 1,1%. Les légères variations de masse et d'épaisseur sont probablement dues à un dépôt d'un biofilm formé à partir des bactéries pulvérisées sur le mortier ou à la formation d'une couche de produit de détérioration. Ces variations sont faibles et sont considérées non significatives. Concernant l'aspect des échantillons, ils ont noirci lors du contact avec l'H₂S puis ont pris une couleur verdâtre dès le premier mois de pulvérisation. Cette couleur verdâtre a disparu après 3 mois et les échantillons ont retrouvé une couleur grise foncée à la fin de l'essai.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

L'évolution du nombre de microorganismes par millilitre de milieu de culture ainsi que la mesure du pH de la solution, avant et après chaque pulvérisation, en fonction du temps sont présentées dans le Tableau 40. Cette mesure du pH permet de déterminer si les bactéries pulvérisées sont actives ou non. On rappelle que le dénombrement et la mesure du pH au temps initial proviennent d'un prélèvement du milieu contenant les bactéries avant le début de la pulvérisation et le dénombrement et la mesure du pH au temps final proviennent d'un prélèvement du milieu restant une fois que les bactéries ont été pulvérisées. On rappelle aussi que lorsque la mesure du pH et le dénombrement sont réalisés au temps initial, les bactéries ont été repiquées à 10% dans 2 L de milieu commun de croissance (dont le pH est fixé à 6 avant autoclavage et inoculation) une semaine auparavant.

Tableau 40 : Evolution du nombre de microorganismes par millilitre de milieu de culture en fonction du temps et mesures du pH des solutions pulvérisées. Les dénombrements sont effectués avant (ti) et après (tf) chaque pulvérisation.

Echéances (semaines)	Bactéries pulvérisées	pH de la solution		Nombre de bactérie par mL de milieu de culture (ti)	Nombre de bactérie par mL de milieu de culture (tf)
		initial	final		
4	A+H+T	7,3	7,0	$5,5 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^3$
6	A+H+T	6,2	6,8	$6,0 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^8$
8	A+H+T	6,5	7,2	$4,0 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^8$
10	A+H+T	7,2	7,6	$4,0 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$
12	A+H+T	7,0	7,4	$3,2 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^4$
14	A+H+T	7,2	7,8	$3,1 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$
16	A+H+T	7,2	8,2	$1,6 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$
18	A+H+T	7,8	8,2	$3,5 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$
20	A+H+T	8,0	8,2	$4,3 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^3$
22	A+H+T	7,6	8,0	$2,9 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^7$

Durant les cinq mois de l'essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps, entre 10^3 et 10^8 bactéries de type *T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans* mélangées, ont été pulvérisées sur les échantillons. L'augmentation du nombre de bactéries au cours de leur pulvérisation, permet d'estimer leurs croissances. Pour cet essai, les bactéries ne croissent pas dans le milieu de culture durant la pulvérisation. La quantité de bactéries obtenue est élevée mais le pH ne diminue pas et la croissance bactérienne est très faible, mettant en évidence que le milieu commun n'est pas adapté pour la production d'acide par ces trois bactéries. Mais cela n'est pas nécessairement signe d'une absence de production d'acide à la surface des matériaux, engendrant des dégradations.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

VII.3.1.3.2. Détermination des espèces soufrées solides formées

Une fois par mois, un échantillon est prélevé de l'enceinte pour l'observer au MEB couplé à l'analyse EDX, afin de déterminer le type d'espèces soufrées solides formées sur la surface. Les observations obtenues pour les échantillons exposés à l'essai de pulvérisation des bactéries en même temps en surface et en profil, sont respectivement présentées dans la Figure 117, la Figure 118 et la Figure 119. Des analyses par spectroscopie Raman sont aussi réalisées sur les profils des mortiers exposés 5 mois à cet essai (Figure 120).

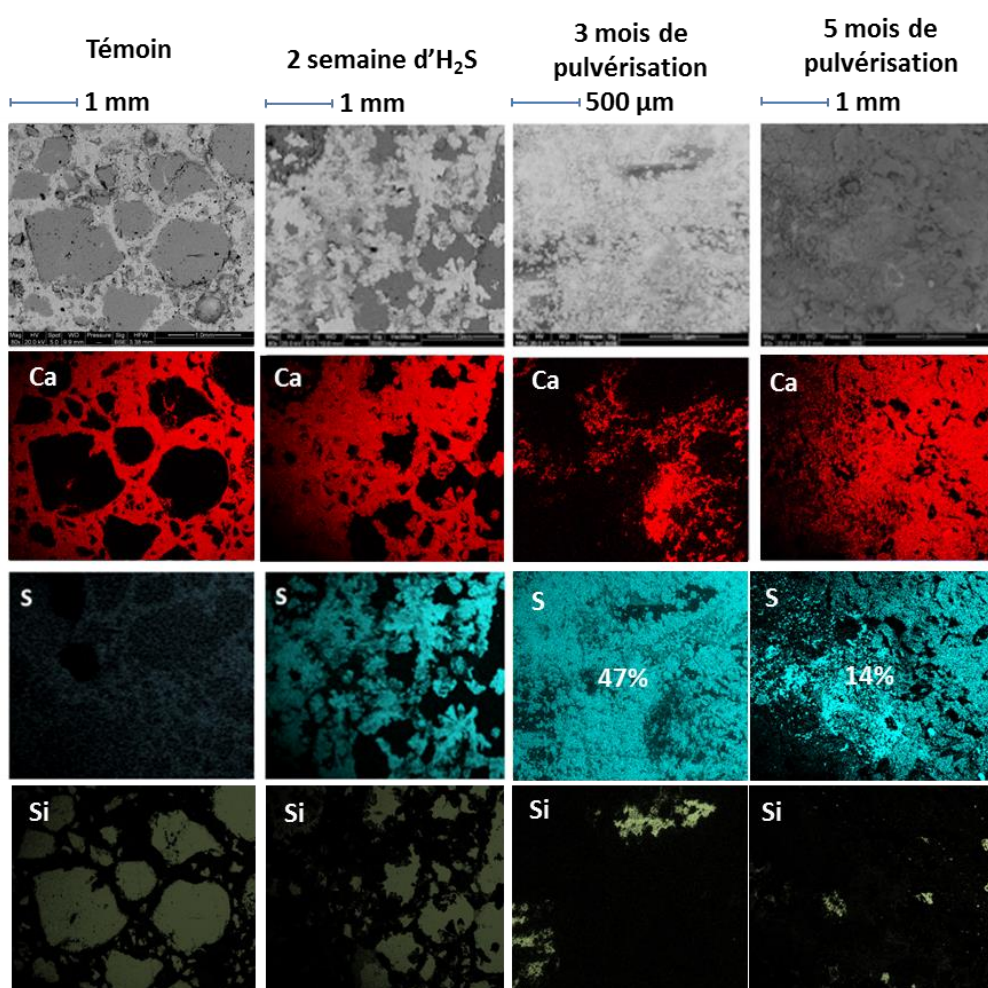


Figure 117 : Observations MEB en surface pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, après deux semaines d'exposition à l'H₂S durant le prétraitement, après 3 mois et 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 3.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

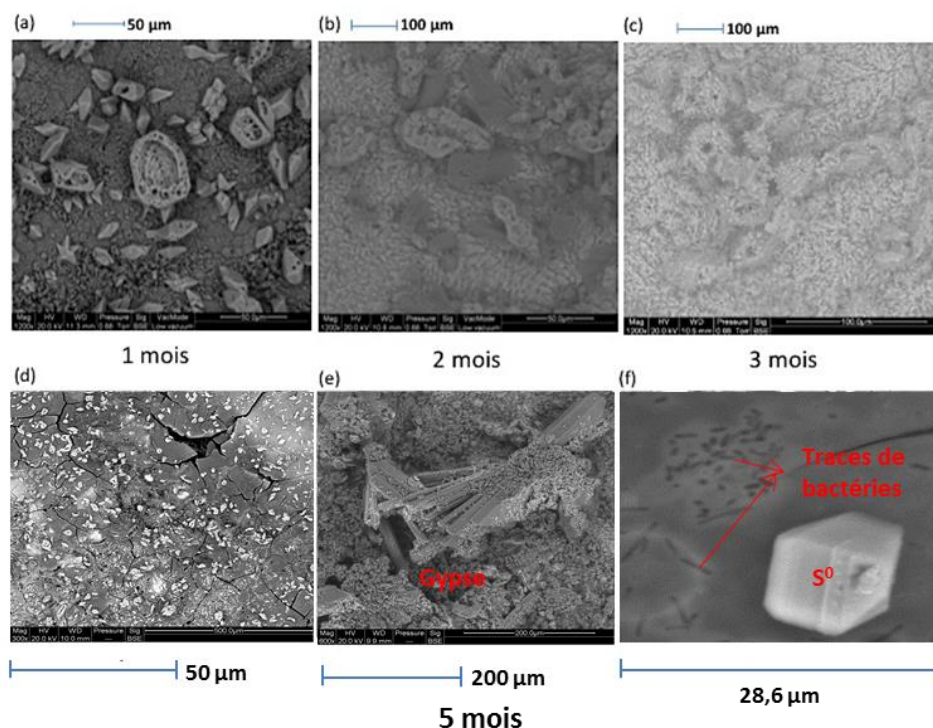


Figure 118 : Observations plus précises au MEB des surfaces cimentaires exposées 1 mois (a), 2 mois (b), 3 mois (c) et 5 mois (d), (e) et (f) à l'essai de pulvérisation 3.

Les observations MEB des échantillons à l'état initial (Figure 117) montrent une présence faible de soufre à la surface du mortier à base de ciment CEM I. Après deux semaines d'exposition à l' H_2S durant la phase de prétraitement, des cristaux de gypse se sont formés (Figure 117). La pulvérisation des bactéries pendant trois mois (Figure 117 et Figure 118 – (c)) provoque la formation d'une quantité importante de cristaux de soufre élémentaire, recouvrant de manière homogène la surface cimentaire (taux de recouvrement du soufre égal à 47% en prenant en compte l'échelle considérée). Ces cristaux de soufre élémentaire se sont formés dès le premier mois d'exposition (Figure 118 – (a)) et sont déjà dégradés par les bactéries. A la fin de l'essai (Figure 117 et Figure 118 (d), (e) et (f)), des cristaux de gypse se sont formés et quelques cristaux de soufre élémentaire sont encore présents. Certaines zones sont recouvertes de cristaux de gypse (Figure 118 – (e)) et d'autres zones où le matériau cimentaire est visible, sont dégradées (Figure 118 – (d)). De plus, la présence de bactéries est détectée sur la surface dégradée (Figure 118 – (f)). L'apparition de cristaux de soufre élémentaire après 3 mois d'exposition et la formation de gypse après 5 mois, montre que l'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfate, provoquant la formation de gypse, a lieu par l'intermédiaire des bactéries pulvérisées. Cette oxydation est un témoin de la bonne reproduction des mécanismes de biodétérioration avec l'essai de pulvérisation des trois bactéries sulfo-oxydantes en même temps.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

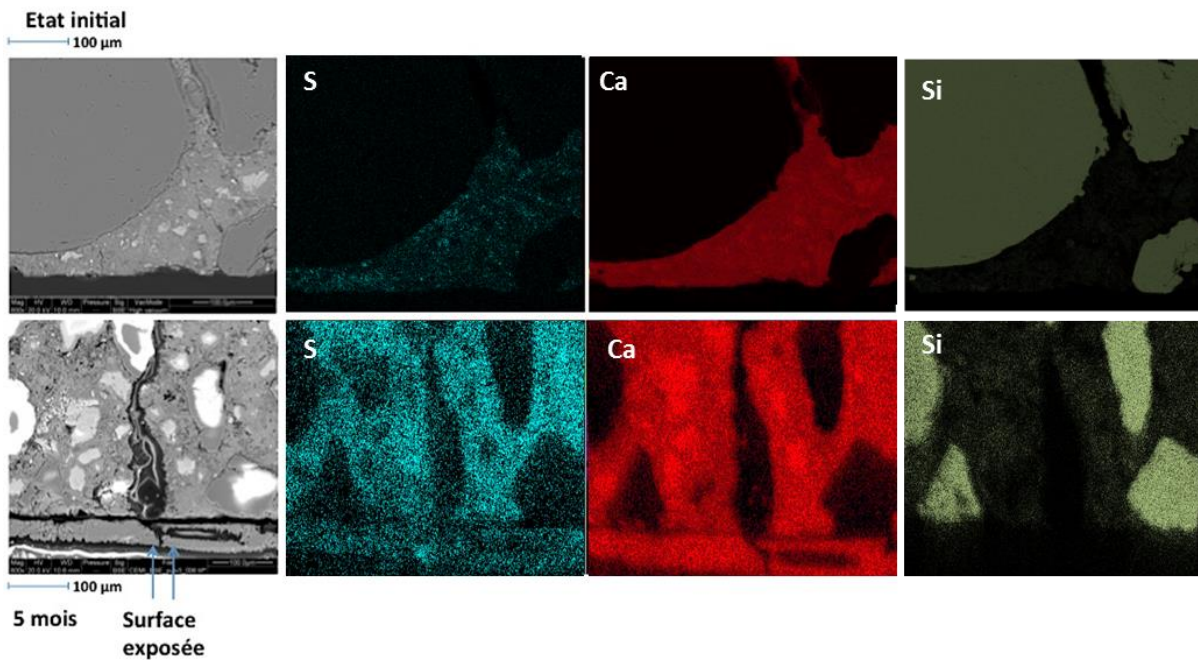


Figure 119 : Observations en profil des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 3.

Lorsque les échantillons sont observés au MEB en coupe transversale (Figure 119), la présence d'une couche de gypse de 100 µm d'épaisseur est détectée à la surface des mortiers après 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps. De plus, une fissuration importante de l'échantillon est détectée en profondeur, mettant en avant une dégradation significative à la fin de l'essai. La mauvaise cohésion du matériau provoquée par cette fissuration importante, entraîne la pénétration du soufre dans la matrice cimentaire.

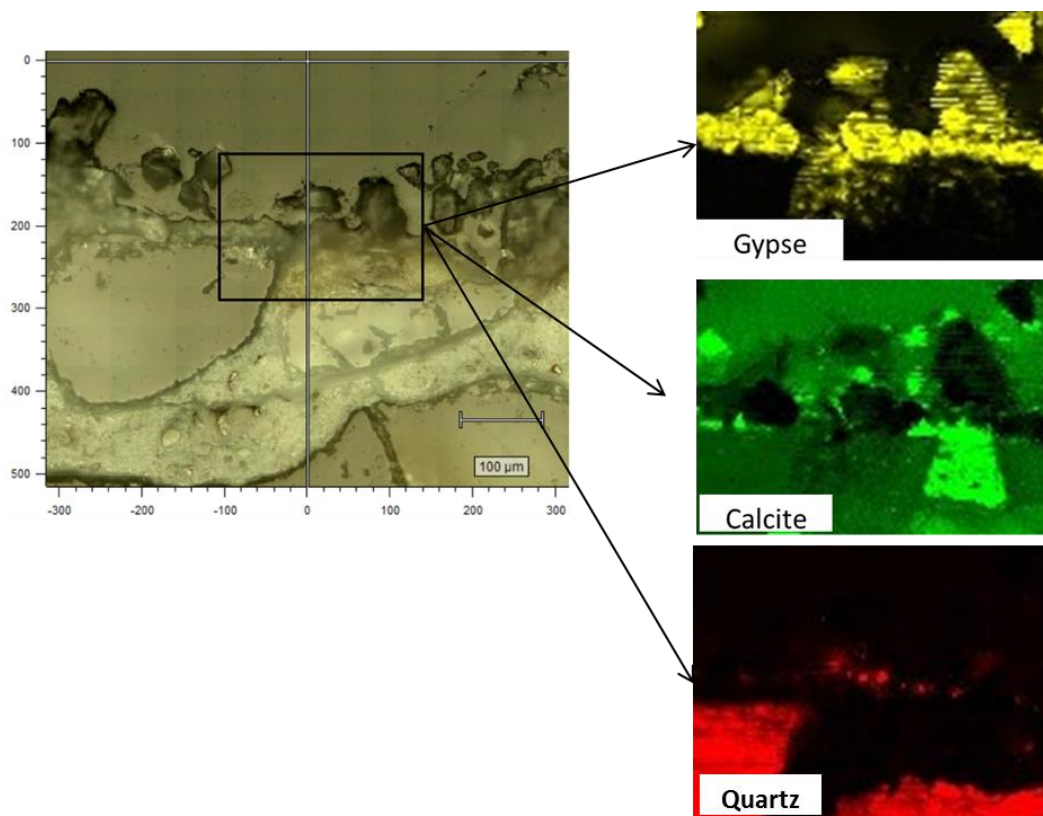


Figure 120 : Observations au microscope optique et cartographies réalisées grâce à la spectroscopie Raman, du profil du mortier à base de ciment CEM I exposé à l'essai de pulvérisation 3 pendant 5 mois.

Pour les analyses en Raman, les cartographies sont réalisées sur uniquement la couche d'altération formée à la surface de l'échantillon. Ces cartographies confirment que la couche d'altération est constituée de gypse, comme observé au MEB, mais montrent aussi que de la calcite est présente dans cette couche. La présence de cette phase supplémentaire dans la couche d'altération montre que la formation du gypse peut être issue des ions calcium des phases constitutives de la matrice cimentaire (portlandite et C-S-H), mais aussi de la calcite.

VII.3.1.3.3. Détection de la présence de bactéries à la surface des mortiers

Des observations au microscope optique à épifluorescence (Annexe 3) ont été réalisées avec le colorant Dead/Live, sur les échantillons exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation des bactéries (Figure 121). Ces observations ne permettent pas de détecter les bactéries en raison du recouvrement important de la surface par des espèces soufrées, qui fluorescent en présence du colorant Dead/Live utilisé.

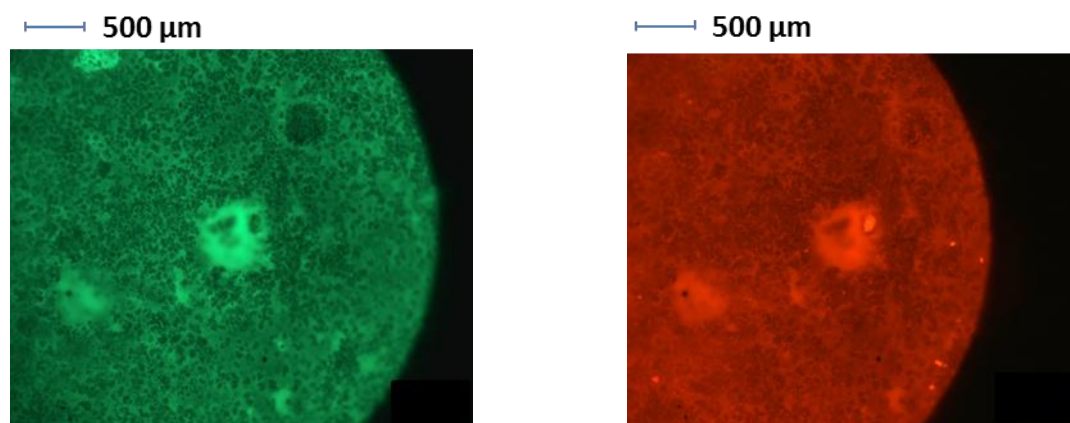


Figure 121 : Observations au microscope optique à épifluorescence avec le colorant Dead/Live des mortiers exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 3. Les bactéries vivantes sont en vert et en rouge et les bactéries mortes sont en rouge.

VII.3.1.3.4. Analyses quantitatives des échantillons

De même que pour les essais précédents, des analyses en DRX et ATG ont été réalisées sur le mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et après 5 mois d'essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps.

L'analyse par DRX (Annexe 4) montre la présence du quartz contenu dans le sable utilisé pour le mortier (raie à 3,35 Å). De plus, cette analyse met en évidence la présence de phases telles que la portlandite (raies à 1,92, 2,63 et 4,92 Å), l'ettringite (raies à 5,61 et 9,72 Å), la calcite (raie à 3,04 Å), les C-S-H (raie large à 10,95 Å), le gypse (raie à 7,63 Å) et le soufre élémentaire (raie à 4,04 Å). L'analyse par ATD permet de confirmer la présence du gypse (pic à 129°C), de la calcite (pic à 741°C) et du quartz (pic à 570°C). La présence de gypse et de soufre élémentaire montre que les cristaux de soufre élémentaire n'ont subi qu'une oxydation partielle en ions sulfate, provoquant la formation du gypse, comme observé sur les images MEB après 5 mois d'exposition à cet essai de pulvérisation (Figure 118). L'ettringite n'a pas été observée comme produit de détérioration lors des observations par MEB en profil (Figure 119). Elle est donc considérée comme un composant de la matrice saine comme détecté dans l'analyse DRX du mortier à base de ciment CEM I à l'état initial (Annexe 1). La présence observée par DRX de la portlandite à l'état de trace et des C-S-H montre que le mortier exposé à l'essai de pulvérisation n'a pas subi une totale décalcification au bout de 5 mois. Cette décalcification partielle est confirmée par les cartographies réalisées en fin d'essai, où le calcium apparaît encore comme constituant de la matrice cimentaire. La calcite est détectée lors de l'analyse par DRX du mortier à base de ciment CEM I à l'état initial (Annexe 1). Elle est encore présente après 5 mois d'essai.

L'analyse ATG (Annexe 4) permet de quantifier les phases présentes dans l'échantillon exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps. La première perte de masse observée entre la température ambiante et 220 °C représente la perte d'eau libre, le départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse, la deuxième perte de masse observée entre 650 et 900 °C correspond au départ de CO₂ de la calcite présente et la troisième perte de masse au-dessus de 1200°C correspond au départ de SO₃ suite à la décomposition des espèces soufrées. Les pertes de masse et teneurs

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

obtenues sont répertoriées dans le Tableau 41. La portlandite a été détectée par DRX, mais aucune perte de masse entre 420 et 520°C n'est observée par ATG. Cette différence est uniquement due à la sensibilité de la DRX plus élevée, mais cela montre que cette phase est uniquement présente à l'état de trace dans l'échantillon.

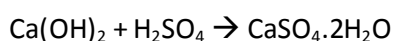
Tableau 41 : Pertes de masses correspondant au départ de l'eau libre, au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse, du SO₃ des espèces soufrées et teneurs en calcite et portlandite, obtenues par ATG pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 3.

	Mortier à base de ciment CEM I initial	Mortiers à base de ciment CEM I exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation 3
Perte de masse mesurée entre 20 et 220 °C (H₂O) (%)	4,2	7,3
Teneur en portlandite (%)	4,1	Non détecté
Teneur en calcite (%)	2,3	1,6
Perte de masse mesurée au-dessus de 1200°C (SO₃) (%)	0,7	4,9

La perte de masse correspondant au départ de l'eau libre, au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse, plus élevée après l'exposition des mortiers à l'essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps, est justifiée par les quantités de gypse et d'eau libre plus grandes en fin d'essai. L'augmentation de la quantité d'eau libre lors de l'exposition à cet essai est vérifiée par la mesure de la perte au feu (Tableau 43).

Lors de l'exposition à l'essai de pulvérisation, la teneur en portlandite atteint une valeur non détectée par l'ATG, et est donc potentiellement proche de zéro. Cela montre que les bactéries ont bien produit de l'acide sulfurique à la surface des mortiers qui a provoqué la dissolution de la portlandite. L'absence de détection de la portlandite montre que les dégradations commencent à être significatives, comme observées au MEB. De plus, le fait que la perte de masse associée à la décomposition des espèces soufrées augmente, montre que la majeure partie des espèces soufrées détectées en ATG est due à l'exposition à l'essai de biodétérioration.

La perte de masse mesurée entre 20 et 220°C est difficilement exploitable car elle correspond à un nombre trop important de phases. On suppose que la différence entre la perte de masse mesurée au-dessus de 1200 °C pour le mortier témoin et celle mesurée aux mêmes températures pour le mortier exposé est uniquement due à la formation du gypse lors de l'exposition. Cette hypothèse est réaliste car l'analyse par ATG étant réalisée sous atmosphère d'azote, l'oxydation du soufre élémentaire en SO₃ n'est pas possible, et la quantité de SO₃ détectée ne correspond donc pas au soufre élémentaire solide formé lors de l'essai de pulvérisation. Ainsi, on considère uniquement la réaction de dissolution de la portlandite au contact de l'acide sulfurique produit par les bactéries, provoquant la formation du gypse à la surface de l'échantillon (Equation VII – 1).



(VII – 1)

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Les quantités obtenues à partir des pertes de masse mesurées par ATG sont présentées dans le Tableau 42 et sont comparées aux quantités de portlandite dissoute et de gypse formé lors de l'exposition à l'H₂S dans des conditions abiotiques (Annexe 2).

Tableau 42 : Teneurs en gypse et en portlandite calculées à partir des pertes de masse mesurées en ATG pour un mortier à base de ciment CEM I à l'état initial, et teneurs en portlandite dissoute et en gypse formé pour un mortier à base de ciment CEM I exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation des bactéries en même temps et exposé à de l'H₂S pendant 6 mois dans des conditions abiotiques.

Phases	Quantités mesurées (mol) pour 100 g de mortier initial	Quantités de portlandite dissoute et de gypse formé (mol) pour 100 g de mortier exposé à de l'H ₂ S seul	Quantités de portlandite dissoute et de gypse formé (mol) pour 100 g de mortier exposé à l'essai de pulvérisation
Quantité de portlandite calculée à partir de la perte de masse (420 – 520°C)	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Quantité de gypse calculée à partir de la perte de masse (>1200°C)	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$

La quantité de gypse formée calculée à partir de la perte de masse au-dessus de 1200°C correspond à la quantité de portlandite dissoute pour l'essai de pulvérisation. Le gypse formé et détecté au MEB est donc bien issu de la dissolution de la portlandite uniquement (Equation VII – 1) (Tableau 42). Ces résultats confirment que cet essai est reproductif des conditions d'un réseau d'assainissement. Dans des conditions abiotiques, la portlandite se dissout que partiellement et une quantité plus faible de gypse est formé mettant en avant l'impact des bactéries sur la dégradation du matériau cimentaire. Ces observations confirment les résultats de Jensen et al. (2009) qui montrent que l'oxydation biotique est plus rapide que l'oxydation abiotique. La comparaison avec les essais abiotiques ne sera pas réalisée pour les autres essais de biodétérioration car les conclusions émises à partir de l'ATG réalisée sur le mortier exposé 6 mois à l'H₂S seul, restent vraies quel que soit l'essai de biodétérioration considéré.

Les échantillons exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation des trois bactéries ont subi une décalcification, avec une diminution de la teneur en calcium, mesurée par ICP (Tableau 43). De plus, la teneur en espèces soufrées a augmenté pendant l'exposition à l'essai de pulvérisation, montrant que des espèces soufrées se sont formées. Le soufre élémentaire, formé lors de l'exposition, n'est pas soluble dans l'acide nitrique (Annexe 2) et l'augmentation de la teneur en espèces soufrées, mesurée par ICP, est donc uniquement due à la formation du gypse (la dissolution dans l'acide nitrique de l'ensemble du mortier est réalisée avant l'analyse par ICP). Ces résultats confirment ceux obtenus en ATG et DRX.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Tableau 43 : Teneurs en oxydes obtenues pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation 3, mesurées par ICP.

% d'oxydes	Mortier CEM I à l'état initial	Mortier CEM I exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation 3
SiO ₂	5,14	4,79
Al ₂ O ₃	1,44	1,32
Fe ₂ O ₃	0,92	0,83
CaO	16,02	13,74
MgO	0,30	0,32
Na ₂ O	0,19	0,11
K ₂ O	0,25	Non détecté
SO ₃	1,05	3,13
P ₂ O ₅	0,02	0,02
Résidu insoluble	69,51	66,46
Autres éléments	0,09	0,05
PAF	8,55	12,94
Total	103,49	103,71

VII.3.1.3.5. Conclusions

L'essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps à la surface des mortiers avec un apport d'H₂S en continu, reproduit correctement les mécanismes de biodétérioration. En effet, le soufre élémentaire formé au début de l'exposition à cet essai, s'oxyde en ions sulfate qui participe ensuite à la formation du gypse. La présence du gypse est confirmée par DRX et ATG. La présence de bactéries déposées sur la surface de ces cristaux de gypse a aussi été détectée et montre bien qu'elles interviennent dans les réactions d'oxydation mises en jeu. Des dégradations significatives à l'échelle microscopique ont été observées après les 5 mois d'essai, montrant une accélération des mécanismes de biodétérioration, mais aucune dégradation n'est visible à l'échelle macroscopique (les variations de la masse et de l'épaisseur sont considérées faibles et l'aspect visuel des échantillons est peu modifié au cours de cet essai). Une totale dissolution de la portlandite est détectée grâce aux analyses par ATG, appuyant l'observation faite au MEB concernant le commencement d'une dégradation significative des mortiers après 5 mois d'essai. De plus, la cohésion du matériau cimentaire ne semble plus optimale puisque les espèces soufrées parviennent à pénétrer dans la matrice cimentaire après 5 mois d'exposition.

VII.3.1.3.6. Comparaison entre les trois essais de pulvérisation

Les essais de pulvérisation (résultats des autres essais en Annexe 5) sont tous les trois représentatifs des conditions d'un réseau d'assainissement. En effet, pour tous les essais, les cristaux de soufre élémentaire déposés à la surface des mortiers à partir de l'oxydation de l'H₂S, s'oxydent en ions sulfate, provoquant alors la formation des cristaux de gypse. De plus, un biofilm est détecté pour ces trois essais et il met en évidence que ce sont bien les bactéries sulfo-oxydantes qui provoquent ces réactions d'oxydation. Les trois essais entraînent une dissolution quasi-totale de la portlandite et la

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

cohésion du matériau ne semble plus optimale puisque les espèces soufrées pénètrent dans la matrice cimentaire pour tous les essais. Mais ces décalcifications n'engendrent pas de dégradations macroscopiques des mortiers. En effet, les évolutions des masses et des épaisseurs restent globalement constantes pour tous les essais et les dégradations ne sont pas détectées visuellement, montrant que les décalcifications observées avec des techniques d'analyse précises, ne provoquent pas de dégradations macroscopiques. Les observations au MEB ont montré que des dégradations significatives sont présentes à la surface des mortiers exposés à l'essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps, avec l'apparition de fissures au sein de la matrice cimentaire. Ces dégradations sont plus importantes que celles observées pour les essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre. De plus, l'essai de pulvérisation des bactéries en même temps provoque une cinétique d'oxydation du soufre élémentaire en gypse plus rapide que pour les autres essais (le gypse apparaît entre 3 et 4 mois d'exposition pour l'essai de pulvérisation 3 (les trois bactéries en même temps) et entre 5 et 6 mois et 4 et 5 mois, pour les essais de pulvérisation 1 et 2 (les bactéries l'une après l'autre), respectivement).

Ainsi, la pulvérisation des trois bactéries sulfo-oxydantes en même temps, semble provoquer des dégradations légèrement plus importantes et des cinétiques d'oxydations du soufre élémentaire en gypse plus rapides, que lorsque les bactéries sont pulvérisées l'une après l'autre. Cette différence peut potentiellement s'expliquer par la présence de phosphate en quantité suffisante dans les milieux de culture des bactéries sulfo-oxydantes, uniquement utilisés pour les essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre (le milieu commun de croissance ne contient pas de phosphate). Ces phosphates provoquent au contact des mortiers, la formation de cristaux de phosphate de calcium, formant surtout pour l'essai de pulvérisation 1 (les bactéries l'une après l'autre avec arrêt de la source d' H_2S après la phase de prétraitement), une couche à la surface des échantillons. Cette couche peut en effet engendrer la protection de la matrice cimentaire. L'arrêt de la source d' H_2S ne provoque pas de différence significative avec l'essai où elle est maintenue. En effet, les bactéries sont pulvérisées dans leurs milieux de culture et les espèces soufrées présentes dans ce milieu (sous forme d'ions thiosulfates à 5 g.L^{-1}) semblent suffisantes pour que ces bactéries croissent.

VII.3.1.4. Essai de dépôt d'un biofilm artificiel

VII.3.1.4.1. Analyses non destructives et dénombrement des microorganismes

Les différents résultats des analyses non destructives (évolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface), ainsi que l'aspect des échantillons, au cours du temps pour l'essai du biofilm artificiel sont présentés dans la Figure 122.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

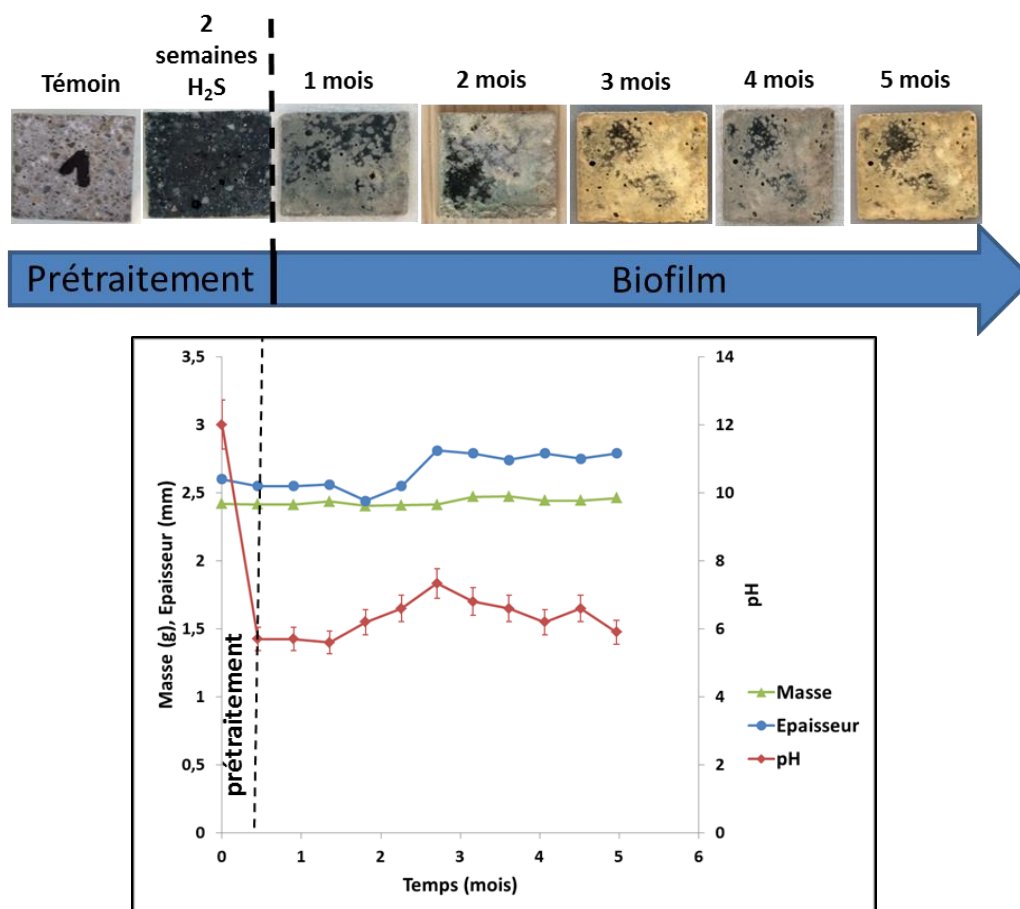


Figure 122 : Aspect visuel des échantillons et évolutions au cours du temps de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface des mortiers exposés à l'essai du biofilm artificiel.

La masse et l'épaisseur augmentent respectivement de 1,8 et 6,8 %. La variation de la masse n'est pas significative et est considérée constante. L'augmentation de l'épaisseur s'explique par le dépôt du biofilm et la formation d'une couche de produits de détérioration. Le pH de surface diminue de 12 à 6 lors des deux semaines de prétraitement à l'H₂S, augmente d'une unité pH à 3 mois d'essai puis diminue de nouveau jusqu'à 6 à la fin de l'essai. La pulvérisation de la solution contenant les nutriments, dont le pH est fixé à 6, provoque probablement un effet tampon, stabilisant le pH de surface des matériaux à cette valeur. Concernant l'aspect visuel, le prétraitement abiotique mène à un noircissement de l'échantillon. Une fois que le biofilm artificiel a été déposé sur la surface de l'échantillon (composé d'agar), une couche marron se forme et reste présente jusqu'à la fin de l'essai.

Pour cet essai, un dénombrement sur gélose (Annexe 3) est uniquement réalisé au début de l'expérience, avant de déposer le biofilm artificiel sur le matériau. 10⁷ bactéries ont été déposées par centimètre carré de mortier. Le dénombrement est ensuite impossible par cette technique, car la technique du dénombrement sur gélose ne permet pas de quantifier les bactéries présentes dans un milieu solide. Un dénombrement au microscope optique a été envisagé mais n'a pas permis de détecter correctement les bactéries et donc de les compter.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

VII.3.1.4.2. Détermination des espèces soufrées solides formées

Les observations au MEB en surface et en profil ainsi que les analyses en spectroscopie Raman sont respectivement présentées dans les Figure 123, Figure 124, Figure 125 et Figure 126.

Les observations en surface au MEB réalisées sur les échantillons exposés à l'essai du biofilm artificiel montrent qu'une quantité importante de soufre élémentaire est présente en surface de l'échantillon. Le taux de recouvrement atteint en effet 80% après les 5 mois d'essai (Figure 123). Les cristaux de soufre élémentaire formés sont dégradés par les bactéries, avec un léger dépôt bactérien et prennent de nombreuses structures cristallines différentes (Figure 124).

Les observations en coupe transversale (Figure 125) montrent qu'après 3 mois, les cristaux de soufre élémentaire observés en surface ont légèrement pénétré à travers la matrice cimentaire et forment une couche allant jusqu'à 40 μm d'épaisseur. Après 5 mois d'essai, une couche de cristaux de soufre élémentaire est toujours présente avec une épaisseur équivalente à celle observée à 3 mois. Il semblerait qu'une couche de gypse se soit formée en-dessous de la couche de soufre élémentaire avec une épaisseur atteignant environ 40 μm . Les cristaux de gypse ne sont donc pas visibles lors des observations en surface. De plus, ces images mettent en évidence une dégradation en profondeur des échantillons exposés et une pénétration des espèces soufrées dans la matrice cimentaire après 5 mois d'exposition. Cette dégradation n'était pas visible en surface car la couche de soufre formée cachait toutes formes d'informations à ce sujet. La formation du gypse a donc lieu et met en évidence une bonne représentativité des mécanismes de biodétérioration, avec l'observation de dégradations significatives. Mais, la présence de cette couche de soufre élémentaire de 40 μm d'épaisseur en fin d'essai, au-dessus de la couche de gypse, diffère du comportement des matériaux cimentaires observé lors des essais de pulvérisation. Ce comportement différent est probablement dû à la présence d'agar en surface qui entraîne un ralentissement de l'oxydation du soufre élémentaire en gypse et donc provoque une accumulation du soufre élémentaire à la surface de l'échantillon.

Les analyses en spectroscopie Raman sur la couche d'altération formée à la surface des échantillons exposés 5 mois à l'essai du biofilm artificiel (Figure 126), permettent de confirmer que cette couche est constituée de gypse surmontée de soufre élémentaire. Ces analyses apportent une donnée supplémentaire sur la présence de la calcite dans cette couche d'altération, non détectée au MEB.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

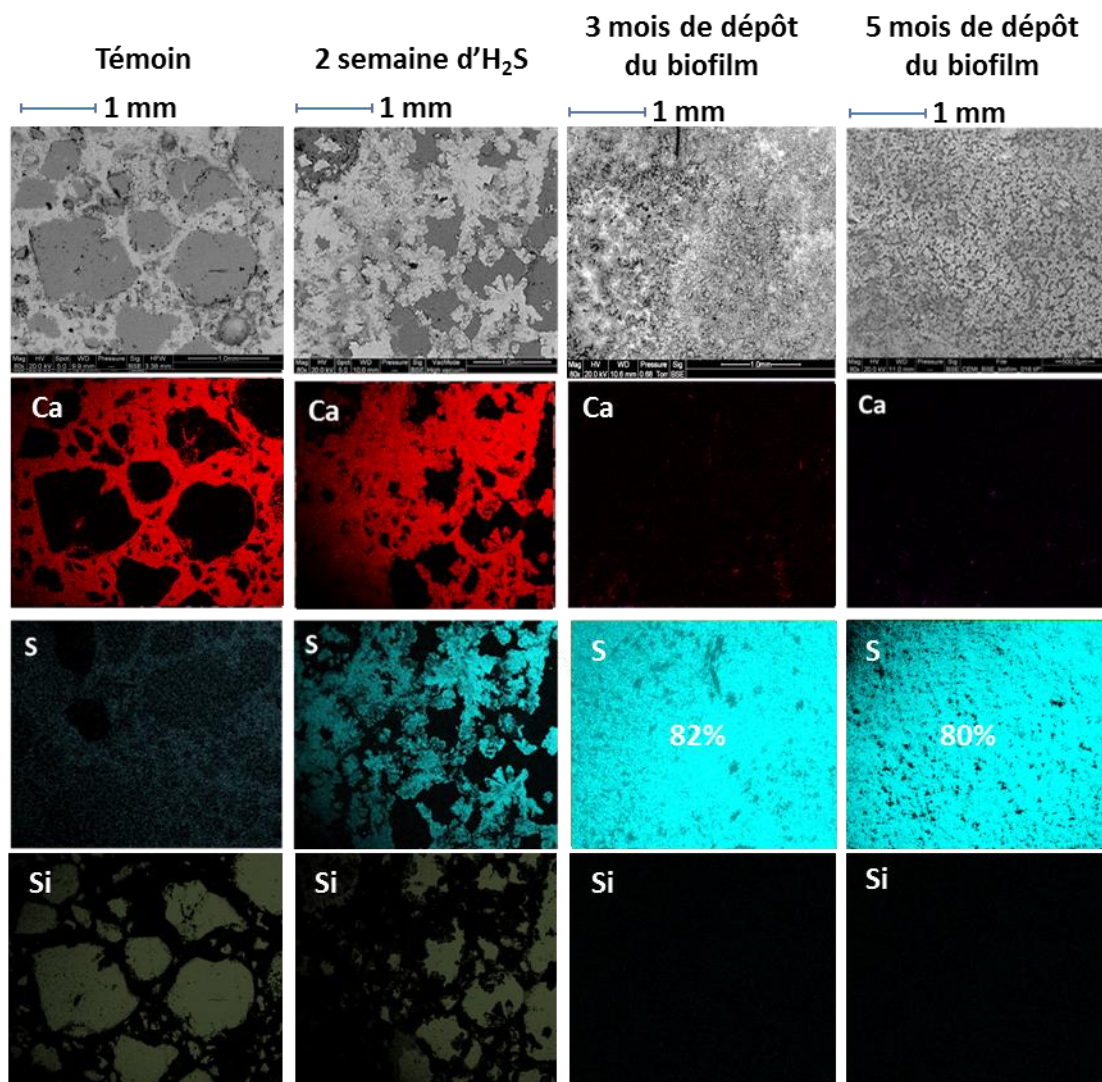


Figure 123 : Observations au MEB en surface pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, après deux semaines d'exposition à l'H₂S durant le prétraitement, après 3 mois et 5 mois d'exposition à l'essai du biofilm artificiel.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

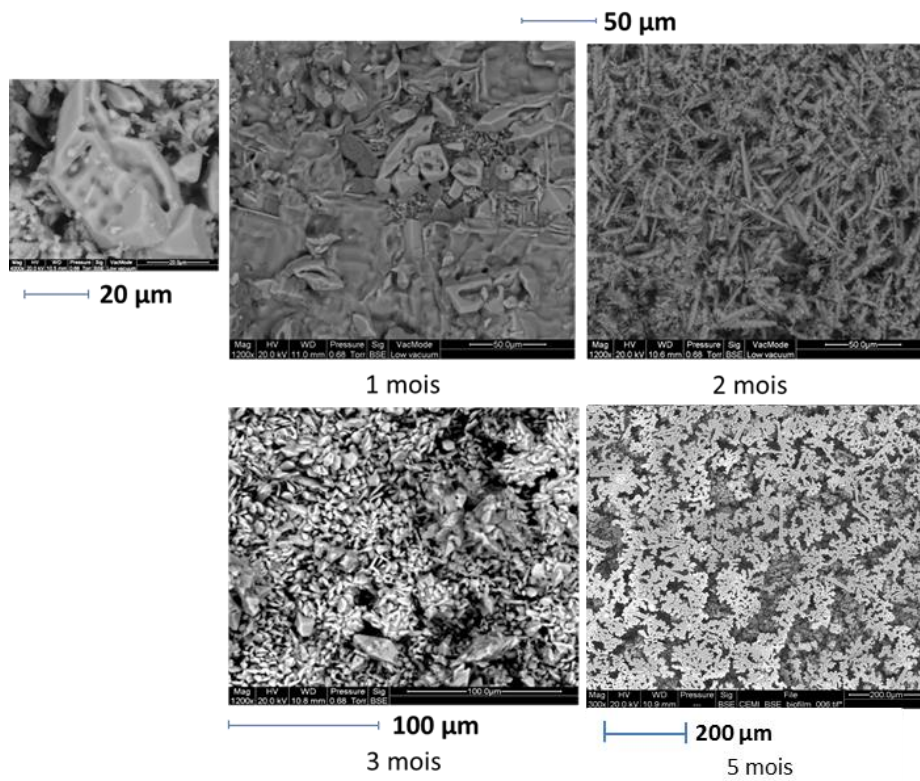


Figure 124 : Observations plus précises au MEB des surfaces cimentaires exposées 1 mois, 2 mois, 3 mois et 5 mois à l'essai du biofilm artificiel.

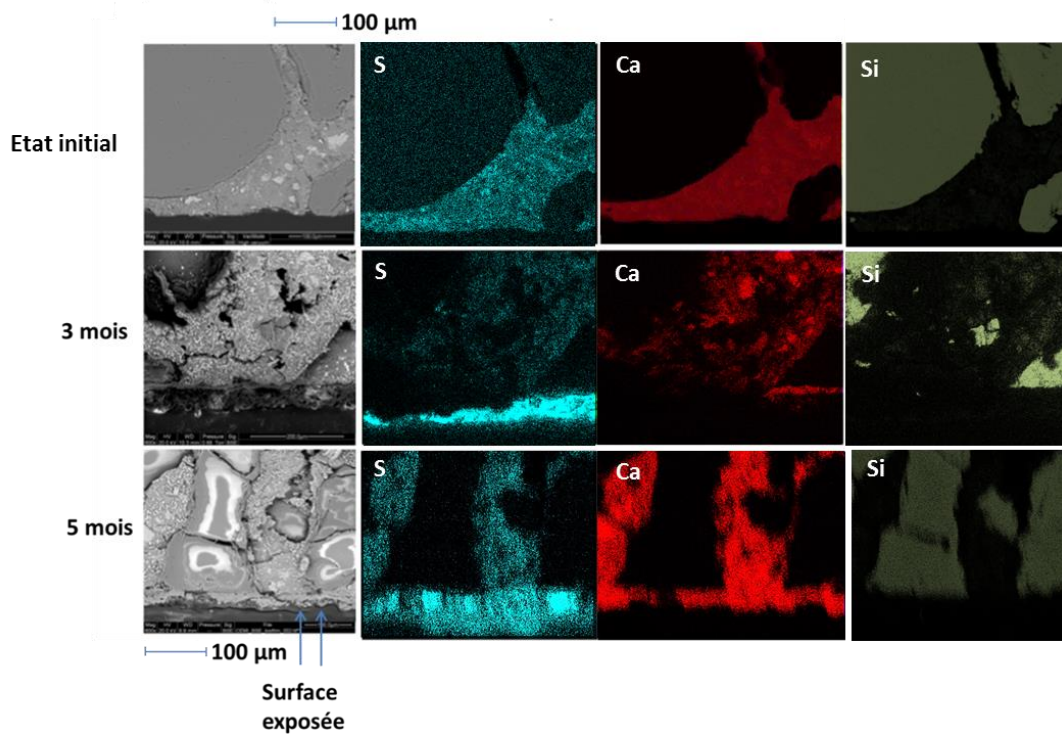


Figure 125 : Observations en profil des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, exposés 3 mois et 5 mois à l'essai du biofilm artificiel.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

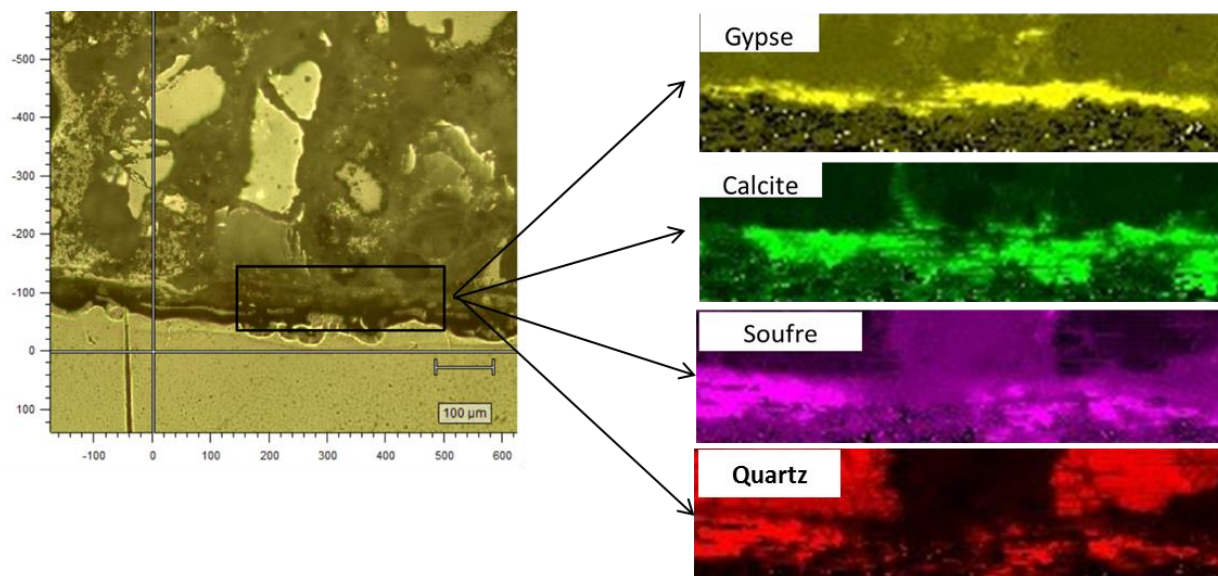


Figure 126 : Observations au microscope optique et cartographies réalisées grâce à la spectroscopie Raman, du profil du mortier à base de ciment CEM I exposé à l'essai du biofilm artificiel pendant 5 mois.

VII.3.1.4.3. Détection des bactéries sulfo-oxydantes présentes à la surface des mortiers

Des observations au microscope optique à épifluorescence (Annexe 3) ont été réalisées sur les échantillons exposés 5 mois à l'essai du biofilm artificiel, avec le colorant Dead/Live (Figure 127). Les images obtenues ne permettent pas de détecter la présence de microorganismes. En effet, le soufre présent en grande quantité en surface, masque complètement la détection des bactéries, car les cristaux de soufre élémentaire fluorescent fortement.

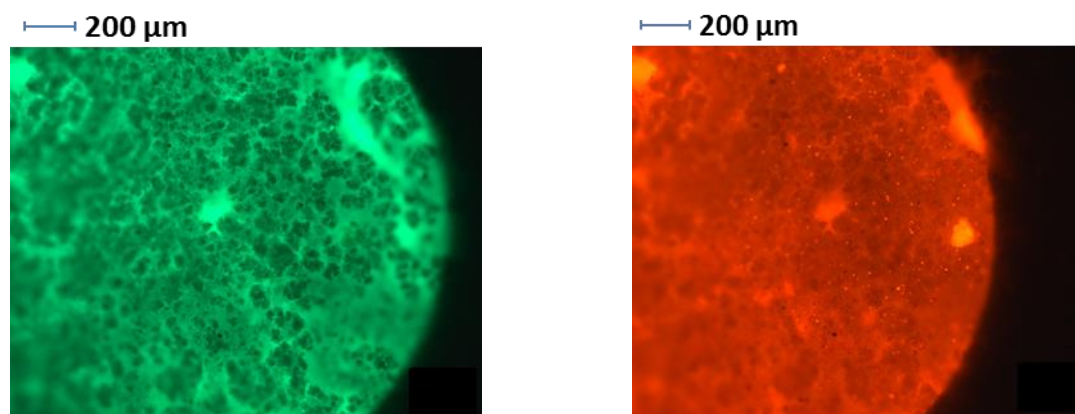


Figure 127 : Observations au microscope optique à épifluorescence avec le colorant Dead/Live des mortiers exposés 5 mois à l'essai du biofilm artificiel. Les bactéries vivantes sont en vert et en rouge et les bactéries mortes en rouges.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

VII.3.1.4.4. Analyses quantitatives des mortiers exposés à l'essai du biofilm artificiel

L'analyse par DRX de l'échantillon exposé 5 mois à l'essai du biofilm artificiel (Annexe 4) permet la détection du quartz, contenu dans les sables du mortier (raie à 3,35 Å), de la portlandite (raies à 1,92, 2,63 et 4,92 Å), des C-S-H (raie large à 10,95 Å), de l'ettringite (raies à 5,61 et 9,72 Å), du gypse (raie à 7,63 Å), du soufre élémentaire (raie à 4,04 Å) et de la calcite (raie à 3,04 Å). L'ATD confirme la présence de la calcite (pic à 857 °C), du gypse (pic à 123°C) et du quartz (pic à 567 °C). L'analyse par ATG (Annexe 4) évalue la perte de masse associée au départ de l'eau libre et au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse à 6,85%. Aucune perte de masse n'est observée entre 420 et 520 °C, indiquant une teneur en portlandite très faible. La perte de masse située entre 650 et 900 °C permet d'estimer une teneur en calcite égale à 2,2% dans l'échantillon. Enfin, la perte de masse associée au départ de SO₃ suite à la décomposition des espèces soufrées (perte de masse au-dessus de 1200°C), est égale à 5,57 %, montrant la présence d'une quantité significative d'espèces soufrées sur les échantillons de mortiers exposés à l'essai du biofilm artificiel. L'ensemble des pertes de masse et des teneurs obtenues est présenté dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Pertes de masse correspondant au départ de l'eau libre, au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse et du SO₃ des espèces soufrées et teneurs en calcite et portlandite, obtenues par ATG, pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 5 mois à l'essai du biofilm artificiel.

