



HAL
open science

Caractérisation du rôle de l'aluminium dans les interactions entre les microorganismes et les matériaux cimentaires dans le cadre des réseaux d'assainissement

Amaury Buvignier

► **To cite this version:**

Amaury Buvignier. Caractérisation du rôle de l'aluminium dans les interactions entre les microorganismes et les matériaux cimentaires dans le cadre des réseaux d'assainissement. Matériaux. INSA de Toulouse, 2018. Français. NNT : 2018ISAT0022 . tel-01963228

HAL Id: tel-01963228

<https://theses.hal.science/tel-01963228>

Submitted on 21 Dec 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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue par

Amaury Buvignier

Le jeudi 28 juin 2018

Caractérisation du rôle de l'aluminium dans les interactions entre les microorganismes et les matériaux cimentaires dans le cadre des réseaux d'assainissement

École doctorale et discipline ou spécialité

ED MEGEP : Génie Civil ; Génie des Procédés et de l'Environnement

Unité de recherche

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC)
Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP)

Directrice(s) ou Directeur(s) de Thèse

Mme. Alexandra Bertron

M. Etienne Paul

Jury

Mme Josée Duchesne, Université Laval, Rapportrice
M. Eric Van Hullebusch, UNESCO-IHE Institute for Water Education, Rapporteur
M. Thierry Chaussadent, IFSTAR, Président du jury
M. Yoan Péchaud, Université Paris-Est marne la vallée, Membre
Mme Laurence Guyonnet, Saint-Gobain PAM, Membre
Mme. Alexandra Bertron, INSA Toulouse, Membre
M. Etienne Paul, INSA Toulouse, Membre
M. Matthieu Peyre Lavigne, INSA Toulouse, Invité
M. Cédric Patapy, INSA Toulouse, Invité

Résumé

La biodétérioration des matériaux cimentaires en réseaux d'assainissement est due, *in fine*, à l'oxydation du soufre en acide sulfurique par des microorganismes sulfo-oxydants (SOM). Dans ce contexte, il a été observé une meilleure résistance des matériaux à base de ciment alumino-calciques (CAC) en comparaison des ciments Portland ordinaires (OPC). Dans la littérature, cette meilleure résistance serait expliquée par un effet bactériostatique de l'aluminium et les propriétés physico-chimiques des matrices.

Cependant, nos études ont démontré que l'aluminium n'avait pas d'effet bactériostatique dans des conditions favorables au développement d'une activité sulfo-oxydante à pH 2 et 4. En solution, les mesures respirométriques du rendement d'oxydation et du taux de croissance (jusqu'à 100mM en Al^{3+} ; pour des SOM pré-acclimatés ou non à l'aluminium; avec acclimatation), ont montré une inhibition seulement temporaire (24 heures) des SOM par Al^{3+} .

Au sein du matériau, ni la concentration en aluminium, ni la forme sous laquelle il est présent n'ont montré d'influence sur l'installation de l'activité sulfo-oxydante ou la sélection des populations, lors de l'exposition de matériaux à base d'OPC et 0, 30, 50, 70 et 95% de laitier ou de CAC à un test de biodétérioration en laboratoire. Seul un retard avant acidification a été observé en fonction de la capacité de neutralisation des matériaux.

Par ailleurs, l'influence de la nature de ces liants sur leur comportement face à l'attaque acide a été analysée. L'étude a montré que la biodétérioration, dans des conditions favorables à l'activité microbienne, est gouvernée par la réactivité des phases. La diffusion s'est donc révélée secondaire dans les mécanismes.

Dans cette étude, l'aluminium en termes d'élément n'a donc pas d'effet intrinsèque sur la biologie. Cependant, la meilleure résistance à la biodétérioration des CAC est confirmée et s'explique principalement, non par la quantité d'aluminium, mais par la réactivité des phases présentes.

Mots clefs : Aluminium, réseau d'assainissement cimentaire, Bactéries sulfo-oxydantes, biodétérioration

Role of aluminium in the biofilm/cementitious material interactions in sewer network conditions

One of the main process of concrete based sewer network deterioration is the biodeterioration. By the development of biofilm on the headspace inner surface of the pipes, sulfur present in waste water are oxidized into sulfuric acid which provoke the leaching of the cement material and precipitation of expansive secondary phases. In sewer environment, calcium aluminate cement (CAC) based material are more resistant than calcium silicate cement (OPC). This higher resistance is commonly explained by the content of aluminium inducing a bacteriostatic effect and/or the physico-chemical properties of CAC.

However, our study demonstrated that aluminium doesn't induce a bacteriostatic effect. In solution, the inhibitory potential of Al^{3+} on SOB has been measured (up to 100mM of Al^{3+} , at pH 2 and 4, with and without pre-acclimatation of SOB, considering the acclimatation) coupled with modelisation and revealed only a temporary inhibition of SOB (less than 24 hours).

Moreover, concerning the material, the composition of the cement matrix (in terms of aluminium concentration and form under which it is present) has no impact on the development of a biofilm, the settlement of the sulfur-oxidizing activity and the selection of population, during the exposition of OPC and blast furnace slag cement (0%, 30%, 50%, 70% and 95% of slag) based cement pastes and CAC pastes (inoculated with SOB), on a lab-scale pilot test developed for biodeterioration evaluation (BAC Test). Le acidification is only delay depending on the neutralisation capacity.

Furthermore, the behaviour of previous matrix under the biogenic acid attack has been studied. It showed that the diffusion was not a major parameter in the leaching of the matrix, it is the dissolution that leded the deterioration. The behaviour of each matrix in the biodétérioration was explained by the phase reactivity. In this study, aluminium has not an influence in itself, it is the phases in which aluminium is present and their reactivity that seems to be the key parameter of the biodeterioration.

Keywords : Aluminium, Sulfur-oxidizing bacteria, concrete sewer network, biodeterioration.

Remerciements

Jamais il y a trois ans je n'aurai imaginé être capable de réaliser le travail présenté dans ce manuscrit, et même après l'avoir fait j'en doute encore. Ceci a été rendu possible par la collaboration de nombreuses personnes qui m'ont aidé et accompagné.