	Mortier à base de ciment CEM I initial	Mortiers à base de ciment CEM I exposé 5 mois à l'essai du biofilm artificiel
Perte de masse mesurée entre 20 et 220 °C (H ₂ O) (%)	4,2	6,9
Teneur en portlandite (%)	4,1	Non détecté
Teneur en calcite (%)	2,3	2,2
Perte de masse mesurée au-dessus de 1200°C (SO ₃) (%)	0,7	5,6

L'exposition à l'essai du biofilm artificiel a provoqué tout d'abord une augmentation de la perte de masse entre 20 et 220 °C, associée au départ de l'eau libre, au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse. L'augmentation de cette perte de masse provient, comme pour les essais précédents, de la déshydratation du gypse en quantité plus importante après l'exposition à l'essai du biofilm artificiel qu'à l'état initial et à la quantité d'eau libre plus importante dans les mortiers exposés (confirmée par la mesure de la perte au feu - Tableau 46). Le gypse s'est en effet formé lors de l'exposition à cet essai de biodétérioration (observations au MEB et DRX). La teneur en portlandite a diminué jusqu'à ne plus être détectable après les 5 mois d'essai. La détection de la portlandite en DRX est à l'état de trace et est due à une sensibilité plus élevée de la DRX par rapport à l'ATG. De plus, l'augmentation de la perte de masse mesurée au-dessus de 1200°C est uniquement associée à la formation du gypse lors de l'exposition à l'essai du biofilm artificiel. En effet, l'analyse par ATG étant réalisée sous atmosphère d'azote, on suppose que l'oxydation du soufre élémentaire en SO₃ lors de l'analyse n'est pas possible. Les quantités de portlandite dissoute et de gypse formé obtenues à partir de l'ATG sont présentées dans le Tableau 45.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Tableau 45 : Quantités de portlandite, de calcite et de gypse calculées à partir des analyses ATG pour un mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et quantités de portlandite et de calcite dissoutes et de gypse formé pour un mortier exposé 5 mois à l'essai du biofilm artificiel.

Phases	Quantités de portlandite et de gypse (mol) pour 100 g de mortier initial	Quantités de portlandite et de calcite dissoutes et de gypse formé (mol) pour 100 g de mortier exposé à l'essai du biofilm artificiel
Quantité de portlandite calculée à partir de la perte de masse (420 – 520°C)	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Quantité de gypse calculée à partir de la perte de masse (>1200°C)	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
Quantité de calcite calculée à partir de la perte de masse (600-900°C)	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Les quantités obtenues montrent que la dissolution complète de la portlandite a eu lieu pour former du gypse. Mais la quantité mesurée de gypse est supérieure à la quantité de portlandite dissoute. Cela signifie que soit l'oxydation du soufre élémentaire, présent en quantité importante, a eu lieu durant l'analyse et augmente donc la perte de masse mesurée au-dessus de 1200°C pour l'échantillon exposé, ou soit des ions calciums issus d'une autre phase que la portlandite, ont formé du gypse. La phase capable de relarguer des ions calcium sont les C-S-H et la calcite. Mais les analyses par ATG ne permettent pas de quantifier la décalcification des C-S-H, car la perte de masse mesurée entre 20 et 220°C correspond à la déshydratation des C-S-H, mais aussi au départ de l'eau libre, à la déshydratation de l'ettringite et du gypse. En revanche, la décarboxylation de la calcite est associée à la perte de masse comprise entre 600 et 900°C. Lors de l'exposition à l'essai du biofilm artificiel, la teneur en calcite a diminué (Tableau 44 et Tableau 45). Cette diminution est faible et ne permet pas de justifier l'excès de gypse formé. Les ions calcium permettant la formation de ce gypse en excès provient probablement d'une décalcification des C-S-H. Mais ces analyses ne permettent pas de confirmer cette hypothèse avec certitude.

Comme pour les essais de pulvérisation, l'analyse par ICP du mortier exposé 5 mois à l'essai du biofilm artificiel, montre une décalcification par rapport au mortier à base de ciment CEM I à l'état initial (Tableau 46). De plus, la quantité de soufre a augmenté lors de l'exposition à cet essai, mettant en évidence la formation d'espèces soufrées. Comme pour l'essai précédent, cette augmentation de la teneur en espèces soufrées est uniquement due à la formation du gypse, car le soufre élémentaire (détecté au MEB), n'est pas soluble dans l'acide nitrique.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Tableau 46 : Teneurs en oxydes du mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et après 5 mois d'essai du biofilm artificiel, mesurées par ICP.

% d'oxydes	Mortier CEM I à l'état initial	Mortier CEM I exposé 5 mois à l'essai du biofilm artificiel
SiO ₂	5,14	5,02
Al ₂ O ₃	1,44	1,37
Fe ₂ O ₃	0,92	1,14
CaO	16,02	13,57
MgO	0,30	0,35
Na ₂ O	0,19	0,50
K ₂ O	0,25	Non détecté
SO ₃	1,05	3,14
P ₂ O ₅	0,02	0,02
Résidu insoluble	69,51	64,48
Autres éléments	0,09	0,05
PAF	8,55	15,01
Total	103,49	104,65

VII.3.1.4.5. Conclusions

Lors de l'essai avec le biofilm artificiel, une importante quantité de soufre élémentaire s'est formée en surface, formant une couche de 40 µm d'épaisseur. Les observations en profil ont permis de détecter une couche de gypse de 40 µm d'épaisseur, en-dessous de la couche de soufre élémentaire. La présence de ces deux espèces soufrées est confirmée par DRX et ATG. La réaction d'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfate et la formation du gypse ont donc eu lieu pour cet essai et ces réactions permettent de considérer l'essai du biofilm artificiel comme représentatif des mécanismes de biodétérioration. De plus, des dégradations significatives sont observées pour les mortiers exposés à cet essai et la cohésion du matériau ne semble pas optimale, avec la pénétration des espèces soufrées dans la matrice cimentaire, montrant une accélération des mécanismes. Ces dégradations, observées au MEB, sont aussi soulignées par la décalcification mesurée par ICP. Cette accélération n'est toutefois que modérée car les mesures macroscopiques (masse et épaisseur) sont considérées constantes tout au long de l'essai et les dégradations ne sont pas détectées visuellement.

La formation d'une couche de soufre élémentaire au-dessus de la couche de gypse diffère des essais de pulvérisation considérés aussi représentatifs des conditions d'un réseau d'assainissement. Cette accumulation de soufre à la surface de l'échantillon est probablement due à la présence du biofilm à base d'agar.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

VII.3.2. Essais d'étalement des boues activées

VII.3.2.1. Analyses non destructives des mortiers

Les échantillons sous forme de tranches et à base de ciment CEM I, soumis à l'essai d'étalement des boues activées, sont pesés, l'épaisseur et le pH de surface sont mesurés une fois par mois pendant 6 mois et l'aspect est étudié. Le suivi de ces paramètres au cours du temps est présenté dans la Figure 128.

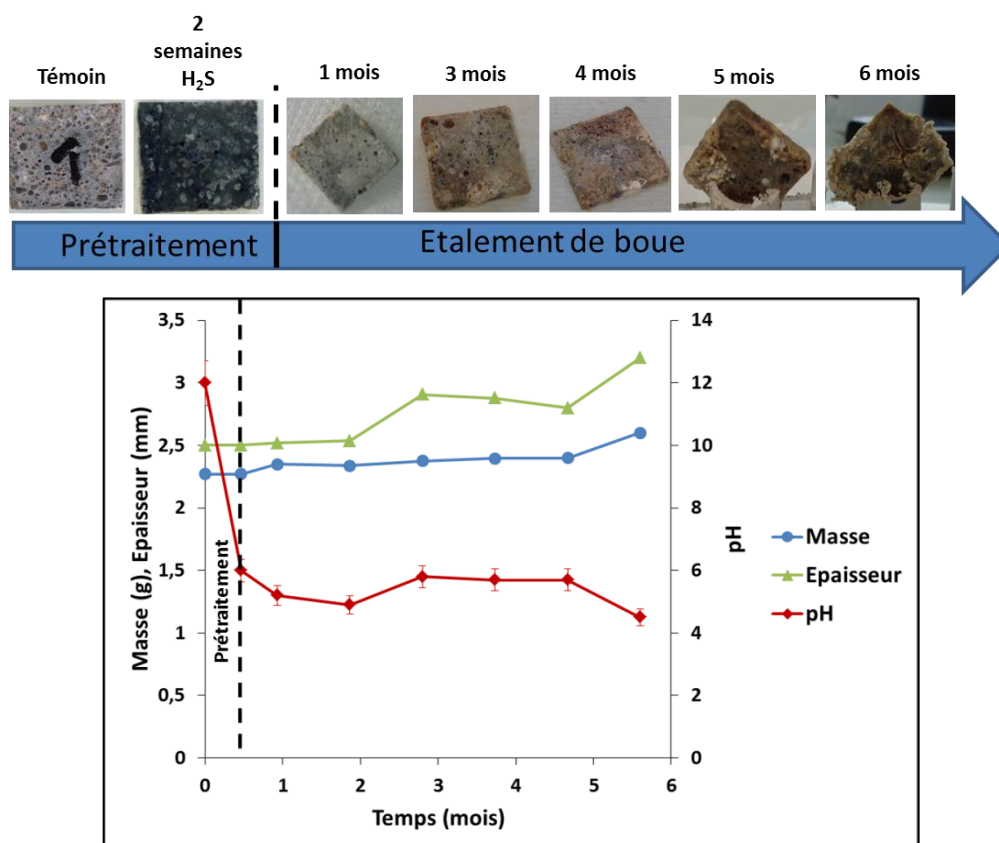


Figure 128 : Evolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface en fonction du temps et suivi de l'aspect de l'échantillon, exposé 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées.

Sur les 6 mois d'essai, les variations de masse et d'épaisseur sont significatives (+15% et +28% respectivement). Ces augmentations de masse et d'épaisseur sont dues à la prolifération des microorganismes contenus dans les boues activées et à la formation de produits de détérioration à la surface des mortiers que l'on peut apercevoir visuellement. Le pH de surface diminue du pH initial d'un mortier à une valeur de 6 après les deux semaines de prétraitement à l'H₂S à 100 ppm. Les échantillons subissent ensuite une légère augmentation du pH de surface mais la valeur reste globalement constante autour de 6 jusqu'à 5 mois d'essai puis diminue jusqu'à 4 en fin d'essai. Comme pour l'essai du biofilm artificiel, la pulvérisation de la solution de nutriment dont le pH est fixé à 6, provoque probablement un effet tampon à la surface des mortiers. Les échantillons noircissent lorsqu'ils sont mis au contact de l'H₂S pendant deux semaines, puis l'étalement des boues activées provoque un brunissement des échantillons à partir de 3 mois d'exposition (Figure 128).

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Après 4 et 5 mois d'essai, des produits de détérioration sont visibles et localement répartis à la surface de l'échantillon. Les 6 mois d'exposition ont provoqué un éclatement de la structure avec l'apparition de fissurations importantes. La comparaison entre l'aspect de la tranche témoin et celle exposée 6 mois à cet essai est présentée dans la Figure 129.

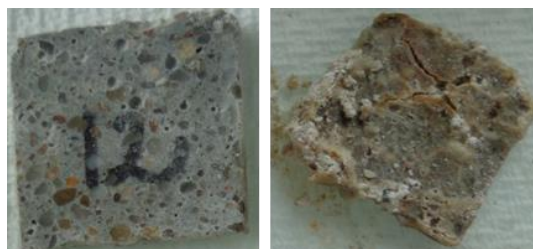


Figure 129 : Aspect de la tranche de CEM I témoin et après 6 mois d'exposition à l'essai d'étalement des boues activées

VII.3.2.2. Détermination des espèces sulfurées formées

L'observation en surface des échantillons exposés à l'essai d'étalement des boues activées montre qu'après 1 mois d'exposition, des cristaux de gypse apparaissent et recouvrent une majorité de la surface des mortiers (Figure 130 – (a) et Figure 131 – (a), (b) et (c)). Ces cristaux de gypse recouvrent de plus en plus la surface après 2 mois d'exposition (Figure 130 – (b)). La présence de ces cristaux signifie que l'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfate suivi de la formation du gypse ont déjà eu lieu après 1 mois d'exposition à cet essai. Mais, après 3 mois d'essai (Figure 130 – (c)), beaucoup de cristaux de soufre élémentaire ont recouvert les cristaux de gypse précédemment formés. Ce résultat montre que les microorganismes présents dans les boues activées, oxydent le soufre élémentaire en ions sulfate en début d'essai, puis la quantité de cristaux de soufre élémentaire, provenant de l'oxydation de l' H_2S , devient ensuite trop importante pour qu'à 4 mois d'essai, la totalité des réactions d'oxydation aient eu lieu. Après 6 mois d'exposition à l'essai d'étalement des boues activées, le matériau est très dégradé avec l'apparition d'une fissure d'environ 0,7 mm de largeur et des cristaux de gypse se sont formés autour de cette fissure. Ces cristaux recouvrent l'intégralité de la surface de l'échantillon exposé (Figure 130 – (d) et Figure 131 – (c)).

Une coupe transversale est ensuite réalisée sur les échantillons exposés 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées et les images obtenues sont présentées dans la Figure 132. Ces images montrent qu'une couche de gypse s'est formée à la surface de l'échantillon et l'épaisseur de cette couche atteint 383 μm . De plus, sous cette couche de gypse, une épaisseur dégradée est détectée et mesure 250 μm . La détection de cette couche dégradée est visible par une dissolution locale de la matrice cimentaire et la présence unique de granulats. On considère que l'épaisseur dégradée contient à la fois l'épaisseur de la couche de produit de détérioration et l'épaisseur de la couche de matériau dégradé. Ainsi, les tranches de mortiers à base de ciment CEM I exposés 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées ont une épaisseur dégradée de 633 μm .

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

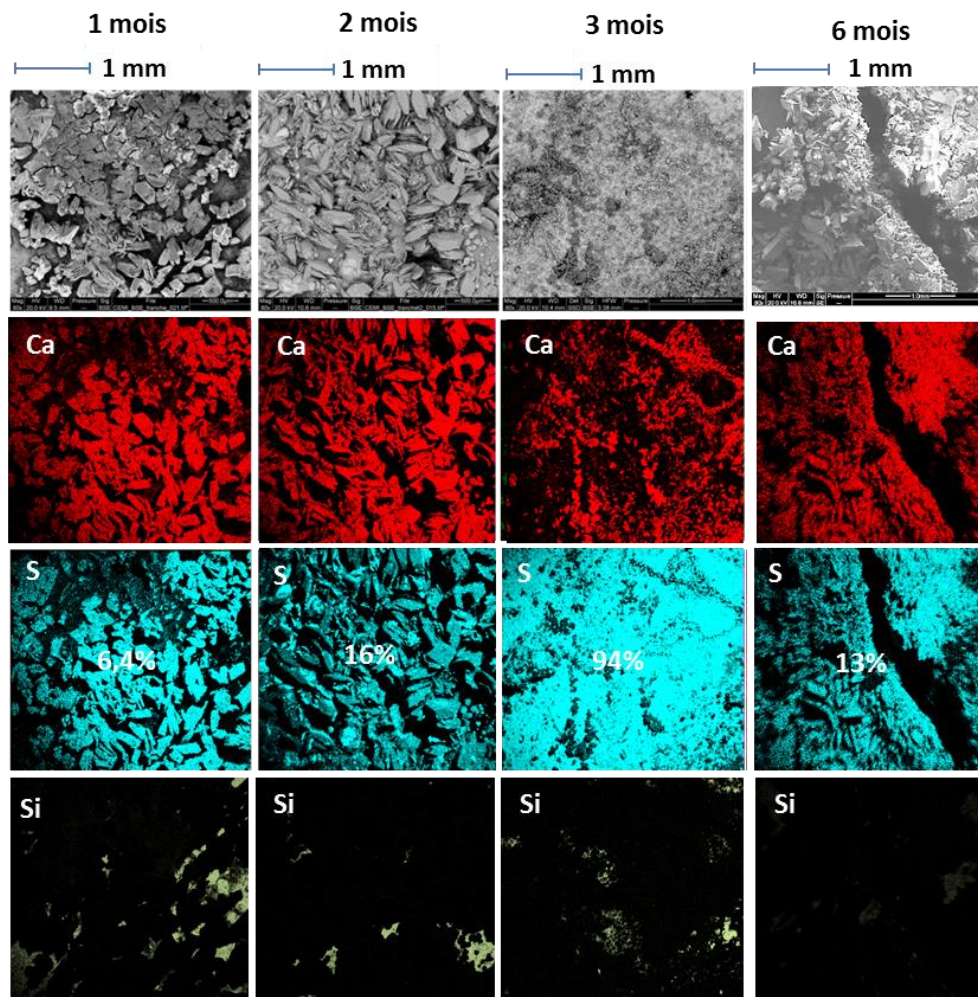


Figure 130 : Observations au MEB en surface et cartographies associées pour le soufre, le silicium et le calcium, des échantillons exposés 1 mois, 2 mois, 3 mois et 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

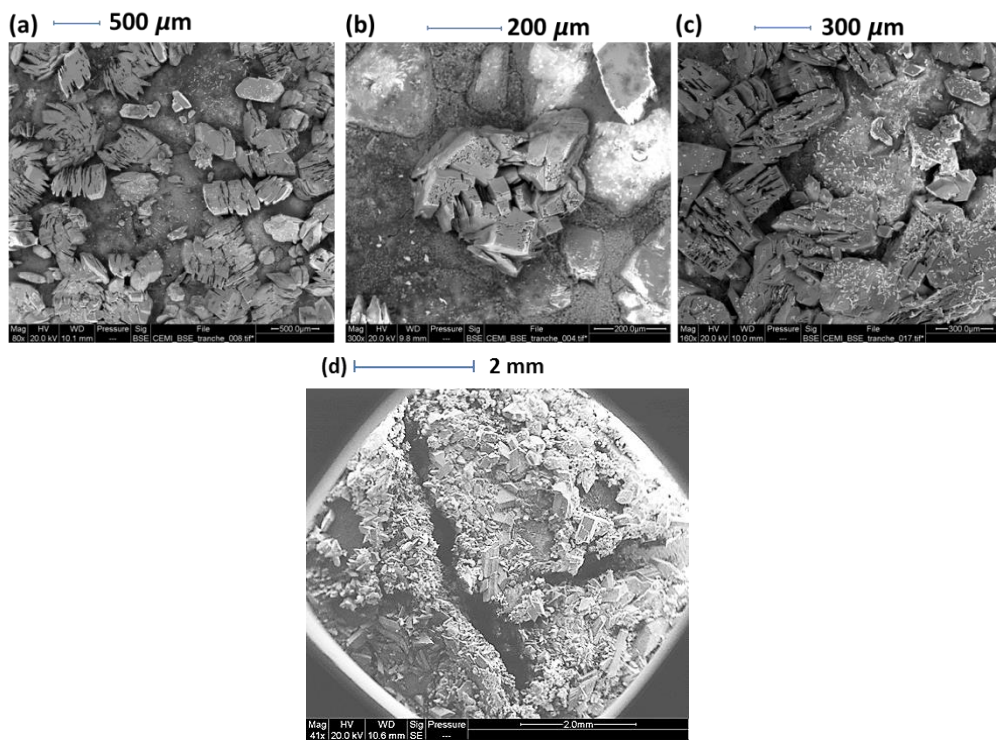


Figure 131 : Observations en surface au MEB des échantillons exposés 1 mois (a), 2 mois (b), 3 mois (c) et 6 mois (d) à l'essai d'étalement des boues activées.

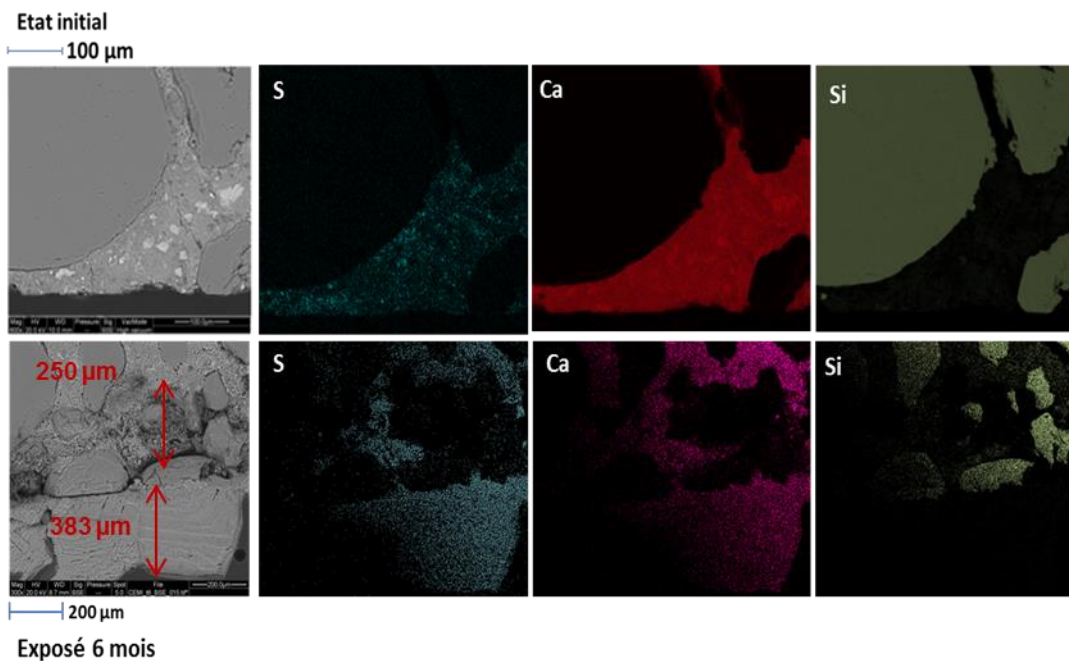


Figure 132 : Observations en profil des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées. Les cartographies ne sont pas très lisibles dues aux dégradations provoquant un nombre de coups permettant de les réaliser trop faibles.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

VII.3.2.3. Analyses quantitatives des mortiers

Les analyses par ATG, DRX et ICP sont aussi réalisées sur les échantillons exposés à l'essai d'étalement des boues activées pendant 6 mois.

L'analyse par DRX de l'échantillon exposé 6 mois (Annexe 4) permet la détection du quartz, contenu dans les sables du mortier (raie à 3,35 Å), de l'ettringite (raies à 5,61 et 9,72 Å), du gypse (raie à 7,63 Å) et de la calcite (raie à 3,04 Å). L'ATD confirme la présence de la calcite (pic à 857 °C), du gypse (pic à 123°C) et du quartz (pic à 571 °C).

Pour les analyses ATG (Annexe 4), contrairement aux autres essais, deux pertes de masse distinctes sont mesurées entre 20 et 220°C, mettant en évidence une première perte de masse entre 20 et 120 °C correspondant au départ de l'eau libre et une deuxième perte de masse correspondant au départ de l'eau liée des C-S-H, du gypse et de l'ettringite (Tableau 47). L'addition de ces deux pertes de masse est supérieure à celle mesurée entre 20 et 220 °C pour le mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et cette augmentation est due au départ de l'eau libre et de l'eau liée du gypse dont les quantités sont supérieures après l'exposition à l'essai de biodétérioration. L'augmentation de la quantité d'eau libre est confirmée par la mesure de la perte au feu (Tableau 49).

La perte de masse mesurée entre 420 et 520°C, correspondant à la déshydratation de la portlandite, n'est plus détectée après l'exposition à l'essai d'étalement des boues activées (Tableau 47), mettant en évidence une dissolution de cette phase. Ce résultat est confirmé par l'analyse DRX qui ne détecte aucune trace de portlandite. Les microorganismes présents dans la boue activée étalée à la surface des échantillons, ont donc produit de l'acide sulfurique qui a provoqué la dissolution de la portlandite. Comme pour les autres essais, la perte de masse mesurée au-dessus de 1200°C et correspondant au départ du SO₃ des espèces soufrées, augmente lors de l'exposition à l'essai de biodétérioration, mettant en évidence qu'une quantité importante d'espèces soufrées s'est formée (Tableau 47).

Tableau 47 : Pertes de masse correspondant au départ de l'eau libre, au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse et du SO₃ des espèces soufrées et teneurs en calcite et portlandite, obtenues par ATG, pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées.

	Mortier à base de ciment CEM I initial	Mortiers à base de ciment CEM I exposé 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées
Perte de masse mesurée entre 20 et 120 °C (H ₂ O libre) (%)	4,2	3,0
Perte de masse mesurée entre 120 et 220 °C (H ₂ O liée) (%)		5,4
Teneur en portlandite (%)	4,1	Non détecté
Teneur en calcite (%)	2,3	1,1
Perte de masse mesurée au-dessus de 1200°C (SO ₃) (%)	0,7	7,2

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Les pertes de masse mesurées en ATG permettent de calculer une quantité de portlandite dissoute et une quantité de gypse formé en considérant que la perte de masse mesurée au-dessus de 1200°C correspond uniquement à la formation de gypse (Tableau 48).

Tableau 48 : Quantités de portlandite, de calcite et de gypse calculées à partir des analyses ATG pour le mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et quantités de portlandite et de calcite dissoutes et de gypse formé pour un mortier exposé 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées.

Phases	Quantités de portlandite, de calcite et de gypse formé (mol) pour 100 g de mortier à l'état initial	Quantités de portlandite et de calcite dissoutes et de gypse formé (mol) pour 100 g de mortier exposé à l'essai d'étalement des boues activées
Quantité de portlandite calculée à partir de la perte de masse (420 – 520°C)	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Quantité de gypse calculée à partir de la perte de masse (>1200°C)	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$
Quantité de calcite calculée à partir de la perte de masse (600-900°C)	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

La quantité de gypse formée est supérieure à la quantité de portlandite dissoute. Cela signifie donc que les ions calcium participant à la précipitation du gypse sont issus de la portlandite et d'une ou des autres phases. Cette phase peut être soit les C-S-H, soit l'ettringite ou soit la calcite. La perte de masse mesurée entre 20 et 220°C ne permet pas de déterminer précisément la teneur en C-S-H et en ettringite. La seule teneur que l'on peut calculer est celle de la calcite grâce à la perte de masse mesurée entre 600 et 900°C. La quantité de calcite dissoute lors de l'essai de biodétérioration est égale à $1,2 \cdot 10^{-2}$ mol (Tableau 48). Mais, en considérant que la totalité des ions calcium issus de la dissolution de la calcite ont participé à la précipitation du gypse, la quantité de gypse formée est encore supérieure à l'addition des quantités de portlandite et de calcite dissoutes. L'hypothèse restante est donc que les C-S-H ont subi une décalcification lors de l'exposition à l'essai de biodétérioration et cette hypothèse est confortée par l'absence de détection des C-S-H en DRX. Vu les dégradations détectées visuellement des tranches de mortiers (Figure 129), l'hypothèse concernant la décalcification des C-S-H est fortement possible. Mais l'ATG ne permet pas de quantifier cette décalcification.

Les analyses par ICP montrent que les échantillons ont subi une décalcification avec une diminution de la teneur en calcium. La diminution importante de la teneur en silicium peut être apparentée à la dissolution des C-S-H, dont la décalcification a été supposée grâce à l'ATG. Cette diminution n'a pas été observée pour les autres essais et met en avant une dégradation plus importante, comme vue lors de l'observation visuelle des échantillons. L'augmentation de la teneur en soufre lors de l'exposition à cet essai est plus importante que pour les autres essais. Comme exposé pour les essais précédents, cette augmentation correspond bien à la formation de gypse uniquement et non à celle du soufre élémentaire, insoluble dans l'acide nitrique. Cela met en évidence que l'étalement des

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

boues activées à la surface des mortiers provoque la formation de gypse en quantité bien plus importante que pour les essais utilisant les souches de collection.

Tableau 49 : Teneurs en oxydes du mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et après 6 mois d'essai d'étalement des boues activées, mesurées par ICP.

% d'oxydes	Mortier CEM I à l'état initial	Mortier CEM I exposé 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées
SiO ₂	5,14	1,90
Al ₂ O ₃	1,44	1,06
Fe ₂ O ₃	0,92	0,55
CaO	16,02	12,00
MgO	0,30	0,29
Na ₂ O	0,19	0,29
K ₂ O	0,25	0,21
SO ₃	1,05	10,14
P ₂ O ₅	0,02	0,02
Résidu insoluble	69,51	53,32
Autres éléments	0,09	0,08
PAF	8,55	19,99
Total	103,49	99,85

VII.3.2.4. Conclusions

Les résultats obtenus pour l'essai d'étalement des boues activées, mettent en évidence une bonne reproduction et une accélération importante des mécanismes de biodétérioration, puisque dès 1 mois d'essai, des cristaux de gypse se sont formés en surface. L'exposition des mortiers à base de ciment CEM I pendant 6 mois provoque des dégradations importantes que l'on peut apercevoir visuellement. De plus, l'exposition aux boues activées mène à une dissolution totale de la portlandite et à une dissolution partielle des C-S-H. Cette dissolution importante des C-S-H n'est pas observée pour les autres essais. L'essai d'étalement des boues activées est donc considéré comme l'essai reproduisant correctement et menant à une accélération suffisante des mécanismes de biodétérioration.

VII.4. Sélection de la meilleure technique d'ensemencement

Un récapitulatif des principaux résultats pour l'ensemble des essais de biodétérioration est présenté dans le Tableau 50.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Tableau 50 : Principaux résultats obtenus après 6 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 1 et à l'essai d'étalement des boues activées, 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 2, 3 et du biofilm artificiel et après 4 mois d'exposition à l'essai d'immersion.

	Nombre total de bactéries par mL de milieu		Taux de recouvrement mesuré au MEB (%)	Variation de masse (%)	Variation d'épaisseur (%)	Cinétique d'oxydation S ⁰ → Gypse	Épaisseur de la couche de détérioration formée (µm)	Teneur en portlandite à la fin de l'essai (%)	Observations
Essai pulvérisation 1	Pas de dénombrement		2,6	+9,8	+5,7	Entre 5 et 6 mois	Couche de gypse et de phosphate de calcium de 20 à 30 µm d'épaisseur	Non détecté	Peu de dégradation
Essai pulvérisation 2	Nombre total de <i>T. nivea</i> pulvérisé	Entre 10 ⁶ et 10 ⁷	15	+3,8	+1,3	Entre 4 et 5 mois	Couche de gypse de 100 µm d'épaisseur	0,9	Peu de dégradation
	Nombre total de <i>H. neopolitanus</i> pulvérisé	Entre 10 ⁵ et 10 ⁸							
	Nombre total d' <i>A. thiooxidans</i> pulvérisé	10 ⁷							
Essai pulvérisation 3	Nombre total de A + H + T pulvérisé	Entre 10 ³ et 10 ⁸	14	+4,4	+1,1	Entre 3 et 4 mois	Couche de gypse de 100 µm d'épaisseur	Non détecté	Dégradations significatives
Essai immersion	Nombre total de A + H + T mis en contact par immersion	Entre 10 ³ et 10 ⁷	25	-85,0	-4,2	Pas de gypse – uniquement du soufre élémentaire	Pas de couche	Non détecté	Dégradations significatives et importantes
Essai biofilm artificiel	Nombre total de A + H + T dans le biofilm artificiel	10 ⁷	80	+1,8	+ 6,8	Entre 4 et 5 mois	Couche de gypse et de soufre élémentaire de 40 µm d'épaisseur chacune	Non détecté	Dégradations significatives
Essai d'étalement des boues activées	Pas de dénombrement		94	+ 15	+ 28	Entre 0 et 1 mois	Couche de (gypse + dégradée) de 633 µm	Non détecté	Dégradations significatives et importantes

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

L'essai d'immersion des mortiers dans un milieu liquide contenant trois bactéries sulfo-oxydantes paraît être la technique d'ensemencement menant rapidement à la détérioration la plus importante (3 mois). Mais les mécanismes mis en jeu lors de cet essai, ne reproduisent pas correctement les mécanismes de biodétérioration. En effet, les bactéries agissent dans le milieu liquide dans lequel elles croissent en abaissant le pH, et c'est ensuite ce milieu acide qui attaque la matrice cimentaire. Dans la littérature, de nombreux essais d'immersion dans des milieux microbiens ont été réalisés (*Mori et al., 1991; Schmidt et al., 1997; Vincke et al., 1999; De Belie et al. 2004; Aviam et al. 2004; Bielefeldt et al., 2010; Guadalupe et al., 2010; Miokono, 2013; Jiang et al. 2014; Yousefi et al., 2014*) et ces essais sont présentés dans le Chapitre I et sont résumés dans le Tableau 5. Les pertes de masse pour l'ensemble de ces essais atteignent au maximum 43% mais n'atteignent pas des valeurs aussi élevées que celles obtenues dans cette étude (Tableau 50). Cela s'explique uniquement par les dimensions des échantillons utilisés dans la présente étude, très fins (2 mm d'épaisseur), par rapport à des échantillons plus massifs pour les essais de la littérature. De la même manière que pour cette étude, les essais d'immersion de la littérature sont critiqués en raison de leur mauvaise représentativité des mécanismes de biodétérioration. De plus, la formation du gypse n'a pas lieu, mettant encore en évidence la mauvaise représentativité des mécanismes. Cet essai ne sera donc pas choisi pour la mise en place de l'essai final de biodétérioration, compte tenu de la mauvaise reproduction des conditions d'un réseau d'assainissement.

Pour l'essai du biofilm artificiel, une importante quantité de soufre élémentaire est détectée en surface, et cette couche de soufre élémentaire recouvre une couche de gypse après 5 mois d'essai. Les réactions d'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfate et les réactions de formation du gypse ont lieu pour cet essai, mettant en avant un essai représentatif des conditions d'un réseau d'assainissement. Des dégradations sont observées dès 3 mois d'exposition, et après 5 mois d'essai, la portlandite est totalement dissoute et les espèces soufrées ont pénétré dans la matrice cimentaire, mettant en évidence une moins bonne cohésion du matériau qu'à l'état initial. Malgré ces dégradations observées à l'échelle microscopique, aucune dégradation n'est détectée visuellement et la masse et l'épaisseur des échantillons évoluent peu. La technique d'ensemencement du biofilm artificiel montre donc une bonne reproduction et une accélération modérée des mécanismes de biodétérioration. Un essai de ce type a déjà été réalisé (*Wiktor et al., 2011*), mais concernait l'étude de la pénétration de micro-champignons dans une matrice cimentaire et montrait que la mise en contact des micro-champignons avec des matériaux cimentaires par l'intermédiaire d'un biofilm solide, menait à la pénétration des microorganismes et à l'accélération des mécanismes de biodétérioration. Cet essai paraît donc plus adapté que l'essai d'immersion pour la mise en place d'un essai représentatif et accéléré des mécanismes de biodétérioration. Mais le dépôt du biofilm solide (à base d'agar) semble ralentir les réactions d'interaction entre les espèces soufrées formées à partir de l'H₂S et la matrice cimentaire. Cet essai n'est donc pas optimal pour accélérer les mécanismes. Il ne sera donc pas sélectionné pour la mise en place de l'essai de biodétérioration final.

Concernant les essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, dont les résultats sont présentés dans l'Annexe 5, que la source d'H₂S soit amenée de manière continue ou non, les cristaux de gypse apparaissent à la surface des mortiers après 4 ou 5 mois d'essai (Tableau 50). La présence de ces cristaux révèle une bonne reproduction des mécanismes de biodétérioration. Aucune

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

dégradation visuelle n'est détectée et la masse et l'épaisseur des échantillons n'évoluent pas. En revanche, à l'échelle microscopique, la dissolution de la portlandite et la pénétration des espèces soufrées dans la matrice cimentaire mettent en évidence que le matériau commence à se dégrader. Mais ces dégradations ne sont pas considérées suffisantes. Les faibles dégradations obtenues sont potentiellement dues à la présence de phosphate de calcium à la surface des mortiers, initialement présents sous forme de K_2HPO_4 ou KH_2PO_4 dans les milieux de culture des bactéries sulfo-oxydantes. En effet, ces cristaux de phosphate de calcium forment une couche qui protège les mortiers des bactéries produisant de l'acide. Ces deux techniques d'ensemencement ne seront donc pas sélectionnées pour l'essai final de biodétérioration. L'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre avec une source d' H_2S apportée en continu, peut être comparé à deux essais de la littérature (Ehrich et al. 1999; Herisson, 2012). L'essai d'Ehrich et al. (1999) consistait à exposer des mortiers à un environnement représentatif des réseaux d'assainissement ($T = 30\text{ °C}$, $HR = 100\%$ et $[H_2S] = 15\text{ ppm}$) et à la pulvérisation de quatre bactéries sulfo-oxydantes (*Tristramella intermedia*, *Thiobacillus novellus*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*). Concernant l'essai de Herisson (2012), l'environnement choisi était proche de celui d'Ehrich et al. (1999), mis à part la concentration en H_2S qui était fixée à 30 ppm tout au long de l'essai. Quatre bactéries sulfo-oxydantes (*Starkeya novella*, *T. intermedia*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*) étaient aussi pulvérisées à la surface des mortiers. Ces deux essais ont été suivis sur une durée de 1 an. L'étude d'Ehrich et al. (1999) menait à une perte de masse de 100% des mortiers à base de ciment CEM I, tandis que l'étude de Herisson (2012) menait à des pertes de masse peu significatives après 1 an d'essai. Cette différence est à ce jour peu explicable concernant l'accélération des mécanismes de biodétérioration, mais les deux essais étaient représentatifs des conditions d'un réseau d'assainissement. La perte de masse des échantillons à base de ciment CEM I, obtenue par Ehrich et al. (1999), atteignait 25% après 5 mois d'exposition, et le pH de surface de ces mêmes échantillons atteignait 2. Cet essai mène donc à une accélération des mécanismes plus importante que celle observée dans la présente étude, et cette différence est potentiellement justifiable par la meilleure adaptabilité des souches bactériennes sélectionnées par Ehrich et al. (1999), leur conférant une activité plus importante. La pulvérisation des bactéries à la surface des mortiers reproduit donc correctement les mécanismes de biodétérioration mais ne les accélère pas nécessairement en raison de la forte dépendance au choix des souches bactériennes.

L'essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps mène à la formation de gypse entre le 3^{ème} et le 4^{ème} mois d'exposition (Tableau 50). Cela montre une bonne reproduction des mécanismes de biodétérioration et une accélération par rapport aux deux essais de pulvérisation précédents et par rapport à l'essai du biofilm artificiel, puisque les cristaux apparaissent plus tôt. De plus, des dégradations significatives sont observées à l'échelle microscopique (dissolution de la portlandite, apparition de fissures, pénétration des espèces soufrées dans la matrice cimentaire) mais elles ne mènent pas à des évolutions importantes de la masse et de l'épaisseur des échantillons et à des dégradations détectées visuellement. Cette technique d'ensemencement pourrait être sélectionnée pour l'essai final, mais même si une accélération est détectée, elle ne reste que modérée après 5 mois d'essai. Cette technique ne sera donc pas sélectionnée pour l'essai final de biodétérioration mais mériterait plus d'étude, notamment sur le choix des souches bactériennes (mise en condition adaptée).

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

Les résultats obtenus sur les tranches de mortier à base de ciment CEM I exposés à l'essai d'étalement des boues activées, montrent une cinétique d'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfate puis de formation du gypse plus rapide que pour les autres essais. Le gypse apparaît en effet dès un mois d'exposition. Cela montre que cette technique est représentative des mécanismes de biodétérioration et mène à une accélération plus importante que pour les autres essais. De plus, les dégradations observées sur les échantillons sont visuellement significatives après 6 mois. Les observations en profil mènent tout d'abord à une couche de gypse plus épaisse que pour les autres essais (383 μm) et à l'apparition d'une couche dégradée où la matrice cimentaire s'est dissoute, atteignant une épaisseur de 250 μm . L'addition de ces deux épaisseurs mène à une épaisseur dégradée pour le mortier à base de ciment CEM I de 633 μm , bien supérieure à celle des autres essais de l'étude. Les analyses quantitatives montrent que la portlandite est totalement dissoute comme pour les autres essais mais la différence est que pour celui-là, les C-S-H sont partiellement dissout. Les C-S-H étant fortement responsables de la bonne cohésion du matériau, leurs dissolutions sont susceptibles de provoquer d'importantes dégradations, confirmées par l'aspect visuel des échantillons et par les observations au MEB en profil, où la dissolution des hydrates est visible. Pour tous les autres essais réalisés (excepté l'essai d'immersion), les C-S-H sont considérés intacts (à l'exception de l'essai du biofilm artificiel où on suppose une légère décalcification des C-S-H), aucune dégradation visuelle significative n'est observée et l'apparition d'une couche dégradée au MEB n'est pas visible. De plus, les analyses par ICP mettent en évidence une décalcification plus importante et une quantité de soufre soluble formé (gypse) supérieure pour l'essai d'étalement des boues activées par rapport aux autres essais utilisant les souches de collection (Figure 133). En se basant sur l'ensemble de ces essais, on peut considérer que c'est la décalcification importante des C-S-H qui provoquent une dégradation macroscopique du mortier. L'ensemble de ces analyses montrent que l'essai d'étalement des boues activées reproduit correctement et accélère suffisamment les mécanismes de biodétérioration. Ainsi, cette technique d'ensemencement sera sélectionnée pour la mise en place de l'essai final de biodétérioration.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

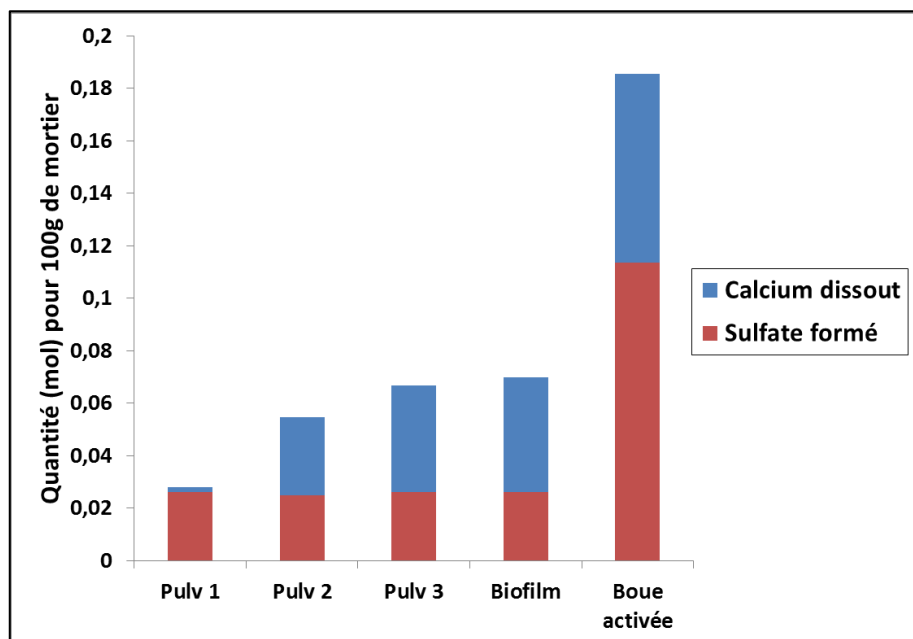


Figure 133 : Quantités de calcium dissout et de sulfate formé pour 100g de mortier à base de ciment CEM I exposé aux essais représentatifs des mécanismes de biodétérioration (essais de pulvérisation 1, 2 et 3, du biofilm artificiel et d'étalement des boues activées).

VII.5. Conclusions

La comparaison de ces différentes méthodes d'ensemencement mène à la sélection de la technique d'étalement des boues activées à la surface des matériaux cimentaires. Cette technique est la seule parmi tous les essais réalisés, qui mène à une dégradation macroscopique importante (dégradations visuelles). Pour rappel, le matériau cimentaire utilisé pour la comparaison de ces différentes techniques est un mortier à base de ciment CEM I, connu comme le moins résistant aux conditions des réseaux d'assainissement.

Grâce à ces résultats, un essai final de biodétérioration est donc mis en place et les comportements de différents matériaux cimentaires soumis à cet essai sont présentés dans le chapitre suivant (VIII).

VII.6. Références bibliographiques

Alexander M. G. et Fourie C., 2010, « Performance of sewer pipe concrete mixtures with Portland and Calcium Aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack », *Materials and Structures* 44 (1): 313-30.

Aviam O., Bar-Nes G., Zeiri Y. et Sivan A., 2004, « Accelerated biodegradation of cement by sulfur-oxidizing bacteria as a bioassay for evaluating immobilization of low-level radioactive waste », *Applied and Environmental Microbiology* 70 (10): 6031-36.

Bielefeldt A., Guadalupe D.M., Gutierrez-Padilla S.O., Silverstein J. et Hernandez M., 2009, « Bacterial kinetics of sulfur oxidizing bacteria and their biodeterioration rates of concrete sewer pipe samples », *Journal of Environmental Engineering* (136): 731-738.

Chapitre VII : Mise en place d'un essai accéléré reproduisant les conditions d'un réseau d'assainissement

De Belie N., Monteny J., Beeldens A., Vincke E., Van Gemert D. et Verstraete W., 2004, « Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes », *Cement and Concrete Research* 34 (12): 2223-36.

Goyns A., 2001, « Calcium aluminate cement linings for cost-effective sewers », *In International conference on calcium aluminate cements*, Edinburg Royaume-Uni, 617–6319.

Guadalupe Ma., Bielefeldt A., Hernandez M. et Silverstein J., 2010, « Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes », *Cement and Concrete Research* 40 (2): 293-301.

Ehrich S., Helard L., Letourneux R., Willocq J. et Bock E., 1999, « Biogenic and chemical sulfuric acid corrosion of mortars », *Journal of materials in civil engineering* 11 (4): 340–344.

Herisson J., 2012, « Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement – Etude comparative du ciment d'aluminate de calcium et du ciment Portland », Thèse soutenue à l'université Paris-Est

Jensen H.S., Nielsen A.H., Hvitved-Jacobsen T. et Vollertsen J., 2009, « Modeling of hydrogen sulfide oxidation in concrete corrosion products from sewer pipes », *Water Environment Research* 81 (4): 365-73.

Jiang G., Wightman E., Bogdan C. D., Yuan Z., Bond P.L. et Keller J., 2014, « The role of iron in sulfide induced corrosion of sewer concrete », *Water Research* 49 (49): 166-74.

Miokono, D.H.E, 2013, « Biodétérioration de mortiers avec une succession de bactéries sulfo-oxydantes neutrophiles et acidophiles », Doctorat de l'université de Lille 1.

Mori T., Nonaka M., Tazaki K., Koga M., Hikosaka Y. et Noda S., 1991, « Interactions of nutrients, moisture and pH on microbial corrosion of concrete sewer pipes », *Water Research* 26 (1): 29-37.

Okabe S., Odagiri M., Ito, T. et Satoh H., 2007, « Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems », *Applied and Environmental Microbiology* 73 (3): 971-80.

Peyre Lavigne M., Bertron A., Auer L., Hernandez-Raquet G., Foussard J.N., Escadeillas G., Cockx A. et Paul E., 2015, « An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: Test design », *Cement and Concrete Research* 73: 246-56.

Schmidt M., Hormann K. et Hofmann F., 1997, « Stability of concrete against biogenic sulfuric acid corrosion, a new method for determination », *In Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement*, Gothenburg.

Vincke E., Verstichel S., Monteny J. et Verstraete W., 1999, « A new test procedure for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete », *Biodegradation* 10 (6): 421–428.

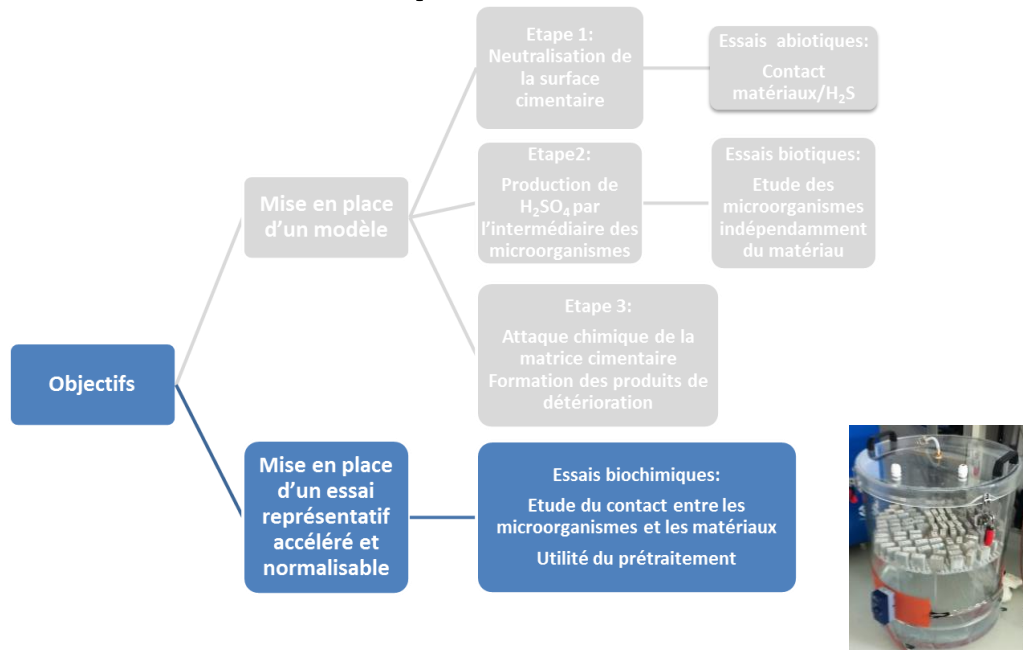
Wiktor V., Grosseau P., Guyonnet R., Garcia-Diaz E. et Lors C., 2011, « Accelerated weathering of cementitious matrix for the development of an accelerated laboratory test of biodeterioration », *Materials and Structures* 44 (3): 623-40.

Yousefi A., Allahverdi A. et Hejazi P., 2014, « Accelerated biodegradation of cured cement paste by *Thiobacillus* species under simulation condition », *International Biodeterioration & Biodegradation* 86: 317-26.

Yuan H., Dangla P., Chatellier P. et Chaussadent T., 2015, « Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack », *Cement and Concrete Research* 70: 29-38.

Chapitre VIII

Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré



VIII.1. Introduction

Le chapitre précédent a permis de sélectionner la technique d'ensemencement d'étalement des boues activées pour la mise en place de l'essai final. Le Chapitre IV a permis de déterminer qu'une phase de prétraitement à l' H_2S à 100 ppm d'une durée de 2 semaines assurait la diminution du pH de surface jusqu'à des valeurs adaptées au développement de microorganismes quel que soit le type de matériau cimentaire considéré.

Les matériaux choisis pour l'essai final de biodétérioration sont tous préconisés dans la norme FD P18-011, comme précisé dans le Chapitre III. Mais cette norme reste à ce jour imprécise par rapport à la résistance de ces matériaux aux conditions d'un réseau d'assainissement. En effet, la bonne résistance des matériaux cimentaires à base de ciments CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS est déterminé par rapport à leurs résistances aux conditions acides, dues à une teneur en portlandite plus faible que dans le cas du matériau cimentaire à base de ciment CEM I. Il est erroné de justifier la plus faible réactivité des liants par rapport à la teneur en portlandite. En effet, la nature minéralogique des anhydres (dont le laitier) et des hydrates formés (C-A-S-H notamment) participe significativement à cette réactivité plus faible.

Ainsi, l'objet de ce chapitre est de déterminer la résistance de ces différents mortiers face aux conditions d'un réseau d'assainissement, c'est-à-dire à un effet microbien couplé à la présence d' H_2S .

Dans un premier temps, la mise en place du protocole final est complétée dans la partie méthodologie par des résultats issus d'un essai d'étalement de boue activée réalisé en parallèle sur différents types de matériaux cimentaires, afin de justifier le choix de cette technique d'ensemencement, puis le protocole final est présenté dans cette même partie. Le comportement des différents matériaux cimentaires (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) est ensuite évalué grâce à ce test représentatif des conditions d'un réseau d'assainissement et accélérant les mécanismes de biodétérioration.

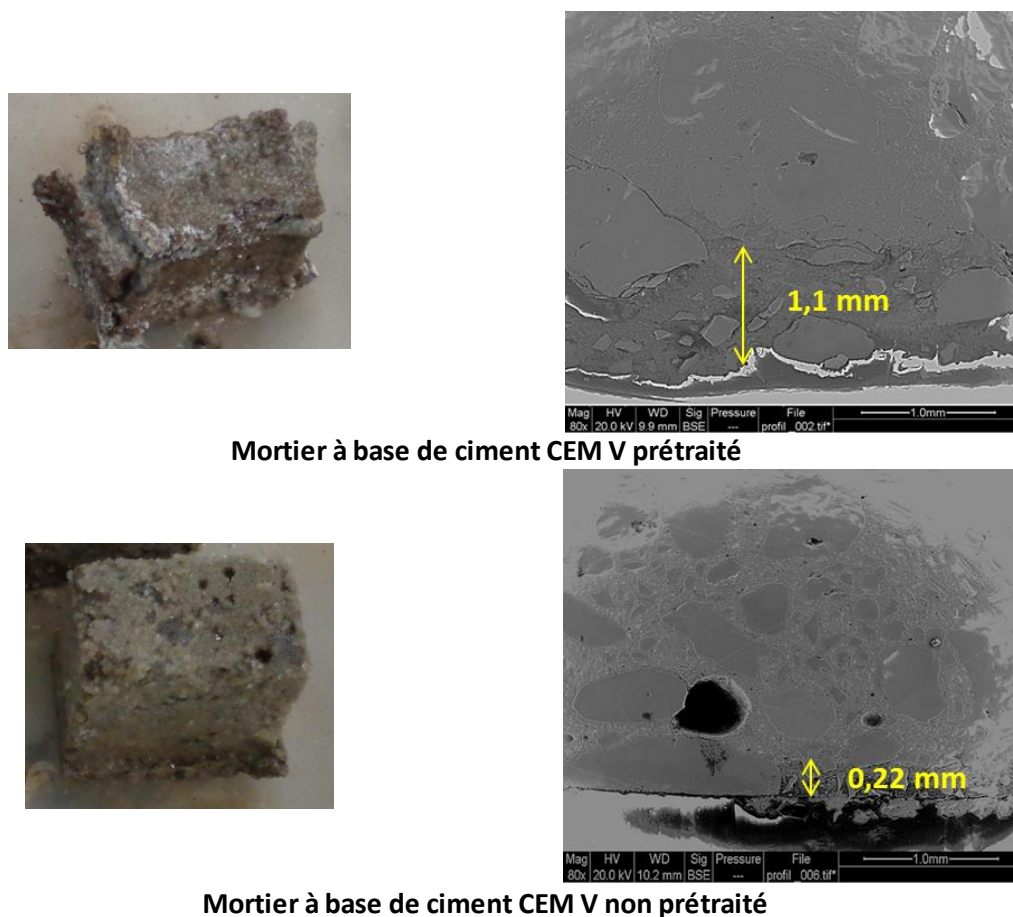
VIII.2. Méthodologie

VIII.2.1. Choix du prétraitement à l' H_2S

L'objectif du prétraitement à l' H_2S est d'abaisser le pH de surface des matériaux cimentaires, jusqu'à atteindre des valeurs appropriées au développement des microorganismes. En effet, les microorganismes retrouvés dans les réseaux d'assainissement ne se développent pas ou peu sur une surface cimentaire, dont le pH se situe entre 11 et 13. Les précédents résultats obtenus lors de la modélisation de la neutralisation de la surface cimentaire, ont montré que plus ce prétraitement est réalisé à une concentration en H_2S élevée, plus la neutralisation est rapide (Yuan *et al.*, 2015). Dans le chapitre IV, il a été montré qu'une phase de prétraitement à 100 ppm durant 15 jours, permet en effet d'atteindre un pH adapté quel que soit le type de matériau cimentaire.