J'aimerais en premier lieu remercier du fond du cœur mes encadrants. Merci à « l'équipe biodétérioration » soudée et profondément humaine que vous formez, vous avez été les piliers sur lesquels j'ai vraiment pu m'appuyer. Malgré la difficulté de s'investir équitablement dans les différents champs de recherche, cette collaboration pluridisciplinaire fût pour moi une réussite, et en tout cas une expérience formidable. Merci infiniment d'avoir « parié » sur moi et de m'avoir laissé la chance de travailler sur cette thèse. Par nos échanges et votre accompagnement, vous m'avez permis de mûrir et me réaliser scientifiquement. Merci Etienne pour tes encouragements sandwich (1 point positif, un 1 négatif, 1 point positif) et les réunions où je viens avec une question et repars avec dix, le cerveau en éruption. Ces multitudes de questions m'ont permis de pousser toujours plus loin la compréhension des phénomènes, de douter de mes certitudes et donc d'avancer dans la réflexion scientifique. Tu as su me motiver et me bousculer (ce dont j'avais sans doute particulièrement besoin). Merci Alexandra pour ton enthousiasme et ton excellence qui m'ont poussé à me dépasser, toujours plus. Merci pour ta façon presque maternelle de prendre soin de tes thésards. Tes corrections très denses m'ont permis de viser l'excellence, bien qu'elle soit sans doute toujours loin. Merci Matthieu pour ton suivi, tes conseils et ton empathie, tu m'as aidé à passer de nombreux caps délicats. Tu as été un pilier sur lequel j'ai pu m'appuyer pour tous soucis même non-scientifiques. Merci Cédric pour ton accompagnement et ta bonne humeur, elle nous a permis de bien rire à chaque réunion et en dehors. Merci pour ta disponibilité et ta patience. Tu m'as toi aussi constamment aidé à me dépasser. Chacun à votre façon vous avez été très disponible pour moi, me permettant d'être autonome. Merci profondément à tous les quatre car c'est vous qui avez fait de ma thèse une expérience si enrichissante et passionnante. C'est vous qui forgez le chercheur que je deviens.

Je remercie Alain Tournier qui avait initié ce projet de thèse, Arnaud Marchal, directeur du centre de recherche, qui m'a suivi et soutenu durant le projet et Laurence Guyonnet qui m'a accompagné tout au long de ma thèse. Je remercie également Alzbeta Hutlova, Joel Francois-Brazier et Adrien Robin qui sont intervenus dans le cadre de cette collaboration. A travers eux je remercie le centre de recherche de Saint-Gobain PAM qui a financé ce projet.

Je remercie aussi Madame Josée Duchesne et Monsieur Eric van Hullebusch de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Merci pour la disponibilité et l'efficacité avec laquelle vous avez évalué ce travail de thèse. Je remercie également, Monsieur Thierry Chaussadent et Monsieur Yoan Pechaud d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse. Merci à tous les membres du jury pour les questions et discussions très intéressantes que nous avons eu et qui permettent d'approfondir les travaux et conclusions de ce travail de thèse.

Cette thèse a été réalisée dans deux Laboratoires, le Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP) ainsi que le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Construction (LMDC). Je remercie Mathieu Spérandio chef de l'équipe SYMBIOSE du LISBP,

Carole Molina-Jouve directrice du LISBP et Alain Sellier directeur du LMDC de m'avoir permis de travailler dans leur laboratoire.

Ce projet a demandé l'élaboration de nombreuses expériences et analyses, je tiens à remercier Mansour Bounouba, Evrard Mengel, Simon Dubos, Delphine Delagnes du LISBP pour leur aide, leur travail et leur amitié et leur bonne humeur. Je remercie également Vanessa Mazars et Maud Schittekatte du LMDC pour leur bonne humeur et leur travail. L'implication dont vous faites preuve m'a donné l'impression d'être votre unique projet. Je remercie aussi Marc Begue, David Guillouset et Guillaume Lambare pour leur disponibilité et leur aide.

Je remercie également Cédric Hamon, Celia Vigée et Linda Clamens qui ont assuré le suivi administratif de ce projet, pour leur patience et leur bienveillance. Ainsi que Marie-line de Solan Bethmale et Myriam Mercade pour leur aide dans l'observation des biofilms.

Je tiens à remercier toutes les autres personnes qui ont formé mon environnement de travail : doctorant, technicien, ingénieur ou stagiaire, plus particulièrement Lucas, Mourad, Emeline, Ana, Pieter, Maïder, Amr, Laura, Laurent, Hung, Babacar, Wahabi, Chantah, Marie merci pour votre présence.

Je souhaiterais remercier aussi toutes les personnes qui ont su cultiver en moi cette passion intarissable de la chimie et la curiosité du monde qui m'entoure : François Bablon, Christine Barras, Leonardo Rico y Calderon, Tanja Pott et Philippe Méléard.

Je remercie mes amis qui m'ont accompagné et soutenu, de près ou de loin, parfois même sans s'en rendre compte. Merci particulièrement à Béatrix et aux autres correcteurs.

Je remercie du fond du cœur ma famille pour leur amour, leur prière et leur accompagnement sans faille. En premiers lieux mes parents, Paule et Jean-Pol, mes frères, Thomas, Grégoire et Clément qui m'ont poussé depuis toujours à me dépasser (...et les dépasser :D). Je remercie aussi Maïlys et Sophie qui ont su me supporter avec eux. Je remercie mes beaux-parents, Olivier et Marie Pascale, pour leur soutien. Je remercie également Riot G. et NSJC pour m'avoir aidé à me détendre et me rasséréner quand c'était nécessaire.

En dernier lieu, je tiens à remercier celle grâce à qui j'ai pu traverser tout ceci. Lorsque l'on commence une thèse on imagine ce par quoi l'on va passer... mais peu ou pas ce par quoi sa conjointe va passer. Alexandra, je suis conscient de tout ce que cette thèse t'auras demandé, je te remercie infiniment pour ton soutien, ta patience, ton ~~humour~~ amour. Ce petit paragraphe ne suffira jamais à exprimer à quel point je t'aime et te remercie. Enfin, merci à toi Gabrielle, petit rayon de soleil dodu. Tu m'as obligé à redescendre de ma tête, d'oublier le travail ou les soucis pour m'émerveiller, rire et profiter du temps présent avec toi.

Trois années longues et si courtes à la fois, qui auront été une expérience scientifique et humaine inoubliable.

Table des matières

Table des matières	7
Table des illustrations	11
Introduction générale	23
Chapitre I : Etude bibliographique	29
Partie 1. Les réseaux d'assainissement : contexte et structuration	32
1.1. Données environnementales et socio-économiques sur l'assainissement	32
1.2. Description générale d'un réseau d'assainissement	33
1.3. Types de canalisations utilisées en réseau d'assainissement.....	35
Partie 2. Processus conduisant à la détérioration des matrices cimentaires	37
2.1. Description générale.....	37
2.2. Bio-réceptivité du matériau	38
2.3. Populations microbiennes impliquées dans la biodétérioration en réseau d'assainissement ...	40
2.4. Production d'acide sulfurique biogénique.....	45
2.5. Synthèse des processus conduisant à la création d'un environnement agressif pour les matrices cimentaires	49
Partie 3. Matrices cimentaires	50
3.1. Présentation générale.....	50
3.2. Définitions et caractéristiques des matrices cimentaires	56
Partie 4. Mécanismes de biodétérioration des matrices cimentaires en réseau d'assainissement	69
4.1. Ciment Portland avec ou sans additions minérales	69
4.2. Ciment alumino-calciqye	70
4.3. Précipitations secondaires	72
Partie 5. Expériences sur différentes matrices cimentaires	73
5.1. Expériences in-situ	73
5.2. Expériences de laboratoire	82
5.3. Synthèse sur la durabilité des matériaux cimentaires en environnement de réseaux d'assainissement.....	90
Partie 6. Hypothèses des mécanismes de résistance à la biodétérioration.	90
6.1. Résistance physico-chimique	90
6.2. Résistance bactériostatique liée à l'aluminium	92

6.3. Synthèse des mécanismes de résistance à la biodétérioration et rôle de l'aluminium	97
Partie 7. Conclusions	98
Chapitre II : Plan d'expérience.....	101
Chapitre III : Étude en réacteur du potentiel inhibiteur de l'aluminium sur des bactéries sulfo-oxydantes	107
Partie 1. Introduction	109
Partie 2. Choix et description de la méthode	110
2.1. Choix de la méthode.....	110
2.2. Plan d'expériences.....	111
2.3. Description de la méthode.....	112
2.4. Modèle.....	113
2.5. Populations étudiées.....	115
Partie 3. Résultats	116
3.1. Effet du chlorure d'aluminium sur des SOM dans des conditions « faiblement acides »	116
3.2. Effet du chlorure d'aluminium et de sodium sur des SOM dans des conditions d'acidité forte à pH ~2.	120
Partie 4. Discussion	122
4.1. Capacité de quantifier l'effet inhibiteur de l'aluminium	122
4.2. Al ³⁺ est-il un inhibiteur de la croissance de SOM ?	123
4.3. L'effet AlCl ₃ ou NaCl varie-t-il selon la population sélectionnée ?	125
Partie 5. Conclusion.....	127
Chapitre IV : Matériels et méthodes de l'étude des interactions matrices cimentaires solides-microorganismes sulfo-oxydants	129
Partie 1. Introduction	131
Partie 2. Matériaux considérés	131
2.1. Type de liant et coulage	131
2.2. Composition	132
2.3. Concentration en aluminium	135
Partie 3. Biodétérioration des matériaux	136
3.1. Analyses des solutions	139
3.2. Analyse des populations microbiennes	139
3.3. Analyse des matériaux	141
3.4. Conclusion.....	143
Chapitre V : Influence de la nature physico-chimique du matériau sur le développement de microorganismes.....	145

Partie 1. Introduction	147
1.1. Etat des lieux bibliographique.....	147
1.2. Approche scientifique	148
Partie 2. Matériels et méthodes	149
2.1. Plan d'expérience	149
Partie 3. Résultats	151
3.1. Cas d'un inoculum présélectionné	151
3.2. Cas d'un inoculum non présélectionné (boue de STEP).....	158
Partie 4. Discussion	159
Partie 5. Conclusion.....	165
Chapitre VI : Influence de l'activité sulfo-oxydante sur la résistance à la biodétérioration de différents matériaux : Influence des caractéristiques physico-chimiques du matériau sur son comportement.....	167
Partie 1. Introduction	169
Partie 2. Objectif de l'étude.....	171
Partie 3. Matériels et méthodes	172
Partie 4. Résultats	173
4.1. Lixiviats.....	173
4.2. Analyse chimique des matériaux détériorés.....	177
4.3. Analyse minéralogique des matériaux détériorés.....	186
Partie 5. Discussion	192
5.1. Phénoménologie	192
5.2. Investigation du rôle des propriétés physico-chimiques des liants dans les mécanismes de résistance à la biodétérioration.....	197
5.3. Influence de la cure en température des mélanges à base de ciment alumineux.....	201
5.4. Evolution de la minéralogie de l'AH ₃	202
5.5. Influence de l'agressivité du test sur la détérioration.....	203
Partie 6. Conclusion.....	204
Discussion générale	207
Partie 1. Introduction	209
Partie 2. Modélisation de la biodétérioration d'une matrice cimentaire	211
2.1. Synthèse des modèles de transport/réactions existants	211
2.2. Présentation synthétique du modèle	213
2.3. Définition du modèle.....	214
2.4. Simulations.....	220

Partie 3. Synthèses.....	227
3.1. Description générique d'une biodétérioration intensifiée des matrices cimentaires	227
3.2. Rôle de la stabilité chimique des phases alumineuses	228
3.3. Rôle physique des phases alumineuses	228
3.4. Impact des phases alumineuses sur les activités biologiques.....	228
3.5. Applications industrielles.....	229
3.6. Vers une meilleure description de la réactivité des matériaux cimentaires.....	229
Conclusions et perspectives	231
Partie 1. Conclusion générale	233
1.1. Apport de l'étude sur le rôle bactériostatique de l'aluminium.....	234
1.2. Apport de l'étude sur le comportement des matériaux face à la l'attaque acide biogénique.	235
1.3. Apport du modèle sur la compréhension du système.....	237
Partie 2. Perspectives.....	237
Références	241
Annexes	255

Table des illustrations

Figure 1. Carte mondiale des populations ayant accès à un réseau d'assainissement en 2015 (OMS/UNICEF, 2015).....	33
Figure 2. Illustration de différentes situations de collecte des eaux usées, avec en rouge, signalisation des zones potentiellement productrices d'H ₂ S, (Peyre Lavigne, 2014). ..	34
Figure 3. Cycle du soufre dans une canalisation d'assainissement. (1) L'H ₂ S est produit par les bactéries sulfato-réductrices (dans la zone immergée, composée de biofilm et sédiments). (2a) l'oxydation abiotique de l'H ₂ S et (2b) précipitation avec des cations divalents (dans la phase liquide). (3) Volatilisation de l'H ₂ S dans la phase gazeuse. (4) Oxydation abiotique de l'H ₂ S sur les parois de la canalisation. (5) Oxydation biologique du soufre par des bactéries sulfo-oxydantes en acide sulfurique biogénique (Peyre Lavigne, 2014). ..	37
Figure 4. Canalisations d'assainissement détériorées ((A) Californie (USA) (B) waterworld.com).....	38
Figure 5. Comparaison de la biocolonisation par des algues d'éprouvette de mortier. Tiré de (Dalod, 2015). ..	39
Figure 6. Quantification des populations microbiennes de la zone extérieure de bétons détériorés. AH pour bactéries aérobie hétérotrophe, AnH pour bactérie anaérobie hétérotrophe, NRB pour bactérie nitrato-réductrices, SRB pour bactérie sulfato-réductrices, ASOM pour microorganismes acidophiles sulfo-oxydants et NSOM pour microorganismes neutrophiles sulfo-oxydants (Davis et al., 1998).....	40
Figure 7. Chemin réactionnel de l'oxydation biotique et abiotique du soufre avec la production d'acide associé à l'oxydation d'un atome de soufre. Tiré de (Peyre Lavigne et al., 2015) adapté de (Islander et al., 1991).....	46
Figure 8. Chemin réactionnel de l'oxydation biotique et abiotique du soufre avec la production d'acide associé à l'oxydation d'un atome de soufre. Tiré de (Peyre Lavigne et al., 2015) adapté de (Islander et al., 1991).....	47
Figure 9. pH de surface (courbe) et perte de masse (histogramme) de coupons de béton exposés à un réseau d'assainissement Japonais (Okabe et al., 2007).....	48
Figure 10. Evolution du nombre de cellules de bactéries sulfo-oxydantes détectées par analyses FISH par surface de béton exposée en réseau d'assainissement. La barre d'erreur montre l'erreur standard des analyses en duplicata (Okabe et al., 2007).....	48
Figure 11. Synthèse des processus menant à la formation d'un environnement agressif pour les matériaux cimentaires.	49
Figure 12. Composition chimique en SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ du ciment Portland, d'additions minérales et du ciment alumineux adapté de (Scrivener and Nonat, 2011).....	52
Figure 13. Image MEB-BSE d'une pâte de 60% de ciment Portland et 40% de laitier à 90 jours. (Kocaba, 2009).....	56