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

Un essai avec les boues activées a été effectué dans le cadre d'une étude parallèle sur des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC sous forme de cubes de 2x2x2 cm. Cet essai permet de comparer la biodétérioration d'échantillons ayant été prétraités pendant 2 semaines à 100 ppm et ceux n'ayant pas été prétraités. Cette comparaison est basée sur l'aspect visuel des mortiers à base de ciment CEM V exposés 5 mois à l'essai de biodétérioration, et sur les images au MEB associées (Figure 134). Les photographies mettent très clairement en évidence une dégradation plus importante pour les mortiers à base de ciment CEM V prétraités à l'H₂S. Ces dégradations sont visibles à l'œil nu avec un éclatement de la structure sur les bords de l'échantillon prétraité. De plus, les images MEB permettent de mesurer une épaisseur de l'échantillon dégradée, menant à une épaisseur de 1,1 mm pour les échantillons prétraités et de 0,22 mm pour les échantillons non prétraités. Ainsi, le prétraitement permet non seulement d'atteindre les conditions adéquates au développement microbien, mais aussi d'accélérer les mécanismes de biodétérioration lors du contact avec les microorganismes. L'ensemble de ces arguments justifie la mise en place d'une phase de prétraitement pour l'essai final.



Mortier à base de ciment CEM V prétraité

Mortier à base de ciment CEM V non prétraité

Figure 134 : Photographies et images MEB associées en coupe transversale, pour des mortiers à base de ciment CEM V exposés à l'essai d'étalement des boues activées pendant 5 mois, prétraités ou non prétraités.

VIII.2.2. Choix des boues activées

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

Lors de l'essai avec les boues activées réalisé en parallèle sur des cubes de mortiers de dimension 2x2x2 cm, les observations visuelles réalisées chaque mois d'exposition pendant 6 mois, montrent des cinétiques de dégradation différentes d'un type de matériau à l'autre (Figure 135). En effet, les mortiers à base de ciments CEM III se dégradent entre 3 et 4 mois d'exposition, les mortiers à base de ciment CEM V et CEM I se dégradent entre 4 et 5 mois d'exposition. Concernant les mortiers à base de ciment CAC, les dégradations restent peu importantes après les 6 mois d'essai. Ainsi, une différence entre les ciments Portland concernant la cinétique de dégradation est observée, mais ces différences restent peu importantes puisqu'après 5 mois leurs dégradations sont équivalentes. Des observations au MEB réalisées après 6 mois sont présentées dans la Figure 136. Une couche de cristaux de gypse d'épaisseur importante recouvrant l'intégralité de la surface est détectée pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III et CEM V. Des cristaux de gypse se sont aussi formés après 6 mois d'essai (Figure 136) à la surface des mortiers à base de ciment CAC mais ces cristaux sont répartis de manière hétérogène. Ce résultat est due à la formation d'une couche de gibbsite en surface, limitant l'interaction entre la matrice cimentaire et les espèces soufrées et provoquant une répartition hétérogène des cristaux de gypse (nombre de sites de nucléation moins important). Les mortiers à base de ciment CAC sont donc plus résistants à cet essai de biodétérioration que les mortiers à base de ciments Portland.

Certains essais *in-situ* (Goyns, 2001 ; Alexander et Fourie, 2010) ont mis en évidence un taux de corrosion de $1,9 \text{ mm.an}^{-1}$ pour des bétons à base de ciment CAC et de $7,5 \text{ mm.an}^{-1}$ pour des bétons à base de ciment CEM I. D'autres essais *in-situ* (Herisson et al., 2017) ont montré que des mortiers à base de ciment CAC subissaient une perte de masse de 1% pendant que les mortiers à base de ciment CEM I perdait 4% de leur masse initiale, au bout de 4 ans. La sélection de la technique d'ensemencement des boues activées a été déterminée uniquement sur des mortiers à base de ciment CEM I dans le chapitre précédent (Chapitre VII). Cet essai en parallèle reproduit correctement les résultats obtenus sur site, avec la mise en évidence d'une meilleure résistance des mortiers à base de ciment CAC.

Un essai de ce type (avec l'étalement des boues activées) a été réalisé à l'INSA de Toulouse (Peyre Lavigne et al. 2015), avec comme source de soufre des ions thiosulfates ou tétrathionates, et les résultats obtenus ont montré un front de détérioration 3,5 fois plus important pour les mortiers à base de ciment CEM III que pour les mortiers à base de ciment CAC (700 μm pour le ciment CEM III contre 200 μm pour le ciment CAC). Cet essai met donc aussi en évidence une meilleure résistance des mortiers à base de ciment CAC dans les conditions d'un réseau d'assainissement.

Les résultats obtenus montrent une accélération des mécanismes de biodétérioration, permettant d'appuyer le choix de la technique d'ensemencement d'étalement des boues activées pour l'essai final de biodétérioration. En effet, après 6 mois d'exposition, les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III et CEM V sont visuellement dégradés, ce qui n'était pas le cas des essais effectués à partir des souches de collection.

Le choix de cette technique d'ensemencement pour l'essai accéléré met en évidence une dégradation plus importante des matériaux cimentaires, quand ces derniers sont exposés à une variété de bactéries non définies plutôt qu'à trois souches de collection. Les essais avec les souches de collection reproduisent correctement les mécanismes de biodétérioration, mais ne les accélèrent pas

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

suffisamment. Ces différences reposent essentiellement sur la meilleure adaptabilité aux matériaux des microorganismes présents dans ces boues activées que ces souches. En effet, les souches de collection ont besoin d'un temps d'adaptation plus long que les boues activées et la dégradation des mortiers devient trop dépendante de l'activité des souches. Les microorganismes contenus dans les boues activées sont structurés sous forme d'une communauté microbienne (biofilm), conférant à chacun d'entre eux une capacité plus importante à résister aux conditions environnementales. De plus, la biodiversité importante entraîne une production d'acide plus efficace. Etant donné que le but est de mettre en place un essai représentatif et accéléré, l'utilisation des boues activées paraît être l'un des facteurs d'accélération primordial des mécanismes de biodétérioration.

L'essai final de biodétérioration sera donc constitué d'une phase de prétraitement à l' H_2S à 100 ppm pendant 2 semaines, puis de l'étalement des boues activées avec maintien de la source d' H_2S à 30 ppm.

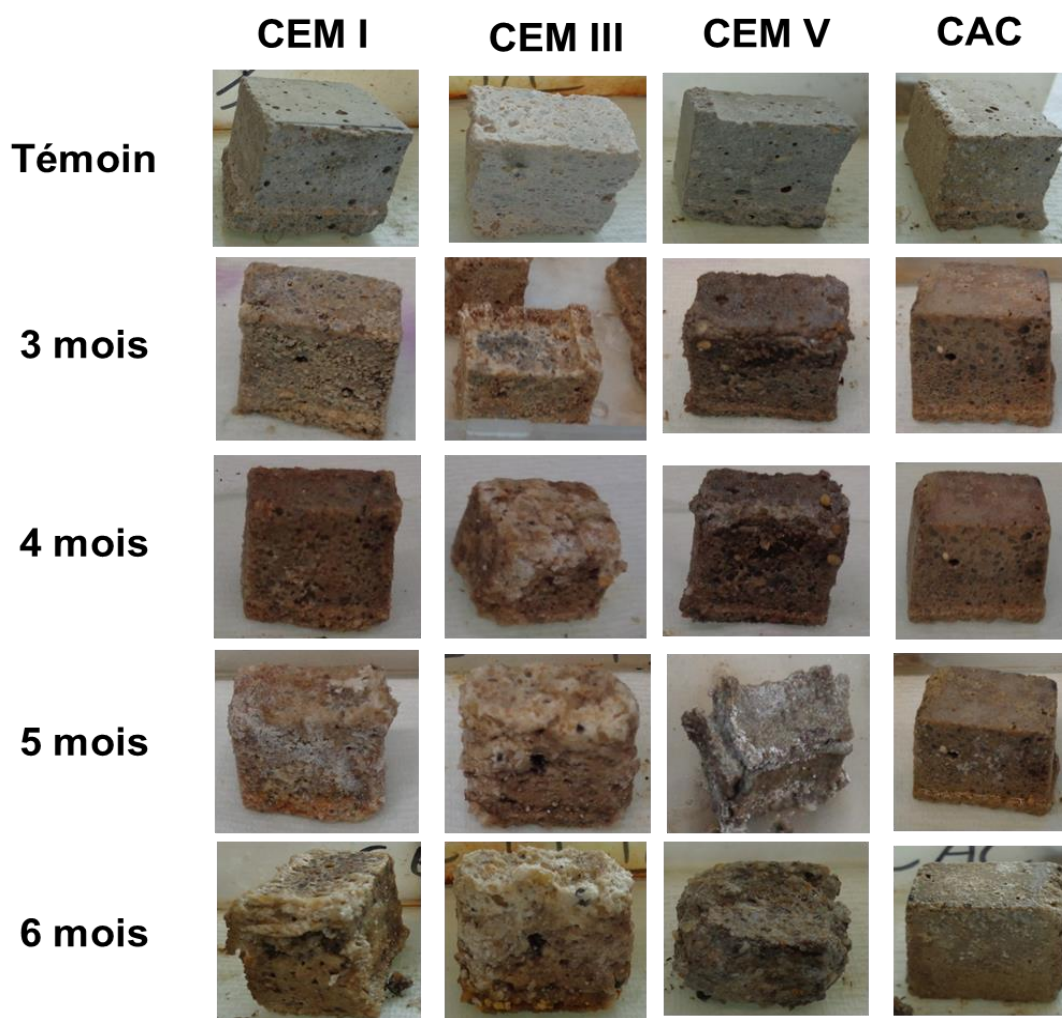


Figure 135 : Photographies des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC exposés à l'essai d'étalement des boues activées.

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

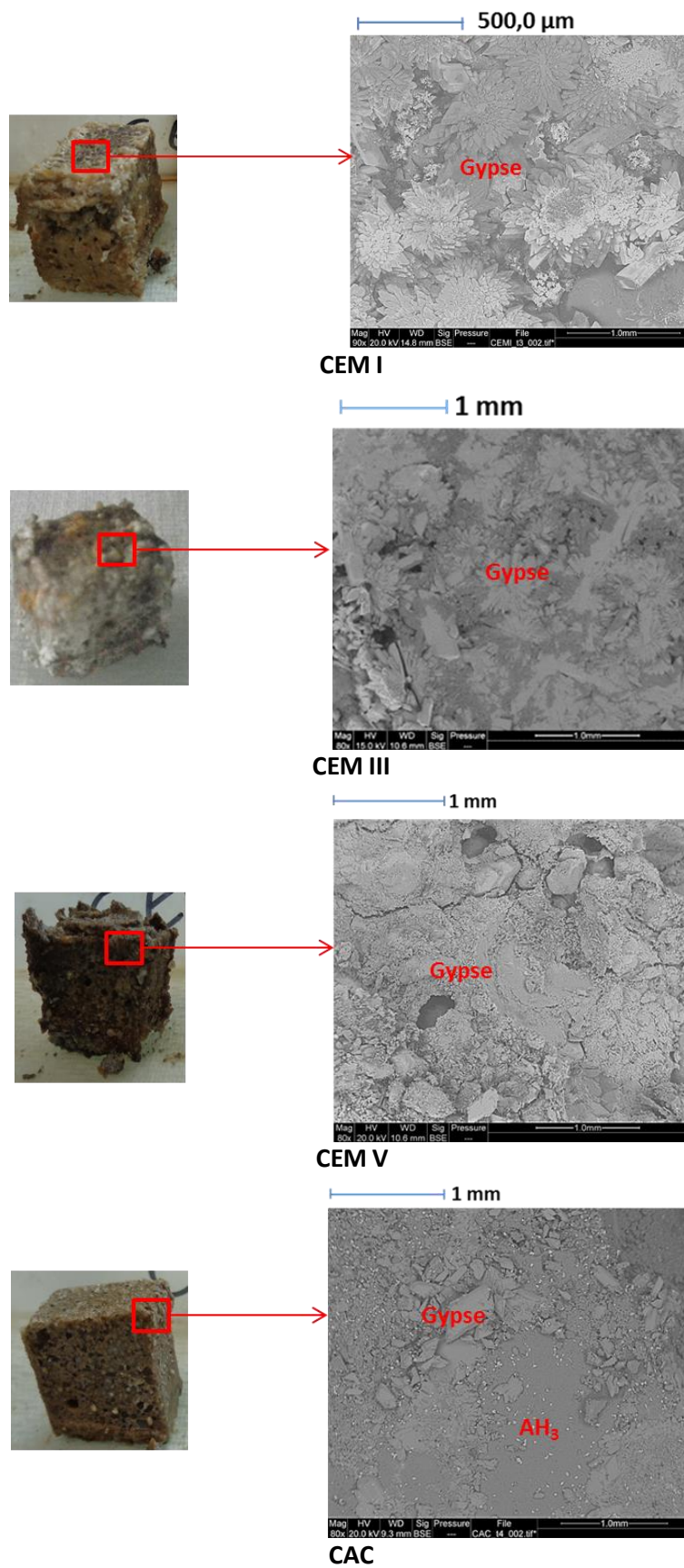


Figure 136 : Aspects et images MEB des cubes de mortiers à base des ciments CEM I, CEM III, CEM V et CAC, exposés 6 mois à l'essai d'étalement des boues activées

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

VIII.2.3. Critères de détérioration macroscopiques

La mise en place d'un essai représentatif et accéléré des mécanismes de biodétérioration dans les réseaux d'assainissement, nécessite la définition d'un critère de détérioration, facilement mesurable et qui permette de témoigner de la dégradation du matériau cimentaire rapidement. Durant cette étude, les critères utilisés pour les variations macroscopiques sont les mesures de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface au cours du temps ainsi que l'étude de l'aspect visuel. Ces mesures sont aussi réalisées pour les essais *in-situ* du projet *Duranet* (sites M₁, M₂ et M₃ – Tableau 14).

Ces critères de dégradation ne sont pas nécessairement adaptés. En effet, la mesure de la masse est relativement imprécise, puisque lors de l'exposition aux conditions d'un réseau d'assainissement, des produits de détérioration se forment. La perte de masse du matériau sain engendrée par ces produits de détérioration est alors difficile à mesurer. Il faudrait retirer les produits de détérioration avant de mesurer la masse pour pouvoir estimer une perte de masse. Mais, les essais deviendront difficilement comparables entre eux et les valeurs des pertes de masse obtenues dépendront fortement de la technique utilisée pour l'arrachement de ces produits.

Les variations de l'épaisseur des échantillons exposés dans les conditions d'un réseau d'assainissement sont aussi difficiles à interpréter. En effet, des produits de détérioration se forment localement à la surface de l'échantillon et on ne sait pas quels endroits de l'échantillon choisir pour être représentatif lors de l'évaluation de l'augmentation ou de la perte d'épaisseur.

La mesure du pH de surface du matériau n'a jamais été considérée comme un critère de détérioration, mais uniquement comme un indicateur. De plus, les pH très acides sont généralement atteints localement et la mesure d'un pH de surface global n'est donc pas totalement adaptée. La méthode du papier pH est évidemment à remettre en cause due à l'utilisation d'eau distillée pour effectuer la mesure, qui provoque probablement un effet tampon à la surface des matériaux. Mais l'atteinte d'un pH de surface global très acide (1-2), lors de l'exposition des échantillons aux essais de biodétérioration, semble relativement délicate. En effet, même quand les mortiers sont immergés dans une solution dont le pH atteint 2 (VII.3.1.1), le pH de surface du matériau mesurée grâce au papier pH, ne descend pas en-dessous de 4. De plus, la dégradation très importante observée visuellement lors des essais d'étalement des boues activées réalisés en parallèle (VIII.2.1 et VIII.2.2), mettent aussi en évidence l'atteinte d'un pH de surface des mortiers, ne descendant pas en-dessous de 4. Ainsi, la mesure du pH de surface au papier pH n'est pas un indicateur de biodétérioration précis, mais un pH de surface égale à 4 est mesuré au papier pH lorsque le matériau cimentaire est fortement dégradé, mettant en évidence un indicateur grossier.

En revanche, l'étude de l'aspect visuel est obligatoire pour pouvoir parler d'une dégradation du matériau cimentaire. En effet, son évaluation à chaque échéance permet de déterminer une cinétique de dégradation pour différents matériaux cimentaires par exemple.

D'autres critères de dégradation pourraient être envisagés. Par exemple, la réalisation d'un test d'abrasion parfaitement défini à la suite de l'exposition des matériaux cimentaires à un essai de biodétérioration, pourrait témoigner correctement de son état de détérioration. D'autres techniques, comme par exemple un arrachement des produits de détérioration sous ultrasons,

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

pourraient également être envisagées. Cette technique est testée dans l'Annexe 2 lors de l'analyse par chromatographie ionique de la couche dégradée formée à la surface des mortiers exposés 6 mois à l'H₂S dans des conditions abiotiques.

Récemment, une autre méthode de mesure de l'épaisseur s'est avérée prometteuse. La réalisation d'essais *in-situ* sur le site A (Tableau 14) a mené à des dégradations très importantes des matériaux à base de ciment Portland après 7 ans d'exposition. Le sciage des cylindres permet de détecter une partie saine de l'échantillon (Figure 137), et donc de mesurer une perte d'épaisseur avec précision.



Figure 137: Mesure de la perte d'épaisseur pour un mortier à base de ciment CEM III, exposé 7 ans sur le site A (Tableau 41).

VIII.2.4. Protocole final de l'essai accéléré

Le chapitre précédent, comparant les différentes techniques d'ensemencement des microorganismes, a mené à la sélection de la méthode d'étalement des boues activées sur les surfaces cimentaires.

Un essai a donc été mis en place, où plusieurs types de mortiers (à base de différents ciments et de sable siliceux) de diverses géométries, répertoriés dans le Tableau 51 et présentés dans la Figure 138, sont exposés.



Figure 138 : Echantillons exposés à l'essai de biodétérioration final

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

Tableau 51 : Types de ciment et dimensions des échantillons exposés dans l'enceinte de biodétérioration

Type de ciment	Géométrie et dimensions
CEM I	Tranche de 2x2x0,2 cm
CEM III	Tranche de 2x2x0,2 cm
CEM IV	Tranche de 2x2x0,2 cm
CEM V	Tranche de 2x2x0,2 cm
CAC	Tranche de 2x2x0,2 cm
CSS	Tranche de 2x2x0,2 cm
CEM I	Cube de 4 x 4 x 2 cm
CEM III	Cube de 4 x 4 x 2 cm
CEM IV	Cube de 4 x 4 x 2 cm
CAC	Cube de 4 x 4 x 2 cm
CSS	Cube de 4 x 4 x 2 cm
CEM I	Cylindre de 3 x 8 cm
CAC	Cylindre de 3 x 8 cm

Ces échantillons ont été exposés durant 4 mois dans une enceinte aux conditions contrôlées ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{HR} = 100\%$ et $[\text{H}_2\text{S}] = 30 \text{ ppm}$). Une phase de prétraitement des échantillons à une concentration en H_2S de 100 ppm pendant 15 jours a été réalisée afin d'abaisser le pH de surface des mortiers à des pH appropriés au développement d'un biofilm. Les boues activées sont ensuite étalées sur la surface des mortiers après centrifugation et récupération du culot (ce sont les mêmes boues activées que celles utilisées pour les essais présentées dans le Chapitre VII). Les nutriments nécessaires (milieu défini dans le Chapitre III (III.5.3)) à la croissance des microorganismes contenues dans ces boues, sont pulvérisés 7 secondes toutes les 4 heures à la surface des mortiers, afin d'assurer leur bon développement. Les mêmes méthodes que précédemment sont utilisées pour maintenir la concentration en H_2S à une valeur fixe (30 ppm) durant l'essai.

Malgré les limites de ces techniques, évoquées précédemment, tous les échantillons sont pesés et l'épaisseur et le pH de surface sont mesurés toutes les deux semaines pendant les 4 mois d'essai grâce à un pied à coulisse numérique et à du papier pH. De plus, une analyse au MEB en surface est réalisée une fois par mois pour les échantillons sous forme de tranches. Des observations en coupe transversales au MEB sont aussi menées pour tous les échantillons sous forme de tranches en fin d'essai, afin d'observer le profil de détérioration des matériaux. On rappelle que le dénombrement des microorganismes présents dans ces boues activées n'est pas réalisé dû à la diversité trop importante de la population microbienne.

VIII.3. Résultats

VIII.3.1. Analyses non destructives des échantillons exposés

Les aspects visuels des échantillons observés après 4 mois d'exposition à cet essai sont présentés dans la Figure 139, la Figure 140 et la Figure 141, pour les échantillons sous forme de tranches, de cubes et de cylindres respectivement et sont comparés avec leurs aspects à l'état initial.

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

Visuellement, les tranches de mortiers exposées à l'essai de biodétérioration sont fortement dégradées (Figure 139). En effet, certaines tranches ont perdu de la matière et il ne reste plus qu'un morceau de la tranche initiale. C'est le cas des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CSS. Les mortiers à base de ciment CAC n'ont pas perdu de morceau mais semblent également fortement dégradés. Les photographies montrent que les tranches d'une même formulation ne subissent pas la même dégradation, mettant en avant une attaque hétérogène. Cette attaque hétérogène peut être due à la disposition des échantillons dans l'enceinte, notamment par rapport à la pulvérisation des nutriments mais aussi à l'hétérogénéité probable de l'étalement des boues à la surface des mortiers (utilisation d'un pinceau). Des améliorations pour ces deux points sont encore à mettre en place.

Concernant l'aspect visuel des cubes de mortiers, l'exposition à l'essai de biodétérioration ne semble pas avoir provoquée de dégradations majeures (Figure 140). Les échantillons ont tous changé de couleur lors de leur exposition, due aux dépôts des boues activées et à la formation d'une couche de produits de détérioration à leurs surfaces. Pour le mortier à base de ciment CEM I, une couche de gypse dans le coin en bas à droite est très clairement visible à l'œil nu et cette photographie met en avant l'aspect amorphe du gypse.

L'aspect visuel des cylindres à base de ciment CEM I (Figure 141) a beaucoup évolué. En effet, des boursouflures apparaissent sur la surface du cylindre de manière locale au début de l'essai puis elles se répartissent de manière homogène après 4 mois d'essai. Ces boursouflures sont en réalité du gypse qui s'est déposé à la surface de l'échantillon. De plus, le dessous du cylindre est rongé par l'acide produit par les microorganismes présents à la surface des matériaux cimentaires. Concernant le cylindre à base de ciment CAC, il n'a pas subi de dégradation majeure avec uniquement une modification de coloration. L'étude de la dégradation de ces deux types de cylindres permet de les comparer avec les échantillons exposés sur site (sites M₁, M₂ et M₃ – Tableau 14) dans le cadre du projet FUI *Duranet* et les résultats seront comparés entre eux dans la partie VIII.3.3.1.

Par rapport à l'essai présenté dans la partie méthodologie, la dégradation importante observée sur des cubes de 2x2x2 cm est retrouvée sur les tranches de mortiers mais n'est pas observée sur les cubes de tailles plus importantes (4x4x2 cm). Les tranches de mortiers à base de ciment CAC semblent dégradés après 4 mois d'exposition à l'essai de biodétérioration (Figure 139), tandis que le mortier à base de ciment CAC sous forme de cube de 2x2x2 cm n'a pas subi de dégradation majeure. Ces conclusions sont uniquement basées sur des observations visuelles et les analyses plus précises réalisées sur les tranches de mortiers par la suite, permettront de discriminer plus précisément la résistance d'un type de matériau cimentaire par rapport à un autre.

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

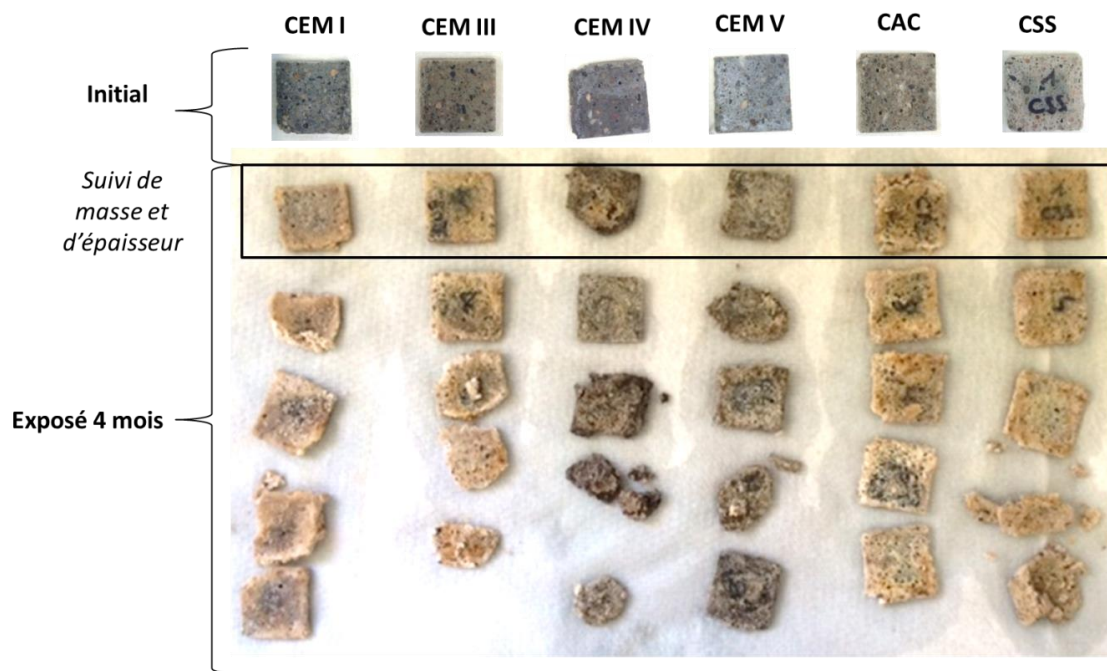


Figure 139 : Aspects visuels des tranches de mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, à l'état initial et exposés 4 mois à l'essai final de biodétérioration

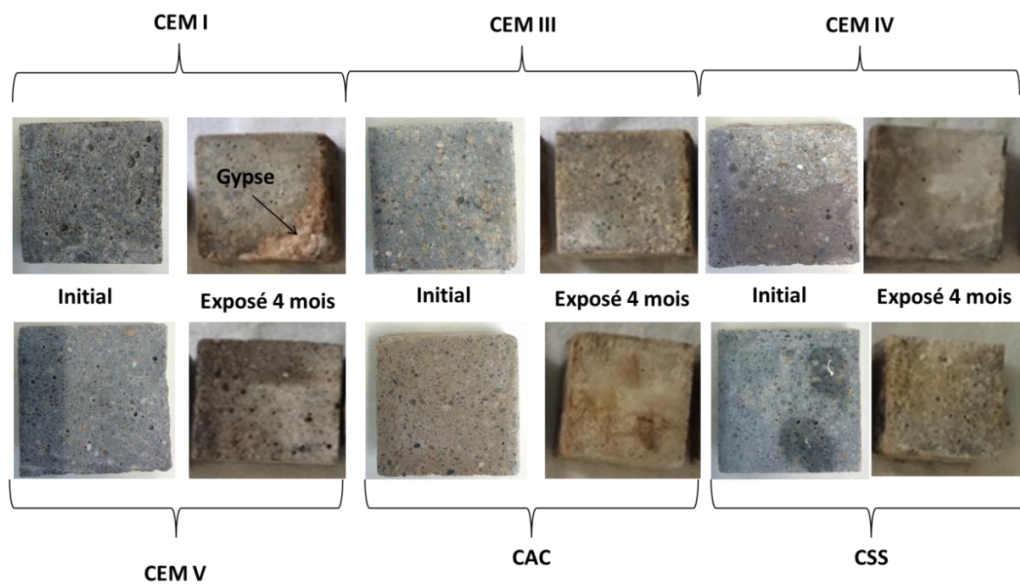


Figure 140 : Aspects visuels des cubes de mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, à l'état initial et exposés 4 mois à l'essai final de biodétérioration

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

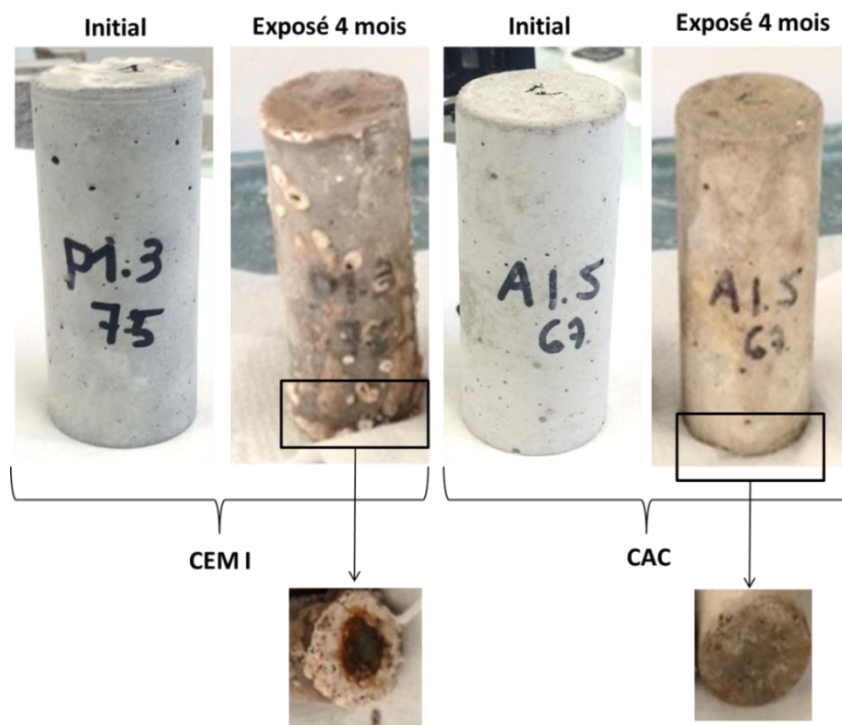


Figure 141 : Aspects visuels des cylindres de mortiers à base de ciments CEM I et CAC à l'état initial et exposés 4 mois à l'essai final de biodétérioration

Les évolutions du pH de surface en fonction du temps sont présentées dans la Figure 142. Pour la mesure du pH, les valeurs sont moyennées sur six échantillons différents pour les échantillons sous forme de tranches. Pour les échantillons sous forme de cubes et de cylindres, quatre mesures de pH sont réalisées à des endroits distincts de l'échantillon. Les variations de masse et d'épaisseur pour tous les échantillons avec comme référence les valeurs pour les échantillons recouverts de boue activée (mesures faites après le prétraitement à l' H_2S et après l'application de la boue activée), sont répertoriées dans le Tableau 52.

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

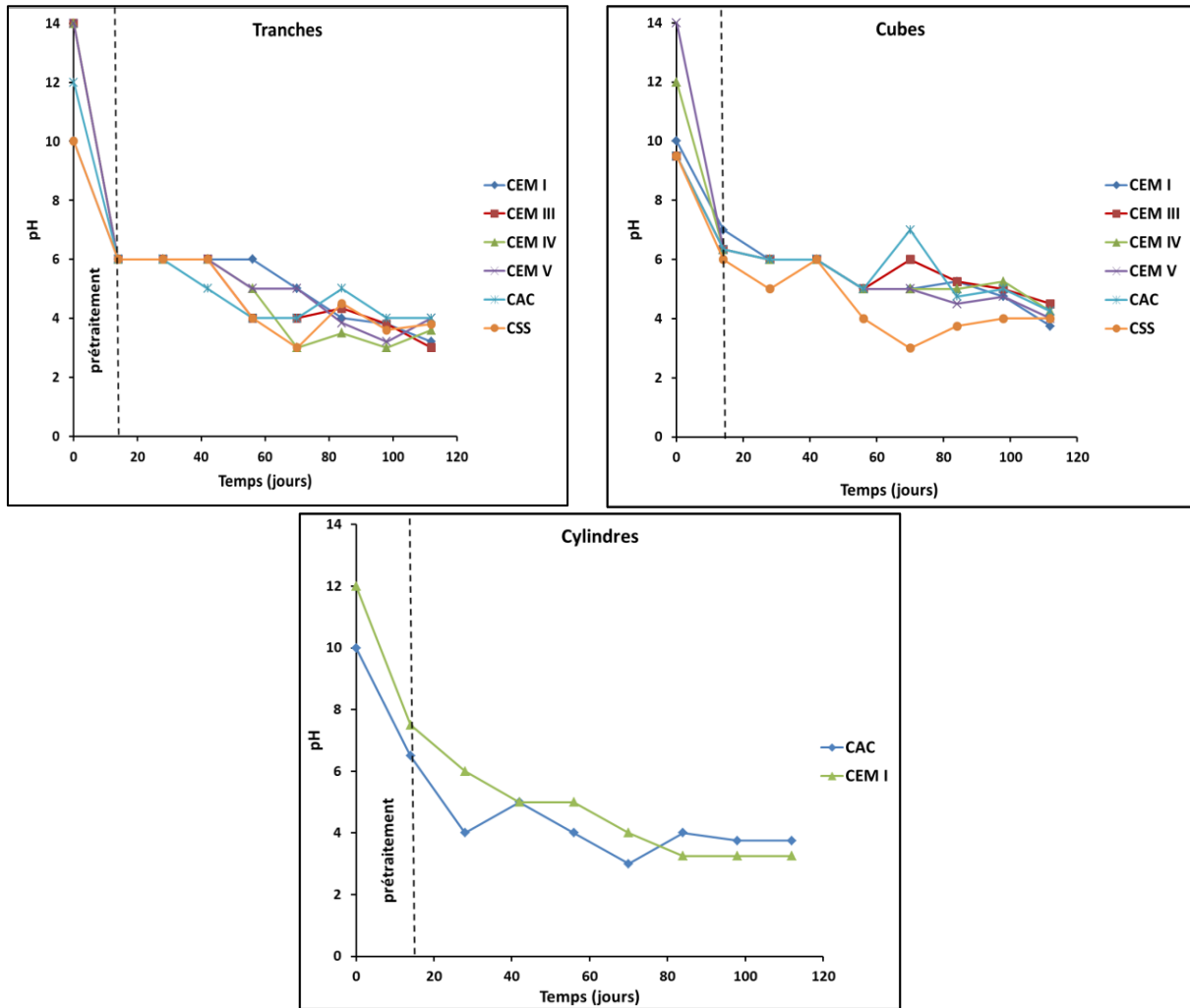


Figure 142 : Evolutions du pH de surface en fonction du temps pour les tranches et les cubes de mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS et pour les cylindres de mortiers à base de ciments CEM I et CAC.

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

Tableau 52 : Variations de masse et d'épaisseur pour tous les échantillons de l'essai final de biodétérioration, en prenant comme valeurs de référence la masse et l'épaisseur des échantillons recouverts de boue après la phase de prétraitement à l'H₂S.

	Géométrie	Variation de masse	Variation d'épaisseur
CEM I	Tranches	9,4	22,4
CEM III		14,1	29,5
CEM IV		1,4	26,3
CEM V		7,5	13,5
CAC		0,1	31,3
CSS		13,7	19,2
CEM I	Cubes	2,1	0,2
CEM III		1,2	-2,4
CEM IV		0,9	-2,3
CEM V		1,6	3,0
CAC		0,6	0,9
CSS		1,9	2,4
CEM I	Cylindres	1,7	1,0
CAC		-0,8	-0,5

Globalement, et différemment à ce qui a été observé dans le Chapitre précédent, le pH diminue tout au long de l'essai de biodétérioration, jusqu'à atteindre une valeur de 4 après 4 mois d'exposition pour tous les échantillons quelles que soient leurs géométries, montrant que les boues activées ont produit une quantité d'acide importante à la surface des échantillons (Figure 142). De plus, localement sur les zones où le gypse est visible (Figure 140 et Figure 141), le pH de surface atteint 2 voire 1 après 4 mois d'exposition. Ces valeurs confirment que le pH de surface global mesurée au papier pH, ne descend pas en-dessous de 4, même si les matériaux sont fortement dégradés.

Les échantillons sous forme de tranches subissent des augmentations de masse et d'épaisseur (Tableau 52), dues à la présence de produits de détérioration (cristaux de gypse). Les mesures de masse et d'épaisseur réalisées sur les tranches présentées dans le Tableau 52, ont été uniquement effectuées sur une des tranches de chaque formulation. Ces tranches n'ont visuellement pas perdu de matière (Figure 139), ce qui explique une prise de masse pour tous les échantillons. Quelques différences entre les mortiers sont détectées. En effet, la prise de masse est plus importante pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM V et CSS que pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CAC. La prise d'épaisseur est assez élevée pour tous les mortiers de l'étude. Pour les mortiers sous forme de cubes et de cylindres, après 4 mois d'exposition, les variations de masse et d'épaisseur sont très faibles pour tous les échantillons et elles sont considérées négligeables.

Mais comme précisé dans la partie précédente (2.3), les mesures de masse et d'épaisseur ne sont pas représentatives de la dégradation des mortiers. Les résultats obtenus pour cet essai de biodétérioration mettent également en avant cette observation. En ce qui concerne la mesure de pH, celui-ci reste tout de même un bon indicateur.

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

Visuellement, les cubes de mortiers semblent plus résistants que les autres aux 4 mois d'essai de biodétérioration. Un temps d'exposition plus long est probablement nécessaire pour visualiser des dégradations plus importantes. A l'inverse, l'utilisation des tranches fines n'est probablement pas assez discriminante pour classer les matériaux par rapport à leur pérennité, puisque tous les mortiers sont visuellement fortement dégradés dès 4 mois. Cela met en évidence une forte dépendance de la cinétique de dégradation des mortiers à la géométrie de l'échantillon (réserve alcaline plus ou moins importante) et à l'état de surface (moulée ou sciée).

VIII.3.2. Détermination des espèces sulfurées formées et du profil de détérioration

Les différentes images réalisées au MEB sont rassemblées dans les Figure 143 et Figure 144, respectivement pour les observations en surface et en profil. Toutes ces analyses ont été réalisées sur les tranches de mortiers. En effet, après 4 mois d'exposition ce type d'échantillon est fortement dégradé visuellement par rapport aux cubes (Figure 139).

La première observation est que l'essai de biodétérioration a provoqué pour tous les mortiers de l'étude, la formation de cristaux de gypse en surface (Figure 143). Pour le mortier à base de ciment CEM I, les cristaux de gypse formés recouvrent une bonne partie de la pâte cimentaire. La pâte cimentaire visible est fortement dégradée après 4 mois d'exposition à l'essai de biodétérioration. Des granulats sont détectés en surface et ne sont pas dégradés. Pour le mortier à base de ciment CEM III, la totalité de la pâte cimentaire est occupée par des cristaux de gypse de tailles importantes. Des granulats sont visibles au MEB après 4 mois et sont fortement dégradés. En ce qui concerne les mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V, les cristaux de gypse recouvrent la totalité de la pâte cimentaire et des granulats sont visibles mais ne sont pas dégradés. Pour tous les mortiers à base de ciments Portland, les cristaux de gypse ont une taille allant de 500 μm à 1 mm. Pour le mortier à base de ciment CAC, des cristaux de gypse recouvrent aussi la totalité de la pâte cimentaire et la couche de gibbsite que l'on observait à l'état initial (Chapitre IV). En revanche, les cristaux de gypse détectés ont une taille moins importante que pour ceux détectés à la surface des mortiers à base des ciments Portland. Sur l'image MEB proposée dans la Figure 143, seul un cristal de gypse de taille équivalente à ceux formés à la surface des mortiers à base des ciments Portland (1 mm) est observé à la surface du mortier à base de ciment CAC, montrant qu'ils sont encore en cours de croissance après 4 mois d'essai. De plus, des granulats sont détectés à la surface de ces mortiers et ne sont pas dégradés. Enfin pour le mortier à base de ciment CSS, des cristaux de gypse de tailles moins conséquentes que ceux formés à la surface des mortiers à base de ciments Portland, sont présents en surface. En revanche, les granulats détectés sont tous disloqués de la pâte cimentaire recouverte de gypse et le mortier semble très dégradé.

La présence de gypse, de fissures et de dislocations des granulats montrent que ces différents mortiers ont tous subi des dégradations importantes lors de l'attaque par l'acide sulfurique produit par les boues activées étalées à leurs surfaces. Ces observations au MEB confirment les dégradations visuelles détectées (Figure 139).

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

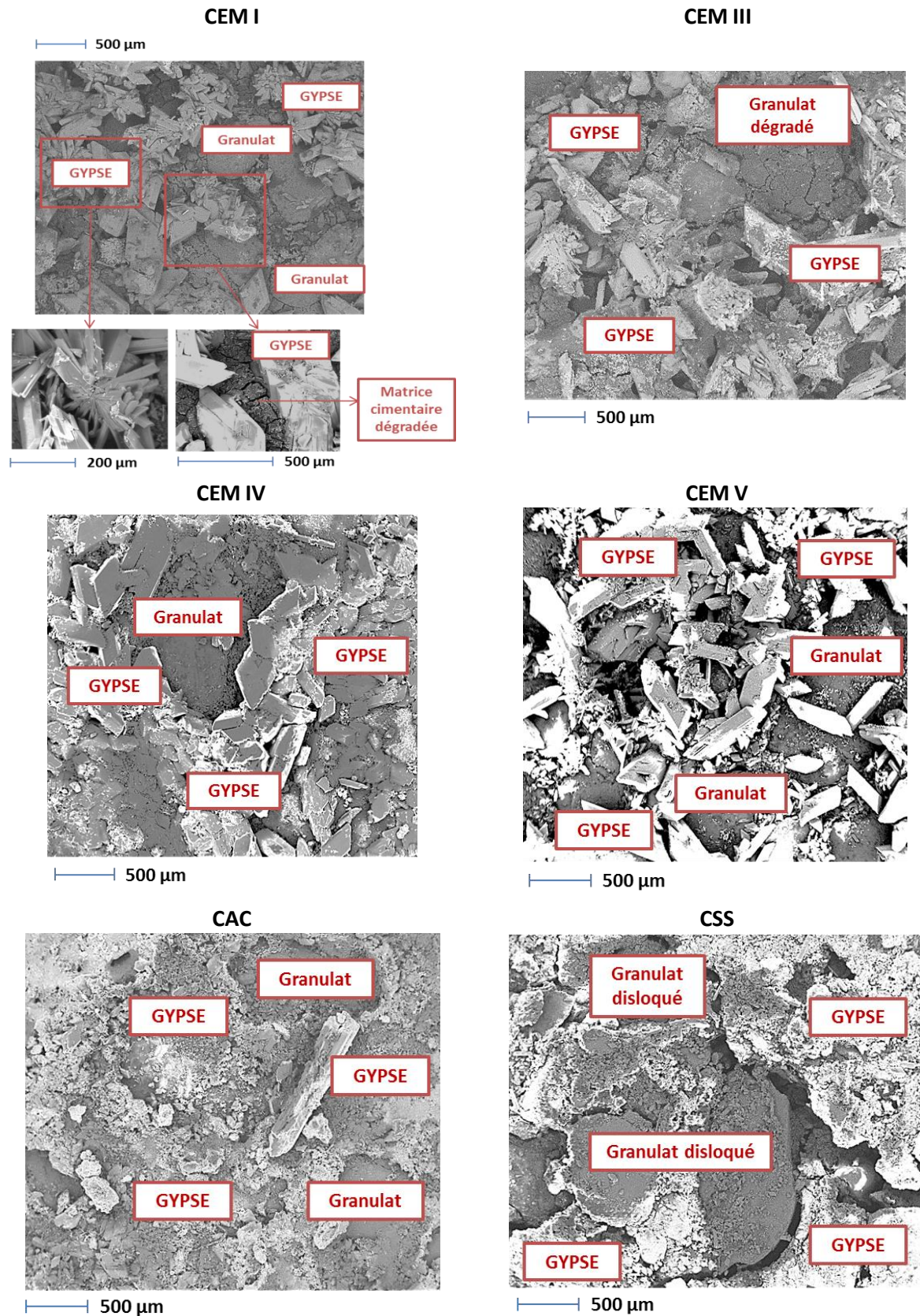


Figure 143 : Images MEB obtenues en surface pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS exposés 4 mois à l'essai de biodétérioration.

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

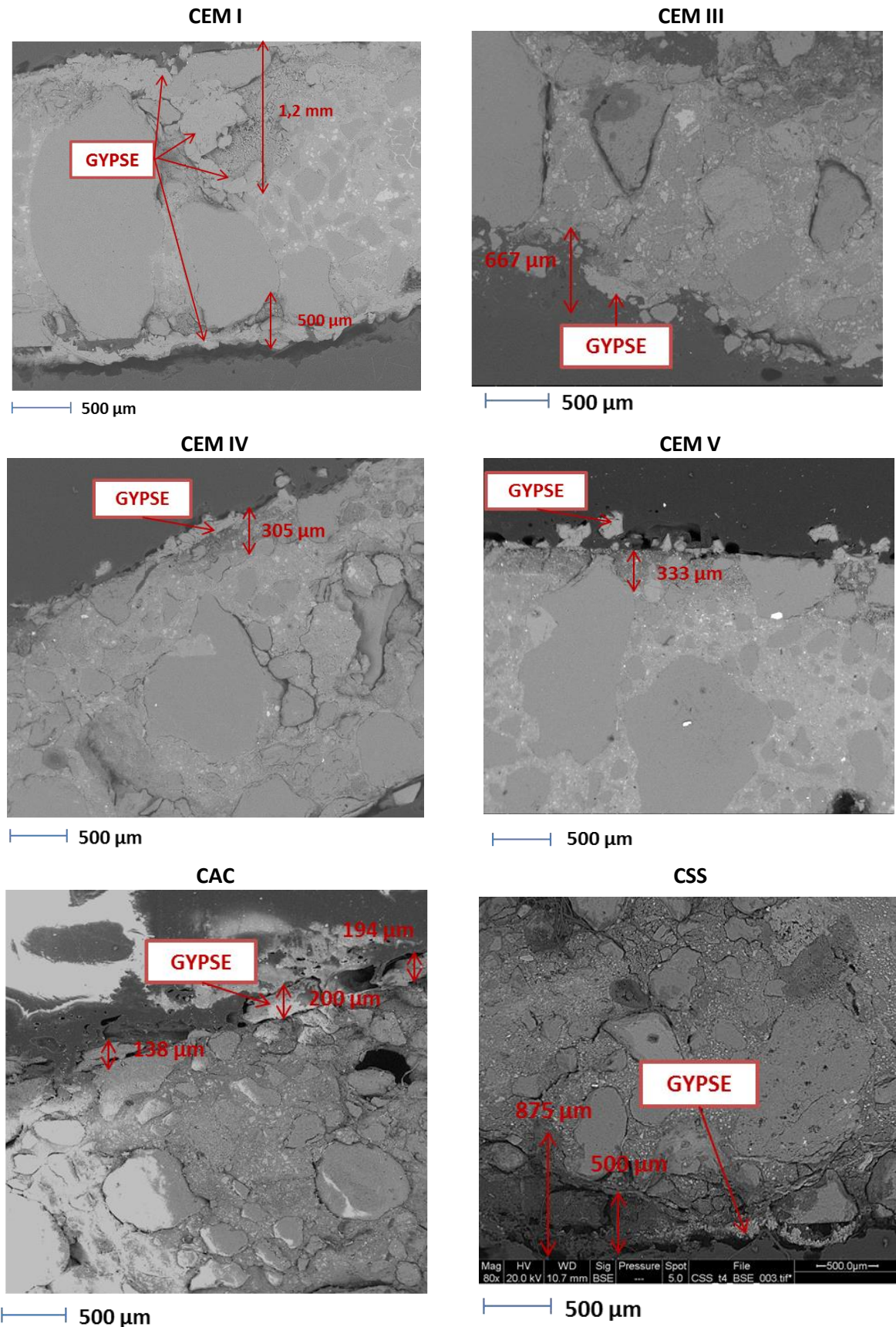


Figure 144 : Images MEB en profil réalisées sur les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS, exposés 4 mois à l'essai de biodétérioration.

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

Les observations en profil des différents mortiers de l'étude (Figure 144) permettent de déterminer une épaisseur dégradée. Cette épaisseur dégradée est considérée égale à l'addition de l'épaisseur de la couche de gypse et de la couche dégradée.

La première remarque est que pour tous les mortiers de l'étude les épaisseurs dégradées mesurées ne sont pas homogènes sur toute la coupe de l'échantillon. En effet, pour le mortier à base de ciment CEM I, l'épaisseur dégradée à un endroit précis de l'échantillon est de 1,2 mm avec une pénétration du gypse jusqu'à une profondeur équivalente, tandis qu'à un autre endroit elle est de 500 μm et correspond à une portion où la pâte cimentaire est dissoute surmontée d'une couche de gypse. C'est le cas aussi des autres mortiers, où par exemple pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V, une épaisseur dégradée est mesurable à certains endroits car une partie de la pâte cimentaire est dissoute mais ce n'est pas le cas partout (les épaisseurs dégradées mesurées au MEB sont de 305 et 333 μm , respectivement pour les mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V). Pour le mortier à base de ciment CEM III, la pâte cimentaire est plus fortement dissoute que pour les autres mortiers et la dégradation est plus homogène. Une épaisseur dégradée d'environ 660 μm est mesurée. Pour les mortiers à base de ciment CAC, aucune portion dissoute de l'échantillon n'est détectée et une couche de gypse s'est formée à la surface de manière hétérogène. Le gypse n'apparaît pas au niveau de certaines portions de l'échantillon et lorsqu'il est présent, il forme une couche d'épaisseur variant entre 140 et 200 μm . Même si aucune partie de l'échantillon ne semble dissoute pour le mortier à base de ciment CAC, il paraît quand-même dégradé visuellement (Figure 139) et en surface (Figure 143). Enfin, pour les mortiers à base de ciment CSS, la tranche a subi une importante dégradation avec une épaisseur dégradée atteignant 875 μm . Comme pour les autres mortiers, la dégradation n'est pas homogène puisque l'épaisseur où la matrice cimentaire est dissoute n'est pas la même à tous les endroits de l'échantillon. La dégradation importante du mortier à base de ciment CSS observée en profil, confirme ce qui a été détecté en surface, où une dislocation des granulats était fortement présente.

Grâce à ces observations, un classement de résistance des mortiers aux conditions des réseaux d'assainissement peut être mis en évidence : les mortiers les plus résistants sont ceux à base de ciments CAC, puis ceux à base de ciments CEM IV et CEM V puis ceux à base de ciments CEM I et CEM III, puis celui à base de ciment CSS. Ce classement n'est pas exhaustif puisque les dégradations observées sur les mortiers à base des quatre ciments Portland semblent proches et que l'exposition à cet essai pendant un ou deux mois supplémentaires permettra probablement de rejoindre la conclusion émise dans la partie VIII.2.2, où finalement les dégradations observées sur les ciments Portland sont identiques après 6 mois d'essai et que seuls les mortiers à base de ciment CAC sont résistants.

VIII.3.3. Comparaison avec les essais sur site et avec le modèle

VIII.3.3.1. Comparaison avec les essais *in-situ*

Les mêmes matériaux cimentaires ont été exposés en parallèle en conditions réelles sur le site M₁, dont les caractéristiques ont été présentées dans le Chapitre III. Ce site est exposé à une concentration en H₂S, qui varie entre 0 et 731 ppm sur une année avec une moyenne de 15 ppm (Tableau 14).

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

Les échantillons exposés sur site ont été photographiés tous les 6 mois pendant 1 an et demi. Durant la première année d'exposition, les mortiers ne sont pas dégradés (les photos ne sont pas montrées pour les premières échéances). Les photographies des échantillons après 1 an et demi sont présentées dans la Figure 145.

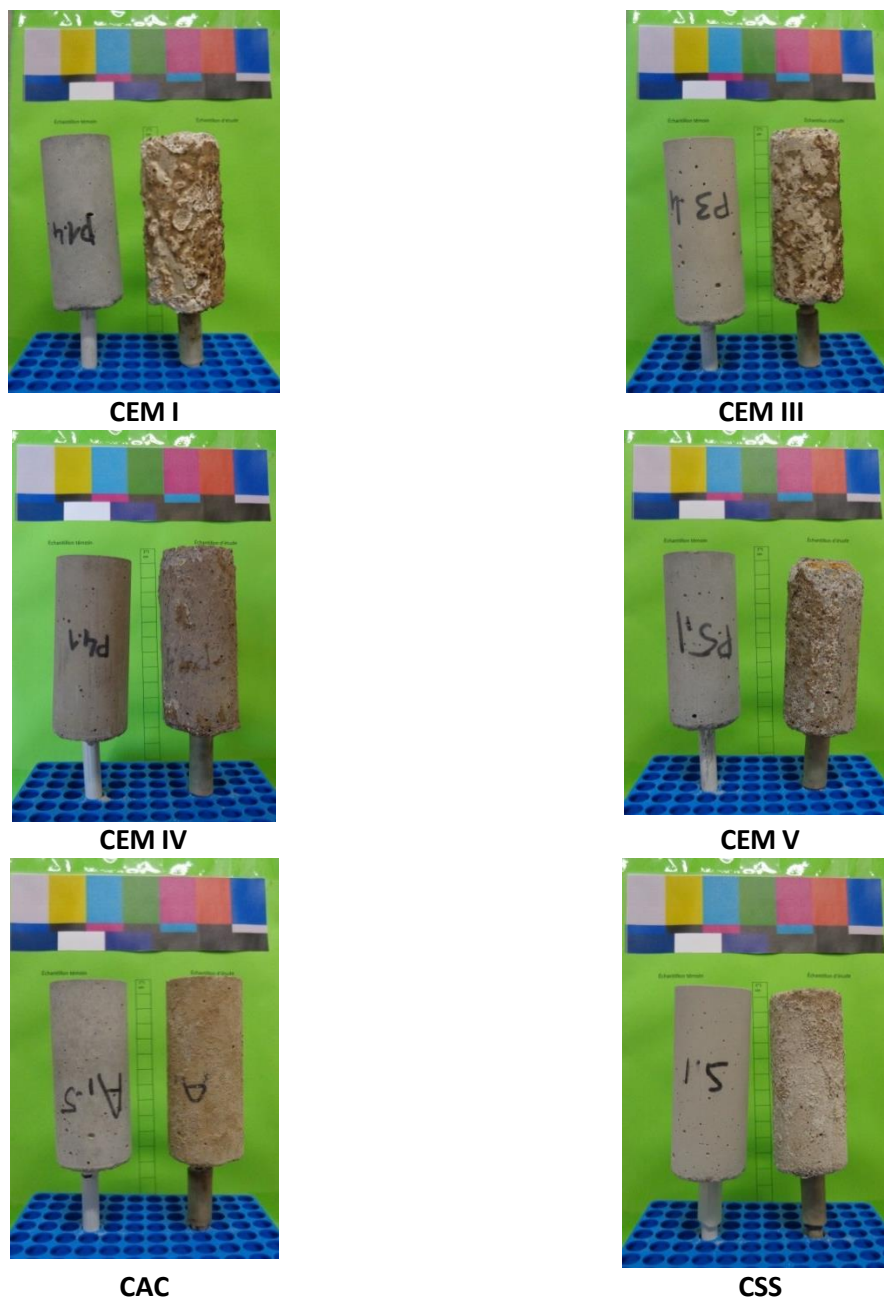


Figure 145 : Photographies des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS à l'état initial et exposés pendant 1 an et demi sur le site M₁

Au bout d'un an et demi, les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V sont dégradés sur le site M₁ (perte de matière) et les mortiers à base de ciments CAC et CSS restent peu dégradés (dégradations superficielles) (Figure 145). Une comparaison visuelle plus précise des mortiers à base de ciments Portland, permet de montrer des dégradations moins importantes pour les

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V que pour les mortiers à base de ciments CEM I et CEM III. Ces observations sur site permettent de confirmer le classement émis précédemment lors des analyses MEB sur les tranches de mortiers, avec la meilleure résistance des ciments CAC par rapport aux ciments Portland et une résistance supérieure au sein des ciments Portland, des ciments CEM IV et CEM V par rapport aux ciments CEM I et CEM III. En revanche, un décalage est observé entre les résultats obtenus sur site et en laboratoire par rapport au ciment CSS, qui semble résistant sur site mais pas dans l'enceinte de biodétérioration.