- Figure 14. a) Représentation schématique d'une chaîne « dreirketten » présente dans la 14 Å tobermorite (en théorie infinie). Les chaînes ont un motif coudé. Certains tétraèdres de silicate (« appariés » : P) partagent les liaisons O-O avec la couche centrale de Ca-O, d'autres (« Pontant », B) relient les tétraèdres P (Richardson, 2004). b) Pour les C-A-S-H avec un ratio Ca /Si de 1,5, un schéma plus représentatif de la pâte de ciment hydratée (Richardson, 2008)..... 57
- Figure 15. a) Evolution du signal (par RMN du proton) en fonction du temps pour une pâte de ciment blanc (E/C=0,4). L'eau capillaire devient l'eau interhydrates après 2 jours d'hydratations. A 2 mois le degré d'hydratation est de 80% (Muller, 2014). B) Schéma de représentation des C-A-S-H. Les lignes noires correspondant aux feuilletts de CaO avec les tétraèdres de SiO₂, les carrés rouges correspondent à l'eau présente dans l'intercouche, les triangles verts à l'eau dans les pores du gel (Mota Gassó, 2015). 58
- Figure 16. Image au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés d'un ciment CEM I hydraté sous eau distillée après 90 jours à 20°C et avec un ratio e/c=0,4. (Rossen, 2014). 59
- Figure 17. Ratio Ca/(Al+Si) dans un ciment Portland (B) et un mélange 60/40 ciment Portland/laitier. (pour deux types de laitier : S1et S8) à 28 jours, 90 jours et 1 an (Lothenbach et al., 2011). Tiré de (Kocaba, 2009)..... 60
- Figure 18. Composition en phase de ciments à base de ciment Portland et 0%, 40% et 70% en laitier après 90 jours d'hydratation. "Anhydre" signifie clinker qui n'a pas réagi, "laitier" signifie laitier qui n'a pas réagi. (Yu et al., 2015). 61
- Figure 19. Modélisation du changement de composition d'une pâte hydratée d'un mélange ciment Portland/laitier. Avec une hydratation totale du ciment Portland (CaO 60, SiO₂ 22, Al₂O₃ 4.6, Fe₂O₃ 2.7, MgO 1.9, Na₂O 0.3, K₂O 1.0, SO₃ 3.2, et CO₂ 3 %massique) et 75% de réaction pour le laitier (CaO 39, SiO₂ 38, Al₂O₃ 11, Fe₂O₃ 1, MgO 10, K₂O 0.3, et S 1 %massique). Ratio Al/Si dans les C-A-S-H=0,1 (Lothenbach et al., 2011).. 61
- Figure 20. Origine et concentration cumulée en aluminium dans des ciments à base de ciment Portland et 0%, 40% et 70% en laitier. "Anhydre" signifie clinker qui n'a pas réagi, "laitier" signifie laitier qui n'a pas réagi. (Yu et al., 2015) 62
- Figure 21. Image MEB-BSE d'un CAC hydraté à 70°C durant 24h puis 20h dans l'eau après 90 jours, présence d'AH₃, de C₃AH₆ dans la pâte et dans les grains anhydres et grains résiduel composés de CA, C₂AS et pérovskite. (Gosselin, 2009). 63
- Figure 22. Réaction d'hydratation de l'aluminate monocalcique. (Scrivener et al., 1999). 64
- Figure 23. DRX aux faibles angles, centrée sur l'AH₃, d'un CAC hydraté à 70°C à 24 heures et 360 jours (Gosselin, 2009). 64
- Figure 24. Schéma de la porosité d'un matériau cimentaire (Ollivier and Vichot, 2008). 65
- Figure 25. Influence de l'addition de laitier sur l'évolution de la structure porosimétrique des pâtes de ciment au cours du temps, adapté (Feldman, 1983). 66

Figure 26. Porosité totale en fonction du diamètre des pores pour un CAC après 1 jour d'hydratation et 90 jours d'hydratation dans l'eau (Gosselin, 2009).	67
Figure 27. Concentration en soufre, calcium et aluminium en fonction de la profondeur du béton (Ciment Portland avec agrégats de dolomite) (Kiliswa, 2016).	70
Figure 28. Concentration en soufre, calcium et aluminium en fonction de la profondeur du béton (CAC avec agrégat de dolomite) (Kiliswa, 2016).	71
Figure 29. Détérioration d'un coupon de CEM I en réseau d'assainissement à 42 jours, 102 jours et 1 an (Okabe et al., 2007).	74
Figure 30. A) Evolution du pH de surface et de la perte de matière des coupons de CEM I au cours du temps. B) Concentrations en SO ₄ ²⁻ et S ₀ à la surface du coupons de CEM I placé en réseau d'assainissement (Okabe et al., 2007).	74
Figure 31. Concentration gazeuse en H ₂ S dans un réseau d'assainissement sensible au cours d'une journée moyenne d'été et d'hiver. Valeurs moyennes, maxima et minima (Alexander and Fourie, 2011).	76
Figure 32. Vue d'une canalisation après 12 ans d'exposition (Virginia, Afrique du Sud) pour 3 compositions de revêtement. Au fond CEM I + agrégat de dolomite, au centre CEM I+ agrégat de silice et devant CAC + agrégat de silice. (Alexander and Fourie, 2011).	76
Figure 33. Evolution visuelle du CEM I/Sil et CAC/Sil exposé sur le site 2 durant 2 ans (Herisson et al., 2014).	78
Figure 34. Evolution de la perte de masse d'un CAC et d'un CEM I exposé en réseau d'assainissement (Herisson et al., 2014a).	79
Figure 35. Pourcentage massique de produits de détérioration après brossage suivant le type d'échantillon et le site d'exposition au cours du temps (Herisson, 2012).	79
Figure 36. Perte de masse en fonction du temps d'échantillons à base de CAC ou CEM I (OPC) avec granulats dolomitiques (dolo) ou alumineux (Alag) dans une solution d'acide chlorhydrique à pH 1 (Alexander and Fourie, 2011).	82
Figure 37. Différence de résistance du CAC et du CEM I (avec des granulats dolomitiques calcaires). Bleu : Pourcentage de masse perdu après exposition à une solution d'acide chlorhydrique à pH 1. Orange perte d'épaisseur après une exposition de 12 ans en réseau d'assainissement. (Alexander and Fourie, 2011).	83
Figure 38. Schéma de la chambre de simulation développée par Sand et Bock, adapté par Ehrich (Ehrich et al., 1999; Sand and Bock, 1987).	85
Figure 39. Schéma du test de biodétérioration réalisé par Miokono (Miokono, 2013), basé sur le test de Gand (De Belie et al., 2004; Vincke et al., 1999) . BSON pour les NSOB et BSOA pour les ASOB.	86
Figure 40. Schéma de la chambre d'exposition du test de biodétérioration réalisé par Hormann et al. (Hormann et al., 1997).	87
Figure 41. a) photo du BAC test, b) schéma descriptif (Peyre Lavigne et al., 2018).	87