Les deux cylindres exposés dans l'enceinte de biodétérioration pendant 4 mois peuvent être comparés aux cylindres exposés sur site pendant 1 an et demi (Figure 146). Les mortiers à base de ciment CEM I exposés sur site sont fortement dégradés avec la présence de boursoflures comme sur les mortiers exposés en enceinte, mais elles sont plus nombreuses. L'exposition sur site pendant 1 an et demi provoquent donc des dégradations plus importantes que l'exposition dans l'enceinte de biodétérioration pendant 4 mois. Étant donné qu'au bout d'un an, les échantillons de CEM I exposés sur site n'avaient subi aucune dégradation, toutes les dégradations détectées se sont formées entre 1 an et 1 an et demi. Concernant les mortiers à base de ciment CAC, que les échantillons soient exposés sur site pendant un an et demi ou dans l'enceinte de biodétérioration pendant 4 mois, ils sont peu dégradés, avec uniquement des dégradations surfaciques.

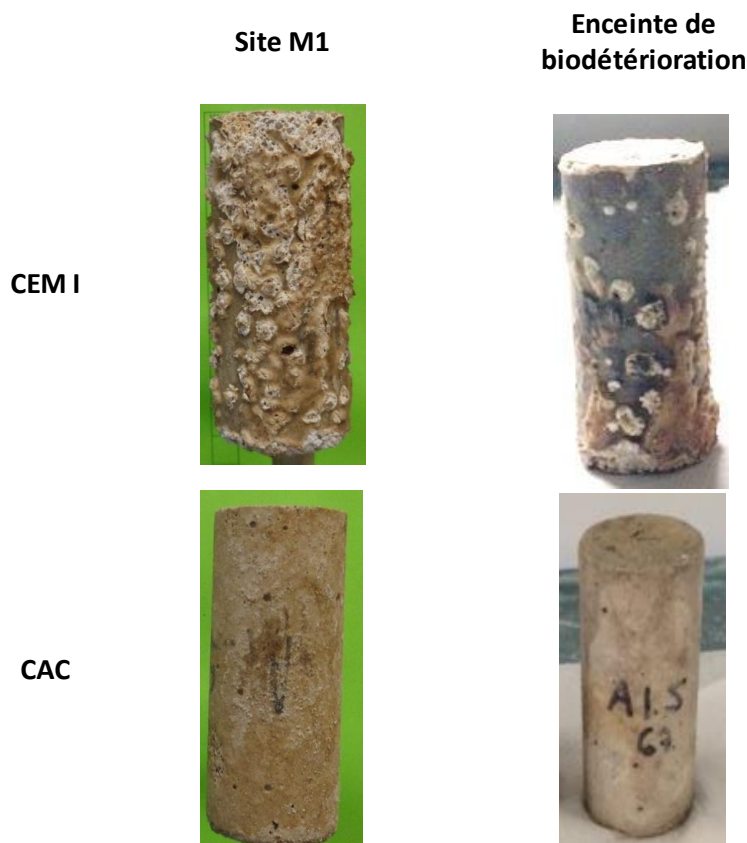


Figure 146 : Comparaison de l'aspect visuel des mortiers cylindriques à base de ciments CEM I et CAC, exposés 4 mois dans l'enceinte de biodétérioration et 1 an et demi sur le site M₁.

L'estimation d'un facteur d'accélération ne peut malheureusement pas être réalisée car les dégradations observées en laboratoire sont moins importantes que celles observées sur site pour le

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

mortier à base de ciment CEM I. Si on considérait que ces dégradations étaient équivalentes, un facteur d'accélération pourrait être estimé à 4,5. Le critère de durabilité doit aussi être mieux défini afin de le mesurer sur des échantillons exposés sur site et en laboratoire, dans le but de calculer avec précision un facteur d'accélération. De plus, les dégradations du site M₁ ne sont pas observées sur les autres sites de l'étude (sites M₂ et M₃ Tableau 14). La différence de dégradation des mortiers entre les sites, met en évidence que les conditions environnementales des sites choisis, et plus particulièrement de la concentration en H₂S (le site M₁ est celui dont la concentration en H₂S atteint les valeurs les plus grandes) sont des paramètres importants des mécanismes de biodétérioration. La réalisation d'un essai de biodétérioration à une concentration en H₂S plus élevée permettrait de mieux définir l'impact de la concentration en H₂S sur la cinétique de dégradation des mortiers.

VIII.3.3.2. Comparaison avec les résultats du modèle

Les épaisseurs dégradées obtenues avec le modèle de biodétérioration après 4 mois d'attaque acide (Chapitre VI) sont comparées avec les épaisseurs dégradées obtenues lors de l'exposition des mortiers dans l'enceinte de biodétérioration pendant 4 mois dans le Tableau 53. Pour les épaisseurs dégradées expérimentales, une moyenne sur les épaisseurs mesurées grâce aux images MEB est réalisée. En effet, l'étude expérimentale a montré que l'attaque n'était pas homogène et donc l'épaisseur dégradée mesurée représente qu'une estimation des dégradations engendrées par les microorganismes producteurs d'acide. Dans le modèle, les matériaux cimentaires à base de ciment CSS ne sont pas pris en compte et ne sont donc pas comparés ici.

Tableau 53 : Comparaison entre les épaisseurs dégradées obtenues avec le modèle (Chapitre VI) et avec l'essai de biodétérioration pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CAC

Matériaux cimentaires	Epaisseurs dégradées modélisées (mm)	Epaisseurs dégradées expérimentales (mm)
CEM I	0,79	0,73 ± 0,40
CEM III	1,19	0,56 ± 0,10
CEM IV	1,19	0,32 ± 0,076
CEM V	0,87	0,36 ± 0,13
CAC	0,19	0,18 ± 0,035

La comparaison entre les épaisseurs dégradées obtenues avec le modèle et celles obtenus grâce à l'essai de biodétérioration, est cohérente pour les matériaux cimentaires à base de ciments CEM I et CAC. En revanche, pour les matériaux cimentaires à base de ciments CEM III, CEM IV et CEM V, le modèle surestime les épaisseurs dégradées par rapport à celles de l'essai. Cela est principalement dû au fait que les ciments CEM III, CEM IV et CEM V considérés dans le modèle, diffèrent des ciments CEM I uniquement par la quantité d'hydrate (CH et C-S-H) et la porosité. L'impact du laitier, de la pouzzolane naturelle et des cendres volantes n'est pas pris en compte dans ce modèle et plus particulièrement l'absence des phases anhydres et des hydrates issus de ces additions (C-A-S-H).

La meilleure résistance des CAC est à nouveau soulignée ici, avec une épaisseur dégradée moins importante après 4 mois d'exposition à l'essai de biodétérioration et ce résultat est cohérent avec

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

ceux obtenus grâce au modèle mis en place. Les résultats du modèle obtenus pour les ciments d'aluminate de calcium nécessitent tout de même des investigations supplémentaires, nuanciant cette bonne corrélation. Les études expérimentales de la littérature montraient déjà la meilleure résistance des ciments CAC, que ces échantillons soient exposés sur site ou dans une enceinte de biodétérioration (Goyns, 2001; Alexander et Fourie, 2010; Peyre-Lavigne et al., 2015; Herisson et al., 2017), mettant encore en évidence la bonne représentativité de l'essai avec les boues activées.

VIII.4. Conclusions

La réalisation de l'essai final de biodétérioration a permis de comparer le comportement de différents types de matériaux cimentaires (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) dans les conditions d'un réseau d'assainissement. Un classement du mortier du plus résistant au moins résistant peut donc être émis à partir de ces résultats : le mortier le plus résistant dans ces conditions est celui à base de ciment CAC, puis ceux à base de ciments CEM IV et CEM V, puis ceux à base de ciments CEM I et CEM III puis celui à base de ciment CSS. Ce classement est en accord avec les observations réalisées en conditions réelles, sauf pour le mortier à base de ciment CSS qui semble résistant sur site après 1 an et demi d'exposition.

De manière générale, les mortiers à base de ciments Portland semblent ne pas résister aux mécanismes de biodétérioration, que des additions (laitiers de haut-fourneaux, cendres volantes ou pouzzolane naturelle) soient ajoutés ou non.

Les essais *in-situ*, les essais en laboratoire et le modèle montrent une meilleure résistance des mortiers à base de ciments CAC par rapport aux autres mortiers, que ce soient les ciments Portland ou le ciment CSS. La meilleure résistance des ciments d'aluminate de calcium semble en lien avec la présence du gel d'alumine en surface qui protège le matériau cimentaire en stabilisant le pH à des valeurs modérées (au-dessus de 4) et en mettant à disposition à leurs surfaces un nombre de sites de nucléation du gypse moins important que pour les ciments Portlands.

Pour l'essai de biodétérioration, la pulvérisation des nutriments n'est pas tout à fait homogène, et un dispositif le permettant, est encore à mettre en place. De plus, la réalisation d'un essai à une concentration en H₂S plus élevée que 30 ppm et la comparaison des résultats obtenus pour ces deux concentrations permettraient de déterminer l'impact que la concentration en H₂S engendre sur la dégradation des mortiers, que les essais *in-situ* mettent fortement en évidence. L'exposition des cubes et des cylindres sera poursuivie au-delà de la durée de 4 mois prise en compte dans ce chapitre, afin d'observer des dégradations supplémentaires sur les échantillons plus massifs. Il en est de même pour les essais *in-situ* qui seront poursuivis après l'échéance (1 an et demi) prise en compte dans ce chapitre. Enfin, la mise en place d'un système de collecte du lixiviat généré par la percolation du liquide à la surface des échantillons, permettrait d'améliorer la compréhension des mécanismes.

VIII.5. Références bibliographiques

Alexander M. G. et Fourie C., 2010, « Performance of sewer pipe concrete mixtures with Portland and Calcium

Chapitre VIII : Comportement de différents matériaux cimentaires exposés à l'essai accéléré

Aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack », *Materials and Structures* 44 (1): 313-30.

Goyns A., 2001, « Calcium aluminate cement linings for cost-effective sewers », *In International conference on calcium aluminate cements*, 617-6319.

Herisson J., Guéguen-Minerbe M., Van Hullebusch E. et Chaussadent T., 2017, « Influence of the binders on the behavior of mortars exposed to H₂S in sewer networks: a long-term durability study », *Materials and Structures* 50: 8.

Peyre Lavigne M., Bertron A., Auer L., Hernandez-Raquet G., Foussard J.N., Escadeillas G., Cockx A. et Paul E., 2015, « An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: Test design », *Cement and Concrete Research* 73: 246-56.

Yuan H., Dangla P., Chatellier P. et Chaussadent T., 2015, « Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack », *Cement and Concrete Research* 70: 29-38.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Deux objectifs principaux ont servi de directives tout au long de ce travail de thèse. Le premier objectif consistait à améliorer un modèle de biodétérioration et le deuxième objectif consistait à mettre en place un essai en laboratoire représentatif et accéléré des mécanismes de biodétérioration. Le but de ces deux objectifs est de prédire la durabilité de différents matériaux cimentaires (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS) et d'apporter des réponses sur le choix des matériaux cimentaires à utiliser pour assurer des réseaux d'assainissement durables.

L'étude bibliographique de la biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement a permis de répertorier à la fois tous les modèles précédemment mis en place ainsi que l'ensemble des essais effectués en laboratoire à ce sujet. Un point supplémentaire a été ajouté concernant les différents essais *in-situ* réalisés dans la littérature. Ces essais *in-situ* servent de références pour la mise en place du modèle et de l'essai accéléré. De cette étude, de nombreuses questions sans réponse ont été révélées.

Le premier point à éclaircir concerne uniquement la première phase du processus où les matériaux cimentaires sont au contact de l' H_2S dans des conditions abiotiques, et notamment d'étudier avec précision, la réactivité de différents types de matériaux vis-à-vis de l' H_2S . Les essais relatifs à cette partie ont permis de déterminer que l'étape abiotique des mécanismes de biodétérioration est rapide et n'est pas l'étape limitante du processus. En effet, le pH de surface des matériaux atteint rapidement une valeur appropriée au développement des microorganismes, quel que soit le matériau cimentaire considéré. Pour tous les matériaux cimentaires, des cristaux de soufre élémentaire se forment lorsqu'ils sont en contact avec de l'hydrogène sulfuré gazeux puis ces cristaux se transforment en gypse. La nature du matériau a uniquement un impact sur les cinétiques d'adsorption et d'oxydation de l' H_2S . L'ensemble de ces essais ont mené, dans le cadre de la mise en place d'un essai accéléré, à la considération d'une étape abiotique de deux semaines d'exposition des différents matériaux à l'hydrogène sulfuré gazeux à une concentration de 100 ppm, afin d'assurer avec certitude l'atteinte d'un pH de surface des matériaux cimentaires appropriés au développement des microorganismes producteurs d'acide sulfurique. Pour cette partie, l'une des perspectives principales qui reste à améliorer est la quantification des espèces soufrées formées lors de l'exposition des matériaux cimentaires à l'hydrogène sulfuré gazeux. Une tentative a été menée afin de quantifier ces espèces grâce à la chromatographie ionique et les résultats sont présentés dans l'Annexe 2. Mais ces résultats ne sont pas suffisants et ne permettent pas de clore le sujet. La mise en place d'un protocole permettant cette quantification reste à ce jour encore imprécis et constitue donc l'une des perspectives de ces travaux.

Le deuxième point important consiste à étudier le comportement des microorganismes représentatifs de la population microbienne des réseaux d'assainissement, indépendamment du matériau cimentaire. Le principal objectif était de déterminer la quantité d'acide produit par des bactéries sulfo-oxydantes considérées représentatives de cette population microbienne, afin d'implémenter ces quantités d'acide dans le modèle de biodétérioration. Trois bactéries sulfo-oxydantes (souches de collection) ont été sélectionnées et étudiées. En parallèle aux souches de collection, la quantité d'acide produit par des boues activées directement prélevées dans un bassin d'épuration, a aussi été mesurée. La conclusion importante par rapport à ces expériences est que l'activité des bactéries sulfo-oxydantes paraît dépendre très fortement de la nature de la souche de collection choisie et à son adaptabilité aux conditions environnementales, tandis que les boues

Conclusions générales et perspectives

activées contiennent un consortium de microorganismes non définis qui s'adaptent à des conditions plus larges, dues à la structuration de ces microorganismes sous forme de biofilm qui leur confère une résistance plus élevée. Une étude parallèle a été menée afin de déterminer par HPLC si les bactéries sulfo-oxydantes considérées dans cette étude produisent d'autres types d'acide organique que l'acide sulfurique. Les résultats obtenus ont permis d'affirmer que ces trois bactéries produisent majoritairement de l'acide sulfurique. Une perspective possible pour cette étude parallèle est de mener les mêmes analyses pour déterminer ce que les microorganismes contenus dans les boues activées produisent.

La mise en place du modèle de biodétérioration a permis d'inclure les ciments d'aluminate de calcium, afin de pouvoir comparer la prédiction de leur durée de vie à celle des ciments Portland. Ce modèle permet de modéliser uniquement l'attaque par l'acide sulfurique de ces différents matériaux. Malgré l'absence de prise en compte de l'activité bactérienne, ce modèle permet de prédire une durée de vie d'un ciment d'aluminate de calcium environ 10 fois supérieure à celle des ciments Portland. La raison principale justifiant la meilleure résistance de ce type de ciment est la stabilité thermodynamique plus grande de l'hydrogrenat en conditions acides, considéré comme l'hydrate principal des ciments d'aluminate de calcium, que celle de la portlandite et des C-S-H, constituants des ciments Portland hydratés. Les deux perspectives majeures à apporter sont l'inclusion d'un modèle d'endommagement permettant de simuler les effets mécaniques provoqués par le gonflement du gypse et la précipitation de l'ettringite dans la porosité du matériau et la prise en compte de l'activité bactérienne qui interfère sur la production d'acide.

Dans le but de mettre en place un essai représentatif et accéléré des mécanismes de biodétérioration, différentes techniques d'ensemencement des microorganismes à la surface des mortiers ont été comparées entre elles, afin de déterminer celle qui mène à un test représentatif et à une accélération des mécanismes de biodétérioration la plus importante. La technique d'ensemencement sélectionnée est l'étalement des boues activées à la surface des mortiers. En effet, cette technique est la seule qui entraîne des dégradations macroscopiques importantes. Les autres techniques, utilisant des souches de collection, ne mènent qu'à des dégradations microscopiques, détectées au MEB. Ce choix met donc encore en évidence la préconisation d'un amas de microorganismes non définis par rapport à des souches de collection, dont l'activité dépend trop fortement de son adaptabilité aux conditions environnementales. Ce chapitre a permis de mettre en place un essai final de biodétérioration constitué d'une phase de prétraitement à l' H_2S pendant deux semaines à 100 ppm, suivi de l'étalement des boues activées et un maintien de la concentration en H_2S à 30 ppm.

L'essai final présenté dans un dernier chapitre, permet de déterminer la durée de vie des différents matériaux cimentaires dans ces conditions, avec la possibilité de préconiser rapidement un matériau cimentaire par rapport à un autre lors du choix du matériau dans les réseaux d'assainissement. Cet essai a donc conduit à mettre en évidence, tout comme le modèle, la meilleure résistance des mortiers à base de ciments d'aluminate de calcium par rapport aux mortiers à base de ciments Portland, que l'on peut considérer non résistants aux mécanismes de biodétérioration (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV et CEM V). Cette meilleure résistance est aussi soulignée dans de nombreuses études *in-situ*. Elle provient de la présence d'un gel d'alumine à la surface de ces matériaux cimentaires, qui entraîne non seulement la stabilisation du pH de surface à des valeurs modérées (au-dessus de 4), mais aussi la mise à disposition d'un nombre de sites de nucléation du

Conclusions générales et perspectives

gypse moins important que dans le cas des ciments Portland. Mais, quelques points restent encore à améliorer concernant cet essai. Tout d'abord, la pulvérisation des nutriments n'est pas suffisamment homogène et la manière d'étaler les boues à la surface des mortiers doit encore être optimisée.

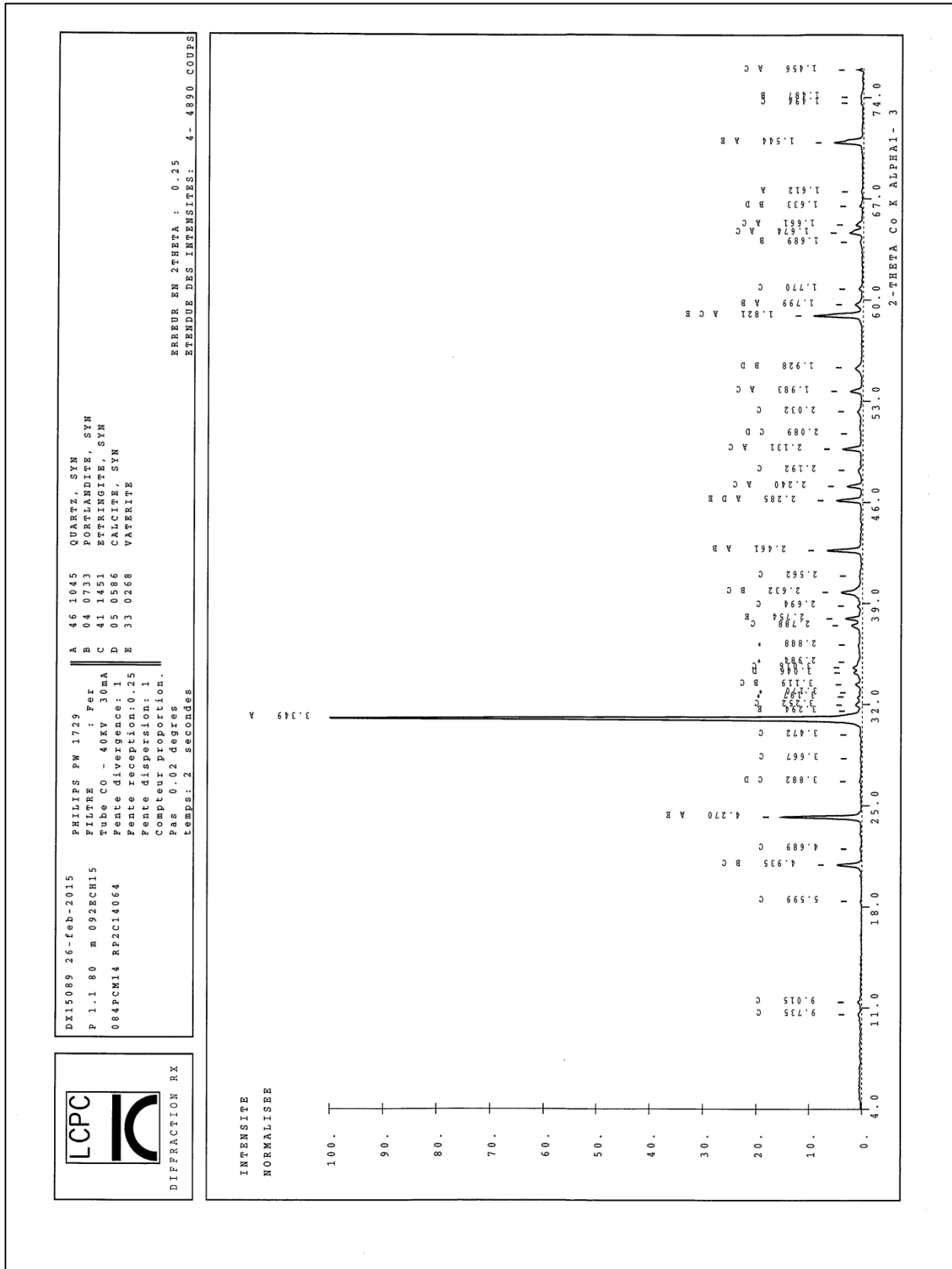
Des essais supplémentaires sont à considérer concernant l'impact du type de matériau et de l'environnement sur le comportement du biofilm. En effet, à ce jour, on ne sait pas précisément quel comportement le biofilm va adopter en fonction du matériau cimentaire considéré sur lequel il va se développer, ou encore quel impact ont les conditions environnementales sur son développement. Des tests plus liés à la caractérisation du biofilm seraient donc à mettre en place. Par exemple, des essais d'interaction entre le biofilm et des phases cimentaires pures permettraient d'étudier avec précision l'impact de la composition chimique du matériau sur le développement du biofilm. Ces essais supplémentaires, difficiles à mettre en place, apporteraient des indications sur la manière dont les microorganismes contenus dans le biofilm, interfèrent sur la production d'acide sulfurique générée à la surface des matériaux cimentaires.

L'un des objectifs du projet dans lequel s'inscrit cette thèse n'a pas été abordé durant ces travaux et concerne la normalisation de l'essai de biodétérioration suite à la détermination d'un critère de durabilité facilement mesurable. Les mesures globales de la masse et de l'épaisseur des échantillons ne semblent pas adaptées pour représenter correctement la dégradation d'un mortier et ne peuvent donc pas être considérées comme des critères de dégradation. Des tests supplémentaires sont donc à mettre en place à ce sujet, et c'est une perspective majeure formulée à l'issue de ces travaux. L'un des critères de détérioration qui pourrait être préconisé, serait la réalisation d'un test d'abrasion parfaitement défini à la surface des matériaux après exposition à un essai de biodétérioration. Un autre critère a récemment été mis en évidence lors d'une étude *in-situ* grâce à la détermination d'une perte d'épaisseur en sciant l'échantillon en son centre et en mesurant macroscopiquement la partie saine de l'échantillon. Ce critère permettrait de témoigner correctement et rapidement de la pérennité d'un matériau cimentaire par rapport à un autre.

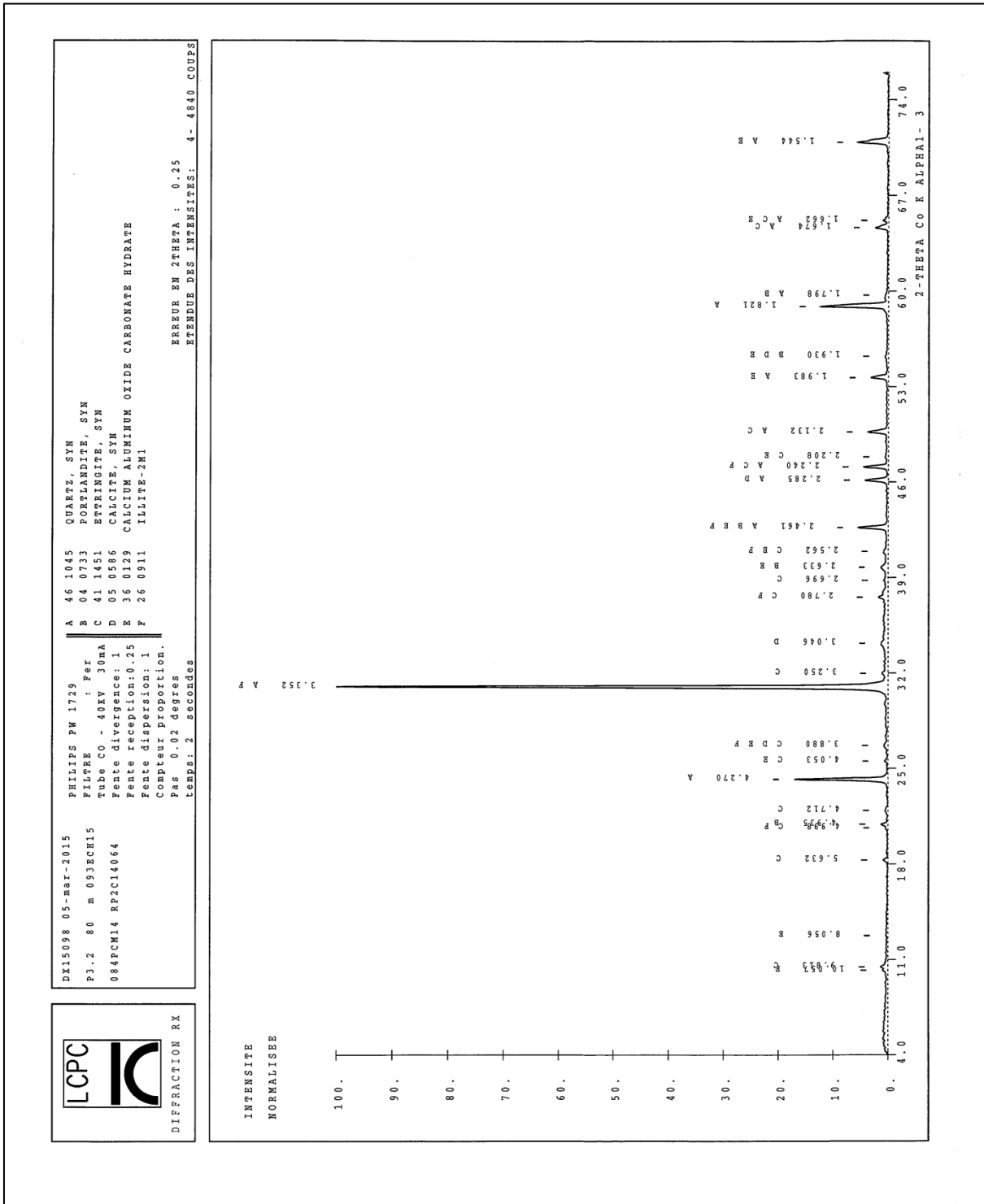
Annexe 1

Caractérisation des matériaux de l'étude à l'état initial

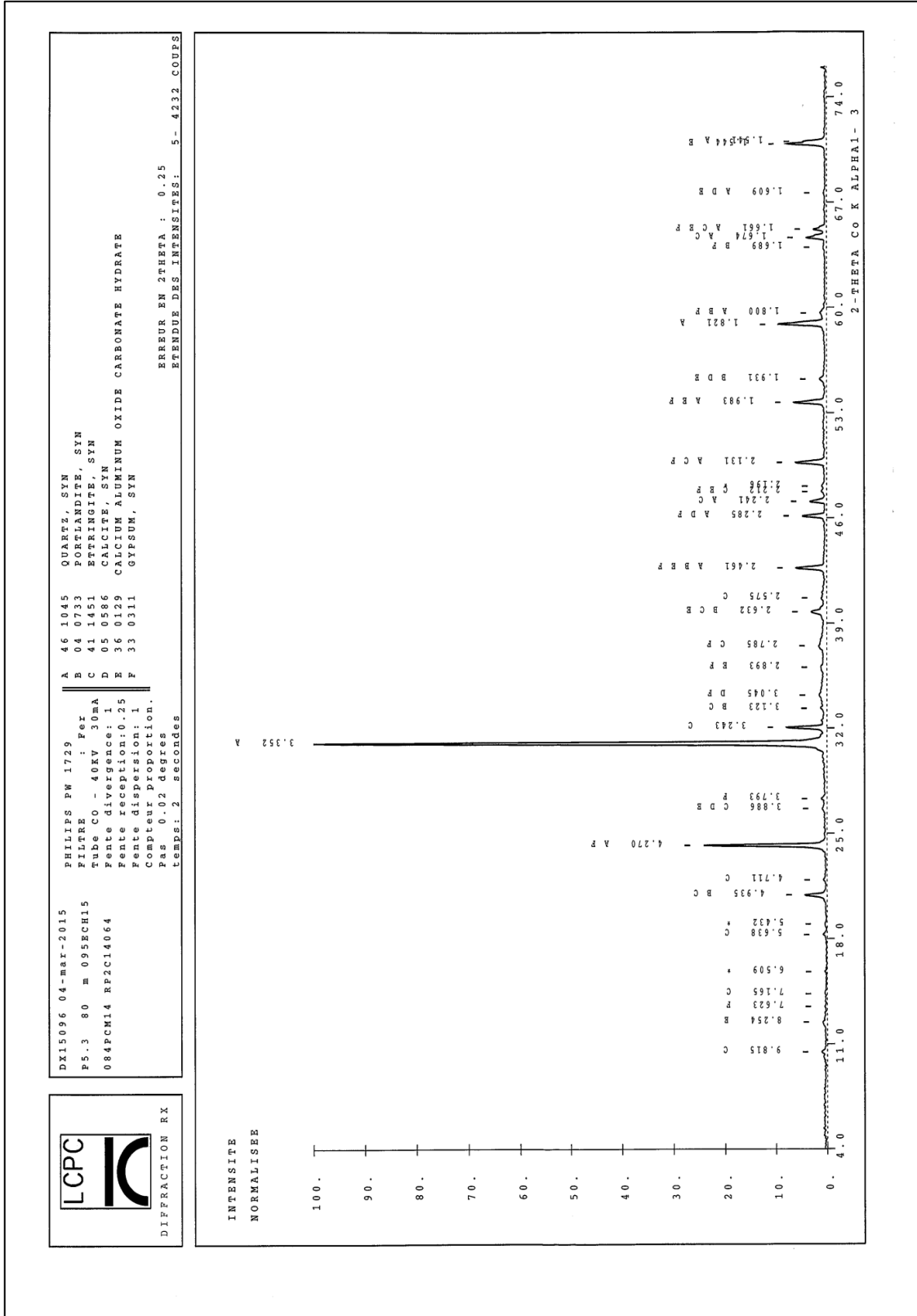
Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM I



Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM III

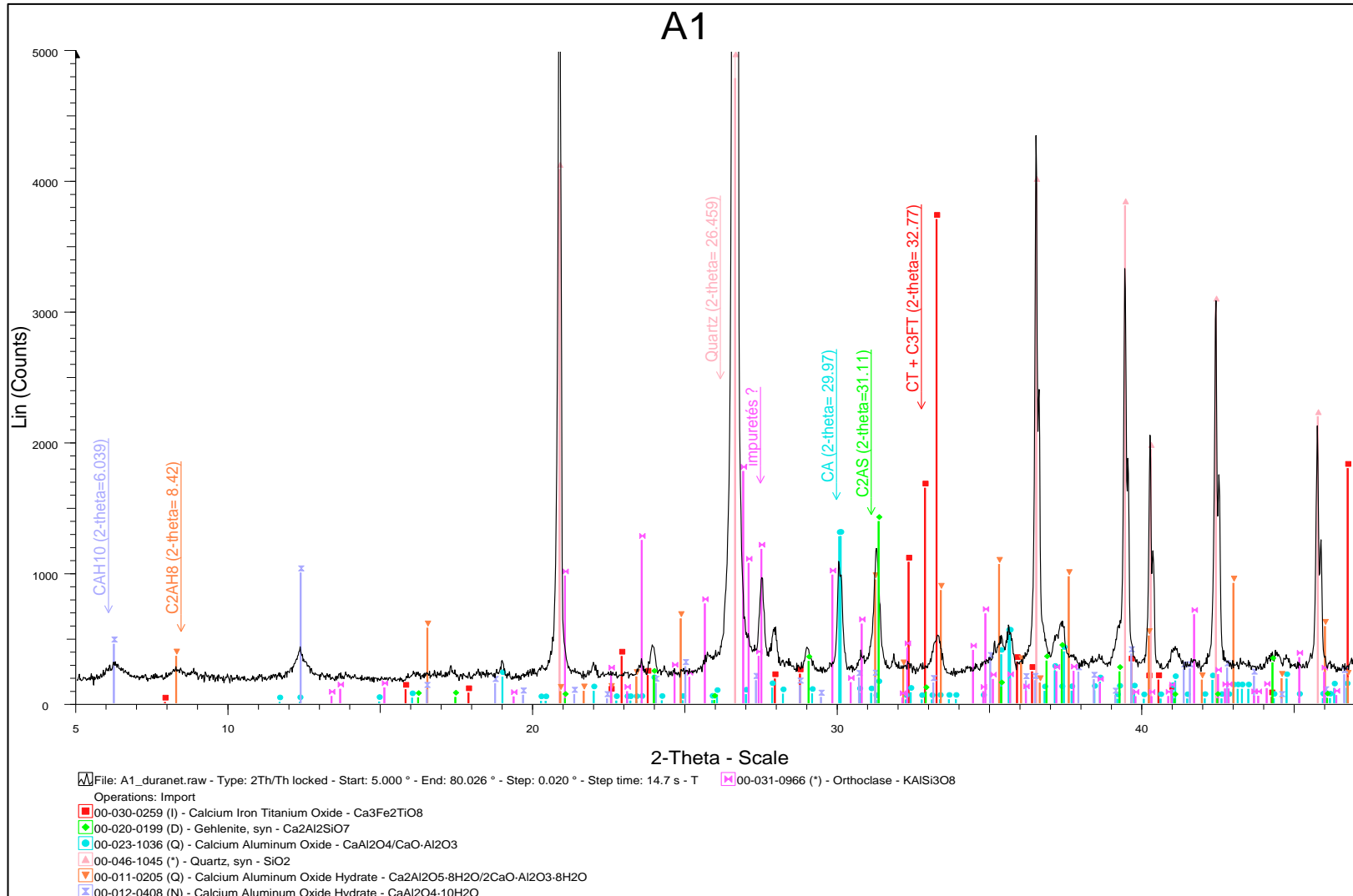


Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM V

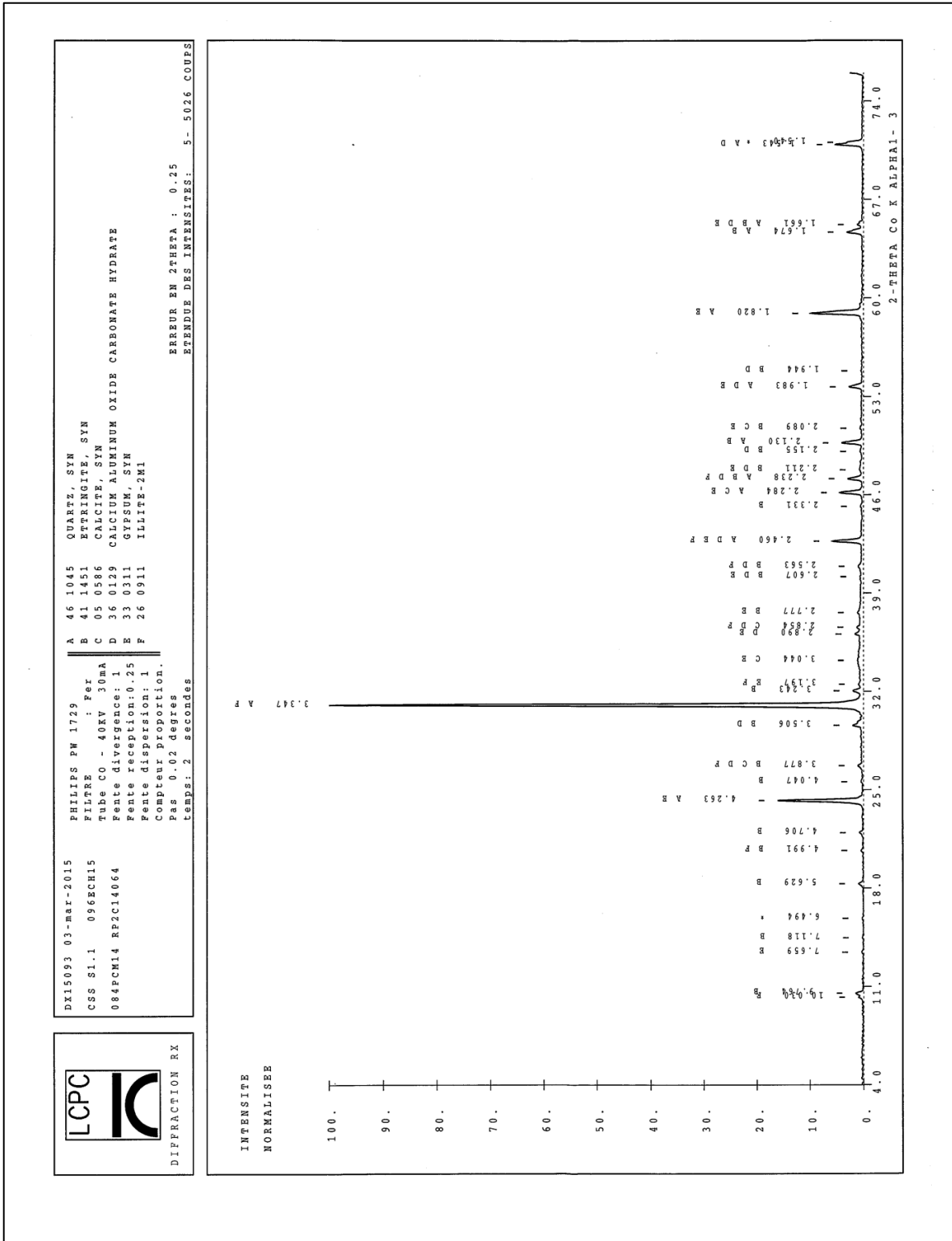


Annexe 1 : Caractérisation des matériaux de l'étude à l'état initial

Analyse DRX du mortier à base de ciment CAC

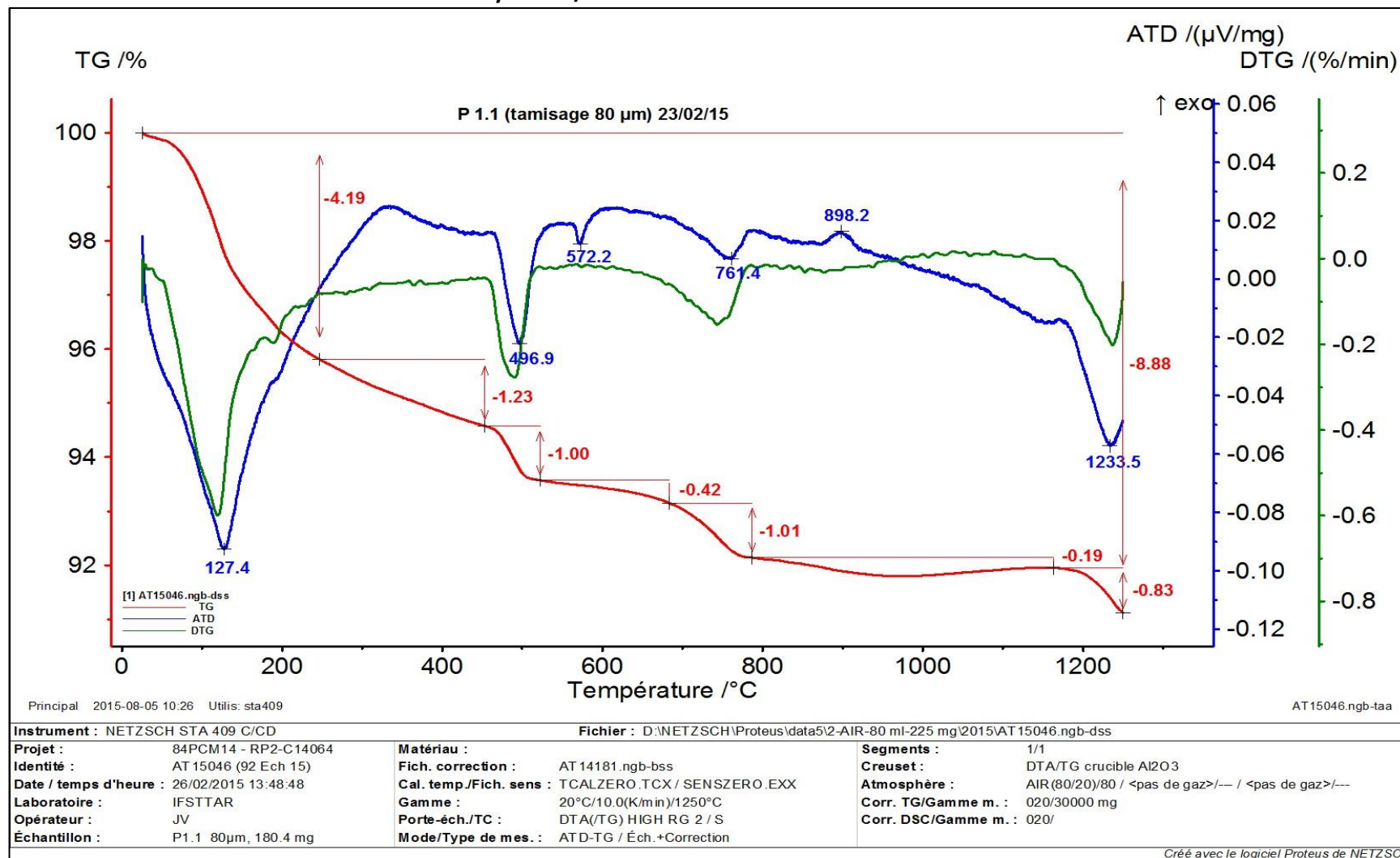


Analyse DRX du mortier à base de ciment CSS



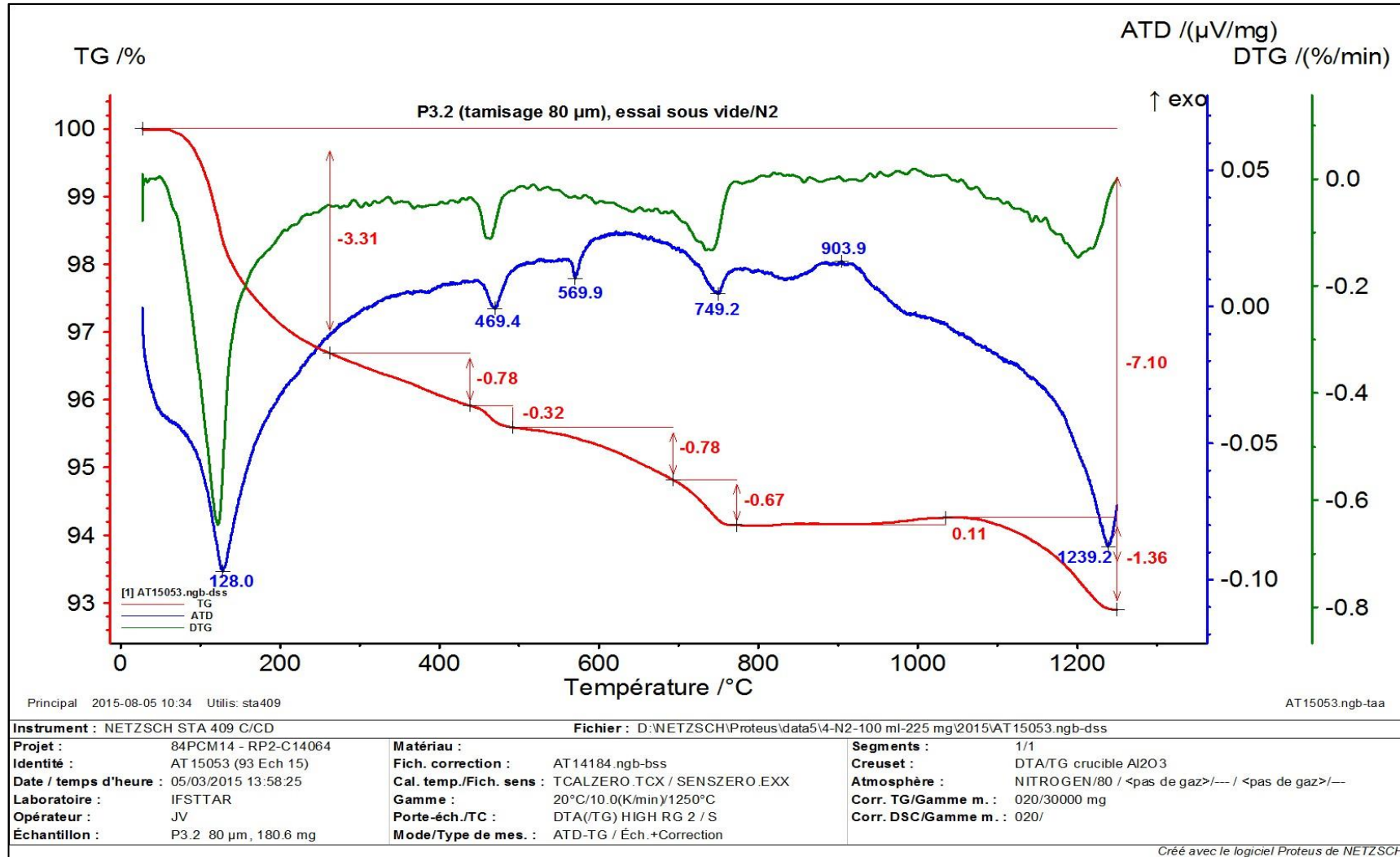
Annexe 1 : Caractérisation des matériaux de l'étude à l'état initial

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM I



Annexe 1 : Caractérisation des matériaux de l'étude à l'état initial

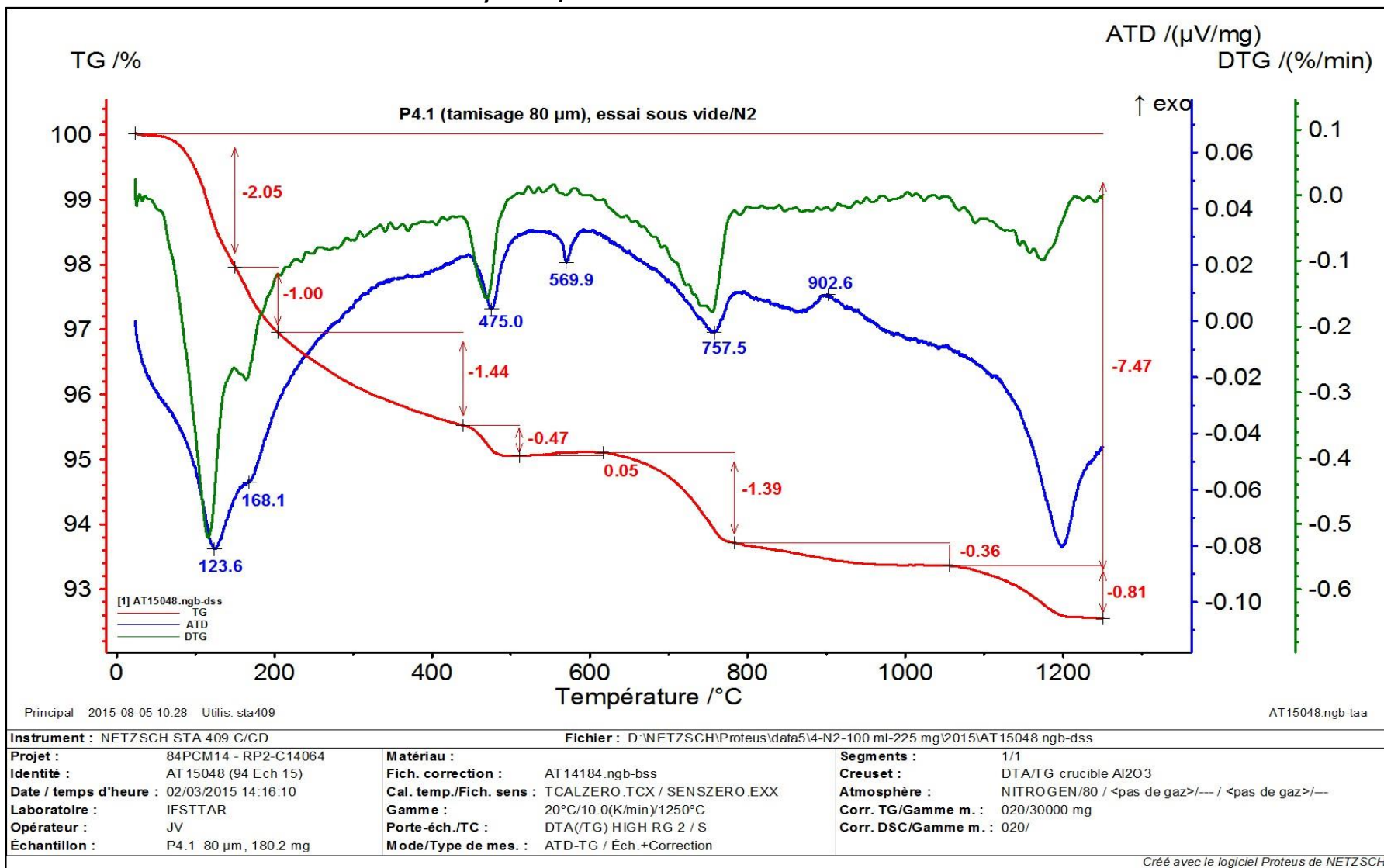
Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM III



*

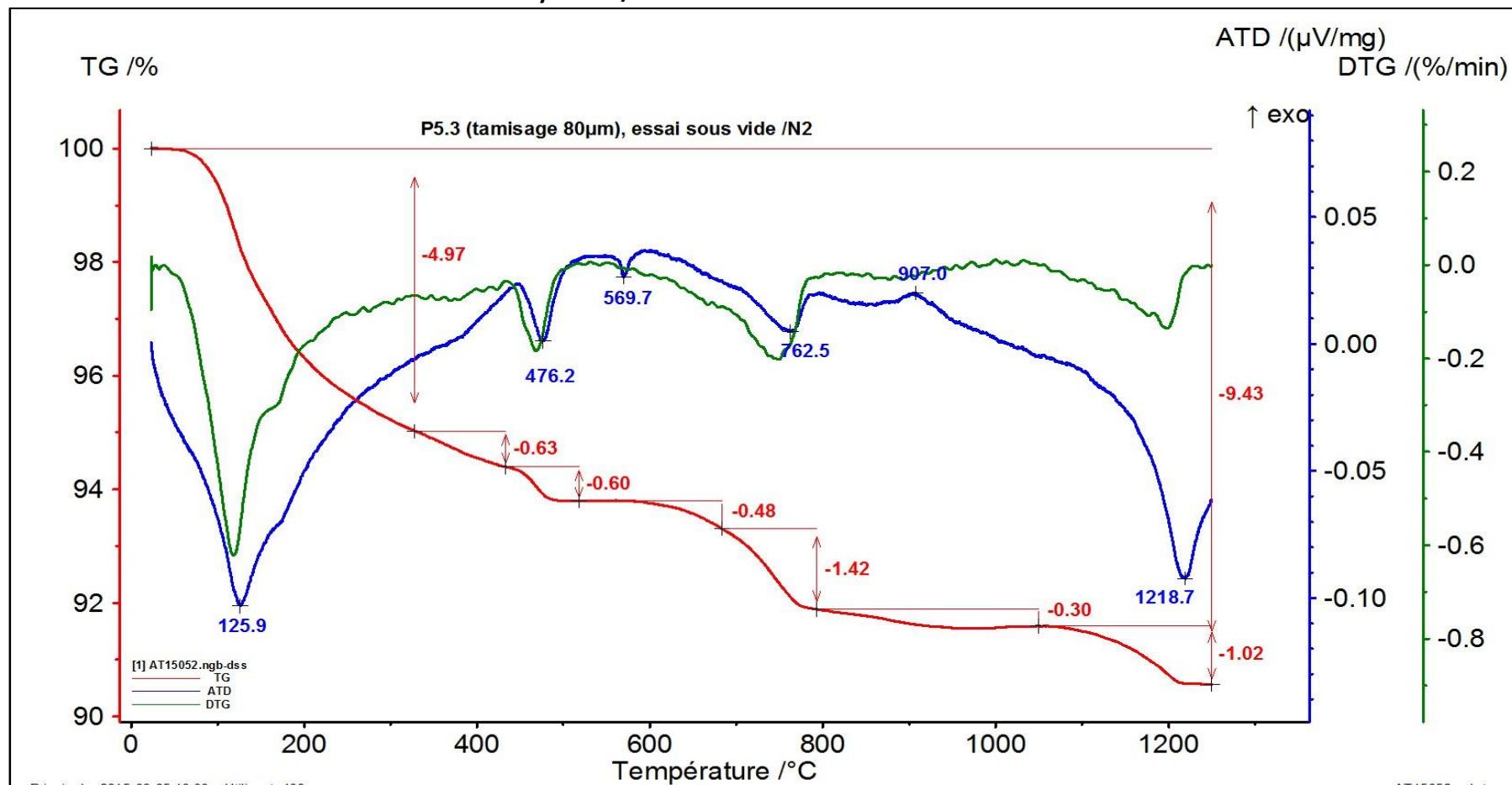
Annexe 1 : Caractérisation des matériaux de l'étude à l'état initial

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM IV



Annexe 1 : Caractérisation des matériaux de l'étude à l'état initial

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM V



Principal 2015-08-05 10:33 Utilis: sta409

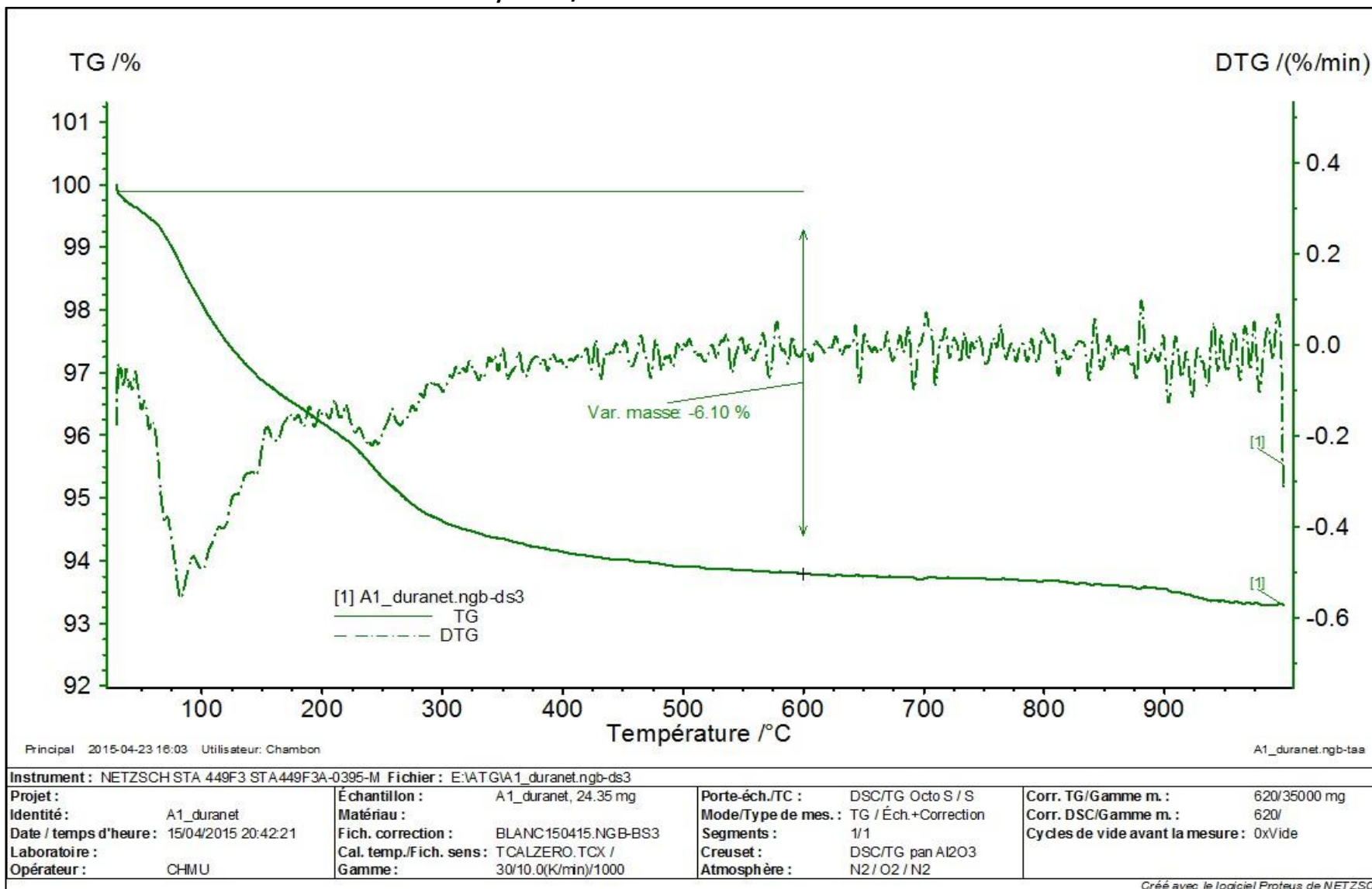
AT15052.ngb-taa

Instrument : NETZSCH STA 409 C/CD		Fichier : D:\NETZSCH\Proteus\data5\4-N2-100 ml-225 mg\2015\AT15052.ngb-dss	
Projet : 84PCM14 - RP2-C14064	Matériau :	Segments : 1/1	
Identité : AT 15052 (95 Ech 15)	Fich. correction : AT14184.ngb-bss	Creuset : DTA/TG crucible Al2O3	
Date / temps d'heure : 05/03/2015 09:38:10	Cal. temp./Fich. sens : TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX	Atmosphère : NITROGEN/80 / <pas de gaz>/--- / <pas de gaz>/---	
Laboratoire : IFSTTAR	Gamme : 20°C/10.0(K/min)/1250°C	Corr. TG/Gamme m. : 020/30000 mg	
Opérateur : JV	Porte-éch./TC : DTA/(TG) HIGH RG 2 / S	Corr. DSC/Gamme m. : 020/	
Échantillon : P5.3 80 µm, 180.6 mg	Mode/Type de mes. : ATD-TG / Éch.+Correction		

Créé avec le logiciel Proteus de NETZSCH

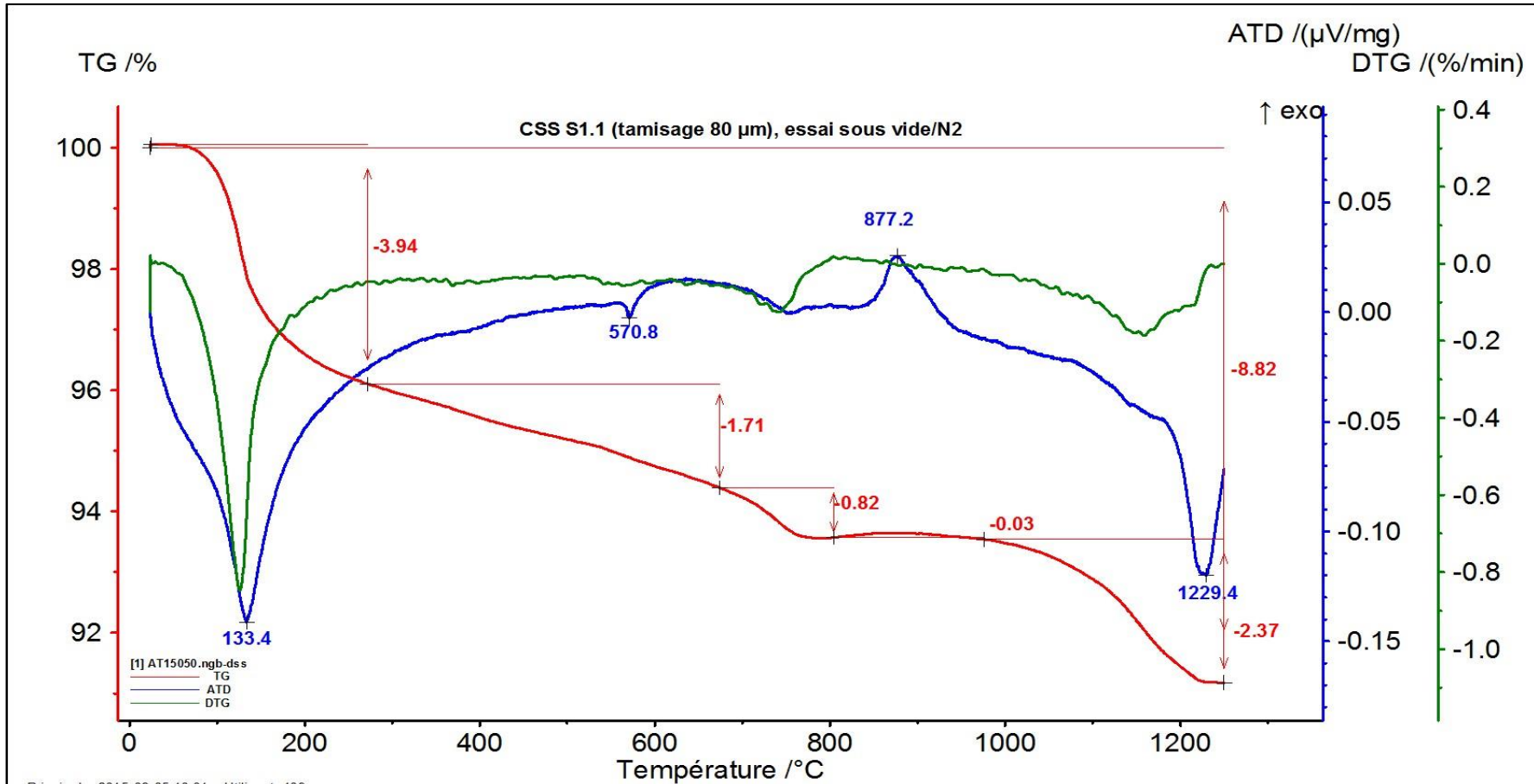
Annexe 1 : Caractérisation des matériaux de l'étude à l'état initial

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CAC



Annexe 1 : Caractérisation des matériaux de l'étude à l'état initial

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CSS

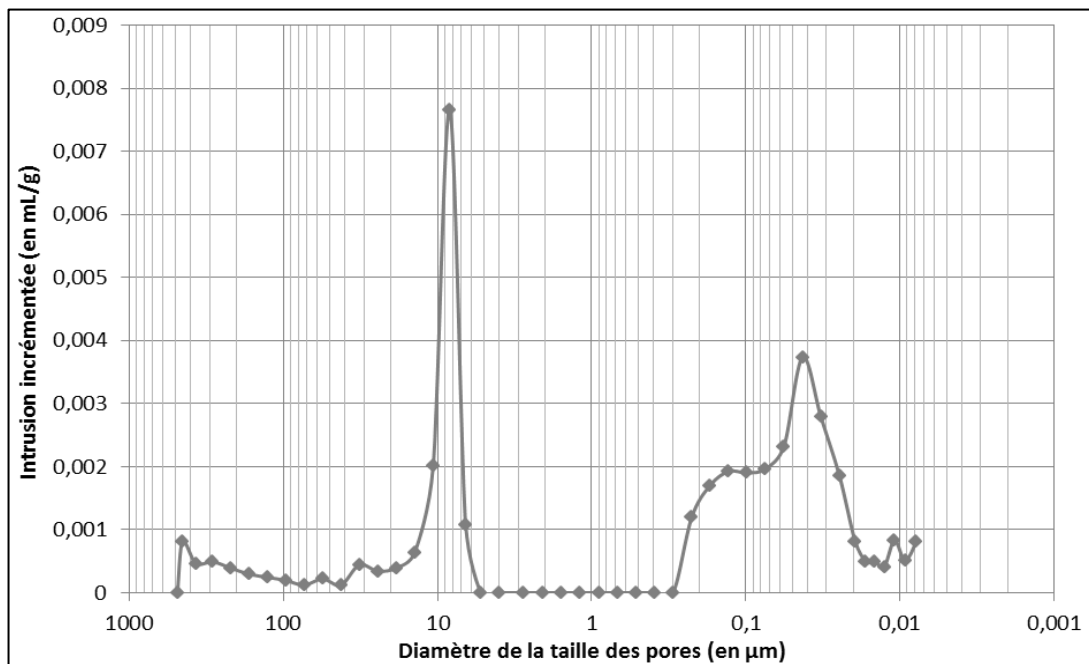


Instrument : NETZSCH STA 409 C/CD		Fichier : D:\NETZSCH\Proteus\data5\4-N2-100 ml-225 mg\2015\AT 15050.ngb-dss	
Projet : 84PCM14 - RP2-C14064	Matériau :	Segments : 1/1	
Identité : AT 15050 (96 Ech 15)	Fich. correction : AT14184.ngb-bss	Creuset : DTA/TG crucible Al2O3	
Date / temps d'heure : 03/03/2015 14:07:10	Cal. temp./Fich. sens : T CALZERO.TCX / SENSZERO.EXX	Atmosphère : NITROGEN/80 / <pas de gaz>/-- / <pas de gaz>/--	
Laboratoire : IFSTTAR	Gamme : 20°C/10.0(K/min)/1250°C	Corr. TG/Gamme m. : 020/30000 mg	
Opérateur : JV	Porte-éch./TC : DTA(TG) HIGH RG 2 / S	Corr. DSC/Gamme m. : 020/	
Échantillon : CSS S1.1 80 μm, 180.2 mg	Mode/Type de mes. : ATD-TG / Éch.+Correction		

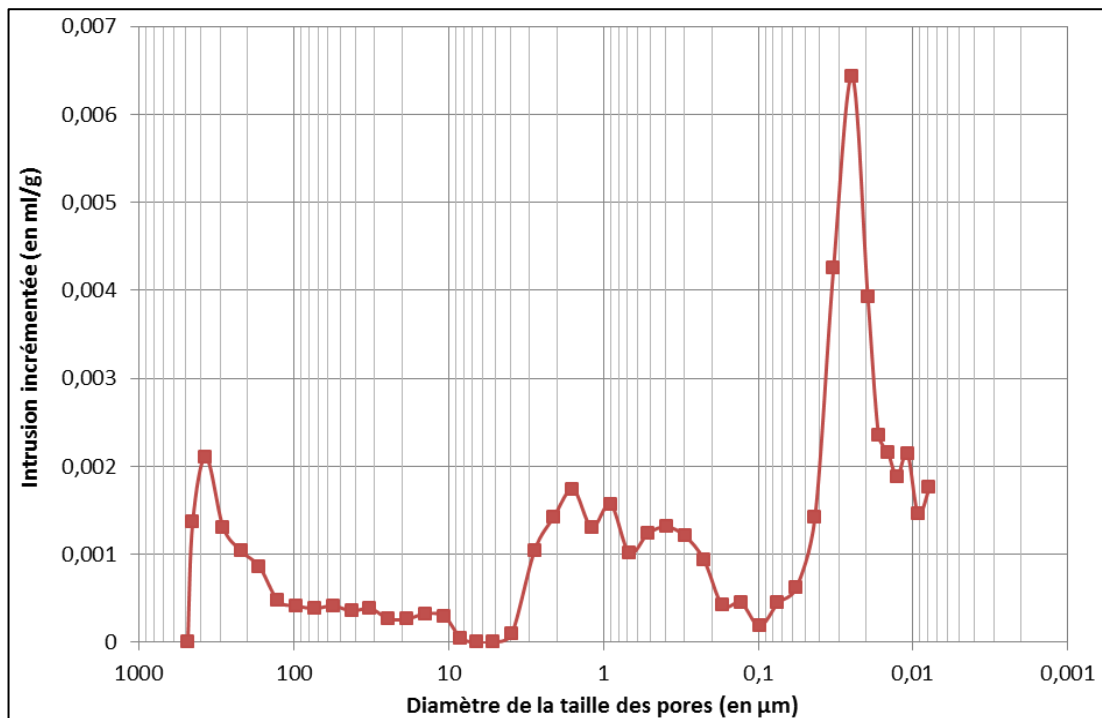
Créé avec le logiciel Proteus de NETZSCH

Répartitions de la taille des pores mesurées par porosimétrie par intrusion au mercure

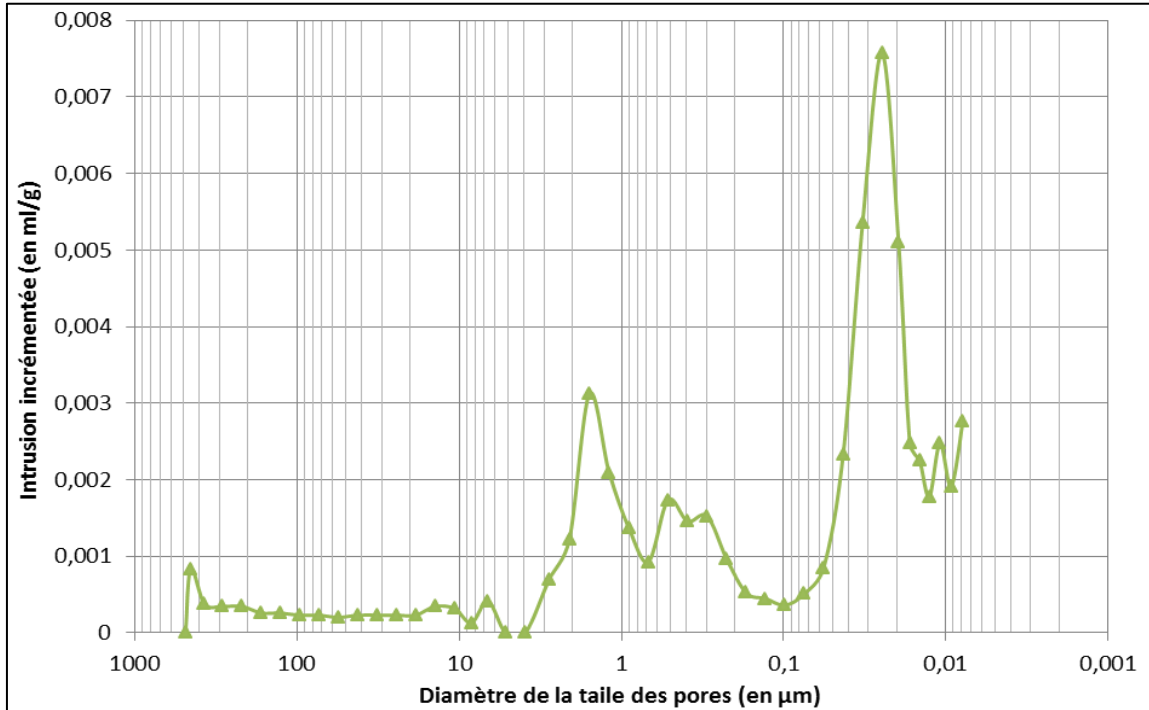
Mortier à base de ciment CEM I



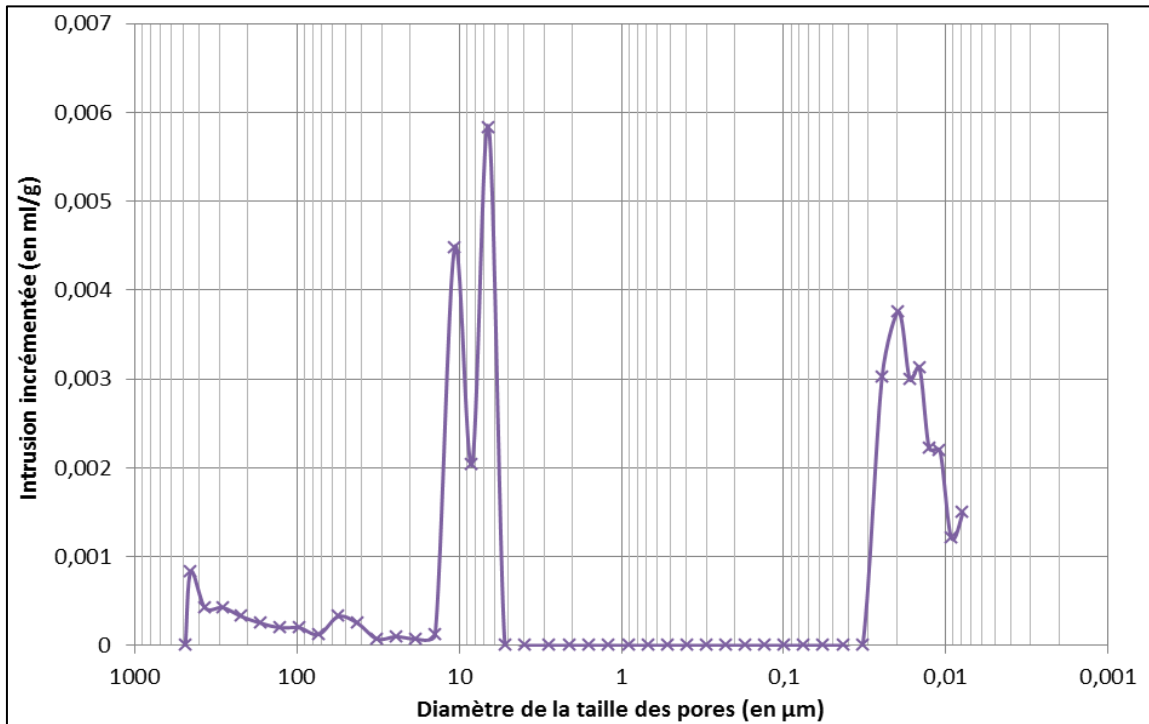
Mortier à base de ciment CEM III



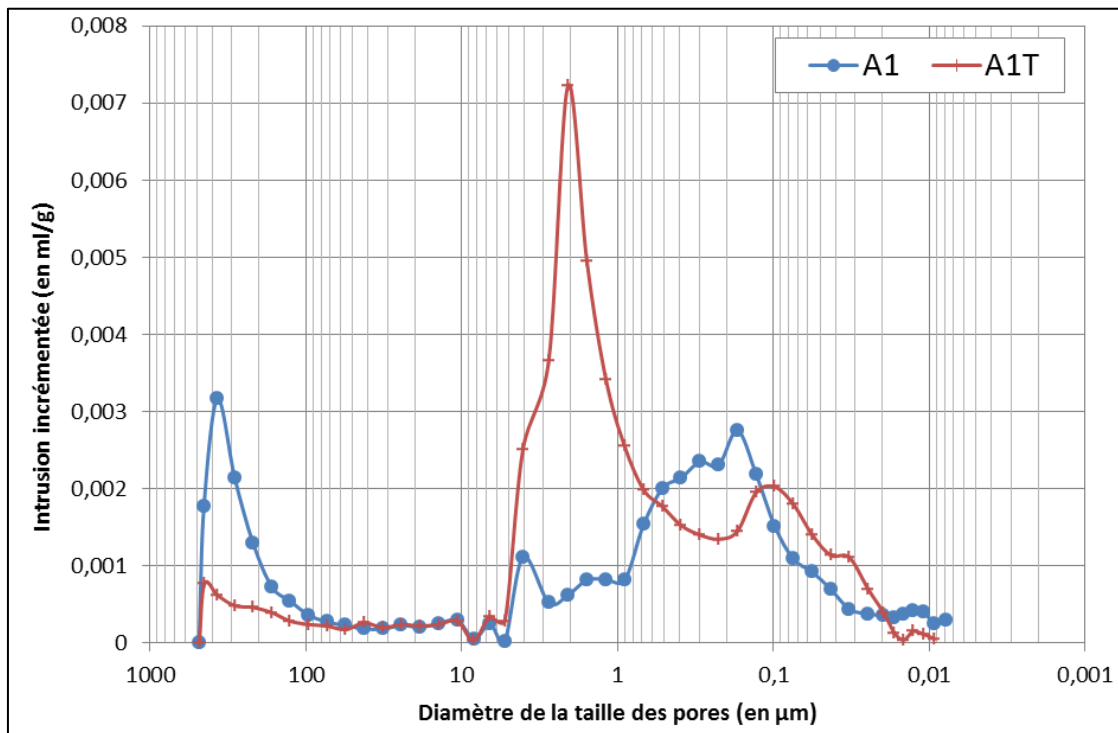
Mortier à base de ciment CEM IV



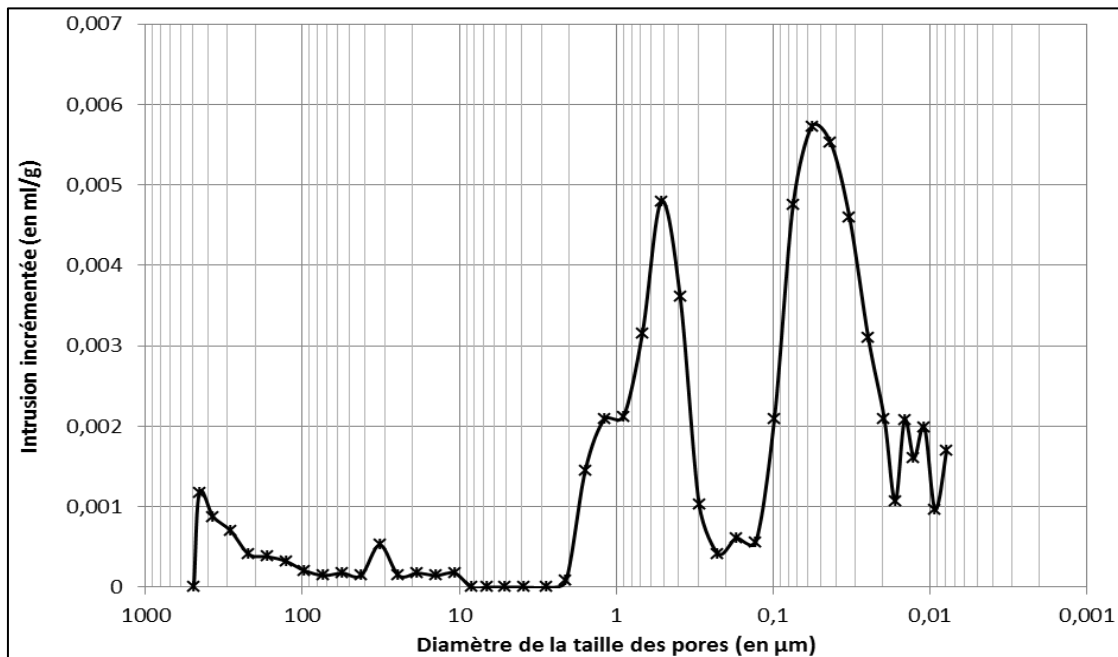
Mortier à base de ciment CEM V



Mortier à base de ciment CAC



Mortier à base de ciment CSS



Annexe 2

Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

AII.1. Introduction

Les espèces soufrées solides formées pendant l'oxydation abiotique de l' H_2S , ont été détectées lors d'une étude précédente (Chapitre IV) grâce au MEB couplé à l'EDX. Après 6 mois d'exposition des échantillons à l' H_2S , les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CAC et CSS sont recouverts d'une couche de cristaux de gypse, tandis que les mortiers à base de ciments CEM IV et CEM V provoquent la formation d'une couche de cristaux de soufre élémentaire mélangés avec des cristaux de gypse. D'autres techniques d'analyse ont été testées pour détecter ces espèces soufrées et les résultats obtenus sont présentés dans cette annexe. La spectroscopie Raman est utilisée afin de détecter des phases solides et de confirmer les précédents résultats. La chromatographie ionique est utilisée afin de quantifier les espèces soufrées formées lors de l'oxydation abiotique de l' H_2S au contact des différents mortiers après 6 mois d'exposition. Enfin, les analyses par DRX et ATG sont réalisées après les 6 mois d'essai afin d'avoir une quantification globale de la quantité de soufre formée. Des études de la littérature ont été réalisées sur la quantification des espèces soufrées formées lors de l'exposition de matériaux cimentaires à l' H_2S par chromatographie par perméation de gel (GPC) et mènent à des résultats divers et dépendants des conditions environnementales (*Antony et al., 2010; Joseph et al., 2012, Jiang et al., 2014, Jiang et al., 2015*).

AII.2. Mise en place des protocoles de détection et de quantification des espèces soufrées

AII.2.1. Détection des phases présentes dans la couche d'altération par spectroscopie Raman

Des analyses en spectroscopie Raman ont été menées sur les échantillons exposés 6 mois à l' H_2S en coupe transversale (mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS), afin de détecter les phases présentes dans la couche d'altération, et de confirmer les résultats obtenus au MEB dans le chapitre IV, grâce à des cartographies. Cette technique permet notamment de détecter des phases solides et non uniquement des éléments. Toutes ces analyses ont été réalisées par l'équipe du laboratoire LGE à l'UPEM.

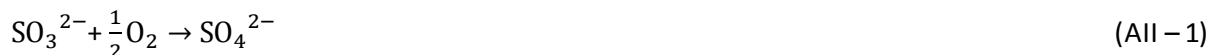
AII.2.2. Détection et quantification de ces espèces par chromatographie ionique

AII.2.2.1. Détermination des temps de rétention et étalonnage

Des analyses par chromatographie ionique ont été réalisées pour quantifier les espèces soufrées formées lors du traitement abiotique des différents types de mortiers de l'étude. Pour cela, une optimisation du protocole de détection des principaux ions soufrés (sulfates, thiosulfates et sulfites) a été menée au laboratoire LGE de l'université Paris-Est (Figure AII-1 et Tableau AII-1) (*Prochet,*

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

2015). Un étalonnage des ions sulfate, sulfite et thiosulfate est ensuite mis en place, en vue de la quantification de ces espèces. L'étalonnage des ions sulfite engendre des difficultés car ils s'oxydent en ions sulfate très rapidement (Figure AII-2). Grâce à la réaction d'oxydation des ions sulfite en ions sulfate (Equation A2 – 1), l'étalonnage des ions sulfite est alors possible.



Les droites d'étalonnage obtenues sont présentées dans la Figure AII-3.

Des essais pour étalonner les ions tétrathionate ont aussi été menés, mais la détection de ces ions est confondue avec celle des ions thiosulfate. La quantification est donc difficile mais leur détection est possible (Figure AII-4). En effet, la présence des ions tétrathionate dans une solution contenant aussi des ions thiosulfate, entraîne la formation d'un pic dont la forme diffère de celle obtenue dans le cas d'une solution contenant uniquement des ions thiosulfate.

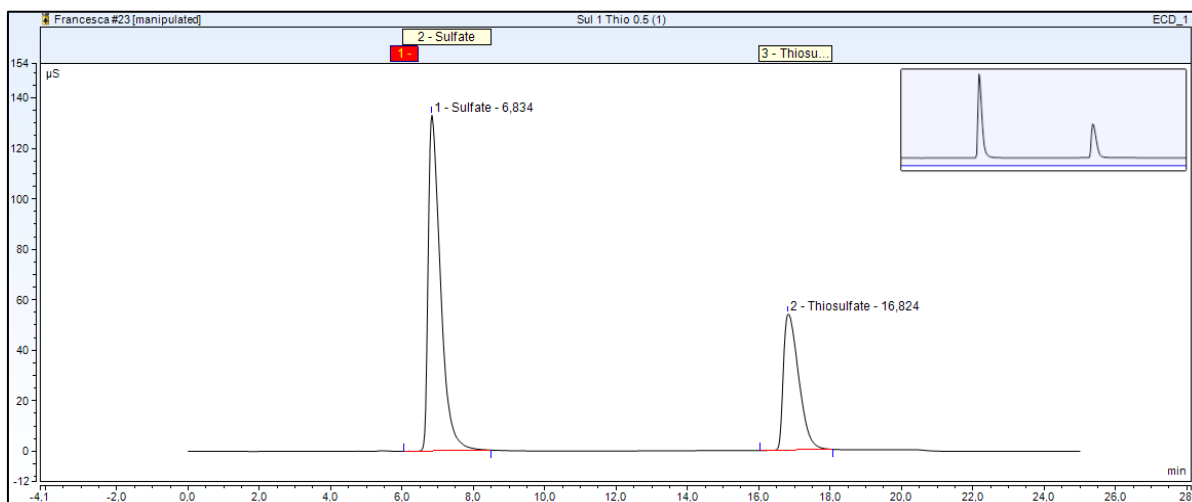


Figure AII-1 : Chromatogramme obtenu pour la détection des ions sulfate et thiosulfate

Tableau AII-1 : Caractéristiques de l'analyse par chromatographie ionique et temps de rétention obtenus pour les ions sulfate et thiosulfate

Eluant	KOH	
Débit	0.4 mL/min	
Gradient	38 mM	0-8 min
	80 mM	8-18 min
Retention times		
Sulfate	7 min	
Thiosulfate	17 min	

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces sulfurées lors des essais abiotiques

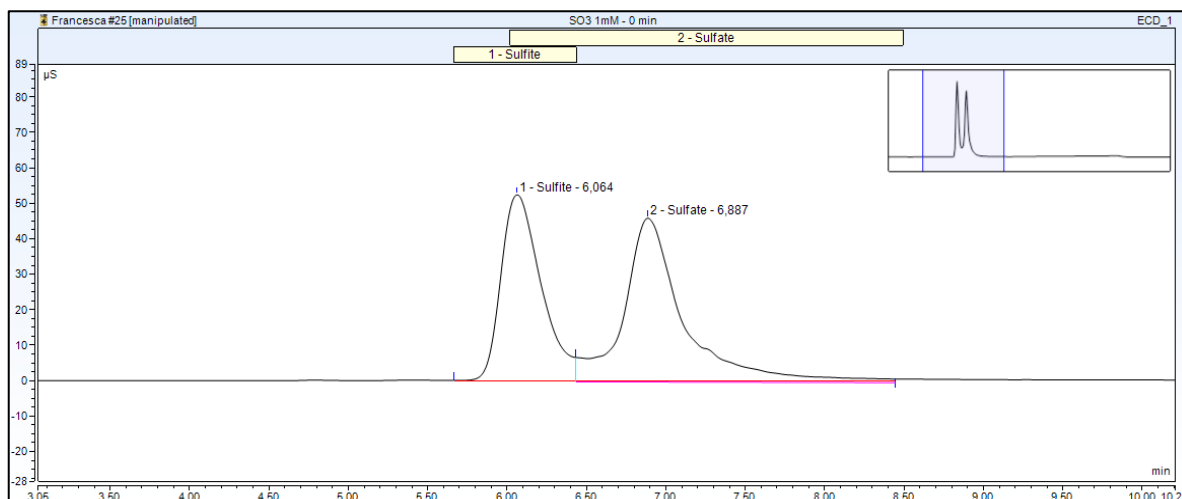


Figure All-2 : Chromatogramme obtenu après injection d'une solution contenant uniquement des ions sulfite

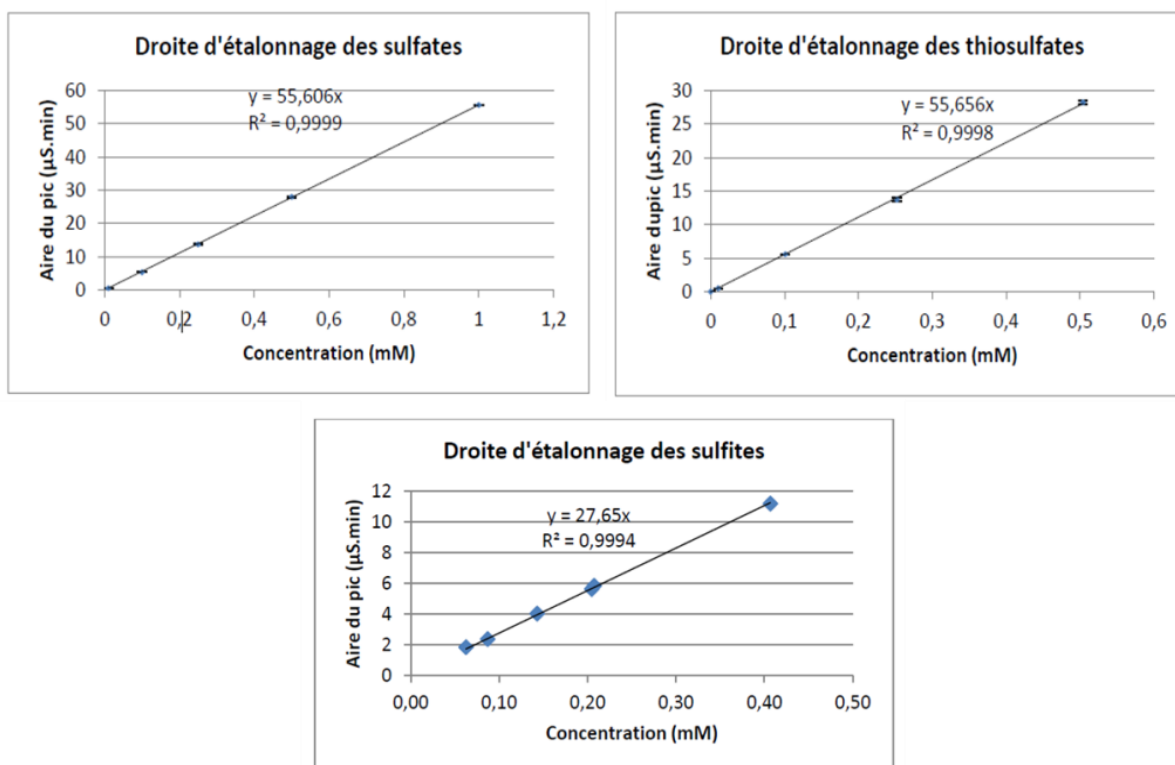


Figure All-3 : Droites d'étalonnages des différentes espèces sulfurées étudiées (ions sulfate, thiosulfate et sulfite), extrait de Prochet (2015).

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces sulfurées lors des essais abiotiques

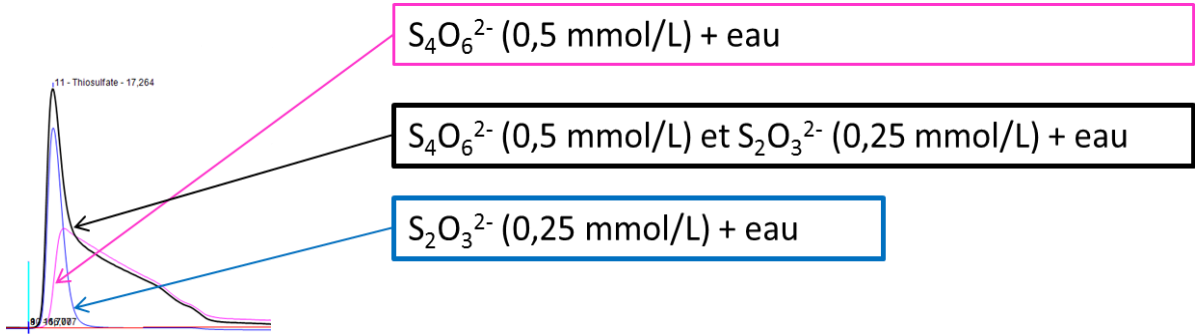


Figure All-4 : Présence des ions tétrathionate et thiosulfate dans de l'eau pure.

All.2.2.2. Analyse des échantillons de mortiers par chromatographie ionique

Le premier protocole envisagé pour quantifier les espèces sulfurées à la surface des échantillons de mortiers, était de dissoudre totalement les échantillons dans de l'acide nitrique et de comparer les résultats obtenus pour les échantillons témoins et pour les échantillons exposés 6 mois à l' H_2S . Ces analyses ont nécessité des pré-tests, permettant de déterminer la stabilité des espèces sulfurées dans le temps, lorsqu'elles sont dissoutes dans de l'acide nitrique. Différents tests, consistant à analyser des solutions contenant des ions sulfate et thiosulfate dans de l'acide nitrique à différents temps (immédiatement après dissolution, 1 jour après et 1 semaine après), ont été réalisés et ont montré que les espèces étudiées (ions sulfate et thiosulfate) sont stables dans le temps et qu'aucune oxydation n'a lieu (Figure All-5). Ce résultat n'est pas valable pour les ions sulfite qui s'oxydent aussi en ions sulfate, en présence d'acide nitrique. De plus, d'autres analyses ont montré que le gypse et l'ettringite dissout dans l'acide nitrique menaient à une composition majoritaire en ions sulfate et que le soufre élémentaire était insoluble dans cet acide (Figure All-6).

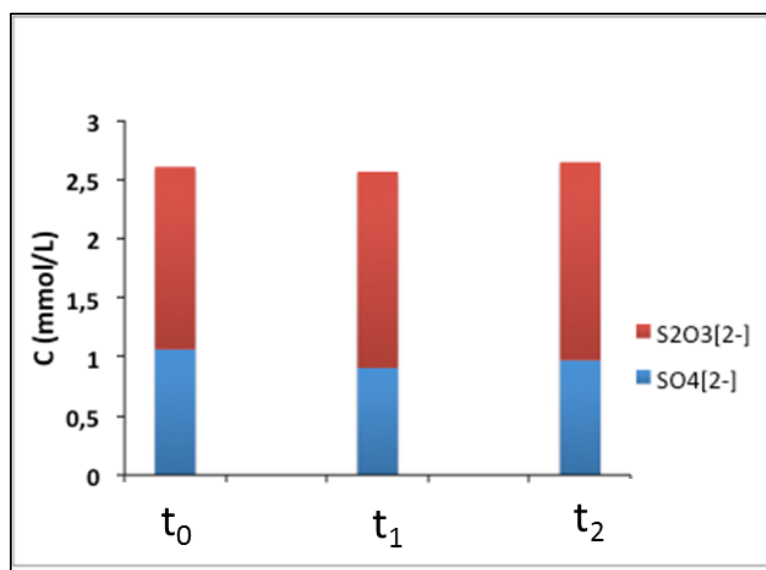


Figure All-5 : Quantification des ions sulfate et thiosulfate pour des solutions contenant ces deux espèces dissoutes dans l'acide nitrique, immédiatement après dissolution (t_0), 1 jour après (t_1) et 1 semaine après (t_2).

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

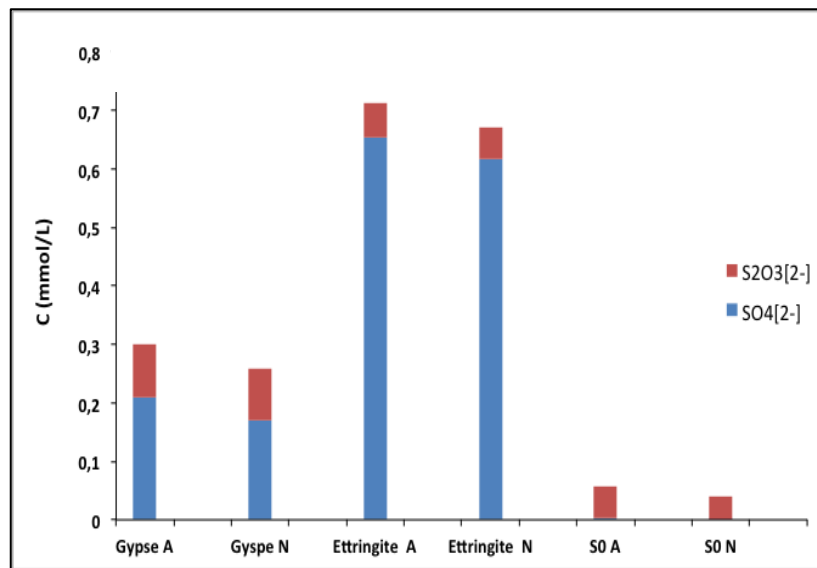


Figure All-6 : Quantification des ions sulfate et thiosulfate pour des solutions contenant du gypse, de l'ettringite et du soufre élémentaire, dissouts dans l'acide nitrique.

Des analyses par chromatographie ionique et par ICP ont donc été effectuées sur les solutions acides obtenues après la dissolution complète du matériau cimentaire (échantillons témoins et exposés 6 mois à l'H₂S). Les résultats en chromatographie ionique et en ICP, ne montraient pas de différences significatives entre les échantillons témoins et les échantillons exposés 6 mois à l'H₂S. En effet, la couche d'altération formée lors des essais abiotiques ne représente qu'une infime partie de l'échantillon. Cette méthode a donc été abandonnée.

Un deuxième protocole, mis en place au laboratoire LGE de l'UPEM (Ambrosio, 2016), a donc été envisagé. Les principales étapes de ce protocole sont représentées dans la Figure All-7.

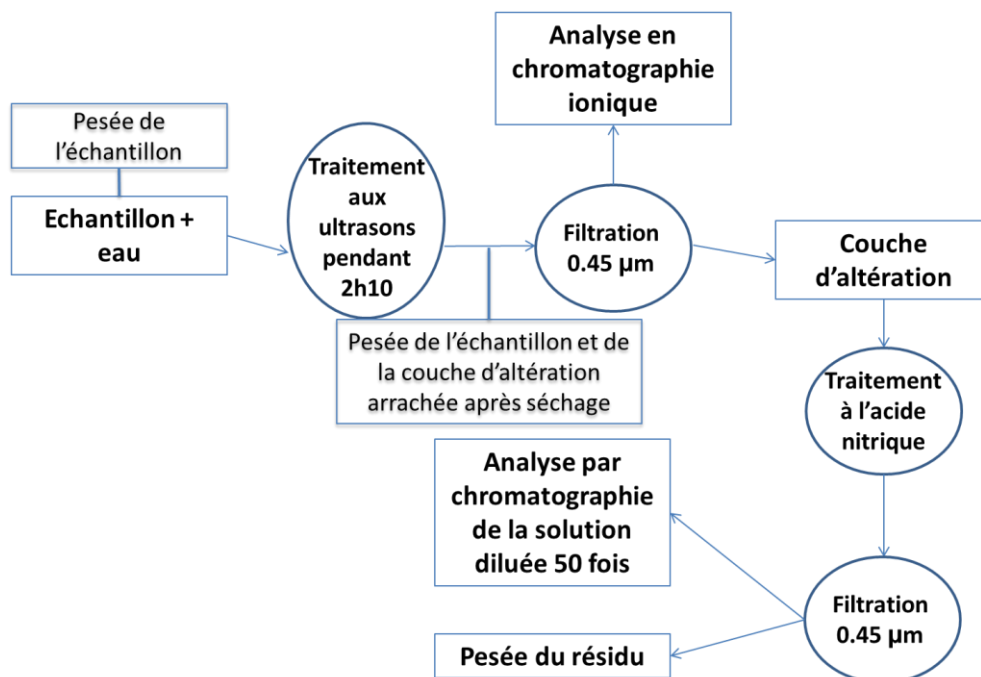


Figure All – 7 : Principales étapes du protocole pour les analyses en chromatographie ionique.

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

En vue des résultats précédents, le but de ce nouveau protocole est de séparer la couche d'altération formée lors de l'exposition à l' H_2S pendant 6 mois des différents mortiers du matériau sain, afin de quantifier les espèces soufrées présentes dans cette couche d'altération. La méthode choisie pour séparer ces deux entités est l'utilisation d'un bain à ultrasons. Les échantillons sont pesés secs avant le traitement aux ultrasons. Ils sont ensuite plongés dans un récipient contenant 100 mL d'eau ultra pure et sont placés dans le bain à ultrasons.

Différents essais ont été effectués afin d'optimiser le temps de traitement aux ultrasons, menant au décollage optimal de la couche d'altération. Pour cela, différents temps de traitement ont été testés (30 min, 1 h, 1h30, 2h et 2h30). L'échantillon solide a ensuite été observé en coupe transversale au MEB, afin de détecter une diminution de l'épaisseur ou une disparition de la couche d'altération. A la suite de ces essais, le temps optimal a été fixé à 2h30 avec une fréquence de 35 kHz.

Le liquide restant est ensuite filtré à 0,22 micromètres (filtre millipore HVLP) puis analysé en chromatographie ionique. Cette analyse permet de déterminer et de quantifier les espèces soufrées solubles dans l'eau. La partie solide qui s'est détachée de l'échantillon et qui est récupérée par filtration, est pesée après séchage, ainsi que l'échantillon. Ensuite, la couche d'altération récupérée est dissoute dans l'acide nitrique à 2% et la solution obtenue est diluée 50 fois, pour éviter que le pic des ions nitrates éclipsent les pics des espèces soufrées que l'on veut détecter. La solution obtenue est alors analysée par chromatographie ionique (Figure AII-8). Ainsi, toutes les espèces soufrées solubles dans l'eau et dans l'acide nitrique devaient être quantifiées avec ce protocole. L'espèce soufrée qui n'est pas prise en compte dans ces analyses est le soufre élémentaire, insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique (Figure AII-6).

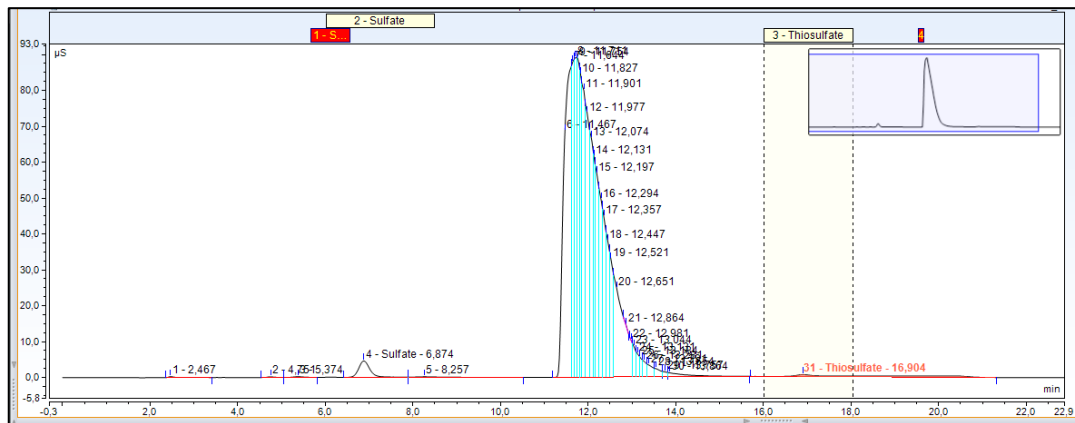


Figure AII-8 : Chromatogramme obtenu pour la solution contenant la couche d'altération formée sur les mortiers, dissoute dans de l'acide nitrique

AII.2.3. Quantification des espèces soufrées formées par ATG

Des analyses par ATG sont réalisées sur les échantillons de mortiers exposés 6 mois à l' H_2S dans des conditions abiotiques. Une analyse par DRX est réalisée afin de confirmer les résultats obtenus par ATG. Les diffractogrammes et thermogrammes obtenus pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS sont présentés à la fin de cet annexe.

AII.3. Résultats

AII.3.1. Détection des phases solides présentes dans la couche d'altération par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet pour les échantillons de mortiers à base de ciment CEM I (Figure AII-9), la détection d'une couche de gypse située au-dessus d'une couche de calcite. La présence de la couche de gypse confirme les résultats obtenus au MEB. En revanche, la couche de calcite n'avait pas été détectée précédemment. La formation de cette couche n'est pas surprenante puisque ces mortiers ont été exposés deux mois à l'air libre durant leurs cures. La formation du gypse peut donc aussi provenir des ions calcium de la calcite qui se dissout en milieu trop acide. Pour les échantillons de mortiers à base de ciment CEM III (Figure AII-10), le gypse et la calcite sont aussi détectés. La présence du gypse confirme les résultats obtenus au MEB. En revanche, contrairement aux observations pour les mortiers à base de ciment CEM I, ces deux phases se forment aux mêmes endroits. Concernant les échantillons de mortiers à base de ciment CEM IV (Figure AII-11), la pénétration du gypse dans la matrice cimentaire lors de l'exposition à l' H_2S , précédemment observée au MEB, est confirmée par l'analyse Raman. La calcite se forme et pénètre aussi dans la matrice cimentaire. L'analyse Raman des échantillons de mortiers à base de ciment CEM V mène à la détection d'une couche de gypse à la surface de l'échantillon, confirmant ainsi les observations faites au MEB (Figure AII-12). Cette analyse mène aussi à la détection de la calcite qui n'est pas formée en couche à la surface de l'échantillon comme pour les échantillons de mortiers à base de ciments CEM I et CEM III, mais qui pénètre dans la matrice cimentaire comme pour les échantillons de mortiers à base de ciment CEM IV. Les analyses Raman des échantillons de mortiers à base de ciments CAC et CSS confirment aussi les observations réalisées au MEB, avec la formation du gypse lors de l'exposition de ces deux mortiers à l' H_2S (Figure AII-13 et Figure AII-14). Ce gypse pénètre dans la matrice cimentaire pour le mortier à base de ciment CAC et forme une couche en surface pour le mortier à base de ciment CSS, comme le montrait les analyses MEB du Chapitre IV. La calcite est aussi détectée pour ces deux types de mortiers, et se forme sous le gypse. Pour le ciment CAC, la phase AH_3 est détectée en surface et en profondeur de l'échantillon, se mélangeant avec le gypse. Une couche de gypse et d' AH_3 mélangés s'est donc formée à la surface de l'échantillon à base de ciment CAC, montrant une présence du gypse en surface, moins uniforme pour le mortier à base de ciment CAC que pour les autres mortiers de l'étude (CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CSS).

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

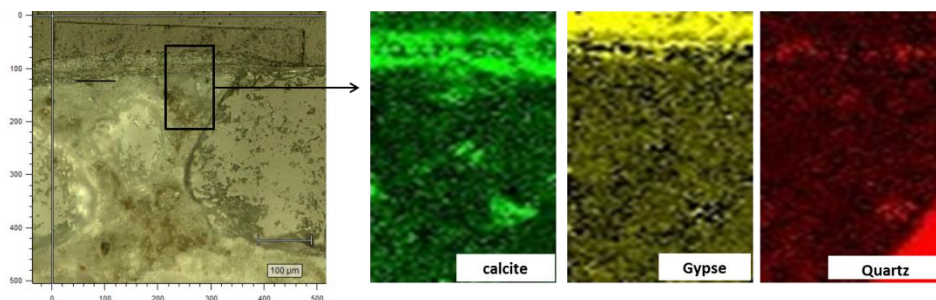


Figure All-9 : Image au microscope optique et cartographies associées pour le gypse (jaune), la calcite (vert) et le quartz (rouge) grâce à la spectroscopie Raman, réalisées sur une partie de la couche d'altération du mortier à base de ciment CEM I exposé 6 mois à l' H_2S seul.

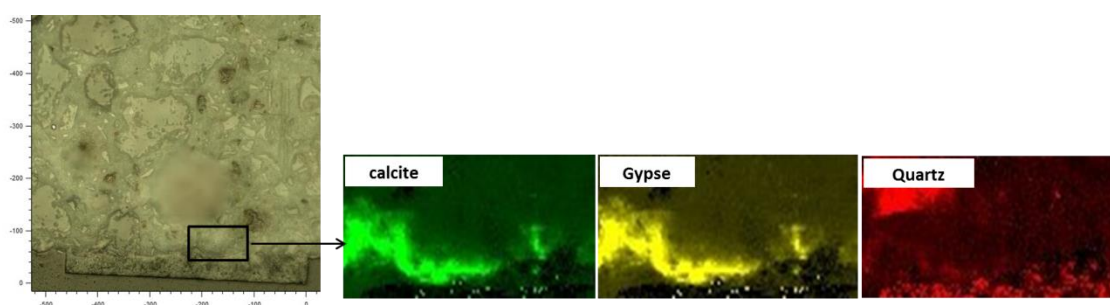


Figure All-10 : Image au microscope optique et cartographies associées pour le gypse (jaune), la calcite (vert) et le quartz (rouge) grâce à la spectroscopie Raman, réalisées sur une partie de la couche d'altération du mortier à base de ciment CEM III exposé 6 mois à l' H_2S seul.

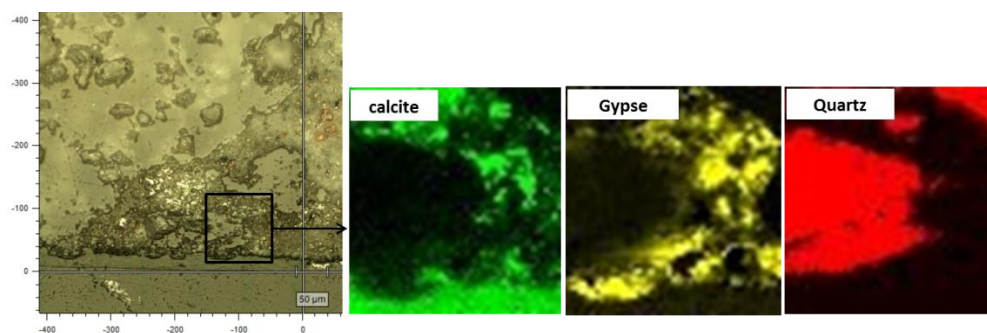


Figure All-11 : Images au microscope optique et cartographies associées pour le gypse (jaune), la calcite (vert) et le quartz (rouge) grâce à la spectroscopie Raman, réalisées sur une partie de la couche d'altération du mortier à base de ciment CEM IV exposé 6 mois à l' H_2S seul.