Figure 42. Capacité de neutralisation de pâtes de ciment et mortier de CAC et ciment Portland (Scrivener et al., 1999).....	91
Figure 43. a) Représentation schématique de l'attaque acide d'un CAC et d'un CEM I (Fryda et al., 2010). b) Diagramme de stabilité de l'aluminium (Al(OH) ₃) (Lamberet et al., 2008). (Figures tiré de Herisson et al.(2014a)).....	92
Figure 44. Diminution de la vitesse spécifique de croissance en fonction de la concentration en Al ³⁺ . 100% est une inhibition total, 0% une inhibition nulle. Données du Tableau 18.	94
Figure 45. Schéma des domaines de croissance des bactéries neutrophiles et acidophiles sulfoxydantes ainsi que la zone de stabilité du gel d'AH ₃ formé lors de la biodétérioration d'un ciment alumineux (donnée des pH de croissance : de (Roberts et al., 2002)).....	97
Figure 46. Récapitulatif du plan d'expérience pour évaluer le potentiel inhibiteur de l'aluminium sur des SOM.....	112
Figure 47. Évolution de l'OUR de la population microbienne sélectionnée en fonction du temps pour les données expérimentales (cercle bleu) et pour les données modélisées (ligne orange) pour a) croissance en excès, ajustement de OUR en utilisant Équation 18 b) croissance en pulse, ajustement de OUR en utilisant le modèle AQUASIM®. L'expérience a été conduite à un pH contrôlé de 4 dans a) un excès permanent de S4O6 ²⁻ ou b) en condition de limitation par S4O6 ²⁻ en raison des ajouts par pulses de substrat (voir les flèches).....	115
Figure 48. Analyse microbiologique de bactéries développées sur un CAC durant 2 mois en condition de réseau d'assainissement (BAC test). Acidithiobacillus : 65% A. thiooxidans, 35% A. ferrivorans.....	116
Figure 49. Évolution de l'OUR en fonction du temps pour des bactéries développées sans pré-acclimatation en condition d'acidité faible. Les flèches correspondent aux ajouts de substrat S4O6 ²⁻	117
Figure 50. Évolution de l'OUR de la population microbienne sélectionnée pour des concentrations croissantes en Al ³⁺ (ajoutées sous forme d'AlCl ₃). Cette expérience a été menée avec l'addition pulsée de S4O6 ²⁻ (voir les flèches verticales) à un pH contrôlé de 4 (expériences en acidité faible).	117
Figure 51. Évolution de l'OUR en fonction du temps pour des bactéries développées avec pré-acclimatation à l'aluminium à une acidité faible. La croissance exponentielle est réalisée en excès de S4O6 ²⁻	118
Figure 52. Évolution de l'OUR de la population microbienne sélectionnée avec une pré-acclimatation pour des concentrations en Al ³⁺ de 0 et 52mM (ajoutée sous forme d'AlCl ₃). Cette expérience a été menée avec l'addition pulsée de S4O6 ²⁻ (voir les flèches verticales) à un pH contrôlé de 4 (expériences en acidité faible).	119
Figure 53. Évolution de l'OUR en batch pour des cultures de SOM sélectionnées à partir de boues activées et fonctionnant à un pH de 2. Les cercles pleins bleus sont pour le contrôle, et les carrés vides rouges pour l'expérience avec addition de sel à t = 0. Dans l'expérience a) on a ajouté 52 mM d'AlCl ₃ , en b) 104 mM d'AlCl ₃ . Les flèches représentent les	

moments où des ajouts de S4O62- ont été effectués. L'inoculum de b) est une dilution de la biomasse du batch a) après addition de chlorure d'aluminium.	120
Figure 54. Évolution de l'OUR en batch pour des cultures de SOM sélectionnées à partir de boues activées et fonctionnant à un pH de 2. Les cercles pleins bleus sont pour le contrôle, et les carrés vides rouges pour l'expérience avec addition de sel à t = 0. Dans l'expérience a) on a ajouté 310 mM de NaCl et b) 937 mM de NaCl. Les flèches représentent les moments où des ajouts de S4O62- ont été effectués. L'inoculum de b) est une dilution de la biomasse du batch a) où l'addition de NaCl avait déjà été effectuée.	121
Figure 55. Composition de phase de ciments à base de ciment Portland et 0%, 30%, 50%, 70% et 95% en laitier et des CAC traités thermiquement à 70°C et 20°C. "Anhydre" signifie clinker qui n'a pas réagi, "laitier" signifie laitier qui n'a pas réagi. Ht=hydrotalcite, Et= Ettringite. « Autres anhydres » correspond au C12A7, Q-phase, fer-spinelle présents en faible proportion dans le ciment alumineux.	133
Figure 56. Analyse par DRX des matériaux de référence de CEM I, 30%L et 70%L.	134
Figure 57. Analyse par DRX du CAC-70°C (haut) et du CAC-20°C (bas) après 90 jours d'hydratation la composition chimique des différentes phases est décrite dans la revue bibliographique.	135
Figure 58. Origine et concentration cumulée en Al ₂ O ₃ dans des ciments à base de ciment Portland et 0%, 30%, 50%, 70% et 95% en laitier et des CAC traités thermiquement à 70°C et 20°C. "Anhydre" signifie clinker qui n'a pas réagi, "laitier" signifie laitier qui n'a pas réagi. Ht= hydrotalcite, Et= Ettringite.	135
Figure 59. Ratio Ca/(Al+Si) en fonction du ratio Al/Si pour chaque ajout de laitier.	136
Figure 60. Tronçon de pâte de ciment de 4cm*5cm*1cm recouvert de peinture époxy (rouge) afin de le protéger et de guider le ruissellement de l'alimentation à sa surface.	137
Figure 61. Photographie du banc de test (BAC test) et schéma de montage.	138
Figure 62. Zones de prélèvement des biofilms pour l'analyse des populations bactériennes	139
Figure 63. Tronçon de pâte de ciment avec à la surface l'échantillon pour observation au MEB-FEG. a) avant détérioration, b) après détérioration, c) sur porte échantillon après prélèvement, fixation et déshydratation, d) schéma de l'échantillon sur le coupon de pâte de ciment. Les pointillés représentent la zone de section pour prélever le biofilm, la ligne verte correspond à la hauteur du biofilm à la surface du matériau.	141
Figure 64. Porosité à l'eau des matrices cimentaires à 105°C, 50°C et 25°C.	142
Figure 65. Evolution du pH du lixiviat récolté en sortie des tronçons au cours du temps pour les différents matériaux. %L correspond au pourcentage de laitier.	151
Figure 66. Evolution de la concentration surfacique cumulée en sulfate dans le lixiviat au cours du temps pour des matériaux à base de CEM I, laitier et CAC.	152
Figure 67. Photos de la surface des tronçons au cours de l'exposition au BAC test. Le pH du lixiviat de l'échantillon est indiqué en haut à gauche de chaque photo.	153