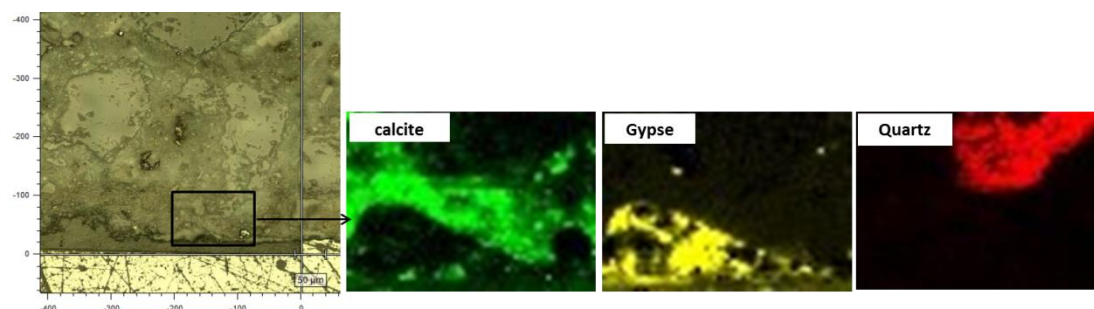


Figure All-12 : Image au microscope optique et cartographies associées pour le gypse (jaune), la calcite (vert) et le quartz (rouge) grâce à la spectroscopie Raman, réalisées sur une partie de la couche d'altération du mortier à base de ciment CEM V exposé 6 mois à l' H_2S seul.

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

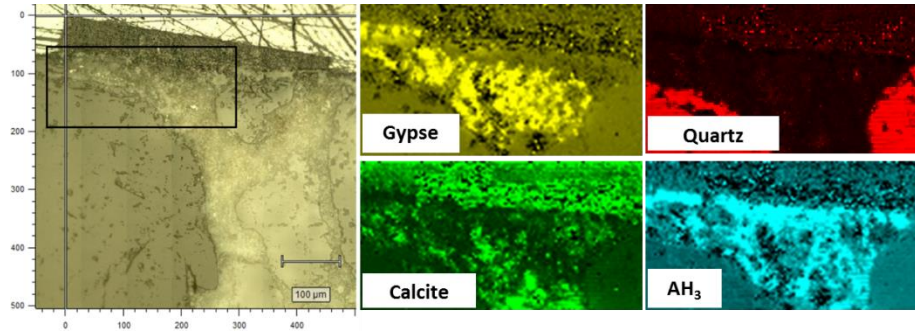


Figure All-13 : Image au microscope optique et cartographies associées pour le gypse (jaune), la calcite (vert), la gibbsite (bleu) et le quartz (rouge) grâce à la spectroscopie Raman, réalisées sur une partie de la couche d'altération du mortier à base de ciment CAC exposé 6 mois à l' H_2S seul.

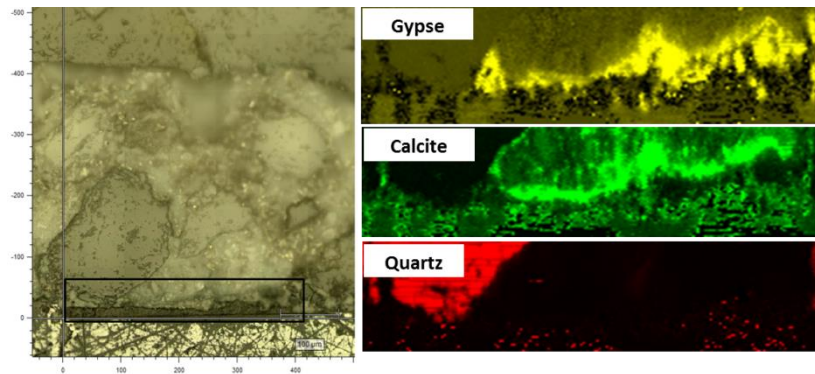


Figure All-14 : Image au microscope optique et cartographies associées pour le gypse (jaune), la calcite (vert) et le quartz (rouge) grâce à la spectroscopie Raman, réalisées sur une partie de la couche d'altération du mortier à base de ciment CSS exposé 6 mois à l' H_2S seul.

All.3.2. Détection du type d'espèces soufrées et quantification par chromatographie ionique

Les premiers résultats obtenus à partir des analyses réalisées avec la chromatographie ionique sur les échantillons de mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS témoins et exposés 6 mois à l' H_2S seul, sont tous extraits du rapport de stage de Francesca Ambrosio (Ambrosio, 2016). Les échantillons de mortiers sous forme de tranches de $2 \times 2 \times 0,2$ cm, subissent un traitement aux ultrasons durant 2h30. Ces derniers sont donc pesés avant et après ce traitement et les pertes de masse mesurées pour l'ensemble des matériaux sont présentées dans la Figure All-15. Ce traitement est répété deux fois sur deux échantillons différents pour chaque type de matériaux cimentaires (« Sample A » et « Sample B »).

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

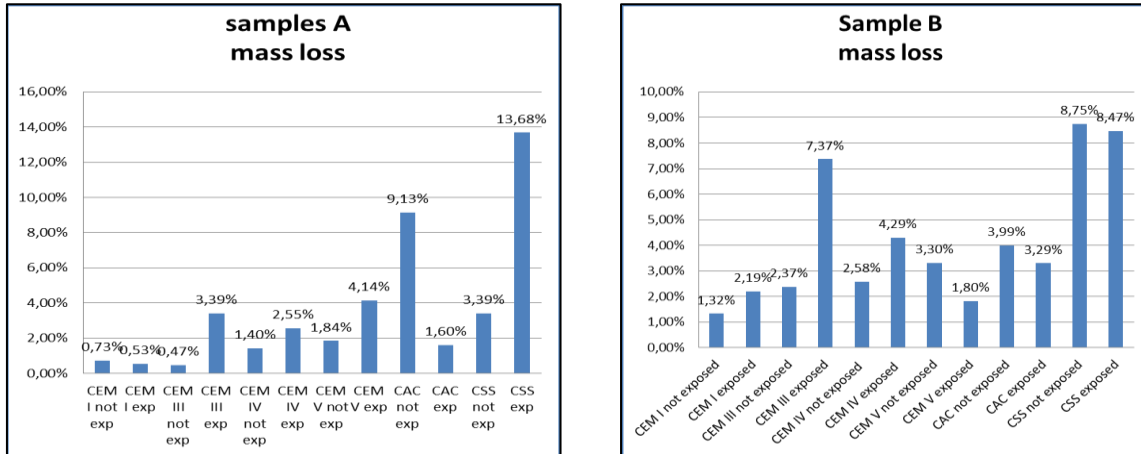
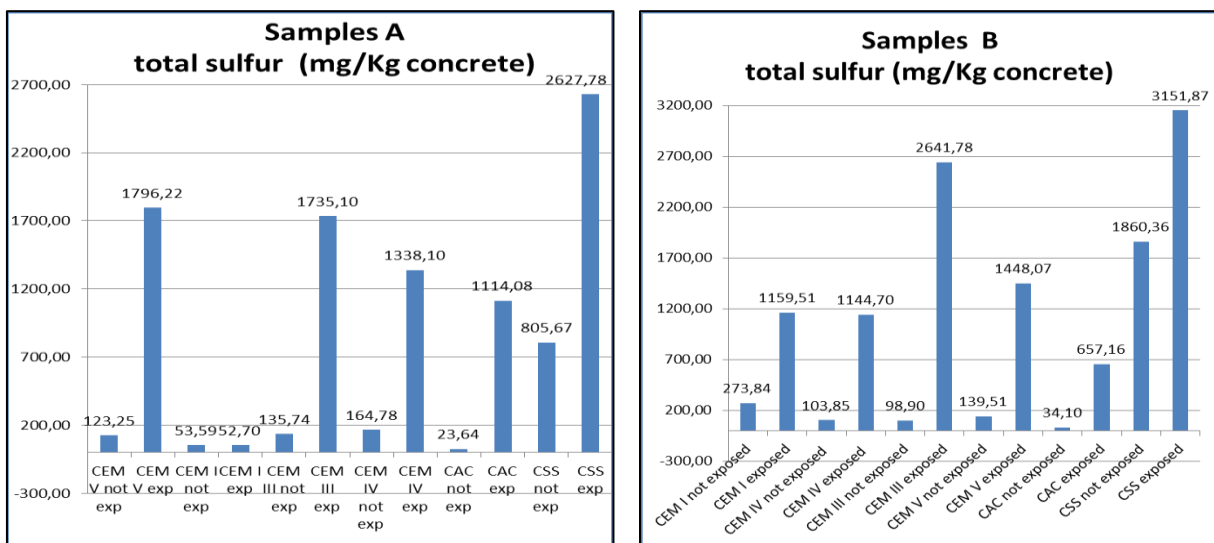


Figure All-15 : Pertes de masse obtenues après 2h30 de traitement aux ultrasons sur tous les échantillons. Ce traitement est répété deux fois (échantillons A et B).

Les deux traitements aux ultrasons réalisés dans les mêmes conditions, ne mènent pas aux mêmes pertes de masse, montrant que soit les échantillons de même nature n'ont pas tous la même épaisseur de couche d'altération ou soit que le traitement aux ultrasons n'agit pas de la même manière à chaque essai. Les pertes de masse devraient être plus grandes lorsque les échantillons ont été exposés à l'H₂S, car les espèces soufrées formées lors de l'exposition devraient se détacher de l'échantillon de mortier plus facilement. Mais, la tendance inverse est observée pour certains matériaux cimentaires. Le fait que les résultats ne soient pas répétables et que les échantillons exposés perdent pour certains types de matériaux, moins de masse que les échantillons témoins, met en évidence que la mesure de la perte de masse manque de précision pour apporter une information à ce sujet.

La quantité totale et la composition des espèces soufrées solubles dans l'eau détectées par la chromatographie ionique après un traitement aux ultrasons, sont présentées dans la Figure All-16, pour l'ensemble des matériaux étudiés.



Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

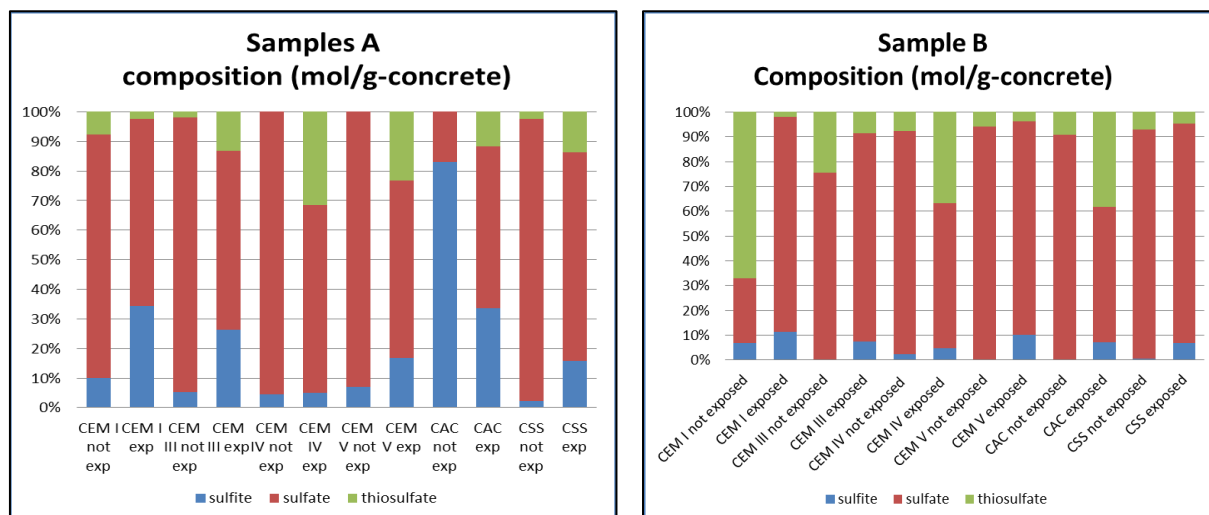


Figure AII – 16 : Quantité totale d'espèces soufrées solubles dans l'eau lors du traitement aux ultrasons et composition obtenue pour les tranches de mortiers témoins et exposées 6 mois à l' H_2S , à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS.

Les résultats obtenus montrent que lorsque les échantillons ont été exposés à l' H_2S , une quantité d'espèces soufrées plus grande s'est dissoute dans l'eau lors du traitement aux ultrasons, que lorsque les échantillons n'ont pas été exposés. La répartition du type d'espèces soufrées pour les différents échantillons montre que pour les deux essais réalisés (« Sample A » et « Sample B »), les ions sulfate sont les plus représentés, que les échantillons aient été exposés ou non à l' H_2S et quel que soit le type de matériau cimentaire. Les observations au MEB du chapitre IV ont montré que des cristaux de gypse se sont formés sur tous les types de matériau cimentaire lorsqu'ils ont subi un traitement abiotique de 6 mois à l' H_2S . La détection d'ions sulfate pour les échantillons exposés fait référence aux ions sulfate présents dans le gypse, soluble dans l'eau. Mais ces ions sulfate sont aussi détectés pour les échantillons non exposés. Cela provient probablement de l'oxydation des ions sulfite, présent dans le matériau avant exposition (une majorité d'ions sulfite a en effet été détectée lors de la dissolution complète des matériaux cimentaires témoins dans l'acide nitrique) en ions sulfate (Equation AII – 1). La quantification est donc difficile, mais au vu de la quantité plus importante d'espèces soufrées solubles dans l'eau pour les échantillons exposés (Figure AII-15), une partie des ions sulfate détectés correspond bien à ceux des cristaux de gypse formant la couche d'altération et confirment les résultats obtenus au MEB (Chapitre IV).

Après traitement aux ultrasons des échantillons et analyses par chromatographie ionique des espèces soufrées dissoutes dans l'eau pure lors de ce traitement, la partie solide qui s'est détachée de l'échantillon est dissoute dans l'acide nitrique, afin de détecter l'intégralité des espèces soufrées. Les résultats obtenus mettent en évidence une présence majoritaire d'ions sulfate pour les couches d'altération des échantillons exposés et non exposés (Figure AII-17). Pour les échantillons exposés, les ions sulfate proviennent de la dissolution totale dans l'acide nitrique du gypse contenu dans la couche d'altération (Figure AII-6) et confirment les résultats obtenus dans le chapitre IV. La présence des ions sulfate dans la couche décollée des échantillons témoins lors du traitement aux ultrasons, est justifiée par le fait que les ions sulfites se sont probablement oxydés en ions sulfate pendant les analyses. Mais la partie solide qui s'est détachée des échantillons témoins ne correspond pas à une couche d'altération. Ce résultat est donc difficile à exploiter. D'autre part, les ions thiosulfates sont présents en proportion globalement plus faible que les ions sulfates. Les études de la littérature sont

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

en accord avec la présence minoritaire des ions thiosulfates et la présence majoritaire des ions sulfates lors du traitement abiotique à l'H₂S d'échantillons de mortiers à base de ciment CEM I (Antony et al., 2010 ; Joseph et al., 2012, Jiang et al., 2014, Jiang et al., 2015).

La comparaison précise entre chaque type de ciment est difficile puisque la quantité d'espèces soufrées détectées et la répartition du type d'espèces soufrées ne sont pas identiques d'un essai à l'autre et que la partie solide récupérée après le traitement aux ultrasons représente une très faible masse.

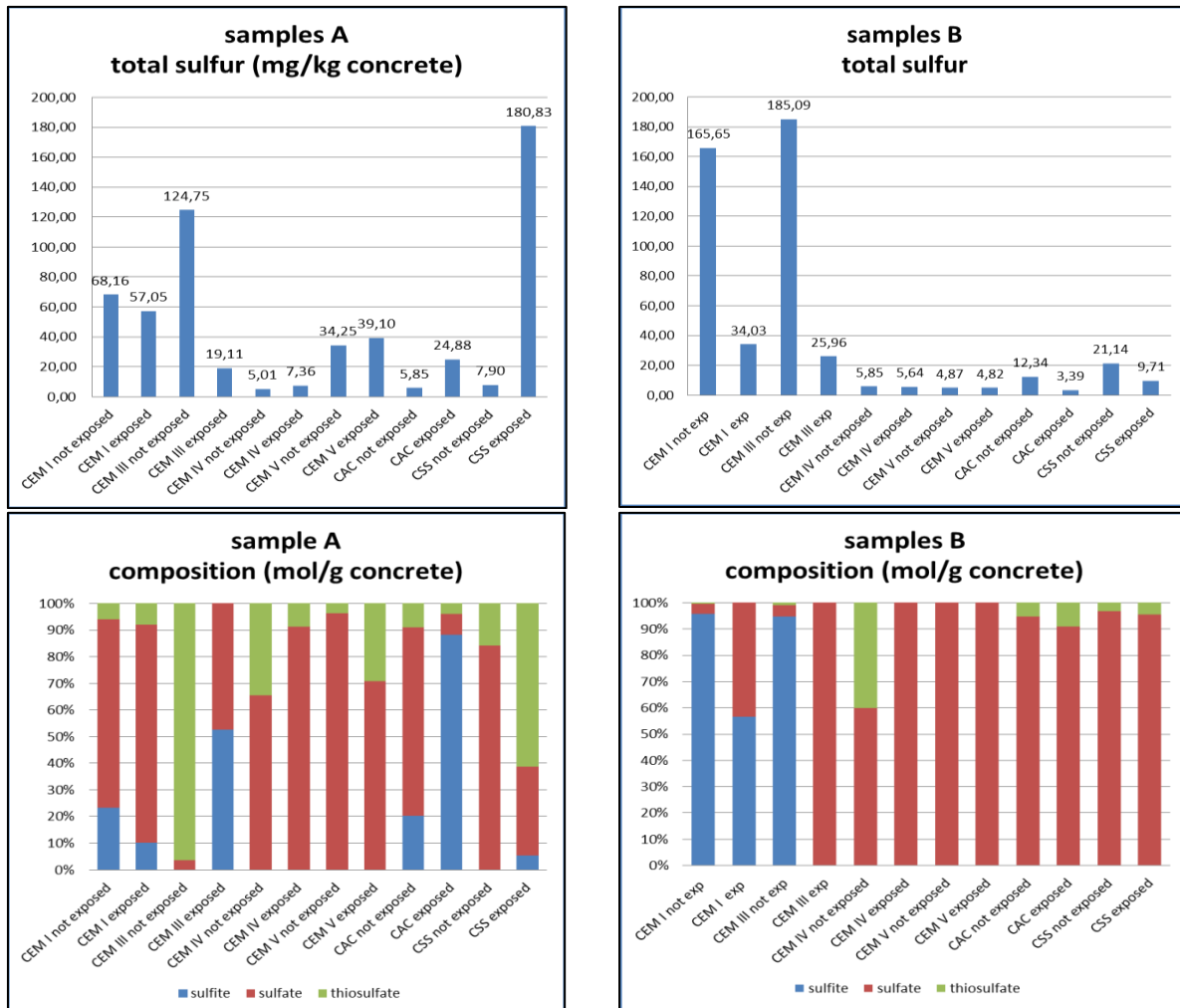


Figure AII – 17 : Quantité totale d'espèces soufrées détectées par la chromatographie ionique réalisée deux fois et composition des couche d'altération des échantillons de mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS témoins ou exposés 6 mois à l'H₂S seul, après dissolution dans l'acide nitrique.

AII.3.3. Quantification des espèces soufrées par ATG

Les différentes pertes de masse obtenues par ATG pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS sont présentées dans le Tableau AII-2 et sont comparées à celles obtenues pour le mortier à l'état initial.

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Tableau AII-2 : Résultats obtenus à partir des ATG des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS à l'état initial et exposés 6 mois à l'H₂S.

	Perte de masse (20-220°C) (%)	Teneur en portlandite (%)	Teneur en calcite (%)	Perte de masse (> 1200°C) (%)
CEM I initial	4,2	4,1	2,3	0,83
CEM I H₂S	7,2	3,3	2,6	1,3
CEM III initial	3,3	1,3	1,5	1,4
CEM III H₂S	6,2	0	1,4	2,6
CEM IV initial	3,1	1,9	3,2	0,8
CEM IV H₂S	5,7	0	2,4	2,1
CEM V initial	5,0	2,5	3,2	1,0
CEM V H₂S	6,4	0	1,9	2,5
CAC initial	6,4	-	-	-
CAC H₂S	9,6	-	2,4	1,0
CSS initial	3,9	0	1,9	2,4
CSS H₂S	6,7	0	1,5	3,0

Les pertes de masse mesurées entre 20 et 220 °C correspondent à l'évaporation de l'eau libre, de l'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse, celles mesurée entre 420 et 520 °C correspondent à la déshydratation de la portlandite et permettent d'estimer la teneur en portlandite, celles mesurées entre 600 et 900°C permettent d'estimer la teneur en calcite contenu dans les mortiers et celles mesurées au-dessus de 1200°C correspondent au départ du SO₃ des espèces soufrées présentes dans le mortier. Pour tous les mortiers, la perte de masse mesurée entre 20 et 220 °C augmentent lors de l'exposition à l'H₂S. Cette augmentation est due à la déshydratation du gypse présent en plus grande quantité après l'exposition à l'H₂S (la déshydratation du gypse a lieu autour de 123°C). Les quantités de portlandite dissoutes et de gypse formé peuvent être calculées pour les mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS à partir des résultats obtenus par ATG, en considérant que la perte de masse mesurée au-dessus de 1200°C correspond uniquement au départ du SO₃ du gypse (Tableau AII-3). En effet, ces analyses étant réalisées sous azote, le soufre élémentaire ne peut pas s'oxyder et donc être pris en compte.

Tableau AII-3 : Quantités de portlandite dissoute et de gypse formé lors de l'exposition des mortiers à base de ciments CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V, CAC et CSS à l'H₂S pendant 6 mois.

	Quantité de portlandite dissoute (mol)	Quantité de gypse formé (mol)
CEM I	1,1.10 ⁻²	1,6.10 ⁻²
CEM III	1,8.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²
CEM IV	2,6.10 ⁻²	1,6.10 ⁻²
CEM V	3,4.10 ⁻²	1,9.10 ⁻²
CAC	-	1,3.10 ⁻²
CSS	-	7,5.10 ⁻³

Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Pour le mortier à base de ciment CEM I, la portlandite se dissout que partiellement et la quantité de portlandite dissoute est légèrement plus faible que la quantité de gypse formé. Les ions calcium permettant la formation du gypse peuvent aussi provenir de la calcite, qui est détectée par les observations en spectroscopie Raman (Figure AII-9). Pour les mortiers à base de ciments CEM III, CEM IV et CEM V, la totalité de la portlandite se dissout lors de l'exposition à l' H_2S en conditions abiotiques et la quantité de portlandite dissoute est plus élevée que la quantité de gypse formé. Pour les mortiers à base de ciments CAC et CSS, une quantité de gypse se forme (plus grande pour les mortiers à base de ciment CAC que CSS) et les ions calcium engendrant la précipitation du gypse peuvent provenir de la calcite (détectée en Raman), des C-S-H pour les mortiers à base de ciment CSS et des hydrates alumineux (CAH_{10} , C_2AH_8 et C_3AH_6) pour les mortiers à base de ciment CAC.

AII.4. Conclusions

Les espèces soufrées majoritairement formées lors de l'oxydation abiotique de l' H_2S , sont tout d'abord le soufre élémentaire (Chapitre IV) qui s'oxyde ensuite majoritairement en ions sulfate, confirmant les observations précédentes faites au MEB et avec la spectroscopie Raman. Mais la quantification de ces espèces est délicate et de nombreux résultats sont à ce jour difficiles à interpréter. D'importantes optimisations sont donc à mettre en place afin d'obtenir des résultats répétables et de pouvoir différencier les matériaux cimentaires entre eux. Ces optimisations n'ont pas pu être réalisées dans cette étude par manque de temps.

AII.5. Références bibliographiques

Ambrosio F., « Analyse par chromatographie ionique de bétons soumis à un processus de biocorrosion », Rapport de stage du LGE, Université Paris-Est.

Antony P., Keller J. et Bond P.L. 2010, « Examination of concrete corrosion using a laboratory experimental set up simulating sewer conditions », *Th Int. Conf. Sewer Process. Netw.*

Prochet B., « Etude du phénomène de biocorrosion dans les réseaux d'assainissement : Analyse des composantes minérales et organiques de la couche d'altération », Rapport de stage du LGE, Université Paris-Est.

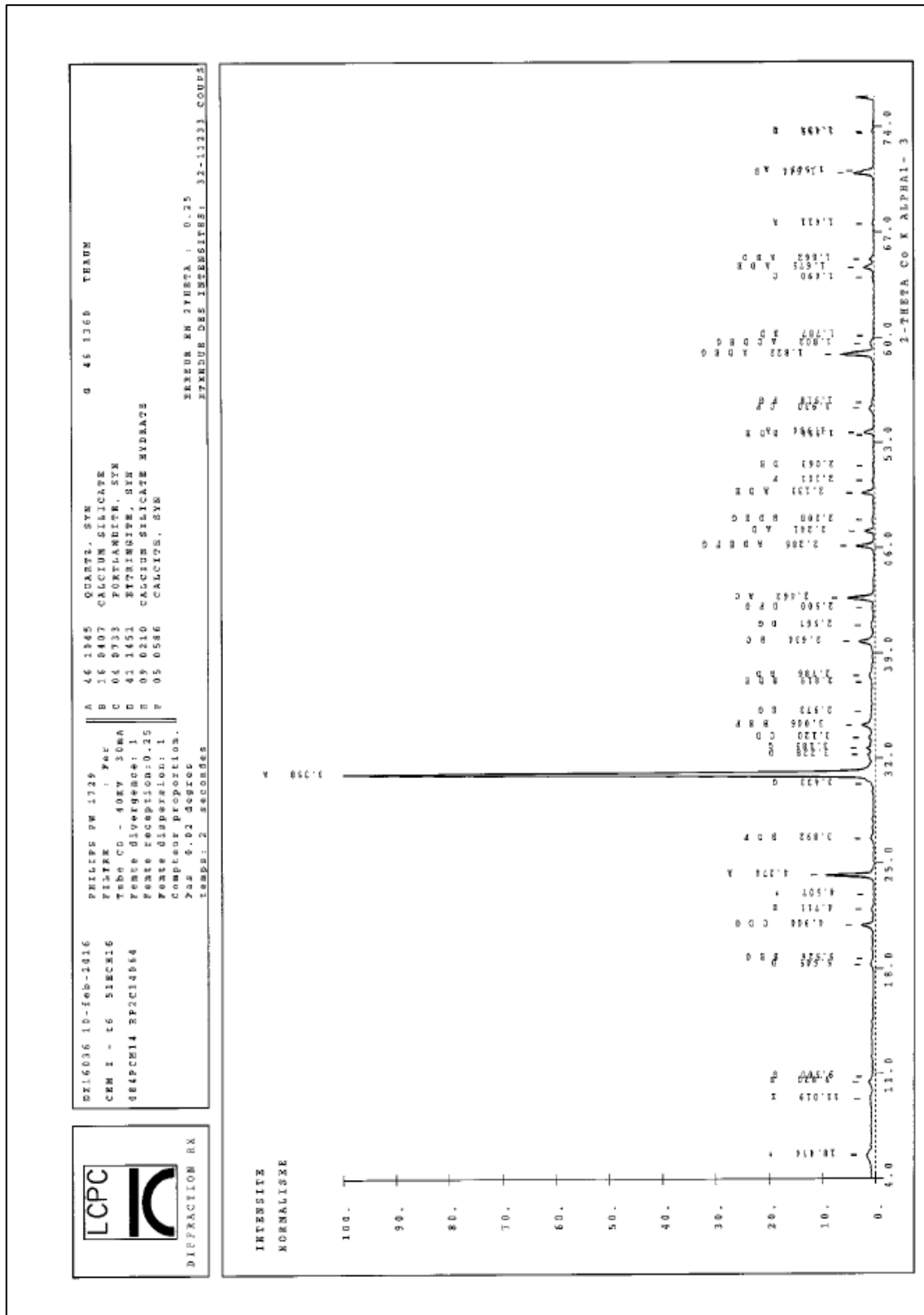
Jiang G., Keller J. et Bond P.L. 2014, « Determining the long-term effects of H_2S concentration, relative humidity and air temperature on concrete sewer corrosion », *Water Research* (65): 157-169.

Jiang G., Sun X., Keller J. et Bond P.L. 2015, « Identification of controlling factors for the initiation of corrosion of fresh concrete sewers », *Water Research* (80):30-40.

Joseph A. P., Keller J., Bustamante H., et Bond P.L. 2012, « Surface neutralization and H_2S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H_2S concentration », *Water Research* (46): 4235-4245.

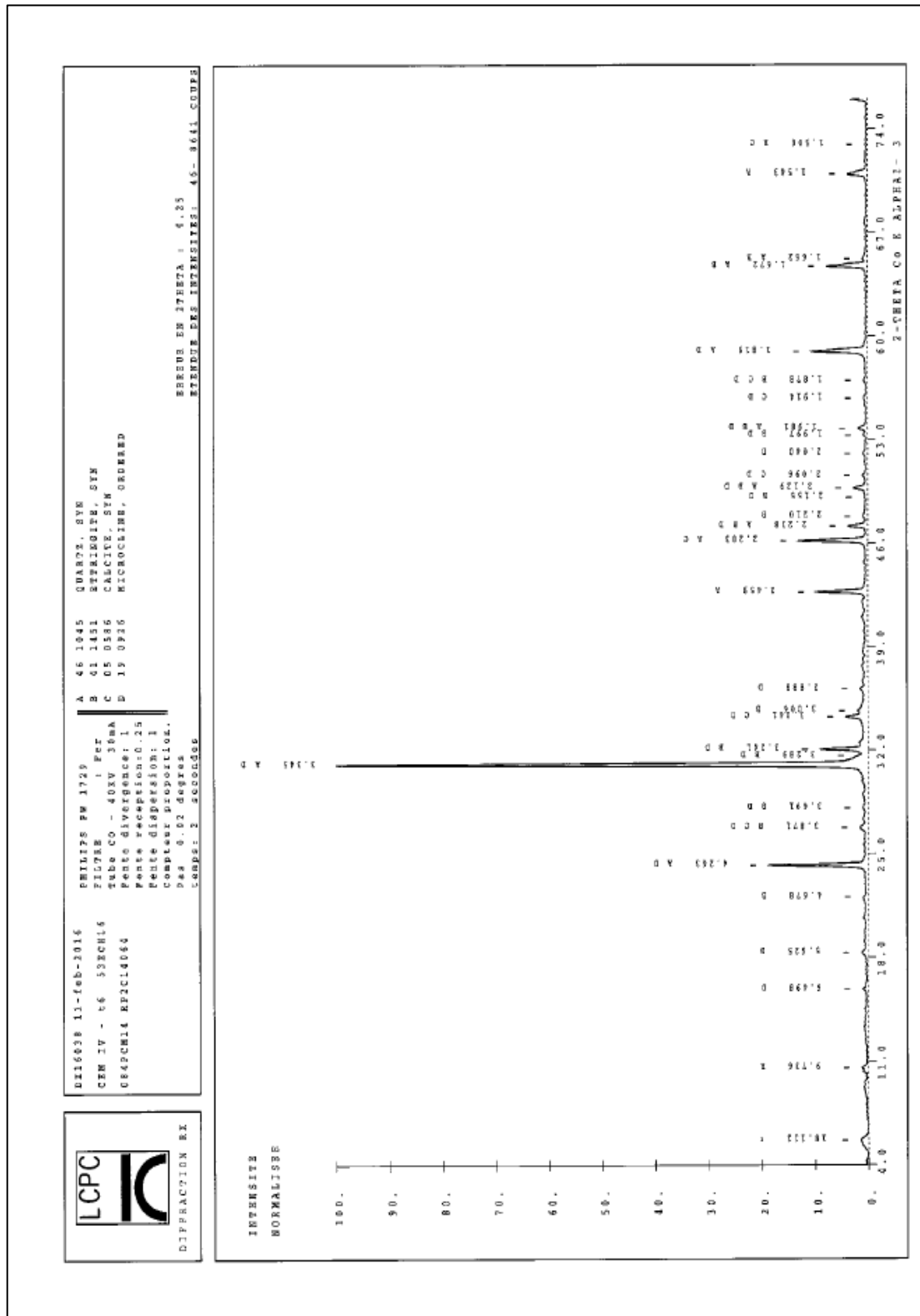
Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM I exposé 6 mois à l'H₂S



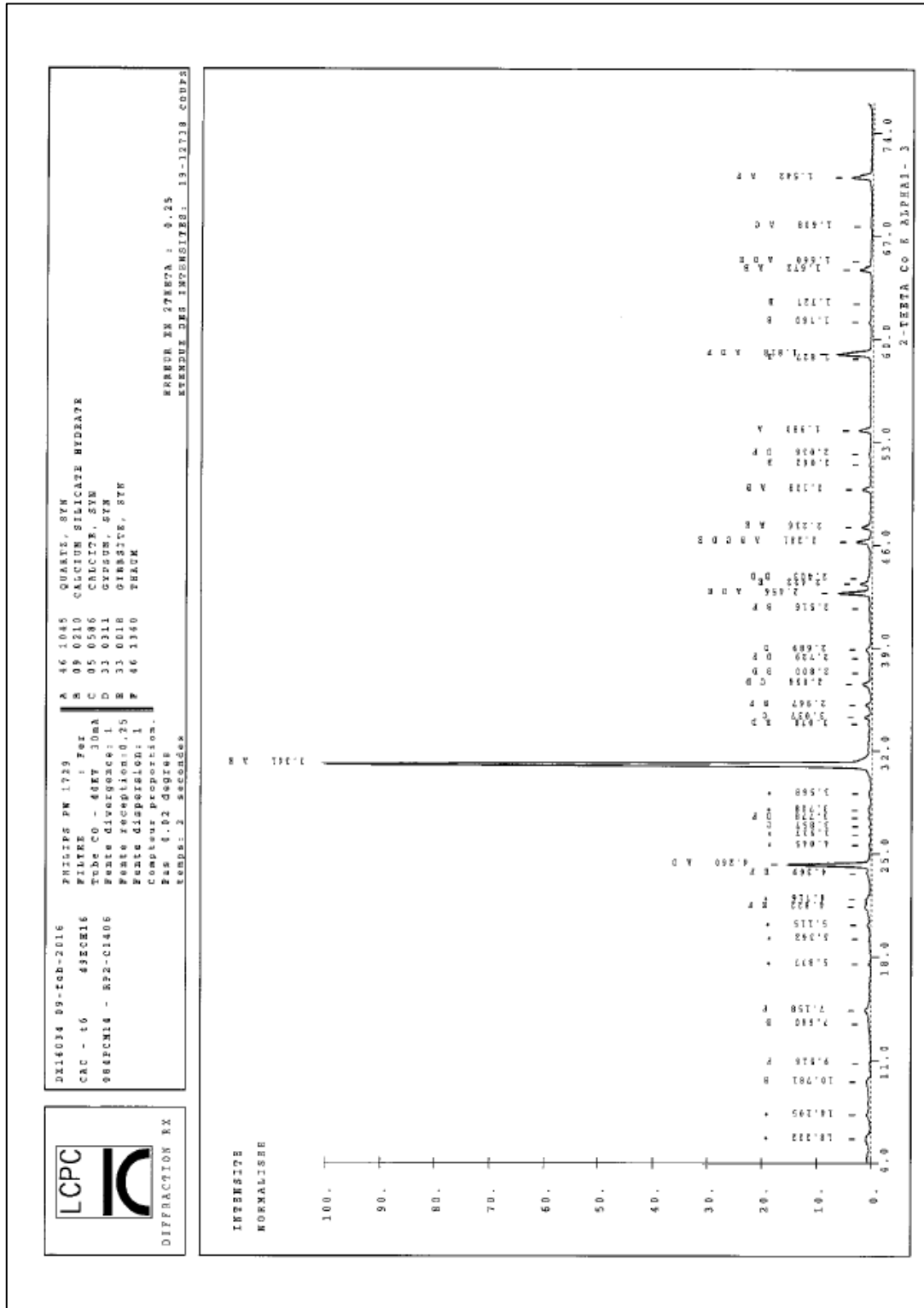
Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM IV exposé 6 mois à l'H₂S



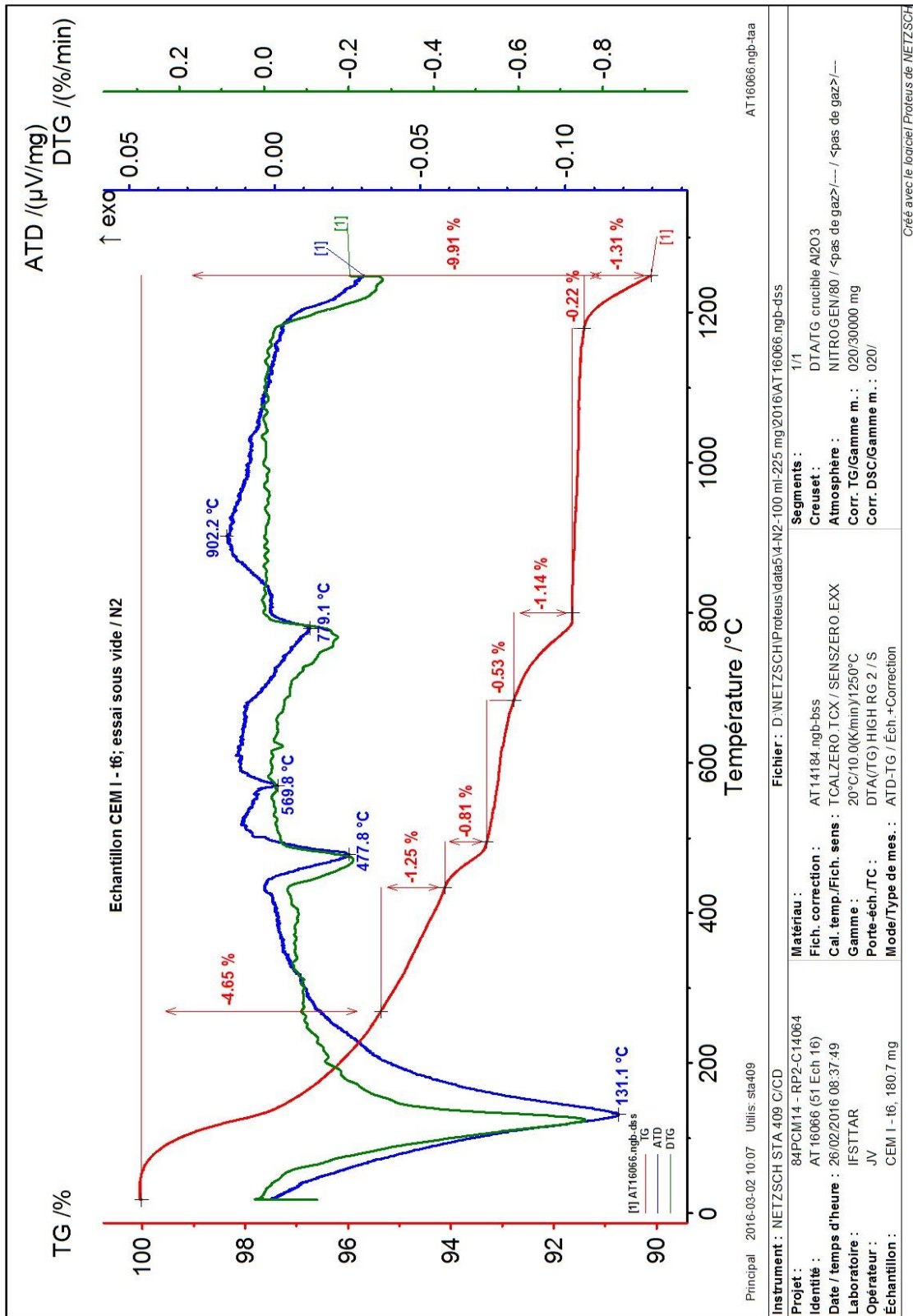
Annexe 2 : Détection et quantification des espèces sulfurées lors des essais abiotiques

Analyse DRX du mortier à base de ciment CAC exposé 6 mois à l'H₂S



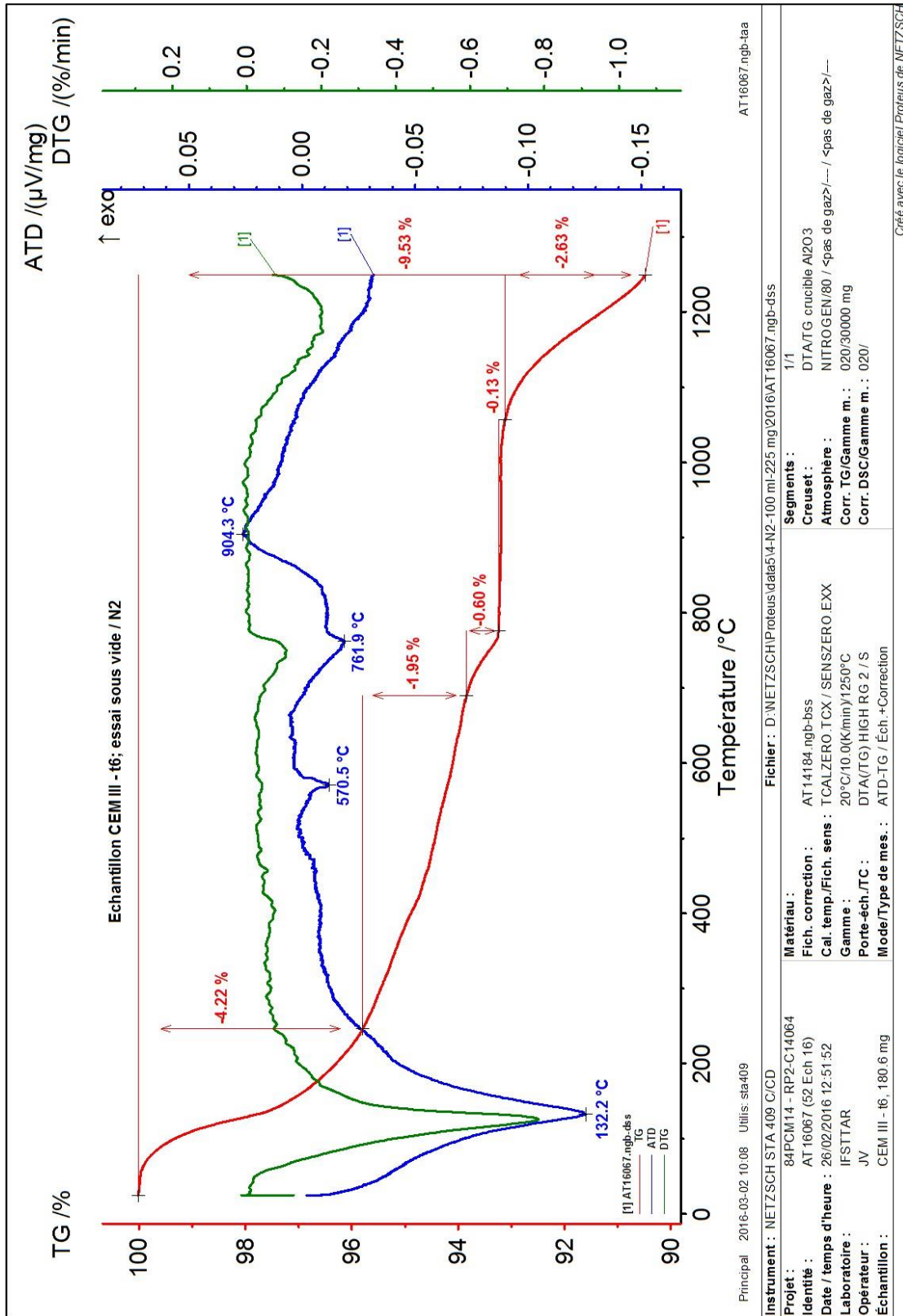
Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM I exposé 6 mois à l'H₂S



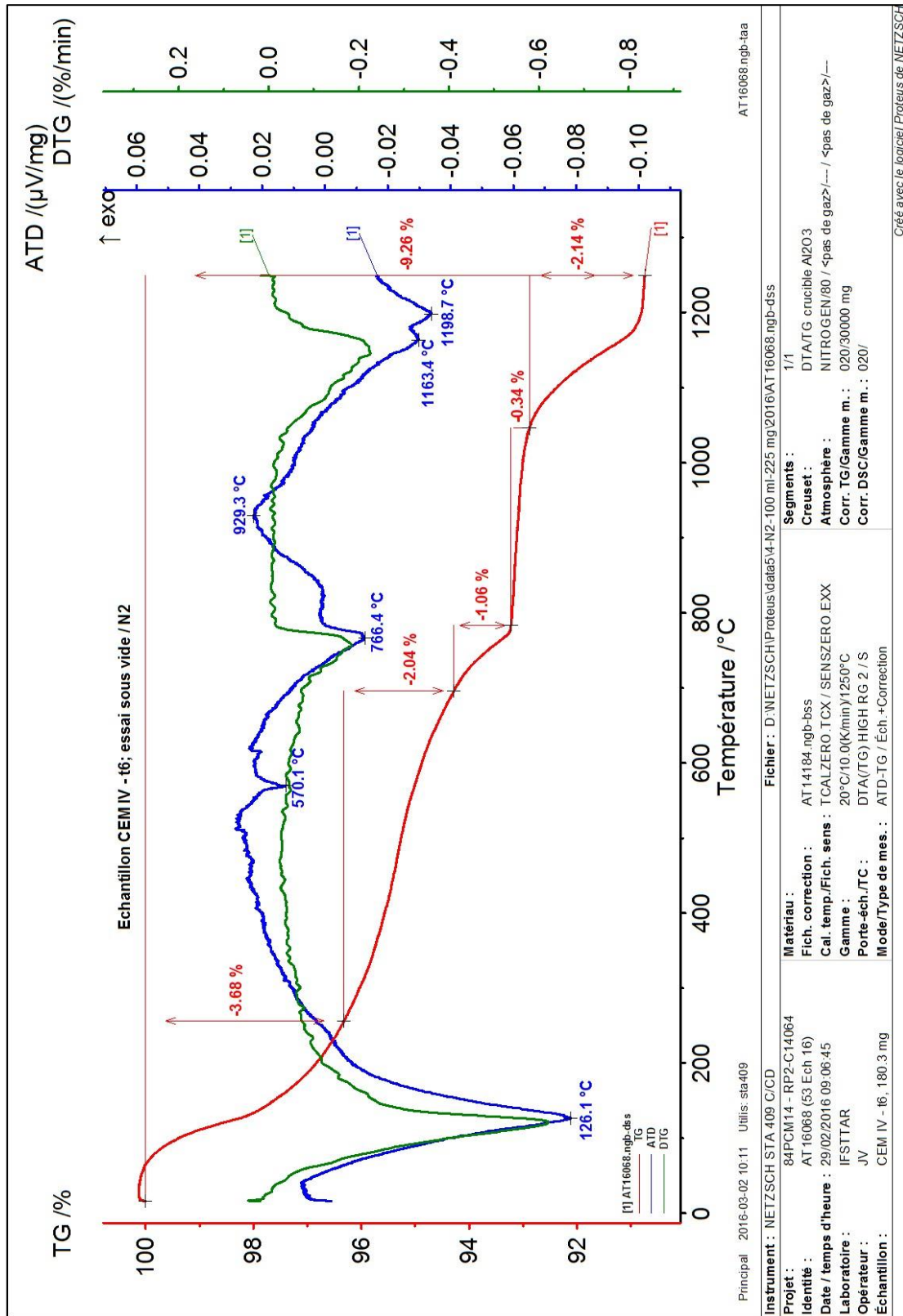
Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM III exposé 6 mois à l'H₂S



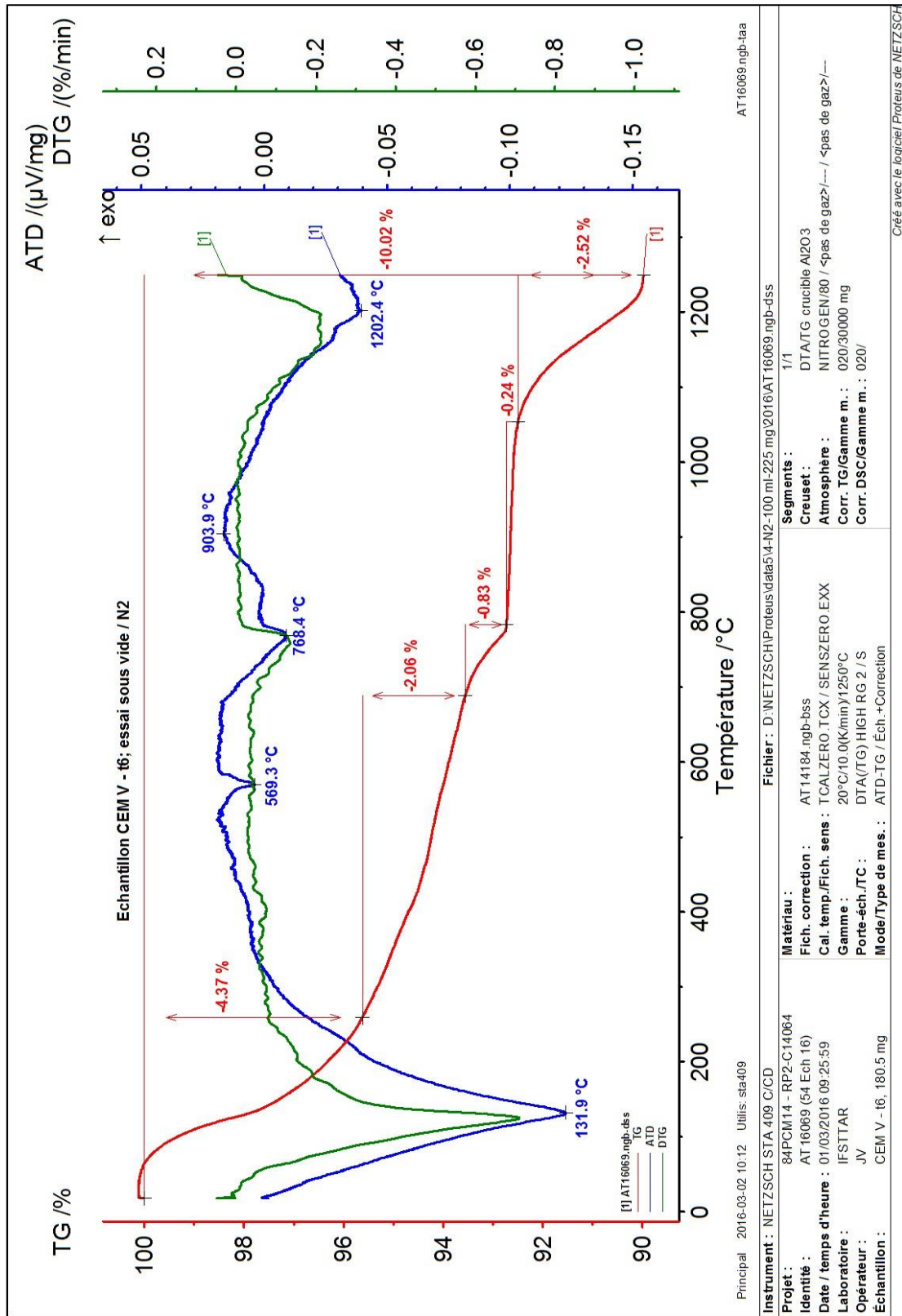
Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM IV exposé 6 mois à l'H₂S



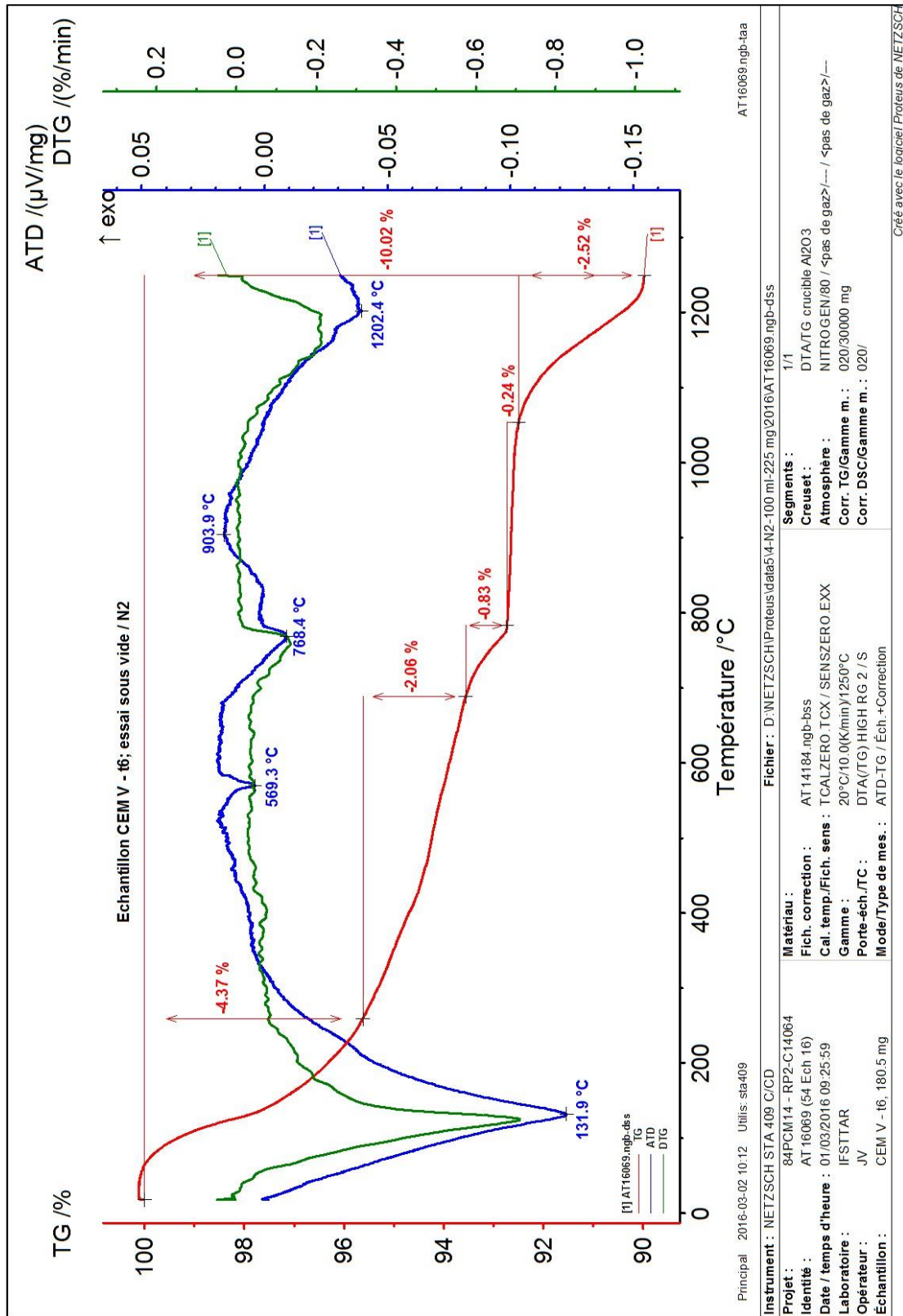
Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM V exposé 6 mois à l'H₂S



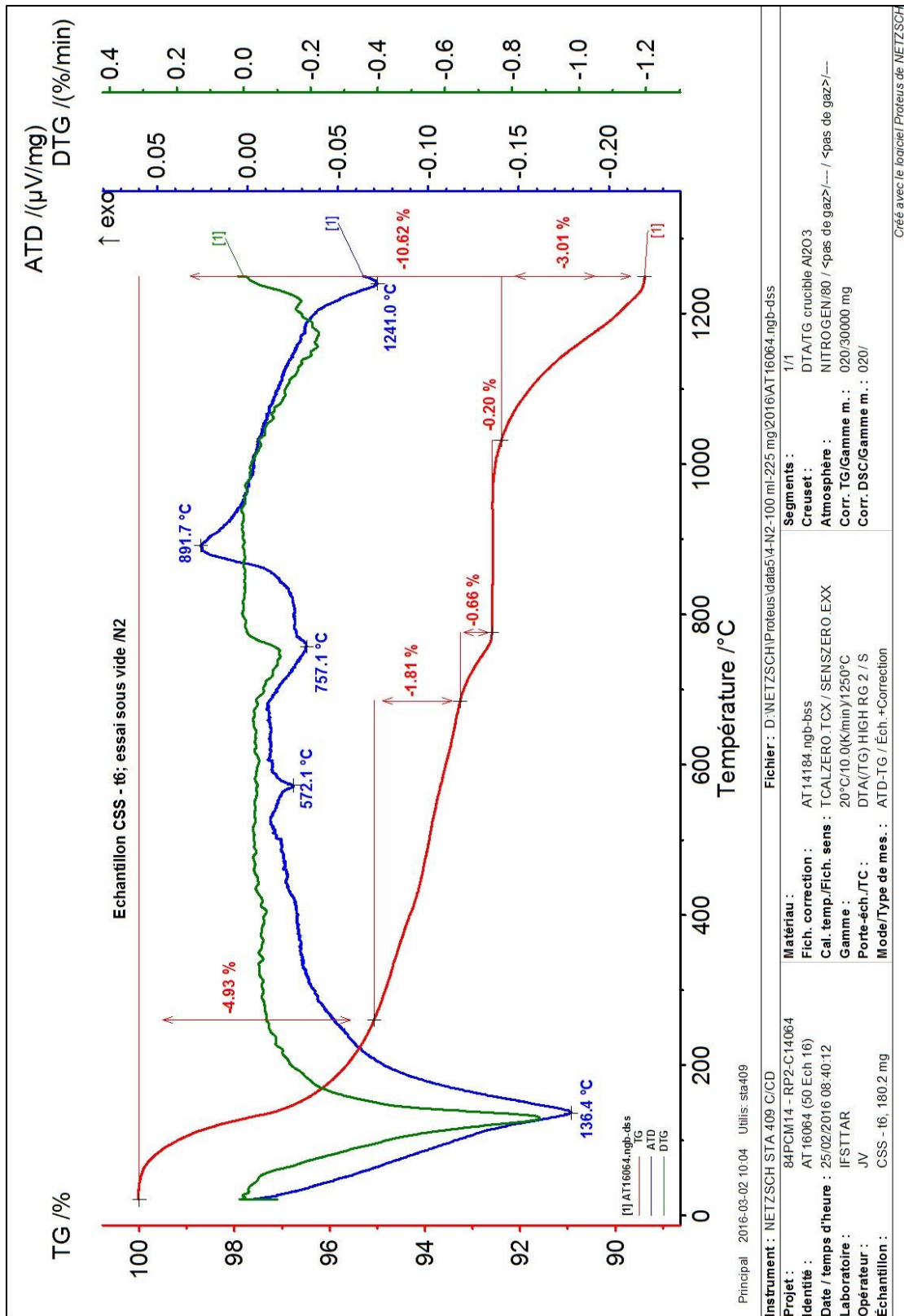
Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CAC exposé 6 mois à l'H₂S



Annexe 2 : Détection et quantification des espèces soufrées lors des essais abiotiques

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CSS exposé 6 mois à l'H₂S



Annexe 3

Détection et comptage des microorganismes

AIII.1. Détection des microorganismes par microscope optique à épifluorescence

La microscopie à épifluorescence est une technique avec un microscope optique classique, qui tire profit du phénomène de fluorescence et de phosphorescence, en plus de l'observation par réflexion ou absorption de la lumière visible naturelle ou artificielle. La fluorescence est la propriété que possède certains corps d'émettre la lumière après avoir absorbé des photons de plus haute énergie. La microscopie à épifluorescence repose sur la formation d'une image par détection de cette lumière émise.

Deux types d'objets sont distingués :

- Les premiers émettent de la lumière fluorescente par eux-mêmes, on parle alors de « fluorescence primaire » ou autofluorescence (chlorophylle) ;
- Les autres doivent être combinés à une substance fluorescente pour émettre une image, on parle alors de « fluorescence secondaire ».

Concernant les substances, molécules ou cellules non fluorescentes, il est nécessaire de les marquer par des substances appelées fluorochromes, comme le DAPI qui marque l'ADN et fluoresce en bleu ou le colorant Dead/Live et l'acridine orange, qui permettent la coloration en vert ou en rouge des organismes.

Deux colorants ont été choisis dans le cadre de notre étude, afin de détecter les microorganismes à la surface des mortiers: le colorant Dead/Live et l'acridine orange.

L'acridine orange est un colorant à cellule perméable et sélectif en acide nucléique qui émet une fluorescence verte lorsqu'elle est liée à l'ARN, pour les microorganismes en cours de multiplication (vivants) et une fluorescence rouge/orange lorsqu'elle est liée à l'ADN, pour les microorganismes morts ou en phase de dormance. Cette liaison résulte des interactions électrostatiques entre la molécule acridine et les acides nucléiques.

Le principe du kit de coloration Dead/Live est basé sur une double coloration par l'intermédiaire de deux fluorophores. Le SYTO9® possède la capacité de diffuser dans les cellules, intègres ou non, et d'émettre de la fluorescence une fois lié à l'ADN. Le SYTO9® permet donc de marquer la totalité des cellules d'un échantillon. L'Iodure de Propidium est un agent intercalant de l'ADN et une fois lié à ce dernier, il émet une fluorescence rouge. Ce fluorophore ne peut pénétrer dans les cellules que si les membranes sont altérées, donc seules les cellules mortes fluorescent en rouge.

Une préparation de chaque colorant est réalisée dans un premier temps puis cette solution est déposée à la surface des échantillons de mortier.

Pour l'acridine orange, 50 mg du produit solide vendu dans le commerce est pesé puis est dissout dans 10 mL d'eau distillée. 1 mL de cette solution est prélevé et est dissout dans 50 mL d'eau

Annexe 3 : Détection et comptage des microorganismes

distillée, à laquelle 0,5 mL d'acide acétique glacial est ajouté. Cette solution correspond à la solution de travail que l'on va utiliser pour appliquer le colorant à la surface de l'échantillon de mortier.

Pour le colorant Dead/Live, deux solutions sont directement vendues dans le commerce et correspondent au Syto 9 et au propidium iodide. 5 µL de chaque colorant est prélevé et est versé dans deux tubes eppendorfs respectifs. 995 µL d'eau distillée est ajouté dans chaque tube. Les deux solutions obtenues sont les deux solutions de travail, utilisées pour l'application des colorants à la surface des mortiers.

Pour les deux colorants de l'étude, le même protocole d'application à la surface des mortiers est utilisé. Une solution de glutaraldéhyde à 5% est diluée 10 fois. 200 µL de cette solution diluée est ensuite appliqué à la surface des mortiers, dans le but de fixer les microorganismes présents. 100 µL de chaque solution de travail préalablement préparée sont étalé à la surface des mortiers, puis ils sont recouverts de papier d'aluminium afin de les mettre à l'abri de la lumière pendant 20 min. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis à l'isopropanol et sont remis à l'abri de la lumière jusqu'à l'observation au microscope à épifluorescence. Les échantillons doivent être observés rapidement après l'application des colorants, pour que la fluorescence émise par ces colorants soit maximale.

Lors de l'observation au microscope optique à épifluorescence, la source lumineuse du microscope émet une longueur d'onde, appelée longueur d'onde d'excitation et l'échantillon recouvert du colorant émet une longueur d'onde d'émission qui est récupéré par un filtre adapté, intégré au microscope. Grâce à ces filtres adaptés, une image est formée et permet d'observer les microorganismes vivants et morts à la surface des mortiers.

Pour le colorant Dead/Live, le SYTO9® a une longueur d'onde d'excitation de 470 nm et une longueur d'onde d'émission de 540 nm, menant à la coloration verte que l'on voit au microscope. L'Iodure de Propidium a une longueur d'onde d'excitation de 470 nm et une longueur d'onde d'émission de 635 nm, provoquant l'apparition de la coloration rouge. Concernant l'acridine orange, la coloration verte est provoquée par l'excitation du colorant à une longueur d'onde de 470 nm et une longueur d'onde d'émission de 540 nm, et la coloration rouge est provoquée par une longueur d'onde d'excitation de 500 nm et une longueur d'onde d'émission de 526 nm. La source lumineuse du microscope permet donc d'exciter les colorants choisis et des filtres à 540, 635 et 526 nm sont donc intégrés au microscope optique.

AIII.2. Comptage des microorganismes par dénombrement sur gélose

Le dénombrement sur gélose consiste à étaler différentes dilutions d'une culture sur un milieu solide composé d'agar et des nutriments nécessaires au développement de la bactérie, dans une boîte de pétri.

Le protocole du dénombrement consiste dans un premier temps à réaliser des dilutions de la culture que l'on souhaite dénombrer. Pour cette étude, six dilutions successives au 10^{ème} de la culture sont réalisées dans de l'eau stérile. Dans un deuxième temps, les dilutions sont étalées sur les boîtes de pétri, préalablement préparés. Les boites de pétri sont ensuite placés à l'étuve dont la température

Annexe 3 : Détection et comptage des microorganismes

est maintenue à 30 °C pendant une semaine. Au bout d'une semaine, des colonies se sont formées sur les boîtes de pétri.

Les bactéries sont donc ensuite dénombrées grâce à cette technique par l'équation AIII-1.

$$N = \frac{\sum c}{V(n_1+0,1n_2)d} \quad (\text{AIII-1})$$

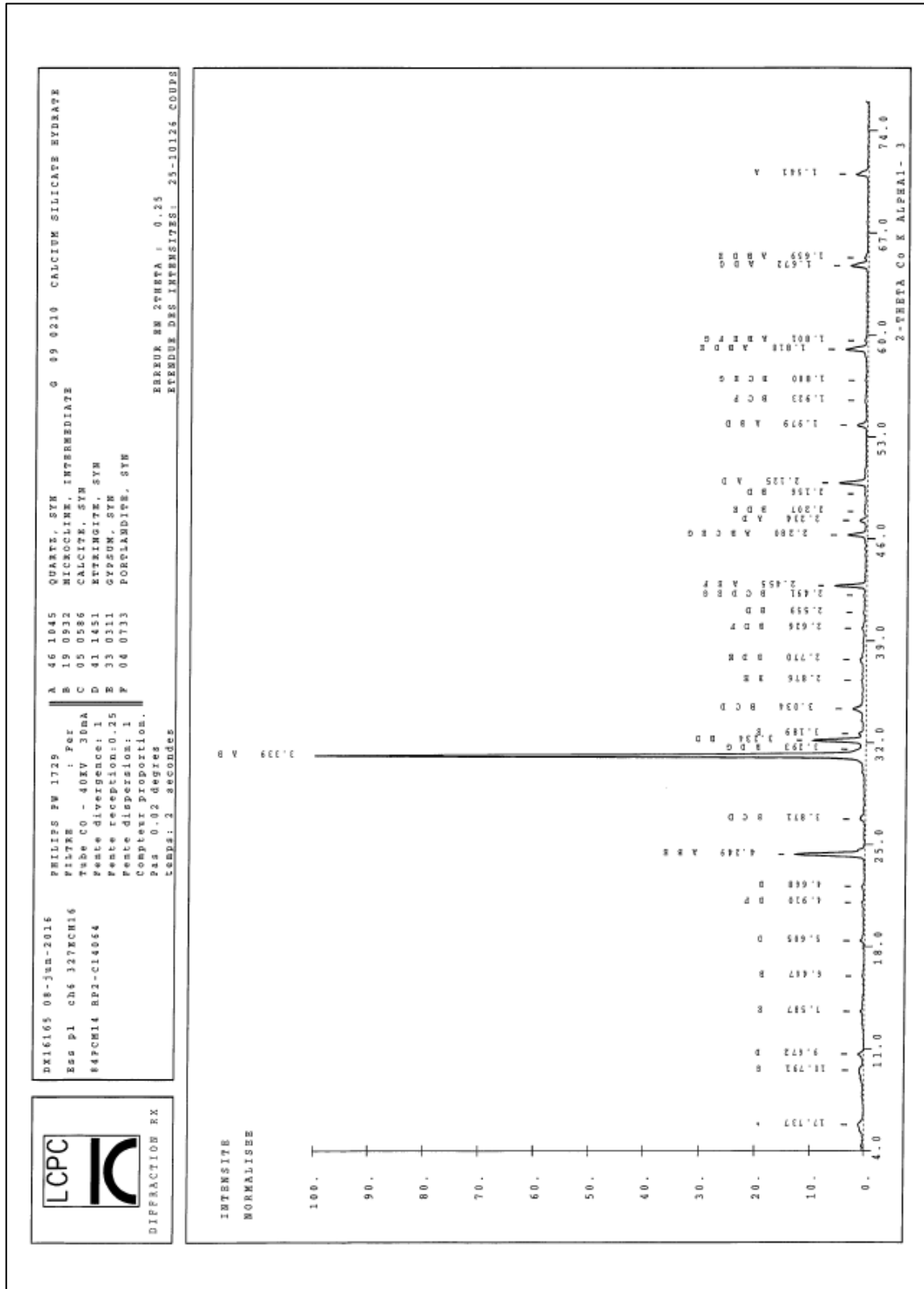
N est le nombre de microorganismes présents par millilitre dans la culture dénombrée, $\sum c$ est la somme des colonies comptées sur toutes les boîtes retenues de deux dilutions successives (si possible) et dont au moins une contient 10 colonies minimum et 300 colonies maximum, V est le volume d'inoculum en ml (100 μ L), n_1 est le nombre de boîtes retenues à la première dilution, n_2 est le nombre de boîtes retenues à la deuxième dilution et d est la première dilution retenue.

Annexe 4

Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

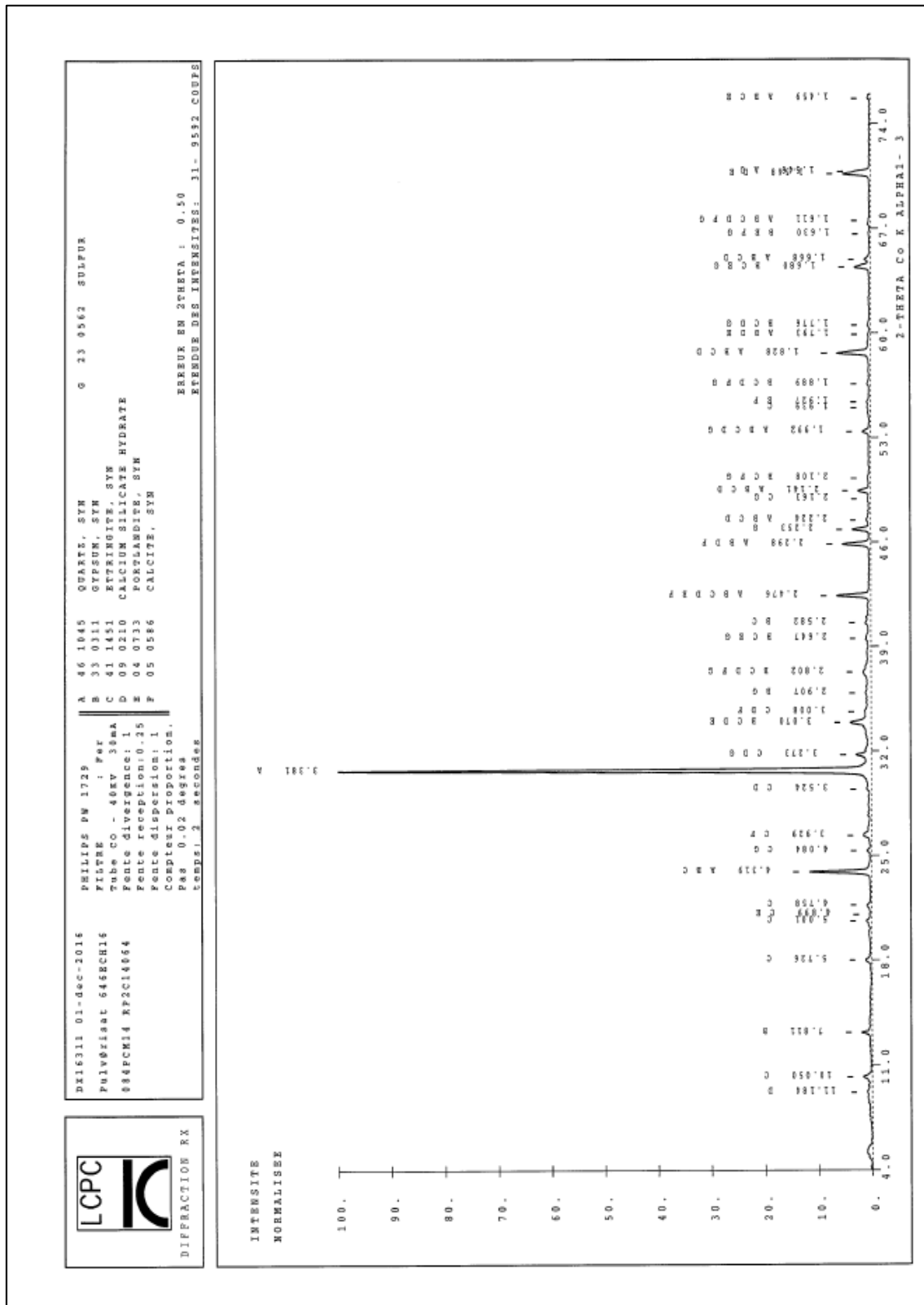
Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM I après 6 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, avec arrêt de la source d'H₂S (essai de pulvérisation 1)



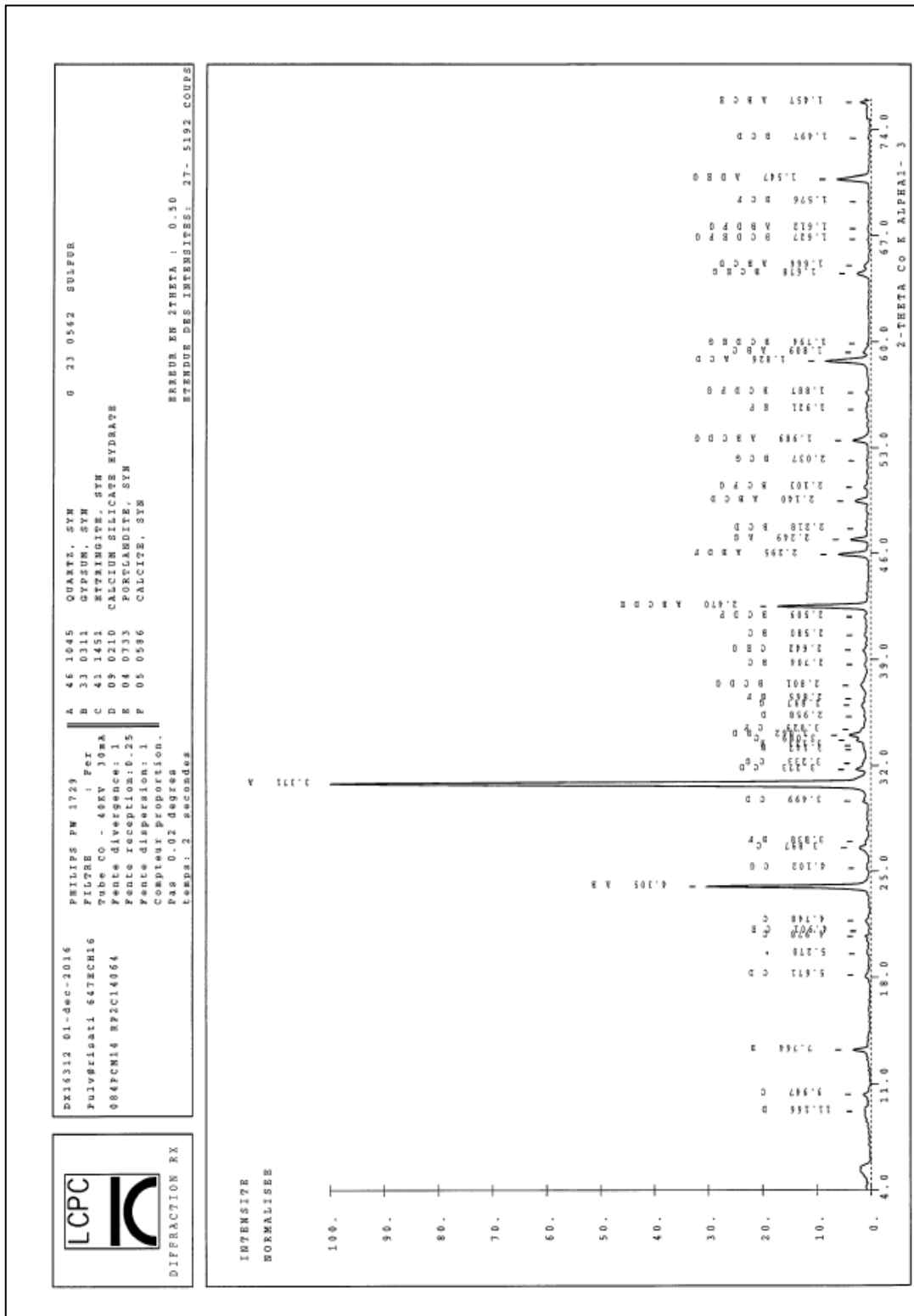
Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM I après 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, avec apport de la source d'H₂S en continu (essai de pulvérisation 2)



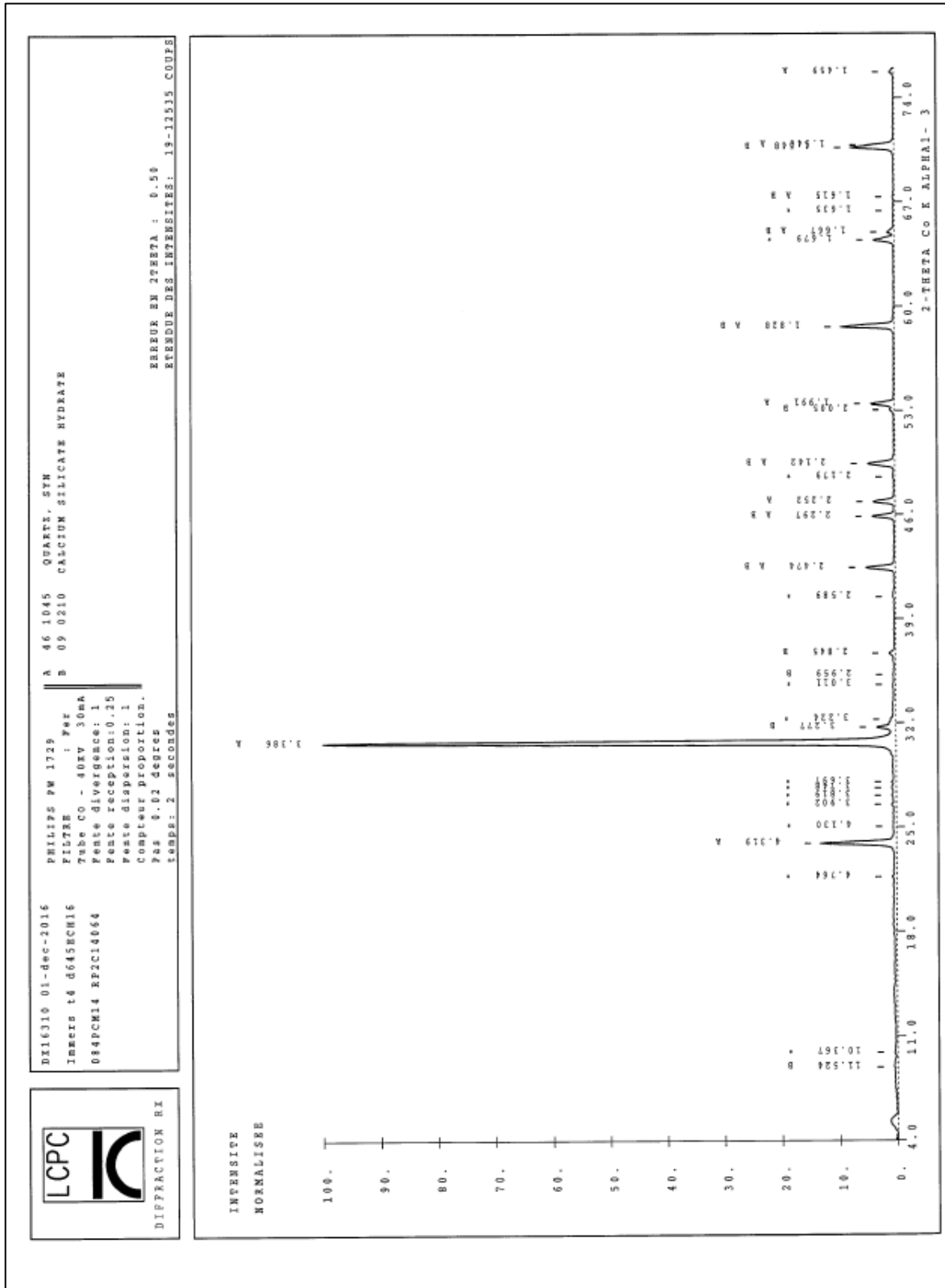
Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM I après 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation des trois bactéries en même temps, avec apport de la source d'H₂S en continu (essai de pulvérisation 3)



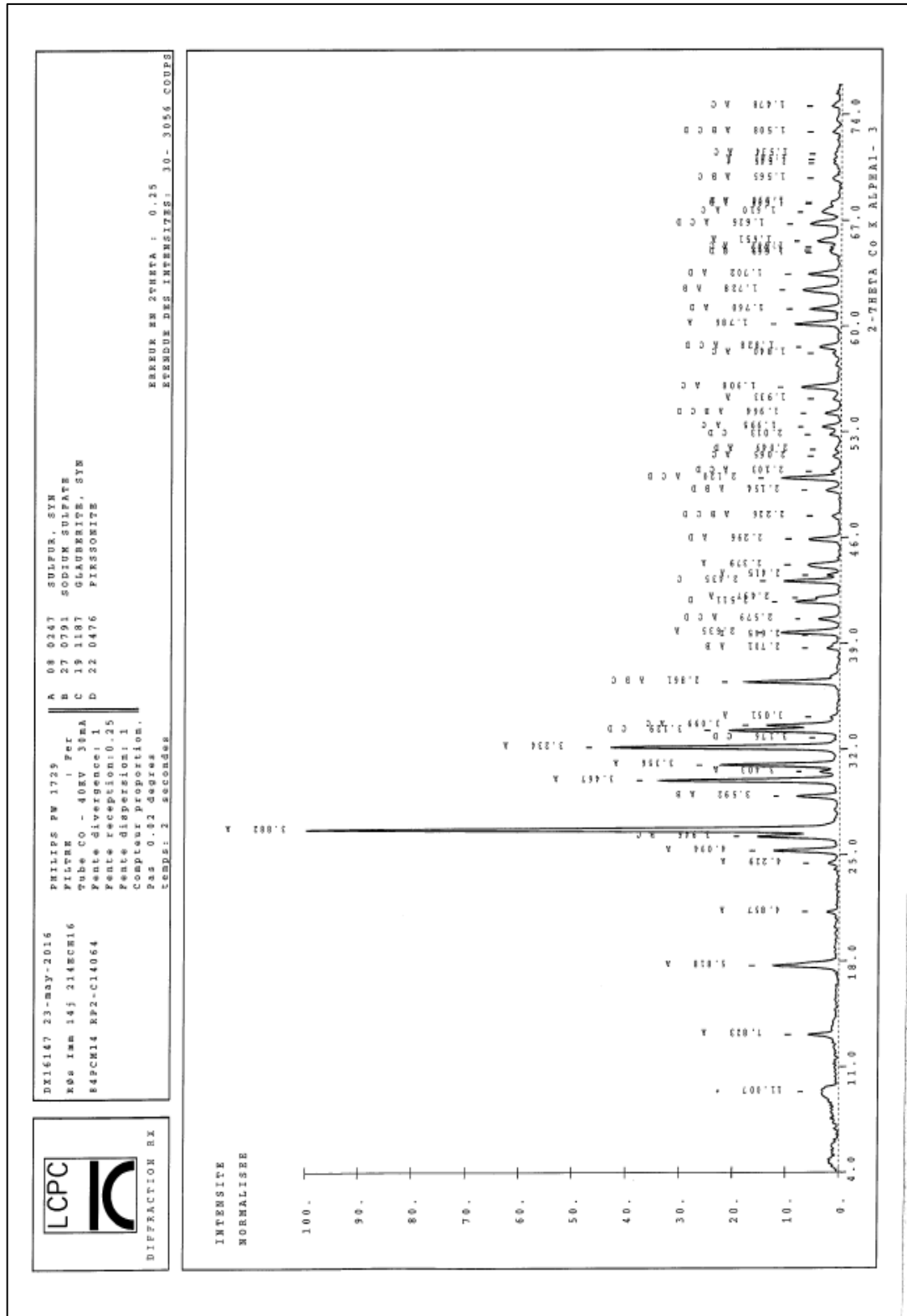
Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM I après 4 mois d'exposition à l'essai d'immersion avec apport de la source d'H₂S en continu



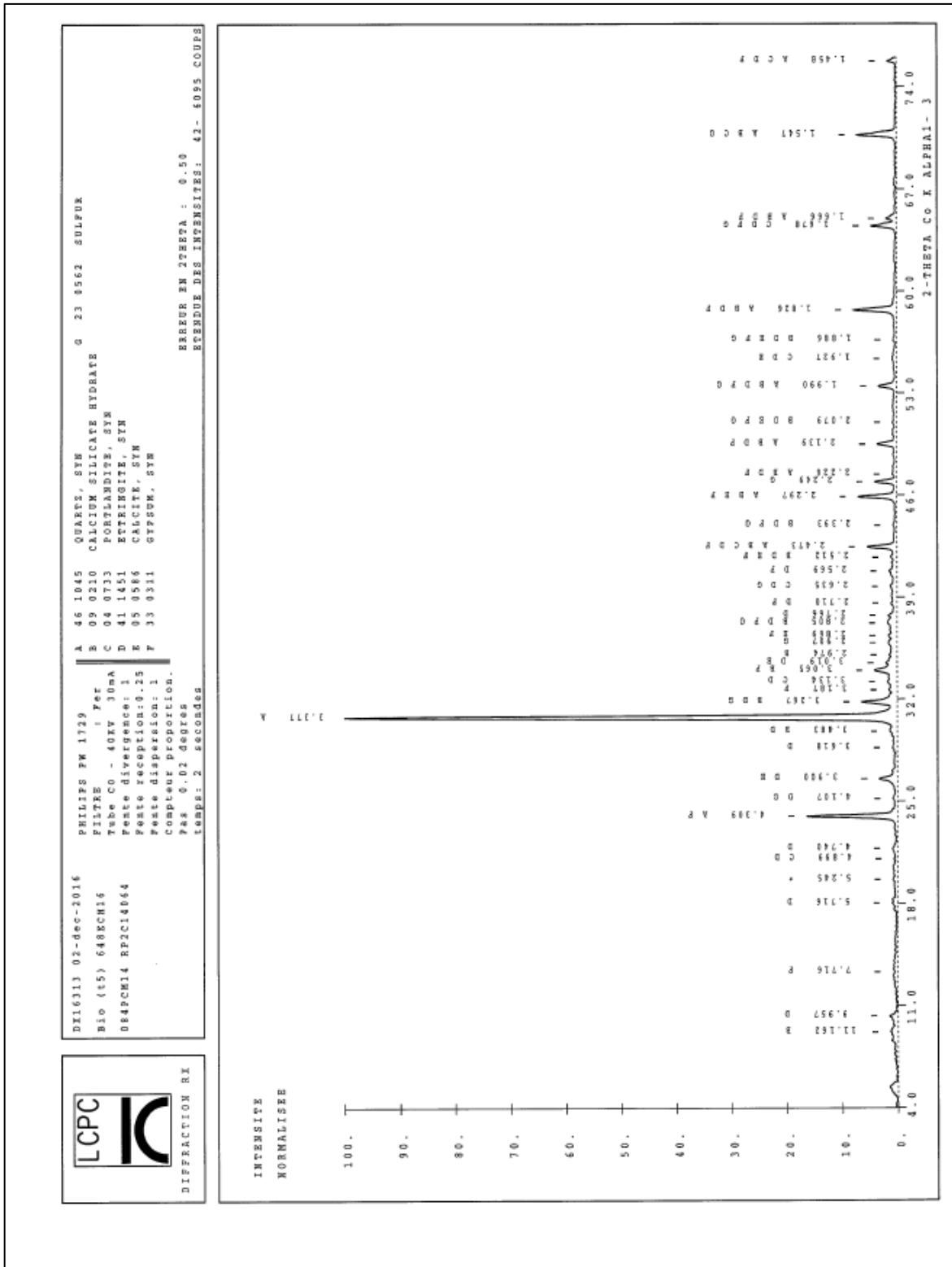
Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse DRX du résidu insoluble récupéré lors de l'essai immersion des mortiers à base de ciment CEM I

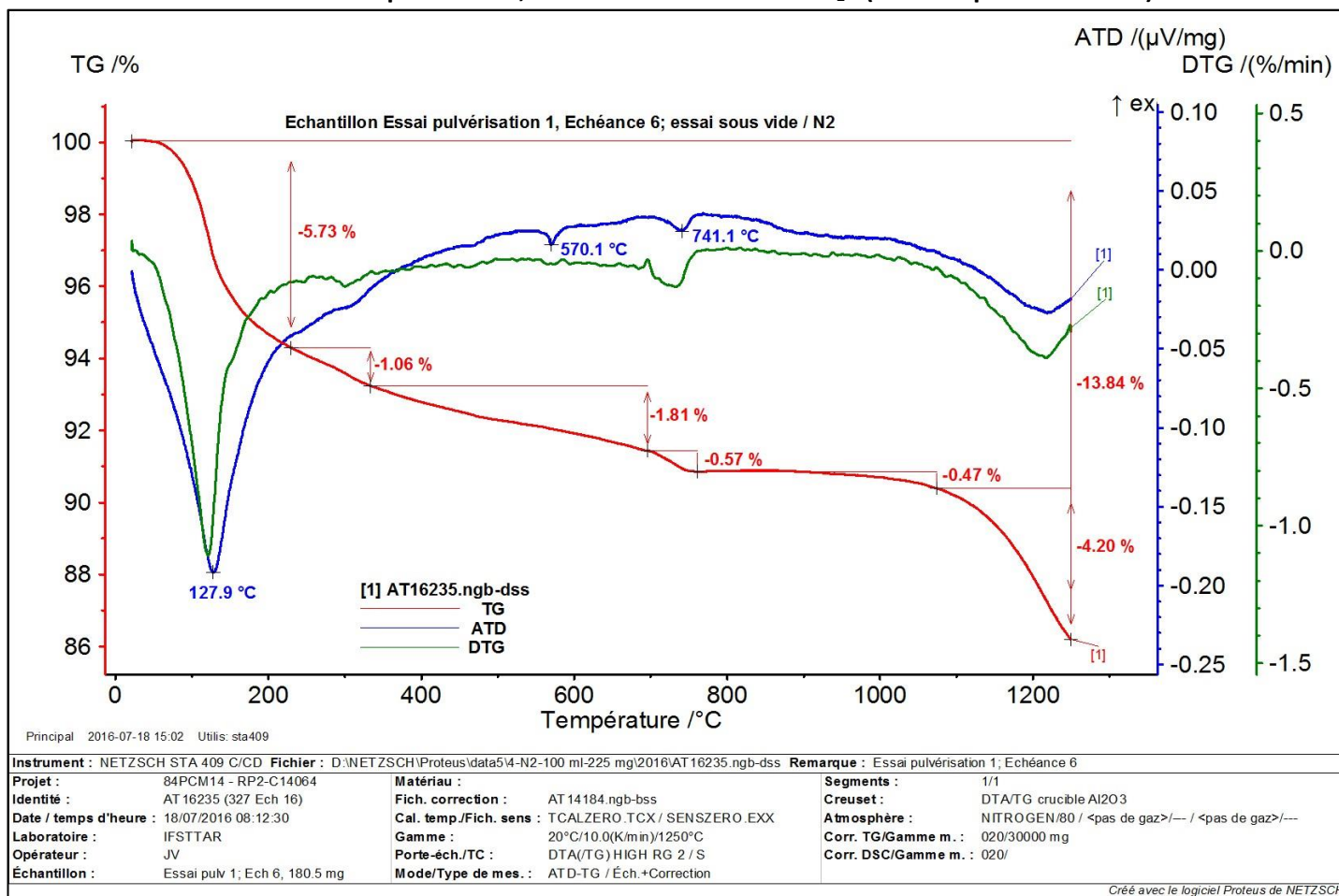


Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse DRX du mortier à base de ciment CEM I après 5 mois d'exposition à l'essai du biofilm artificiel avec apport de la source d'H₂S en continu

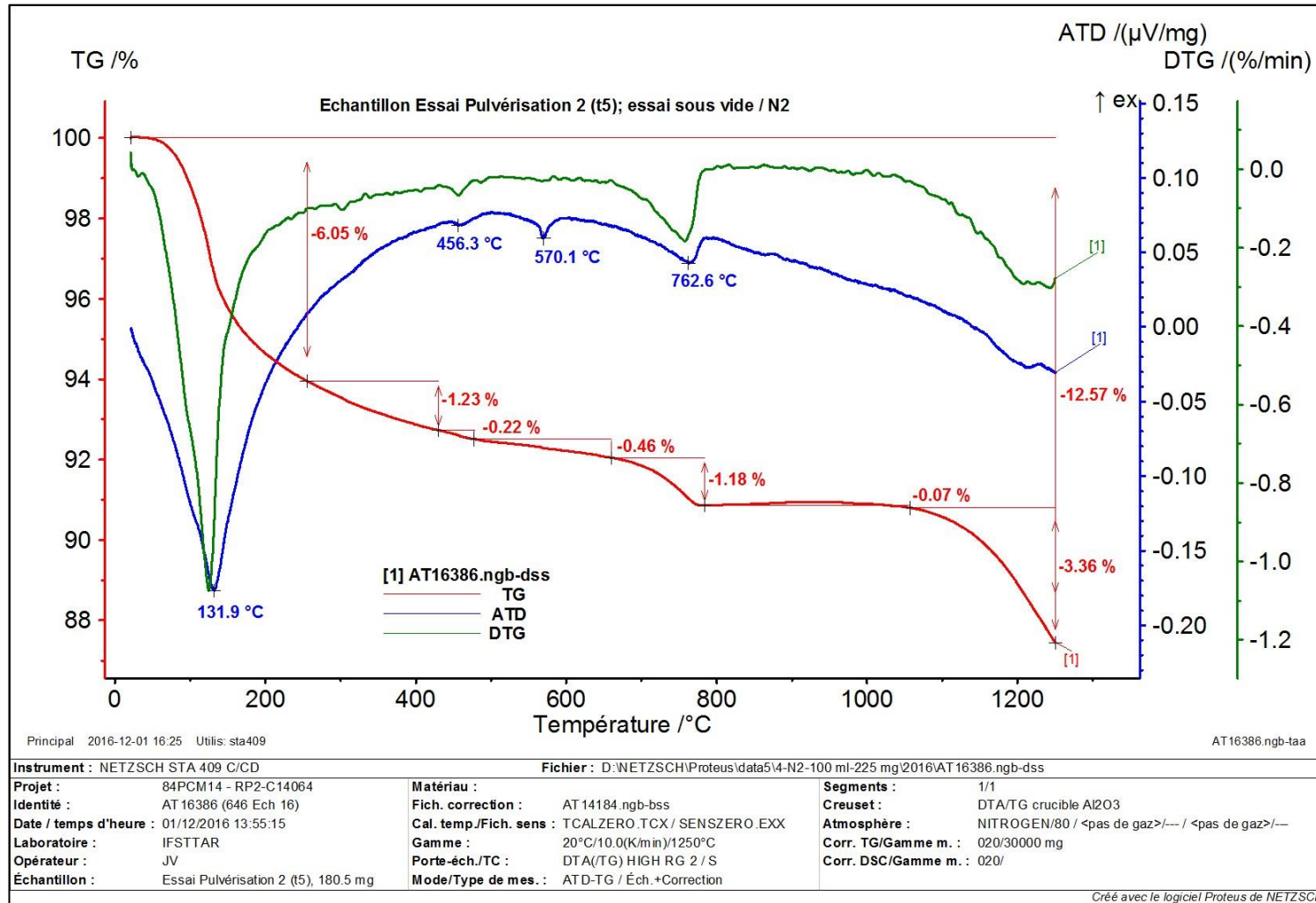


Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM I après 6 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, avec arrêt de la source d'H₂S (essai de pulvérisation 1)



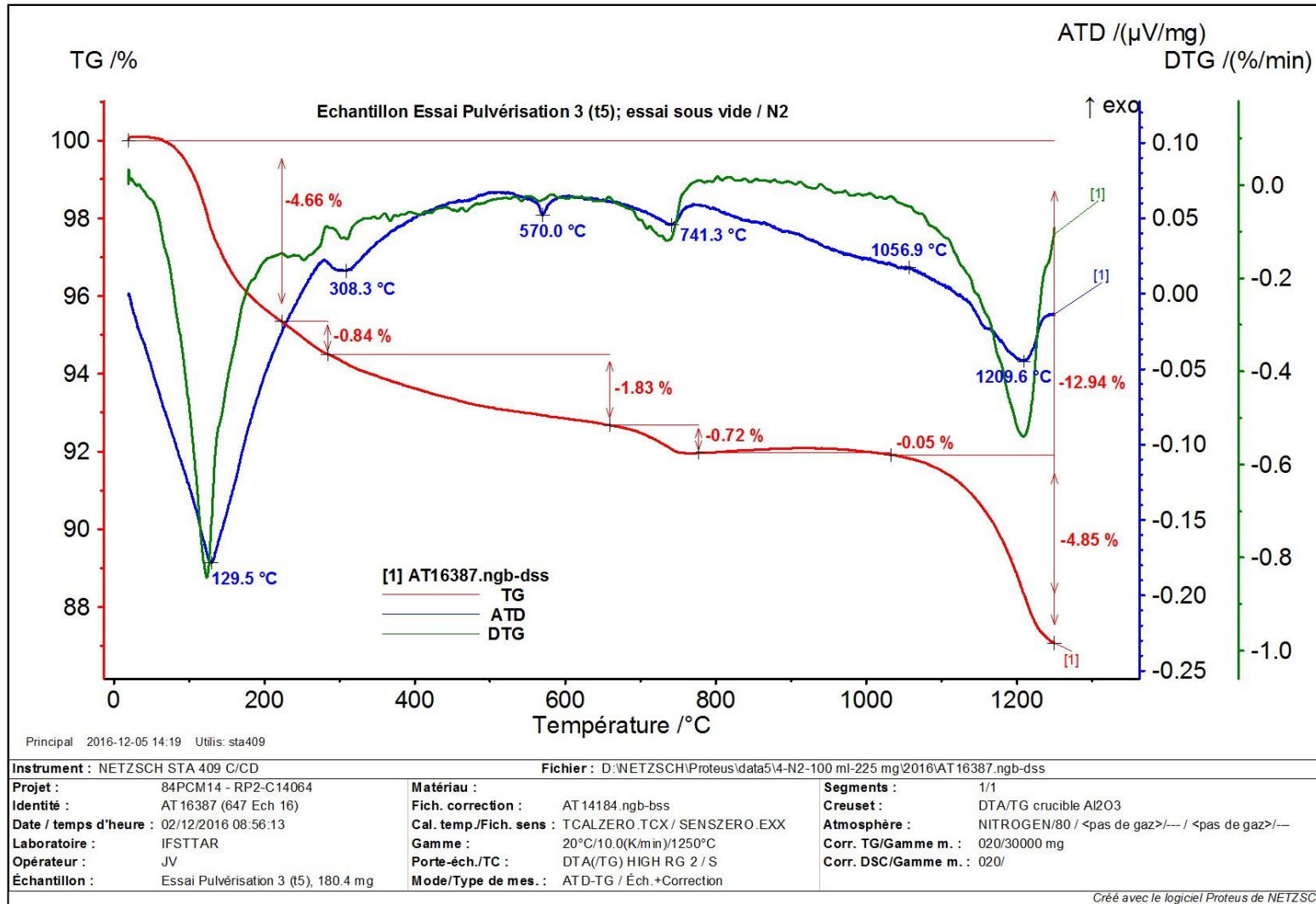
Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM I après 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, avec apport de la source d'H₂S en continu (essai de pulvérisation 2)



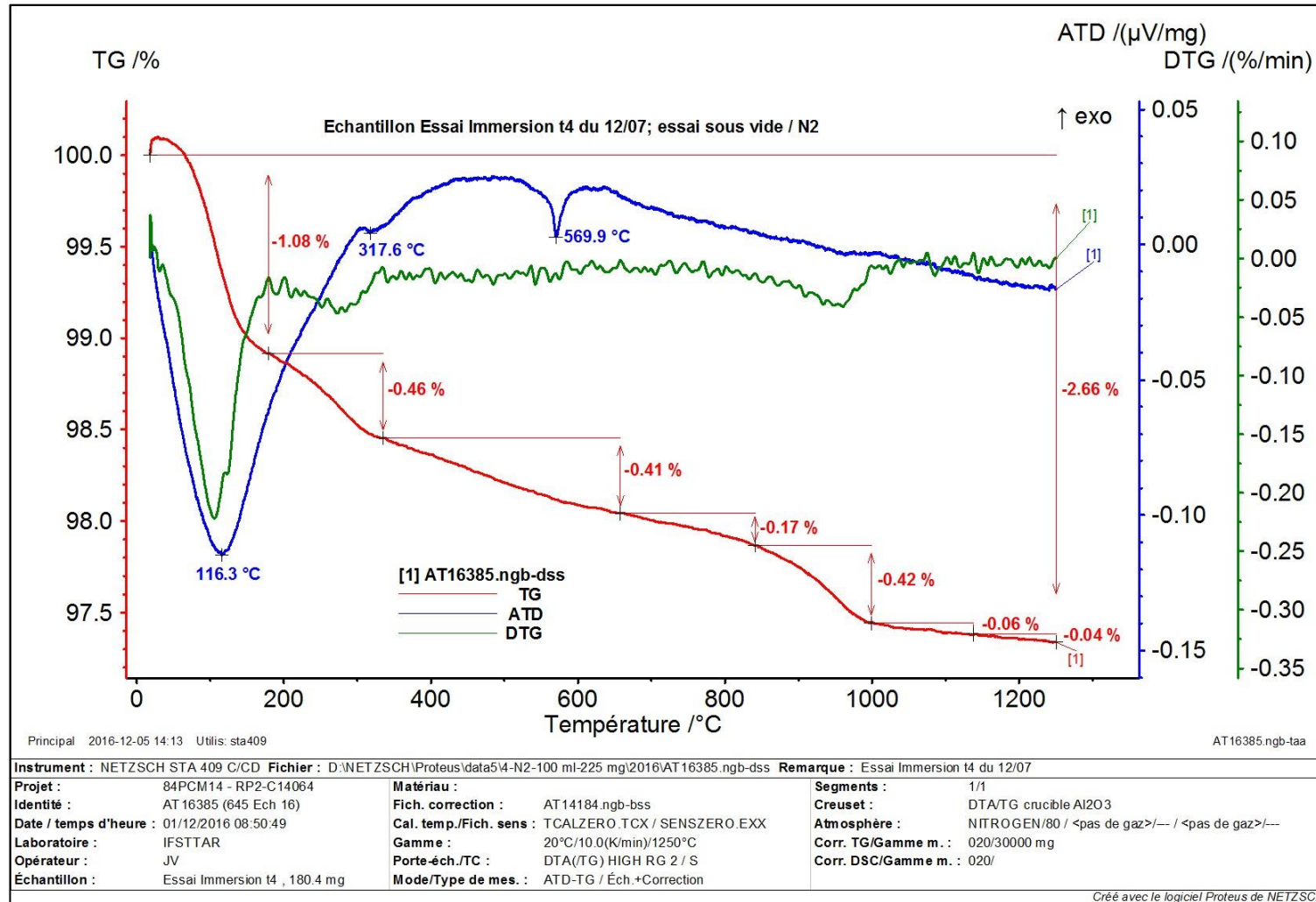
Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM I après 4 mois d'exposition à l'essai d'immersion avec apport de la source d'H₂S en continu (essai de pulvérisation 3)



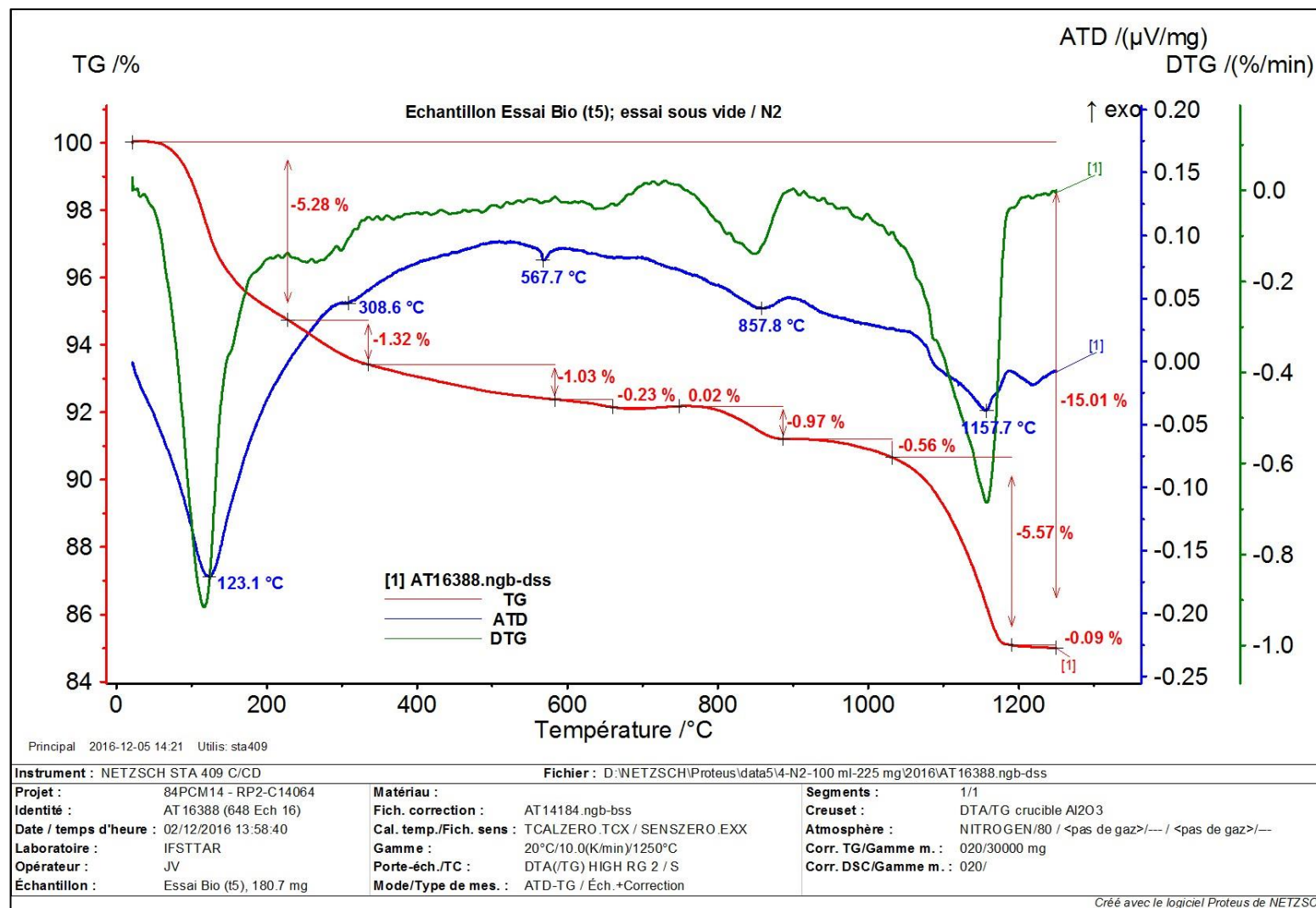
Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM I après 4 mois d'exposition à l'essai d'immersion avec apport de la source d'H₂S en continu



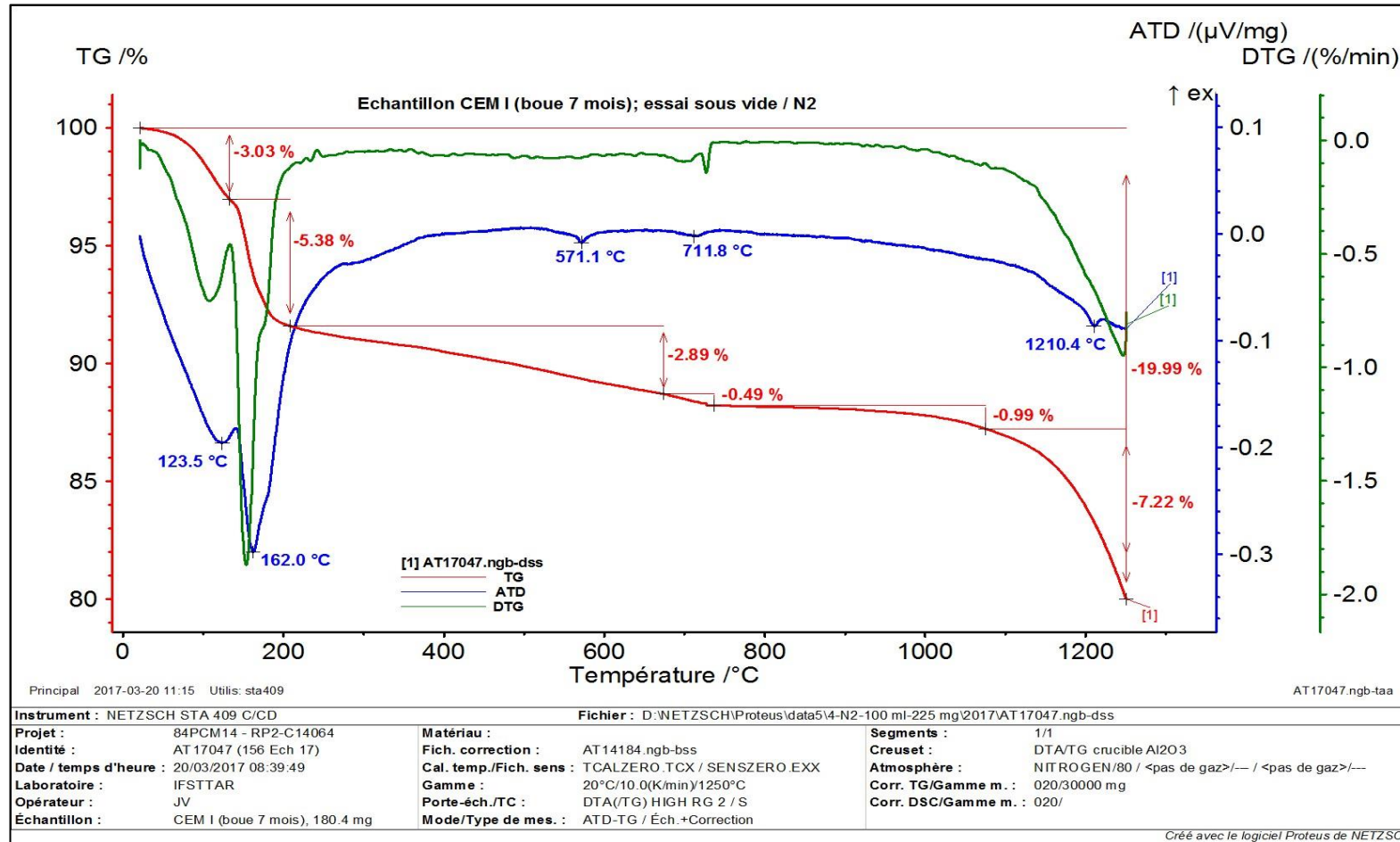
Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM I après 5 mois d'exposition à l'essai du biofilm artificiel avec apport de la source d'H₂S en continu



Annexe 4 : Caractérisation des matériaux de l'étude après exposition aux essais de biodétérioration

Analyse ATG/ATD du mortier à base de ciment CEM I après 6 mois d'exposition à l'essai d'étalement des boues activées avec apport de la source d'H₂S en continu



Annexe 5

**Essai accéléré : Résultats obtenus
lors des essais de pulvérisation des
bactéries l'une après l'autre**

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

Cette annexe permet de décrire en détail les résultats obtenus pour les essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, non présentés dans le Chapitre VII.