Figure 68. Analyses DRX du précipité de surface pour le CAC70°C (haut) et le 70%L (bas).	154
Figure 69. Photo de la surface des échantillons à 121 jours (après séchage puis remise en eau du jour 114)......	154
Figure 70. Abondance relative des populations bactériennes en fonction du matériau et de l'avancement de la détérioration. Slash calls correspond à une incertitude sur l'espèce.	155
Figure 71. Observations MEB-FEG en mode électrons secondaires du biofilm développé sur le 50%L. Dans les cercles, les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Grossissement : a x100, b x500, c et e x5 000, d x15 000.	156
Figure 72. Observations MEB-FEG en mode électrons secondaires du biofilm développé sur le CAC-20°C. Dans les cercles, les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Grossissement : a x200, b et e x5 000, c x300, d x2 000.	157
Figure 73. Evolution du pH du lixiviat récolté en sortie des tronçons au cours du temps pour différents matériaux : 70%L et CAC-70°C inoculés avec une boue de STEP(Boue) ou avec des bactéries présélectionnées en réacteur (présel.).	158
Figure 74. Diagramme d'abondance relative des populations bactériennes collectées sur le CAC-70°C et 70%L avec une inoculation par boue de STEP ou par bactéries pré- acclimatées après 93 et 121 jours d'exposition au BAC test.	159
Figure 75. Potentiel intermédiaire (PiOH) et total (PtOH) relatif en OH- en fonction de la composition du matériau. Le potentiel en OH- correspond à la quantité d'OH- libéré si tout le matériau est dissous. Le potentiel intermédiaire correspond à la dissolution du CaO uniquement.....	161
Figure 76. Comparaison entre le potentiel intermédiaire en OH- (correspondant à la dissolution du calcium), le retard avant acidification (avant le début du saut de pH) et la concentration en Al ₂ O ₃ dans le matériau.....	161
Figure 77. Concentration instantanée dans la solution de lixiviation en fonction du pH lors de la biodétérioration de pâte de ciment durant 133 jours par le BAC test.	162
Figure 78. Courbe d'OUR de pH et de concentration en sulfate au cours du temps lors de la sélection de SOB à partir de boue de STEP alimenté avec du S4O6 ²⁻	163
Figure 79. Rappel de l'évolution du pH du lixiviat récolté en sorti des tronçons (gauche) et de la concentration surfacique cumulée en sulfate (droite) au cours du temps. Les courbes sont présentées dans le chapitre V.	173
Figure 80. Concentration cumulée de calcium dans le lixiviat divisée par la concentration initialement présente dans le matériau a) en fonction du temps b) en fonction de la concentration en sulfate dans le lixiviat.....	174
Figure 81. Concentration cumulée d'aluminium dans le lixiviat normé par la concentration initialement présente dans le matériau a) en fonction du temps b) en fonction de la concentration en sulfate dans le lixiviat.....	175

Figure 82. Concentration en magnésium dans le lixiviat en fonction du temps.	176
Figure 83. Schéma représentant : (1) la pâte de ciment ; (2) la zone recouverte par la peinture époxy (rouge) ; (3) le ruissellement de l'alimentation (bleu) lors de la biodétérioration ; (4) le développement du biofilm (vert); (5) le plan de coup pour l'analyse MEB (rectangle blanc); (6) l'observation MEB.	177
Figure 84. Schéma de la biodétérioration de matériau à base de ciment alumineux ou de mélange ciment Portland ordinaire + Laitier. 4 zones déterminées : (1) zone saine ; (2) zone de décalcification modérée (qui est une zone de transition) ; (3) zone décalcifiée (très peu cohésive d'où son détachement possible lors de la préparation des échantillons) ; (4) zone dissoute (correspondant à la surface du matériau, où le biofilm se développait) avec présence de précipités soufrés en gris clair.	178
Figure 85. Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des pâtes de ciments détériorées de CEM I, 30%L, 70%L, 95%L. La surface exposée au biofilm est orientée vers le haut. Le bord des échantillons, hors de la zone d'écoulement, était protégé par de la peinture époxy. Il permet de montrer la hauteur initiale du matériau.	180
Figure 86. Profondeur de détérioration (limite entre zone 2 et 3) en fonction de la composition du matériau.	181
Figure 87. Composition chimique massique en oxydes par pointés EDS (3 à 15 points) des zones 1, 2 et 3 des matériaux à base de ciment Portland. Les teneurs ont été normalisées par la teneur en oxydes totaux.	182
Figure 88. Profil EDS (moyenné sur 5 points) des matériaux détériorés en fonction de la profondeur de l'échantillon. (a) CEM I ; (b) 30%L ; (c) 70%L ; (d) 95%L. La surface exposée est orientée vers la gauche, le cœur de l'échantillon vers la droite. Les trait en pointillés représentent les compositions mesurées par pointés EDS dans les résidus du gel.	183
Figure 89. Image MEB-BSE du CAC après 133 jours de biodétérioration par le BAC test.	184
Figure 90. Composition chimique des différentes zones du CAC, analysé par pointés EDS (entre 3 à 15 points).	184
Figure 91. Profil EDS du matériau à base de ciment alumineux, la profondeur initiale du profil est ajustée par rapport à la profondeur de détérioration estimée précédemment.	185
Figure 92. Analyses EDS (cartographie et pointés) sur des zones très concentrée en soufre pour le CAC et le matériau 70%L. Les pointés EDS sont en teneur massique renormalisée par le teneur totale en oxyde.	186
Figure 93. Analyse minéralogique par DRX des échantillons massifs de CEM I, 30%L, 70%L et 95%L en fonction des zones définies précédemment, après 133 jours d'exposition au BAC test. L'écart entre chaque courbe est d'une intensité de 5000 coups et identique pour chaque matériau.	188

Figure 94. Analyse DRX des matériaux à base de ciment Portland en fonction des différentes zones. Les composés cristallins sont masqués et l'intensité est modifiée afin de mettre en évidence le déplacement du halo correspondant aux composés amorphes.....	189
Figure 95. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X dans la profondeur d'une pâte de ciment de CAC-70°C après 133 jours de biodétérioration.	190
Figure 96. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X dans la profondeur d'une pâte de ciment de CAC-70°C après 133 jours d'exposition au BAC test. Entre 17,5° 2- θ et 19,5° 2- θ (Pic principal de l'Al(OH) ₃ sous ses formes minéralogiques bayerite, nordstrandite et gibbsite). A gauche un tableau récapitulatif des formes détectées à chaque palier en fonction de la zone définie précédemment.	191
Figure 97. Schéma de la biodétérioration des matrices cimentaires en conditions de réseau d'assainissement.	192
Figure 98. Comparaison des profondeurs de détérioration des différents liants.....	194
Figure 99. Comparaison du degré de réaction des matériaux à base de ciment Portland et de la concentration en calcium dans la solution de lixiviation divisée par la concentration initiale contenue dans le matériau.....	195
Figure 100. Concentration en calcium dans le lixiviat normé par la concentration en calcium initialement présent dans les phases hydratées.	196
Figure 101. Comparaison entre la concentration en calcium dans le lixiviat divisé par la concentration initiale, la porosité, la profondeur détériorée et la teneur massique en Al ₂ O ₃ dans le matériau.	198
Figure 102. Comparaison de la profondeur de détérioration à la concentration en calcium lixivié et aluminium à 133 jours normée par la concentration initiale dans le matériau.	199
Figure 103. Ratio molaire Ca ²⁺ /Al ³⁺ dans la solution de lixiviation comparé au ratio molaire Ca ²⁺ /Al ³⁺ dans les ciments.	200
Figure 104. Ratio molaire (normé par la concentration initiale en ion dans le matériau) de la vitesse de lixiviation du calcium sur la vitesse de lixiviation de l'aluminium (après 60 jours).	200
Figure 105. Domaines de prédominance des hydroxydes d'aluminium en fonction du pH (Piña and Cervantes, 1996).	209
Figure 106. a) Solubilité théorique de la phase AH ₃ en fonction du pH (Lamberet et al., 2008). (b) Résultats expérimentaux obtenus en termes de concentrations en aluminium lixivié sur des expériences réalisées par l'INSA de Toulouse sur le BACtest pour différents types de matériaux.....	210
Figure 107. Représentation schématique du modèle développé pour simuler la biodétérioration de matériaux cimentaires durant la colonisation biologique sulfo-oxydante de la surface.	215

Figure 108. Données expérimentales au cours du temps et courbes simulées correspondantes du pH et des concentrations lixiviées en sulfate, calcium et aluminium lors de la biodétérioration d'un CEM I.	221
Figure 109. Données expérimentales au cours du temps et courbes simulées correspondantes du pH et des concentrations lixiviées en sulfate, calcium et aluminium lors de la biodétérioration du 50%L.	221
Figure 110. Concentration en bactéries sulfo-oxydantes acidophiles (orange) et neutrophiles (bleu) en fonction de la profondeur aux jours 1, 50 et 100.	222
Figure 111. Données expérimentales au cours du temps et courbes simulées correspondantes du pH et des concentrations lixiviées en sulfate, calcium et aluminium lors de la biodétérioration du CAC.	224
Figure 112. Simulation des concentrations en phase solide en fonction de la profondeur du CEM I, 50%L et CAC après 50 et 100 jours d'exposition. 0 mm correspond au cœur de l'échantillon. L'épaisseur initiale à 0 jour était de 5mm. C1.8SH correspond à un rapport Ca/Si de 1.8 dans les C-S-H.	226
Figure 113. Schéma de biodétérioration de pâte de ciment en conditions de réseau d'assainissement	227
Figure 114. Evolution de l'OUR au cours du temps à pH 4 pour une population de SOM sélectionnée en biofilm sur matériau inerte (donc sans pré-acclimatation) en noir la courbe expérimentale, en rond bleu vide la modélisation sur AQUASIM.	255
Figure 115. Evolution de l'OUR au cours du temps à pH 4 pour une population de SOM sélectionnée en biofilm sur matériau cimentaire à base de CAC (donc avec pré-acclimatation) en noir la courbe expérimentale, en rond bleu vide la modélisation sur AQUASIM.	256
Figure 116. Evolution de l'OUR pour une population de SOM sélectionnée en biofilm sur un mortier de CAC. Seconde croissance après addition d'aluminium. Temps = 0h correspond à ~100 h après ajout d'aluminium. De 0 h à 18 heures, consommation du substrat S4O62- restant. De 18 à 60 h respiration endogène suite à une non-alimentation en substrat. De 60 h à 120 h pulse régulier de substrat induisant une reprise de l'activité sulfo-oxydante. En rouge la courbe de tendance pour déterminer le μ_{max} (Équation 18).	257
Figure 117. diagramme 2D des analyses MEB-EDS des C-A-S-H des rapports Al:Ca et Si:Ca pour les matériaux à base de CEM I et 0%, 30%, 50%, 70%, et 95% de laitier respectivement figure a,b,c,d,e.	258
Figure 118. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le CEM I. en rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a et b x500, c x10 000, d et e x5 000.	260
Figure 119. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le 30%L. en rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a et d x2 000, b x8 500, c et e x5 000.	261

- Figure 120. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le 70%L. en rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a x500, b c et e x5 000, d x100. 261
- Figure 121. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le 95%L. en rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a x500, b x3 500, c x2 500, d x200, e x2 500. 262
- Figure 122. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le CAC-70°C. En rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a x500, b x2 000, c et e x5 000, d x1 000. 262
- Figure 123. Concentration cumulée en a) calcium et b) aluminium dans le lixiviat au cours de la biodétérioration par le BAC test des matériaux à base de ciment Portland ou de CAC. 263
- Figure 124. Image MEB-BSE et profil EDS de composition d'une fissure sur le 95%L. Les zones 1 et 2 ont été identifiées en fonction de la couleur observée sur l'image MEB. 264