Les résultats obtenus pour l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre avec arrêt de la source d' H_2S sont présentés dans un premier temps, puis ceux obtenus pour le même essai avec maintien de la source d' H_2S sont présentés dans un deuxième temps.

AV.1. Essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre avec arrêt de la source d' H_2S (essai pulvérisation 1)

AV.1.1. Analyses non destructives des mortiers exposés

Les évolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface des mortiers à base de ciment CEM I exposés à l'essai de pulvérisation, en fonction du temps, sont présentées dans la Figure AV-1. On rappelle que, pour cet essai, l' H_2S n'est pas apporté en continu.

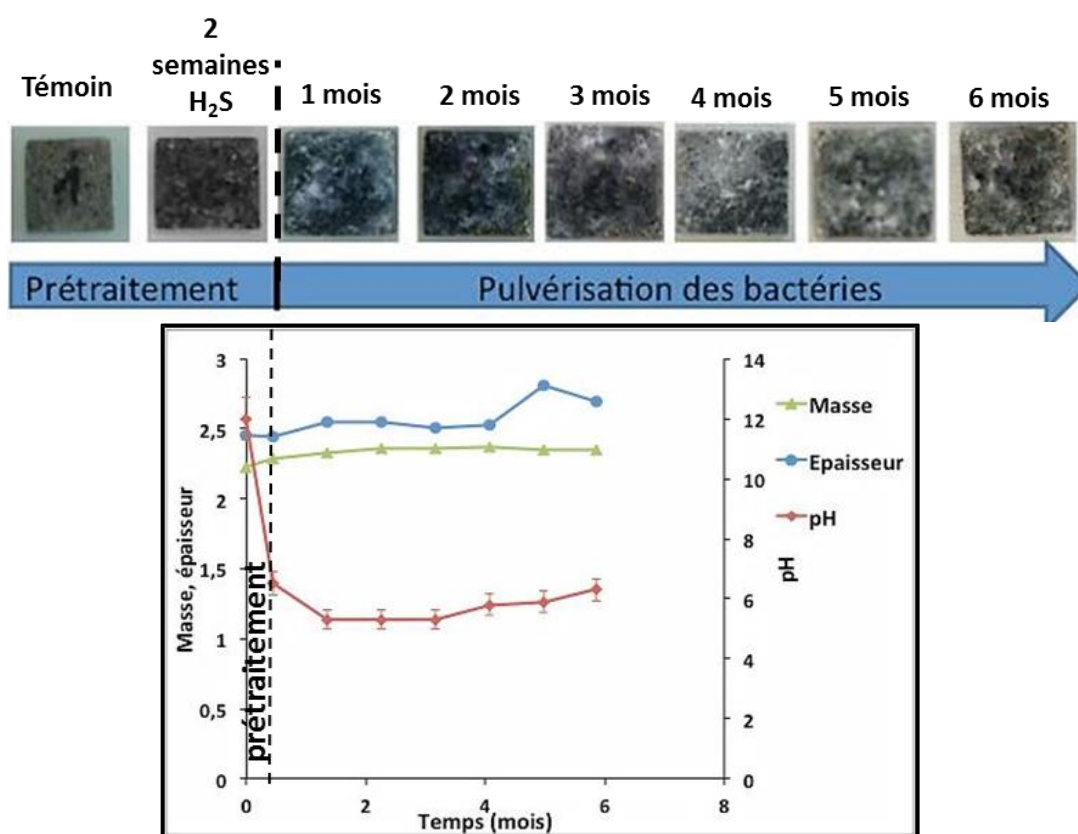


Figure AV-1 : Etude de l'aspect visuel et évolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface, en fonction du temps, pour les échantillons exposés à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, avec arrêt de la source d' H_2S .

Lors de la phase de prétraitement des échantillons à l' H_2S , le pH de surface diminue de 12 à 6 puis reste stable autour de cette valeur (pH variant de 5,3 à 6,3 jusqu'à la fin de l'essai). Le pH de surface

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

n'atteint donc pas des valeurs acides. La masse et l'épaisseur des échantillons ont augmenté au cours de l'essai de 5,7 et 9,8% respectivement. Ces augmentations sont assez élevées et sont considérées significatives. Elles sont probablement dues au dépôt d'un biofilm et/ou d'une couche de produits de détérioration. Le prétraitement à l'H₂S a fortement noircit les échantillons après deux semaines d'exposition, puis après un mois d'essai, une couche blanchâtre s'est formée sur la surface du mortier. Cette couche blanchâtre est restée présente en surface jusqu'à la fin de l'essai.

AV.1.2. Détermination des espèces soufrées solides formées

Une fois par mois, un échantillon est prélevé puis observé en surface et en coupe transversale à l'aide du MEB, afin de déterminer le type d'espèces soufrées formées (observation en surface) et si ces espèces soufrées ont pénétré ou non dans la matrice cimentaire saine (observation en coupe transversale). Les observations en surface et les cartographies associées pour les éléments soufre, silicium, calcium et phosphate à l'état initial, après la phase de prétraitement à l'H₂S et après 6 mois d'essai sont présentées dans la Figure AV-2. Quelques observations plus précises à des grossissements supérieurs des échantillons sont présentées dans la Figure AV-3. Enfin, les observations en coupe transversale d'un échantillon de mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et exposé 6 mois, sont présentées dans la Figure AV-4.

Les observations en surface mettent en évidence la formation de cristaux de gypse lors de la phase de prétraitement à l'H₂S pendant deux semaines (Figure AV-3–(b)). L'apport en H₂S est alors stoppé et les trois bactéries sulfo-oxydantes (*T. nivea*, *H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*) sont pulvérisées régulièrement l'une après l'autre sur la surface des mortiers à base de ciment CEM I. Dans le milieu de culture de deux de ces trois bactéries (*H. neopolitanus* et *A. thiooxidans*), une quantité importante de phosphate (sous la forme de KH₂PO₄ et K₂HPO₄) est présente et est donc pulvérisée sur la surface des échantillons. Une réaction entre la matrice cimentaire et ces ions phosphate a provoqué la formation de cristaux de phosphate de calcium. Au bout de deux mois d'essai, cette quantité de phosphate a alors été divisée par 10 dans les milieux concernés, mais ces cristaux continuent de se former et leur présence cache, tout au long de l'essai, une partie des informations concernant la dégradation de la matrice cimentaire. Malgré la présence de cette couche de phosphate de calcium, des cristaux de gypse sont visibles après 6 mois d'essai et occupent 2,60% de la surface (Figure AV-2 – (c) et Figure AV-3 – (c)). Quelques fissures sont visibles à la surface des matériaux (Figure AV-3 – (c) et (d)), mais la présence de la couche de phosphate de calcium empêche de savoir si c'est cette couche qui est dégradée ou la matrice cimentaire sous-jacente. En revanche, ces cristaux de phosphate ne cachent pas la présence d'un biofilm qui est très visible sur la surface du matériau après 5 mois d'essai. Ce biofilm se reconnaît par la présence de bactéries sous forme de bâtonnets (Figure AV-3 – (b) et (d)) en grande quantité et par l'apparition de filaments de tailles importantes qui pourraient témoigner de la présence de microchampignons (Figure AV-3 – (a) et (b)). Ces microchampignons peuvent être présents car la pulvérisation des bactéries sulfo-oxydantes n'est pas réalisée en milieu stérile.

Les observations en coupe transversale des mortiers à base de ciment CEM I (Figure AV-4), montrent qu'à l'état initial, ce type de mortier possède très peu de soufre au sein de sa matrice. Après 6 mois

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

d'exposition à l'essai de pulvérisation des bactéries, une couche de 20 à 50 μm d'épaisseur constituée à la fois de phosphate de calcium et de gypse, s'est formée à la surface des mortiers. Les cartographies du soufre et du calcium montrent que les espèces soufrées ont pénétré dans la matrice cimentaire mais pas les espèces phosphatées.

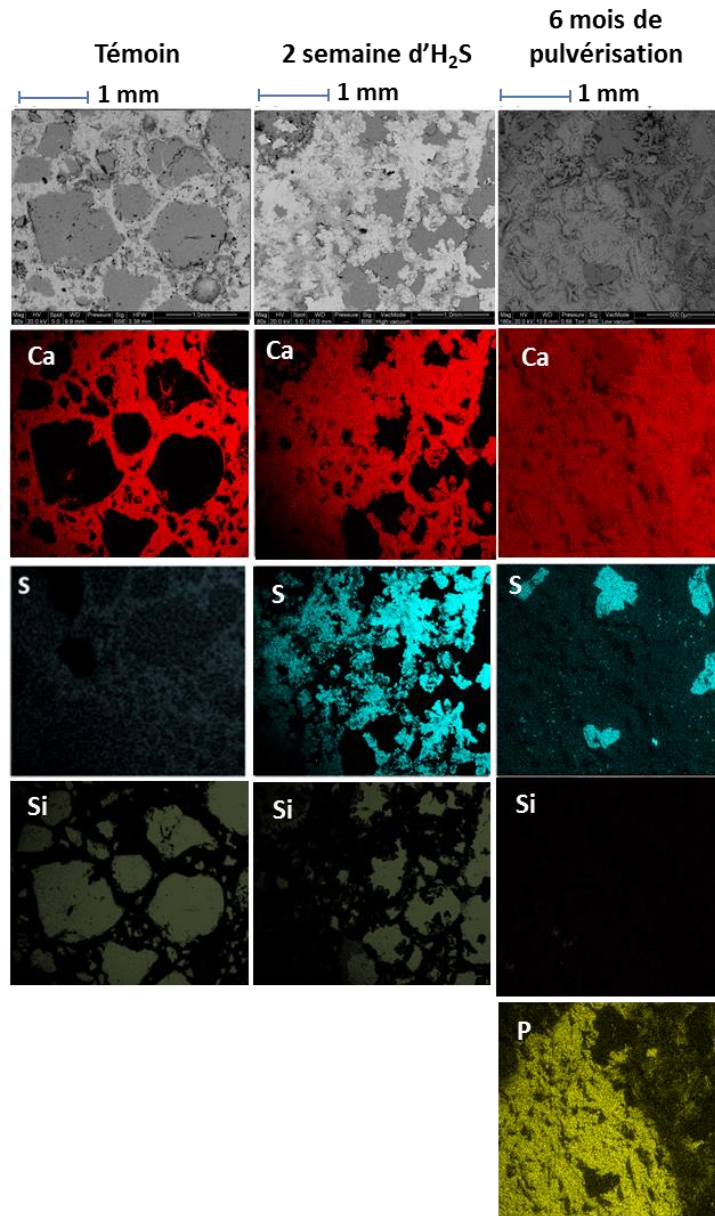


Figure AV-2 : Images MEB en surface des mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, exposés deux semaines à l'H₂S seul et exposés 6 mois à l'essai de pulvérisation 1 des bactéries, et les cartographies associées pour le calcium, le silicium, le soufre et le phosphate.

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

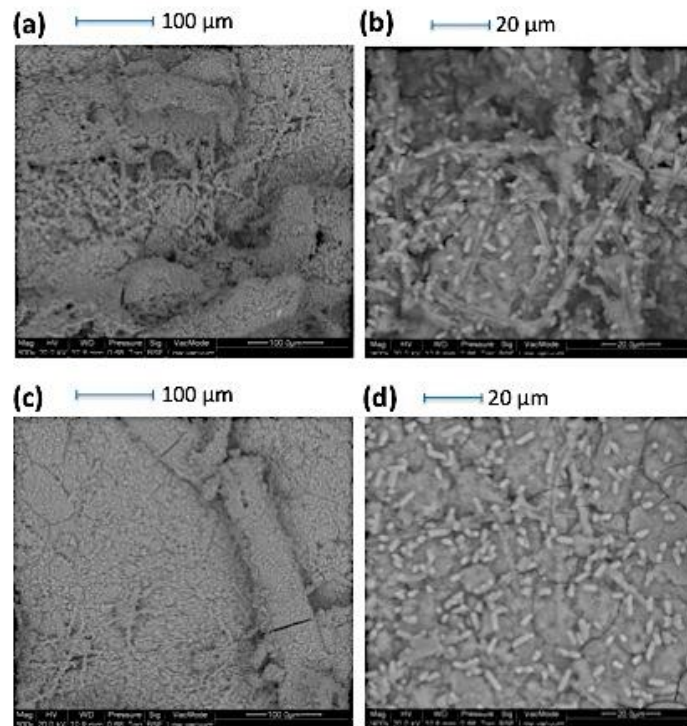


Figure AV-3 : Observations plus précises de la surface des mortiers à base de ciment CEM I exposée 5 mois à l'essai de pulvérisation 1 (a, b, c et d).

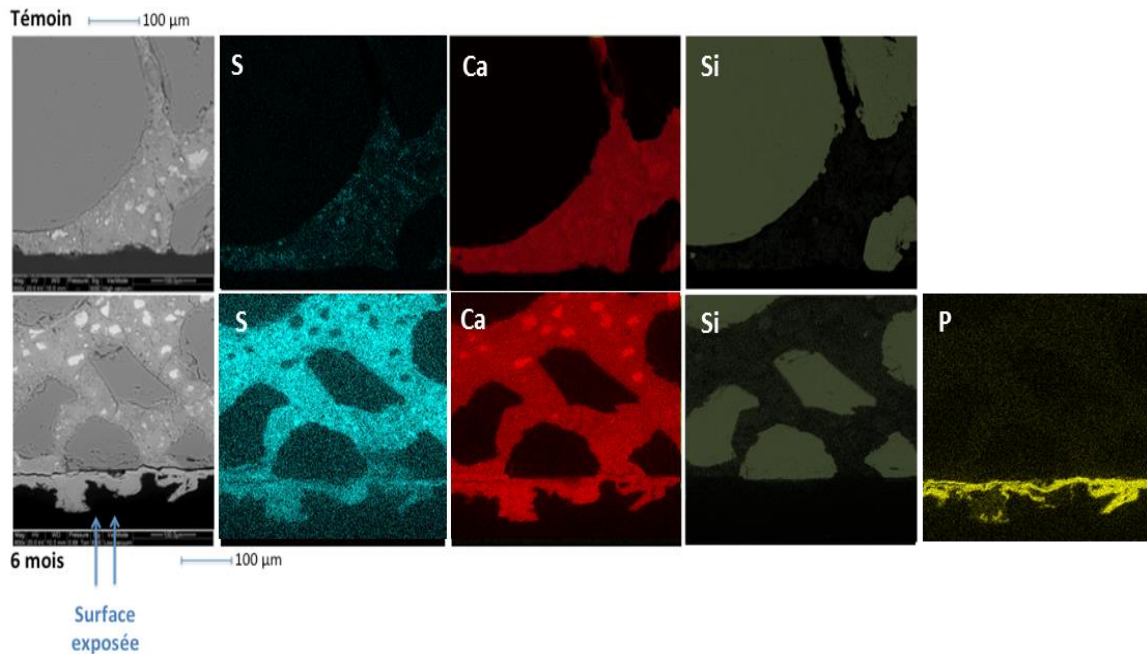


Figure AV-4 : Observations au MEB en profil des mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial (en haut) et après 6 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 1 et les cartographies associées pour les éléments calcium, silicium, soufre et phosphate.

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

AV.1.3. Détection des bactéries à la surface des mortiers

Aux mêmes échéances que pour les observations au MEB, un échantillon est prélevé pour une observation au microscope optique à épifluorescence, afin de détecter la présence des bactéries à la surface des mortiers. Les observations présentées dans la Figure AV-5, ont été réalisées sur les mortiers exposés 6 mois à l'essai de pulvérisation des bactéries, avec l'utilisation du colorant Dead/Live.

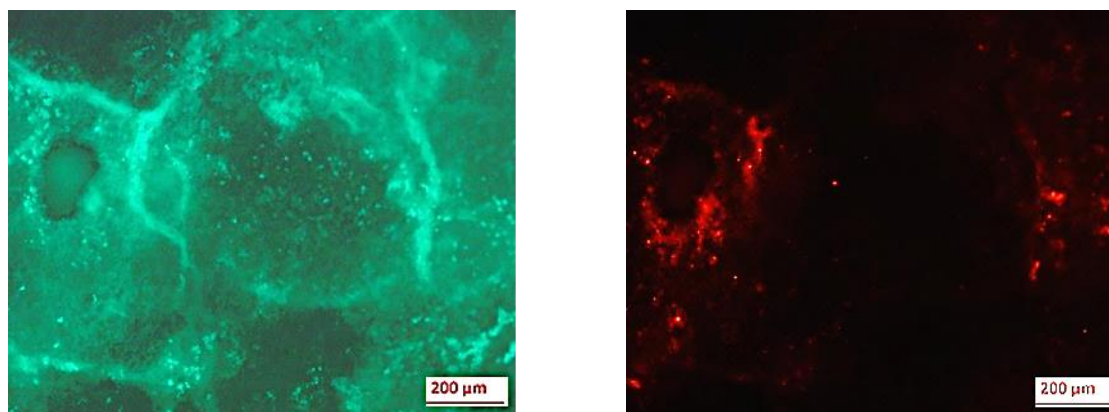


Figure AV-5 : Observations au microscope optique à épifluorescence avec le colorant Dead/Live pour les échantillons exposés 6 mois à l'essai de pulvérisation 1. Les bactéries vivantes apparaissent en vert et en rouge et les bactéries mortes apparaissent en rouge.

L'observation de la surface des mortiers à base de ciment CEM I après 6 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation, montre la présence d'un biofilm qui recouvre la surface de l'échantillon (Figure AV-5). Ces images confirment donc la présence du biofilm observé au MEB.

AV.1.4. Analyses quantitatives des échantillons exposés 6 mois

L'ATG (Annexe 4) montre une perte de masse entre la température ambiante et 220°C, associée à l'évaporation de l'eau libre et à la déshydratation des C-S-H, du gypse et de l'ettringite et ces résultats sont confirmés par la DRX avec la détection de ces trois phases. Une deuxième perte de masse est généralement observée pour ce type d'échantillon entre 420 et 520 °C (III.2.2.3), et correspond à la déshydratation de la portlandite, signalant ainsi sa présence. L'analyse ATG réalisée sur le mortier à base de ciment CEM I (Annexe 1) avant son exposition aux essais de biodétérioration, montre que cet échantillon contient 4,1% de portlandite. Pour l'échantillon exposé à la pulvérisation des bactéries, cette perte de masse n'est pas observée, mettant en évidence une dissolution partielle ou totale de la portlandite lors de l'exposition à cet essai. La DRX montre la présence de portlandite à l'état de trace. Sa détection est uniquement due à une meilleure sensibilité de la technique, mais la quantité de portlandite n'est pas significative. Cette dissolution quasi-totale de cette hydrate montre que les bactéries pulvérisées ont donc bien produit de l'acide sulfurique, dont les ions hydrogène ont

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

dissout la portlandite et dont les ions sulfates ont réagi avec les ions calcium pour former des cristaux de gypse (Equation AV – 1).



Ces derniers sont en effet détectés par la DRX et l'ATG, avec une perte de masse au-dessus de 1200 °C correspondant au départ du SO₃ suite à la décomposition des espèces sulfurées formées. Les différentes pertes de masse obtenues sont répertoriées dans le Tableau AV-1.

Tableau AV-1 : Pertes de masse obtenues en ATG pour les mortiers à base de ciment CEM I initial et après 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

	Mortier à base de ciment CEM I initial	Mortiers à base de ciment CEM I exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation 1
Perte de masse mesurée entre 20 et 220 °C (%)	4,2	8,6
Teneur en portlandite (%)	4,1	Non détecté
Teneur en calcite (%)	2,3	1,3
Perte de masse mesurée au-dessus de 1200°C (%)	0,7	4,2

La perte de masse correspondant à l'évaporation de l'eau libre et à la déshydratation des C-S-H, de l'ettringite et du gypse augmente lors de l'exposition à l'essai de pulvérisation. Cette augmentation est due aux quantités de gypse et d'eau libre supérieures après l'essai (vérifiée par la mesure de la perte au feu pour l'eau libre –Tableau AV-3) (Tableau AV-1). L'augmentation de la perte de masse au-dessus de 1200°C durant cette exposition, est aussi due à la formation du gypse lors de l'essai. Ainsi, la quantité de gypse formé et la quantité de portlandite dissoute peuvent être déterminées grâce à ces pertes de masse (Tableau AV-2).

Tableau AV-2 : Quantités de portlandite et de gypse pour un mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et quantités de portlandite dissoute et de gypse formé pour un mortier exposé à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

Phases	Quantité de portlandite et de gypse (mol) pour 100 g de mortier à l'état initial	Quantités de portlandite dissoute et de gypse formé (mol) pour 100 g de mortier exposé à l'essai de pulvérisation 1
Quantité de portlandite calculée à partir de la perte de masse (420 – 520°C)	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
Quantité de gypse calculée à partir de la perte de masse (> 1200°C)	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

La quantité de portlandite dissoute est plus élevée que la quantité de gypse formé, car une partie des ions calcium issus de cette dissolution ont réagi avec les ions phosphate issus du milieu de culture des bactéries pulvérisées et ont formé du phosphate de calcium. Ces résultats montrent que les cristaux de gypse se sont formés en plus grande quantité que les cristaux de phosphate de calcium après 6 mois d'exposition.

Les analyses ICP mettent en évidence une légère décalcification de l'échantillon (Tableau AV-3). Les teneurs en soufre et en phosphate augmentent lors de cette exposition, confirmant la formation de cristaux de gypse et de phosphate de calcium, observée au MEB.

Tableau AV-3 : Teneurs en oxydes présents dans le mortier à base de ciment CEM I témoin et après 6 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 1.

% d'oxydes	Mortier CEM I à l'état initial	Mortier CEM I exposé 6 mois à l'essai de pulvérisation 1
SiO ₂	5,14	5,03
Al ₂ O ₃	1,44	1,39
Fe ₂ O ₃	0,92	0,69
CaO	16,02	15,90
MgO	0,30	0,33
Na ₂ O	0,19	0,25
K ₂ O	0,25	0,02
SO ₃	1,05	3,13
P ₂ O ₅	0,02	0,21
Résidu insoluble	69,51	59,11
Autres éléments	0,09	0,08
PAF	8,55	13,84
Total	103,49	99,98

AV.1.5. Conclusions

Cet essai de pulvérisation avec arrêt de l'apport d'H₂S après la phase de prétraitement, donne des résultats représentatifs des conditions d'un réseau d'assainissement, puisque des cristaux de gypse se forment lors de l'interaction entre les bactéries sulfo-oxydantes et les mortiers à base de ciment CEM I. De plus, les conditions de cet essai ont favorisé la formation d'un biofilm, recouvrant la surface de l'échantillon. Peu de dégradations ont été observées visuellement et les échantillons n'ont pas subi de pertes de masse et d'épaisseur lors des 6 mois d'essai. Malgré l'observation de la dissolution totale de la portlandite et de la pénétration des espèces soufrées à travers la matrice cimentaire, les très faibles dégradations macroscopiques montrent que le mortier n'a pas subi d'importantes dégradations lors de l'exposition à l'essai de pulvérisation.

AV.2. Essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre avec un apport d'H₂S en continu (essai de pulvérisation 2)

AV.2.1. Analyses non destructives et dénombrement des microorganismes

L'aspect visuel (Figure AV-6) ainsi que l'intégrité des matériaux (Figure AV-7) sont étudiés dans cette partie pour les mortiers à base de ciment CEM I exposés à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, avec un apport de la source d'H₂S en continu.

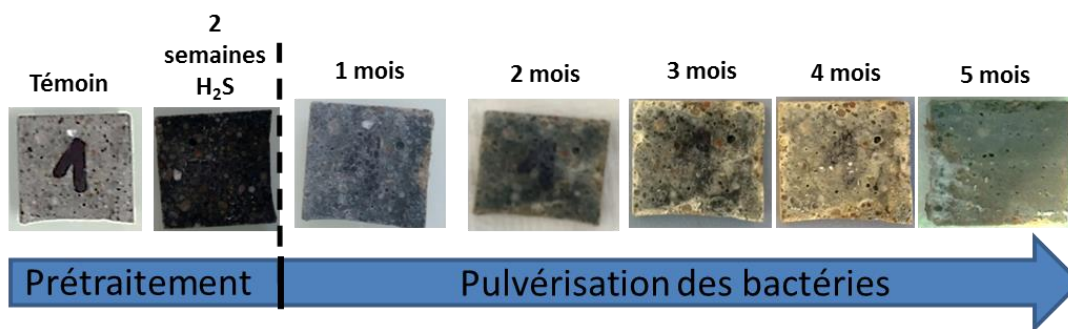


Figure AV-6 : Aspects visuels à chaque échéance des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 2.

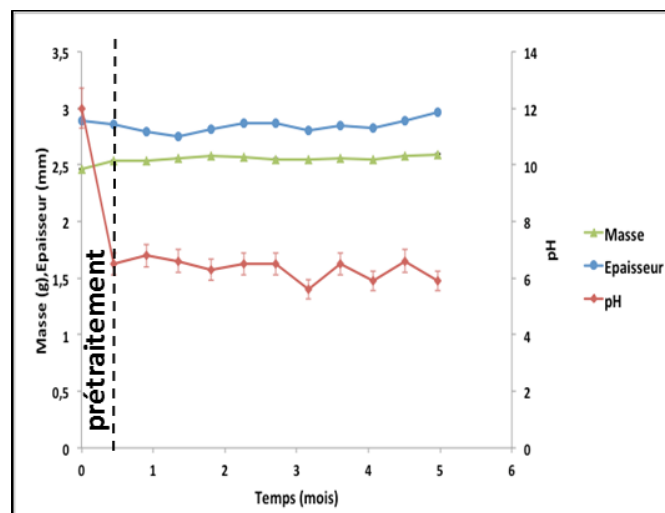


Figure AV-7 : Evolutions de la masse, de l'épaisseur et du pH de surface des échantillons exposés à l'essai de pulvérisation 2, en fonction du temps.

Le pH de surface diminue de 12 à 6 lors de la phase de prétraitement des échantillons à l'H₂S puis il reste stable autour de cette valeur durant l'intégralité de l'essai. La masse de l'échantillon a augmenté de 3,8% et l'épaisseur a diminué de 1,3%. L'évolution de l'épaisseur est donc considérée non significative et la légère augmentation de la masse est probablement due au dépôt d'un biofilm

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

ou d'une couche de produits de détérioration. L'aspect des échantillons a évolué durant l'essai. Le prétraitement à l'H₂S a fortement noirci les échantillons après deux semaines d'exposition, puis après deux mois d'essai, une couche blanchâtre s'est formée sur la surface des mortiers. Cette couche blanchâtre a ensuite disparue à trois mois d'essai. La surface de l'échantillon devient ensuite verdâtre avec des dépôts blanchâtres en bordure après 5 mois d'essai.

L'évolution du nombre de microorganismes par millilitre d'inoculum en fonction du temps avant et après chaque pulvérisation, est présentée dans le Tableau AV-4 et permet d'estimer la croissance des bactéries. Le calcul du nombre de bactéries déposées sur la surface des mortiers, n'est pas possible dû à la fluorescence du soufre lors des observations au microscope optique. Seule une estimation est présentée avec le nombre de bactéries par millilitre d'inoculum pulvérisé, avant et après chaque pulvérisation, afin d'estimer un taux de croissance des microorganismes. Pour rappel, les bactéries sulfo-oxydantes *T. nivea* puis *H. neopolitanus* puis *A. thiooxidans* sont pulvérisées pendant une semaine chacune. Le pH de la solution mesuré avant et après chaque semaine de pulvérisation est aussi présenté dans le Tableau AV-4. Cette mesure du pH permet de déterminer si les bactéries pulvérisées sont actives ou non.

Durant les cinq mois de l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, entre 10³ et 10⁷ bactéries de type *T. nivea*, 10² et 10⁷ bactéries de type *H. neopolitanus* et 10⁷ bactéries de type *A. thiooxidans*, ont été pulvérisées sur les échantillons. Les bactéries de type *A. thiooxidans* n'étaient pas présentes ni actives les 2 premiers mois d'essai. Les bactéries n'étaient en effet plus vivantes et elles ont été remplacées par une nouvelle culture. Ce changement a permis à *A. thiooxidans* de devenir active avec une diminution du pH importante (diminution de 2 unités pH) et une quantité de bactérie élevée. *H. neopolitanus* et *T. nivea* sont aussi présentes en quantités importantes mais ne sont pas très actives (diminution de 1 unité pH maximum). Lorsque le nombre de bactérie augmente durant chaque pulvérisation, la croissance de chacune d'elles peut être estimée. Les deux bactéries neutrophiles croissent que légèrement pendant les deux semaines de pulvérisation, tandis que la bactérie acidophile croit de manière importante. La bactérie acidophile est responsable de la plus grande production d'acide et est susceptible d'être la bactérie la plus impactante sur la détérioration des matériaux cimentaires. Ce résultat est confirmé par la littérature (*Okabe et al., 2007*). Sa présence en début d'essai auraient donc pu engendrée des détériorations plus importantes.

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

Tableau AV-4 : Evolution du nombre de bactéries durant l'essai de pulvérisation 2. Les dénombrements sont effectués avant (t_i) et après (t_f) chaque pulvérisation.

Echéance (semaines)	Bactérie pulvérisée	pH de la solution		Nombre de bactéries par mL d'inoculum (t_i)	Nombre de bactérie par mL d'inoculum (t_f)
		initial	final		
4	<i>T. nivea</i>	9,1	9,2	$5,5 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^2$
	<i>H. neopolitanus</i>	7,0	6,8	$1,9 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^5$
6	<i>A. thiooxidans</i>	5,6	5,7	Pas de bactérie	
		Eau distillée			
8	<i>T. nivea</i>	8,8	8,7	$1,6 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^6$
	<i>H. neopolitanus</i>	6,9	5,5	$5,5 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$
10	<i>A. thiooxidans</i>	6,9	7,0	Pas de bactérie	
		Eau distillée			
12	<i>T. nivea</i>	8,9	8,8	$2,9 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$
	<i>H. neopolitanus</i>	7,1	7,1	$2,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^5$
14	<i>A. thiooxidans</i>	4,4	1,8	$5,6 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^7$
		Eau distillée			
16	<i>T. nivea</i>	9,26	8,3	$5,4 \cdot 10^7$	$9,3 \cdot 10^6$
	<i>H. neopolitanus</i>	7,11	7	$5,4 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^5$
18	<i>A. thiooxidans</i>	4,2	2,22	$2,4 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^7$
		Eau distillée			
18	<i>T. nivea</i>	9,15	8,3	$4,3 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^7$
	<i>H. neopolitanus</i>	6,99	6,83	$5,5 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^7$
20	<i>A. thiooxidans</i>	4,04	2,7	$5,5 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^7$

AV.2.2. Détermination des espèces soufrées solides formées

Des cristaux de gypse se sont formés sur la surface des mortiers à base de ciment CEM I, après 2 semaines de prétraitement à l'H₂S seul à 100 ppm (Figure AV-8). Après 1, 2 et 3 mois de pulvérisation des bactéries, des cristaux de soufre élémentaire apparaissent et se répartissent de manière

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

homogène sur la surface du mortier (Figure AV-9 – (a), (b) et (c)). De plus, ces cristaux de soufre formés sont dégradés et cette dégradation est potentiellement due aux microorganismes (Figure AV-9 – (a), (b) et (c)). Malgré la quantité faible de phosphate dans les milieux de culture des microorganismes (quantités de phosphate divisées par 10 par rapport au Tableau 11), des cristaux de phosphate de calcium se forment sur la surface des mortiers après 3 mois d'essai (Figure AV-8 et Figure AV-9– (c)). La formation de ces cristaux peut potentiellement cacher les observations intéressantes, concernant les espèces soufrées formées et les dégradations éventuelles. Après 5 mois d'exposition à cet essai, des cristaux de gypse se sont formés (Figure AV-8 et Figure AV-9 – (d)), montrant que l'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfate, suivi de la formation du gypse, a bien eu lieu pour cet essai. De plus, un biofilm s'est formé sur les cristaux de gypse (Figure AV-9 – (e) et (f)), mettant en évidence que les bactéries sont responsables de cette réaction d'oxydation. En revanche, peu de dégradations ont été observées en surface.

Des images MEB en coupe transversale ont été réalisées sur les mortiers exposés à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre (Figure AV-10). Des cartographies des principaux éléments constitutifs de l'échantillon sont réalisées sur ces coupes transversales, afin d'étudier la pénétration du soufre ou non à travers la matrice cimentaire. Pour cet essai, les espèces soufrées ont pénétré à travers la matrice cimentaire. Une couche de gypse de 100 µm d'épaisseur s'est formée à la surface de l'échantillon après 5 mois d'exposition et la matrice cimentaire saine, en-dessous de la couche de gypse, n'a pas subi de dégradations significatives. Mais la pénétration du soufre montre que la cohésion du matériau n'est tout de même plus optimale.

De plus, des analyses en Raman, permettant de détecter les phases constitutives de la couche d'altération formée à la surface des échantillons, sont présentées dans la Figure AV-11. Ces analyses permettent de confirmer qu'une couche d'altération constituée de gypse s'est formée à la surface du mortier exposé à cet essai de pulvérisation. Mais la calcite, non détectée au MEB, est présente dans la couche d'altération et au niveau de l'interface entre cette couche et le mortier. Ces images permettent d'émettre l'hypothèse que la formation du gypse peut aussi être issue des ions calcium de la calcite (en plus des ions calcium de la portlandite).

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries
l'une après l'autre

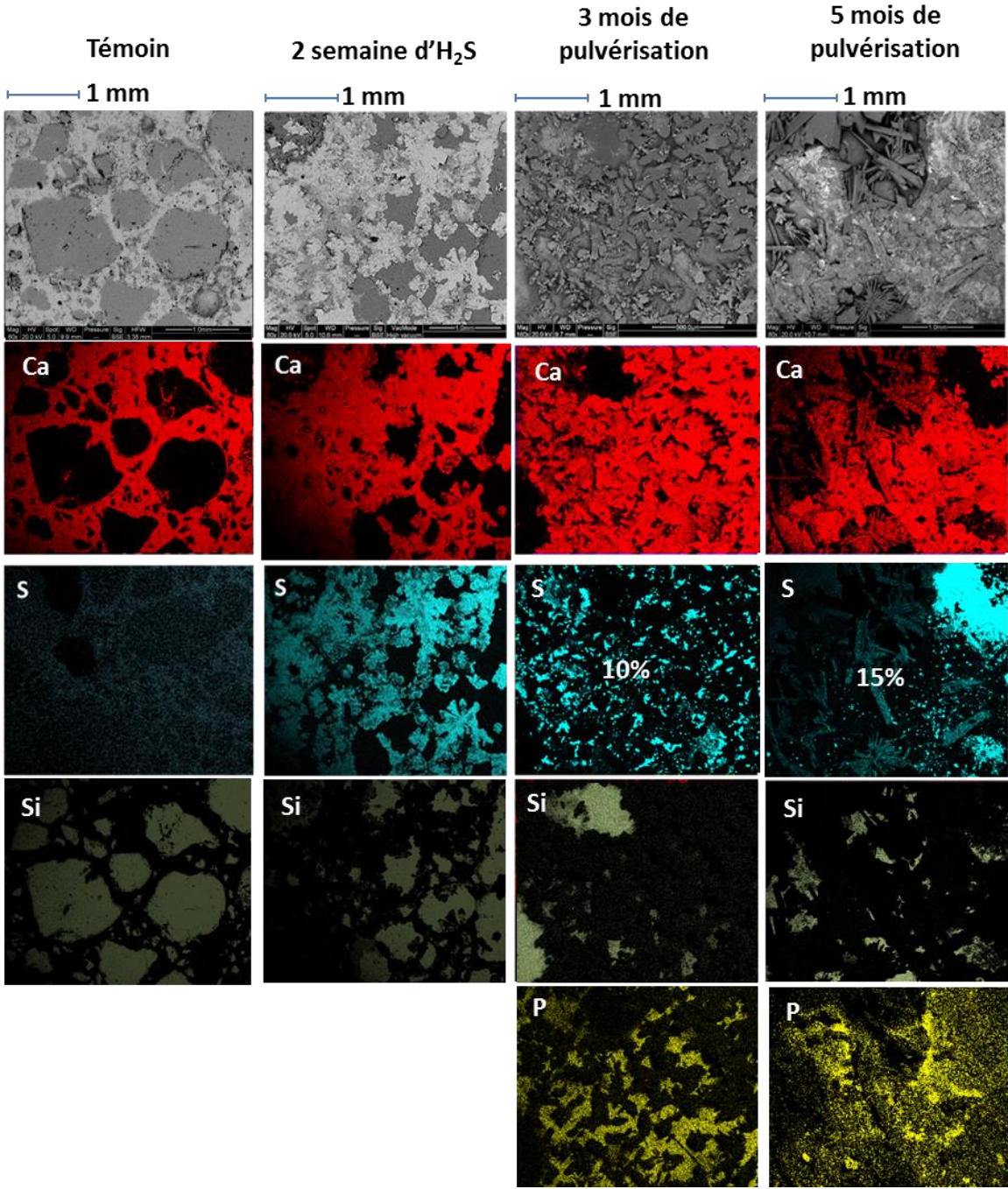


Figure AV-8 : Observations MEB en surface pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial, après deux semaines d'exposition à l'H₂S durant le prétraitement, après 3 mois et 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 2.

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

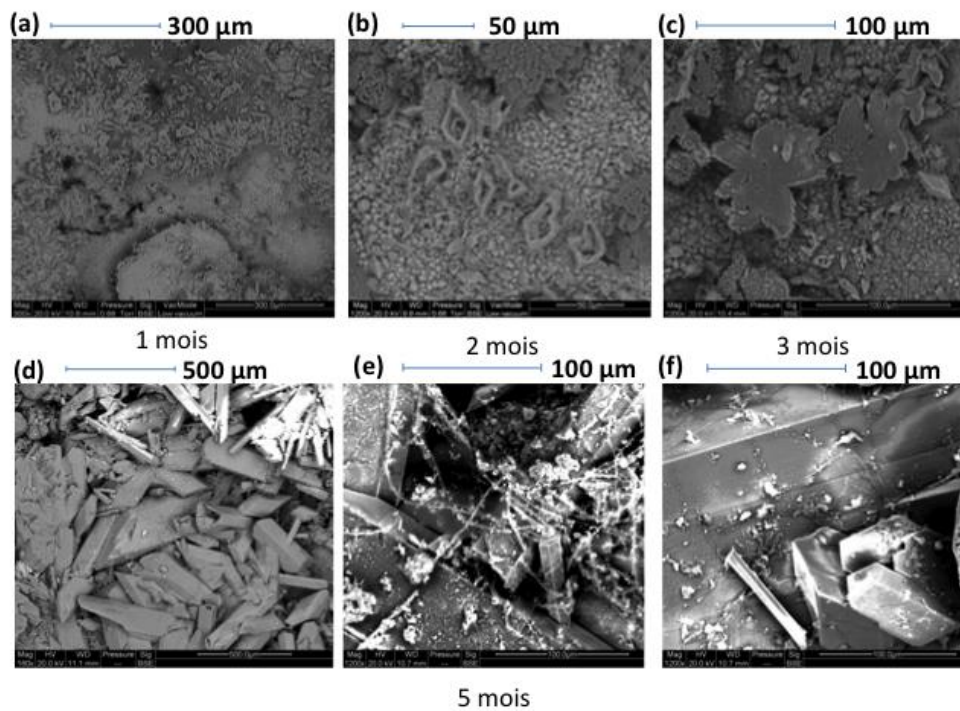


Figure AV-9 : Observations plus précises au MEB des surfaces cimentaires exposées 1 mois (a), 2 mois (b), 3 mois (c) et 5 mois (d), (e) et (f) à l'essai de pulvérisation 2.

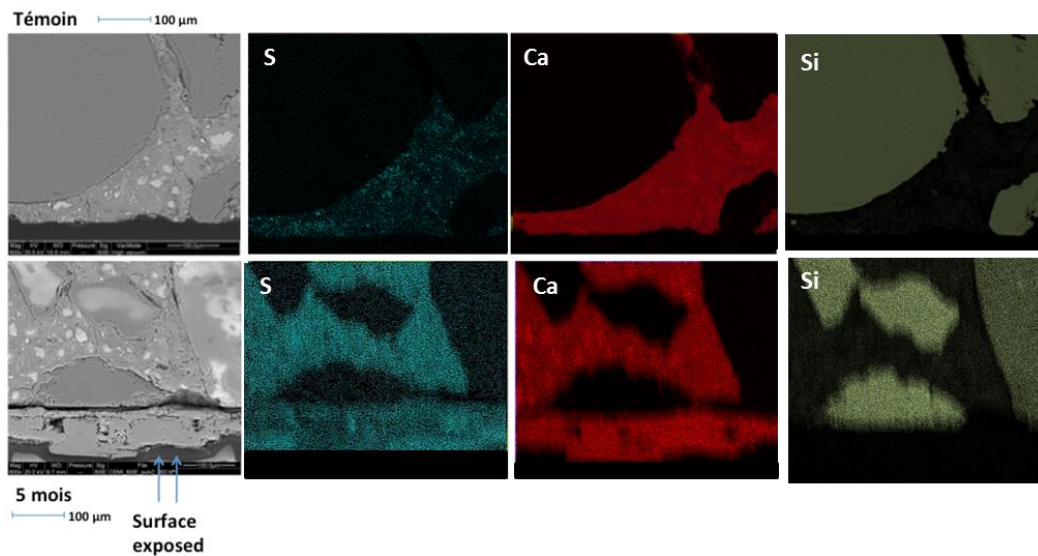


Figure AV-10 : Observations en profil des échantillons de mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 2.

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

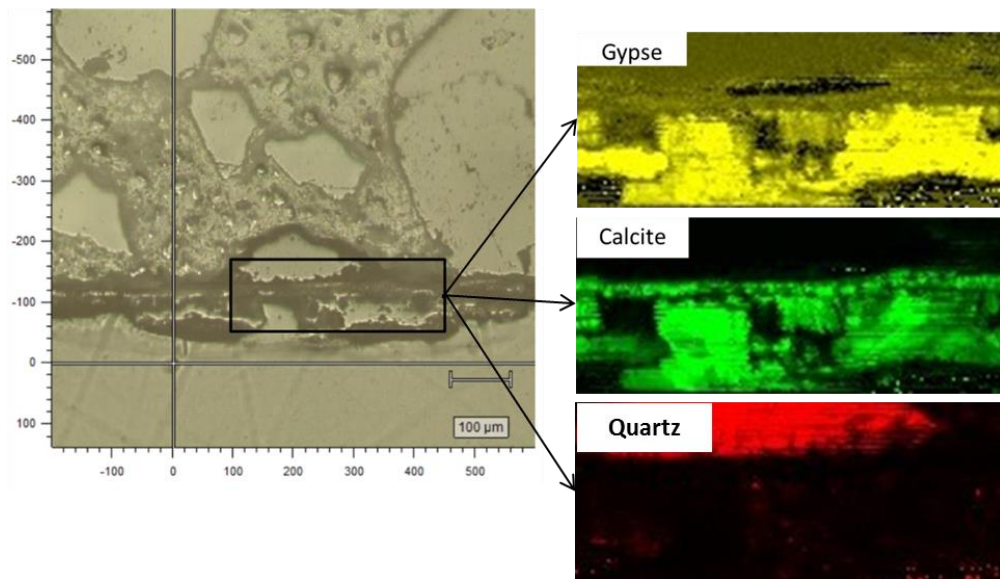


Figure AV-11 : Observations au microscope optique et cartographies réalisées grâce à la spectroscopie Raman, du profil du mortier à base de ciment CEM I exposé à l'essai de pulvérisation 2 pendant 5 mois.

AV.2.3. Détection des bactéries à la surface des mortiers

Des observations au microscope optique à épifluorescence (Annexe 3) ont été réalisées après 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation des bactéries, avec le colorant Dead/Live (Figure AV-12).

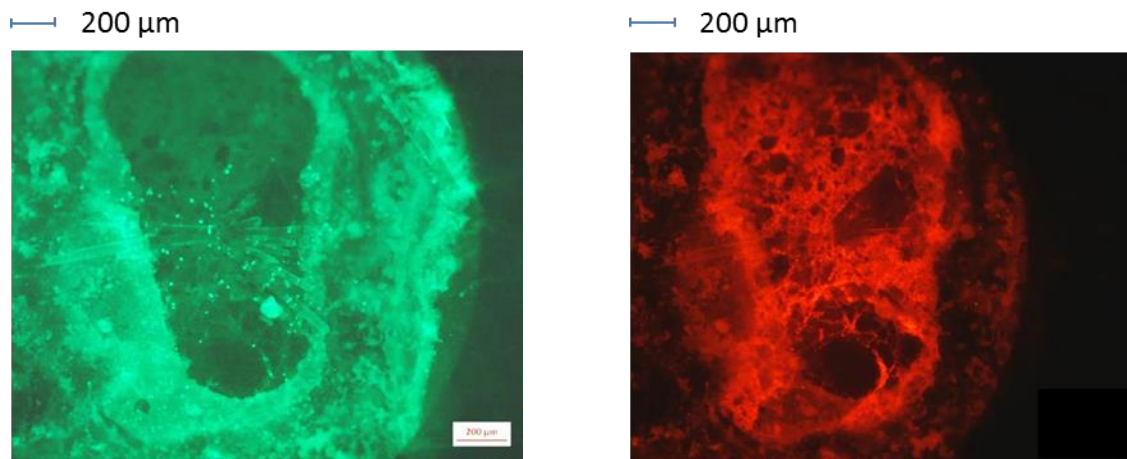


Figure AV-12 : Observations au microscope optique à épifluorescence avec le colorant Dead/Live des mortiers exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 2. Les bactéries vivantes sont en vert et rouge et les bactéries mortes sont en rouge.

Après 5 mois d'exposition à cet essai (Figure AV-12), la présence de bactéries mortes au centre de l'image est détectée. Cette zone est considérée comme un amas de bactéries, représentant donc un biofilm majoritairement constitué de cellules mortes. Quelques points verts sont présents, montrant que ce biofilm possède quelques cellules vivantes.

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

AV.2.4. Analyses quantitatives des échantillons exposés 5 mois

Les résultats des analyses par ATG et DRX du mortier à base de ciment CEM I à l'état initial, ont été présentés dans le Chapitre III (III.2.2.2 et III.2.2.3). Comme pour le mortier à base de ciment CEM I et de sable à l'état initial, l'analyse par DRX (Annexe 4) du mortier exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, possède du quartz, contenu dans le sable, dont la raie apparaît à 3,35 Å. Cette analyse permet aussi de détecter la portlandite (raies à 1,92, 2,63 et 4,92 Å), les C-S-H (raie large autour de 10,95 Å), la calcite (raie à 3,04 Å), l'ettringite (raies à 9,72 et 5,61 Å), le soufre élémentaire (raie à 4,04 Å) et le gypse (raie à 7,63 Å). L'analyse par ATD permet de confirmer la présence du gypse (pic à 131 °C), de la calcite (pic à 762 °C) et de portlandite (pic à 456 °C). La présence d'ettringite n'a pas été observée lors des analyses MEB en profil (Figure AV-10), comme un produit de détérioration. Cette phase était déjà détectée par la DRX à l'état initial, comme constituant de la matrice cimentaire et c'est probablement toujours le cas après les 5 mois d'exposition à l'essai de biodétérioration. Concernant la détection de la raie correspondante au soufre élémentaire, cela montre que ce dernier ne s'est pas complètement oxydé en ions sulfate provoquant la formation du gypse, puisqu'il est toujours présent après les 5 mois d'exposition. Les images MEB montrent en effet la présence de quelques cristaux de soufre élémentaire après 5 mois (Figure AV-9).

L'analyse par ATG (Annexe 4) permet de quantifier les pertes de masse associées à chacune de ces phases. L'eau libre et l'eau s'évaporant des C-S-H et de l'ettringite (entre la température ambiante et 220°C) représente une perte de masse de 8%. Cette première perte de masse observée peut aussi correspondre à la quantité d'eau s'évaporant du gypse (déshydratation du gypse entre 125 et 163 °C). La quantité d'eau s'évaporant de la portlandite (perte de masse entre 420 et 520°C) et le départ du CO₂ pour la calcite (perte de masse entre 650 et 900°C) permet d'estimer les teneurs de ces deux phases à 0,9 et 2,7 % respectivement, après l'exposition à l'essai de pulvérisation. La dernière perte de masse mesurée lors de l'analyse ATG, correspond à un départ de SO₃ suite à la décomposition des espèces soufrées, au-dessus de 1200°C et est égale à 3,4%. Ces différentes pertes de masse obtenues sont comparées aux valeurs initiales dans le Tableau AV-5.

Tableau AV-5 : Pertes de masses correspondant à l'évaporation de l'eau libre, au départ d'eau des C-S-H, de l'ettringite et du gypse, du SO₃ des espèces soufrées et teneurs en calcite et portlandite, obtenues par ATG, pour les mortiers à base de ciment CEM I à l'état initial et exposés 5 mois à l'essai de pulvérisation 2.

	Mortier à base de ciment CEM I initial	Mortiers à base de ciment CEM I exposé 5 mois à l'essai de pulvérisation 2
Perte de masse mesurée entre 20 et 220 °C (%)	4,2	8,0
Teneur en portlandite (%)	4,1	0,9
Teneur en calcite (%)	2,3	2,7
Perte de masse mesurée au-dessus de 1200 °C (%)	0,7	3,4

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

L'exposition à l'essai de biodétérioration a provoqué une perte de masse associée au départ d'eau des C-S-H, du gypse et de l'ettringite, environ deux fois plus grande (Tableau AV-5). Cette augmentation est due à la déshydratation du gypse présent en plus grande quantité après 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation et à la quantité d'eau libre qui a augmenté (vérifiée par l'augmentation de la perte au feu – Tableau AV-7).

L'essai de biodétérioration a aussi provoqué une dissolution partielle de la portlandite. En effet, cette phase s'est dissoute au contact de l'acide sulfurique produit par les bactéries sulfo-oxydantes. Le fait qu'il reste de la portlandite après les 5 mois d'essai de biodétérioration, montre que les dégradations engendrées par la pulvérisation des bactéries l'une après l'autre, sont peu significatives. La mesure de la perte de masse associée au départ de SO_3 suite à la décomposition des espèces soufrées augmente de 2,7%, justifiant alors que des espèces soufrées se sont formées lors de l'exposition des mortiers à l'essai de biodétérioration. Si on considère que la troisième perte de masse observée correspond uniquement au dégagement de SO_3 du gypse et étant donné que la perte de masse mesurée entre 420 et 520 °C correspond uniquement à la déshydratation de la portlandite, les quantités de portlandite dissoute et de gypse formé peuvent être calculées (Tableau AV-6). La perte de masse mesurée au-dessus de 1200 °C permet d'estimer uniquement la quantité de gypse formé, car les analyses ATG étant réalisées sous azote, le soufre élémentaire détecté au MEB ne peut pas s'oxyder en SO_3 .

Tableau AV-6 : Quantités de portlandite et de gypse pour un mortier à base de ciment CEM I à l'état initial et quantités de portlandite dissoute et de gypse formé pour un mortier exposé à l'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

Phases	Quantités de portlandite et de gypse (mol) pour 100 g de mortier à l'état initial	Quantités de portlandite dissoute et de gypse formé (mol) pour 100 g de mortier exposé à l'essai de pulvérisation 2
Quantité de portlandite calculée à partir de la perte de masse (420 – 520°C)	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Quantité de gypse calculée à partir de la perte de masse (>1200°C)	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$

Comme pour l'essai précédent, la quantité de portlandite dissoute est plus élevée que la quantité de gypse formé, probablement due au fait qu'une partie des ions calciums issus de la dissolution de la portlandite ont réagi avec les ions phosphate pour former le phosphate de calcium, détecté au MEB. En revanche, l'écart entre les deux est relativement grand et il n'est peut-être pas que dû à la formation du phosphate de calcium, mais aussi à une perte d'ions calcium qui sont restés sous forme dissoute.

Les analyses par ICP (Tableau AV-7) montrent, comme pour l'essai précédent, une diminution de la teneur en calcium lors de l'exposition à l'essai de pulvérisation. De plus, la teneur en soufre a

Annexe 5 : Résultats obtenues lors des essais de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre

augmenté, confirmant la formation des cristaux de gypse détectés dans les analyses précédentes. La teneur en phosphate augmente légèrement lors de cet essai, mettant en évidence la formation du phosphate de calcium, précédemment détectée.

Tableau AV-7 : Teneurs en oxydes présents dans le mortier CEM I à l'état initial et après 5 mois d'exposition à l'essai de pulvérisation 2, mesurées par ICP.

% d'oxydes	Mortier CEM I à l'état initial	Mortier CEM I exposé 6 mois à l'essai de pulvérisation 2
SiO ₂	5,14	4,87
Al ₂ O ₃	1,44	1,34
Fe ₂ O ₃	0,92	0,81
CaO	16,02	14,34
MgO	0,30	0,32
Na ₂ O	0,19	0,07
K ₂ O	0,25	Non détecté
SO ₃	1,05	3,03
P ₂ O ₅	0,02	0,10
Résidu insoluble	69,51	66,96
Autres éléments	0,09	0,05
PAF	8,55	12,57
Total	103,49	104,44

AV.2.5. Conclusions

L'essai de pulvérisation des bactéries l'une après l'autre à la surface des mortiers avec un apport d'H₂S en continu, a montré une bonne reproduction des mécanismes de biodétérioration puisque l'oxydation du soufre élémentaire en ions sulfate et la formation du gypse ont lieu. De plus, la présence d'un biofilm a été détectée grâce au microscope optique à épi fluorescence et au MEB montrant aussi la bonne reproduction des mécanismes de biodétérioration. En revanche, l'accélération est moindre car les dégradations sont peu significatives après une durée de 5 mois. Une couche de gypse s'est formée en surface avec une épaisseur d'environ 100 µm. La présence du gypse est de plus bien confirmée par les analyses DRX, ATG et ICP. La dissolution partielle de la portlandite ainsi que la pénétration des espèces soufrées dans la matrice cimentaire mettent en évidence que la matrice cimentaire commence à subir des dégradations significatives mais ces dernières ne sont pas suffisantes.

AV.3. Références bibliographiques

Okabe S., Odagiri M., Ito, T. et Satoh H., 2007, « Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems », *Applied and Environmental Microbiology* 73 (3): 971-80.