Tableau 1. Catégories de matériaux pour les canalisations d'assainissement, leur fréquence d'utilisation, leurs avantages et leurs inconvénients (Projet FUI Duranet).	36
Tableau 2. Diversité bactérienne identifiée sur des infrastructures cimentaires détériorées en réseau d'assainissement (adapté de (Jensen, 2009)	41
Tableau 3. Conditions de croissance de certaines populations de bactéries sulfo-oxydantes (Roberts et al., 2002).....	43
Tableau 4. Microorganismes détectés lors de la détérioration acide des réseaux d'assainissement cimentaires (Li et al., 2017).	44
Tableau 5. Correspondance notation cimentaire/ formule chimique.	50
Tableau 6. Composition minéralogique moyenne d'un clinker de ciment Portland.....	51
Tableau 7. Composition minéralogique typique d'un ciment Portland.	51
Tableau 8. Classe des ciments suivant et composition (suivant la norme NF EN 206-1).	52
Tableau 9. Composition en oxyde (%massique) d'un clinker Portland et d'un laitier. (Siddique and Bennacer, 2012; Pavia and Condren, 2008; Cheng and Chiu, 2003; Monshi and Asgarani, 1999; Taylor, 1997).	53
Tableau 10. Exemple de composition en phase d'un ciment alumineux à ~50% en Al ₂ O ₃ (ciment utilisé dans ce projet).	54
Tableau 11. Echelle de composition en oxyde des ciments alumineux (Scrivener and Capmas, 2003)	54
Tableau 12. Classes d'exposition en fonction des actions dues à l'environnement classées suivant la norme NF EN 206.	55
Tableau 13. Concentrations limites pour les classes d'exposition XA des sols naturels et eaux souterraines (FD P 18 011 :2016)	55
Tableau 14. Récapitulatif des conditions de température concentration en H ₂ S, pH sur le site du Virginia Experimental Sewer et sur le site de Cape town (Kiliswa, 2016).	77
Tableau 15. Récapitulatif des vitesses de biodétérioration. Comparaison entre la vitesse de biodétérioration calculé depuis la perte de masse des échantillons et la mesure direct de perte d'épaisseur de la paroi des échantillons (Kiliswa, 2016).....	78
Tableau 16. Conditions expérimentales et résultats des principales études <i>in-situ</i> sur la biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement (complété de (Grandclerc, 2017)).	81
Tableau 17. Récapitulatif des tests laboratoire de biodétérioration de matériaux cimentaires en conditions de réseau d'assainissement (Peyre Lavigne et al., 2018)	89
Tableau 18. Etude de l'effet de l'aluminium sur la croissance de différents microorganismes dans la littérature.....	93
Tableau 19. Mécanismes de toxicité de l'aluminium dans les microorganismes ((Piña and Cervantes, 1996)	109

Tableau 20. Valeurs des paramètres utilisés de l'Équation 14 à l'Équation 17 pour le modèle Aquasim®	114
Tableau 21. Matrice de Gujer définissant le modèle utilisé sur Aquasim®.....	114
Tableau 22. Valeurs de μ_{\max} et $Y_{O/S}$ pour la population microbienne sélectionnée en condition inerte à pH ~4.....	118
Tableau 23. Valeurs de μ_{\max} et $Y_{O/S}$ pour la population microbienne sélectionnée avec pré-acclimatation à Al^{3+} à pH ~4.	119
Tableau 24. Influence de $AlCl_3$ et $NaCl$ à pH 2 et 4 sur les bactéries sulfo-oxydantes avec et sans pré-acclimatation. μ_{\max} est le taux maximal spécifique de croissance, $Y_{O/S}$ est le rendement bactérien. L'erreur estimée est égale à 7,5% pour l'évolution de μ_{\max} et 3,5% pour $Y_{O/S}$. L'évolution soulignée et en rouge correspond à une différence significative par rapport à la référence.	124
Tableau 25. Composition en oxydes des ciments utilisés.	132
Tableau 26. Composition en phase du ciment Portland blanc et du ciment alumineux.....	132
Tableau 27. Nom, composition et méthode d'inoculation des différents matériaux.....	150
Tableau 28. Réaction de dissolution en fonction de l'oxyde considéré.	160
Tableau 29. Nom, désignation et composition des différents matériaux	172
Tableau 30. Teneur massique en CaO dans les matériaux	174
Tableau 31. Teneur massique en Al_2O_3 dans les matériaux.....	175
Tableau 32. Teneur massique en MgO dans les matériaux.....	176
Tableau 33. Equations et définition des constantes d'équilibre thermodynamique représentant la réaction acide / base et la réaction de complexation prises en compte dans le modèle.	216
Tableau 34. Phases solides considérées dans le modèle pour la définition des différentes compositions des matériaux cimentaires, constantes thermodynamiques de dissolution/précipitation et volumes molaires (les phases à base de fer sont négligées).	217
Tableau 35. Composition initiale en phase solide des trois pâtes de ciment considérées dans le test, en masse et en $kmol/m^3$	220

Introduction générale

Dans la continuité des objectifs du millénaire pour lesquels se sont engagées les nations unies en 2008, un sommet de l'ONU a eu lieu en 2015 lors duquel 17 objectifs de développement durables (ODD) pour l'horizon 2030 ont été adoptés par les dirigeants du monde. Ces objectifs visent à mettre fin à la pauvreté et construire un monde plus durable en se basant sur trois axes, la croissance économique, l'inclusion sociale et la protection de l'environnement. Vis-à-vis de l'environnement, l'objectif 6 vise à garantir à tous l'accès à l'eau et l'assainissement et assurer une gestion durable des ressources en eau. A l'occasion de la journée mondiale de l'eau, le 22 mars 2018, l'ONU rappelle que l'eau est au cœur du développement durable, et que l'exploitation des eaux usées représente une véritable opportunité. Traitées de manière sûre les eaux usées représenteraient une source durable en eau, énergie, nutriment et autres matériaux récupérables en plus de limiter le risque de maladies. Lors d'une étude sur 181 pays, Sato et al. ont montré que plus de 80% des eaux usées résultants de l'activité humaines sont déversés dans les rivières ou la mer sans aucune dépollution (Sato et al., 2013). Selon un rapport OMS de 2014, au moins 1,8 milliard de personnes dans le monde utilisent une source d'eau potable qui est contaminée par des matières fécales, les exposant au choléra, à la dysenterie, à la typhoïde et à la polio et il est estimé que l'eau insalubre, l'assainissement insuffisant et l'hygiène causeraient environ 842 000 morts chaque année (OMS, 2014). Cependant, des progrès notables ont déjà été accomplis ces 25 dernières années. Entre les années 1990 et 2015, la population mondiale n'ayant pas accès à l'assainissement de base est passée de 46% à 32% (OMS/UNICEF, 2015). Selon un rapport GLAAS de 2017, les trois dernières années les pays ont augmenté leur budget alloué à l'eau d'environ 4,9% par an, cependant 80% des pays indiquent que le financement en faveur de l'eau, l'assainissement et l'hygiène reste insuffisant (OMS/NU-Water, 2017). L'augmentation des financements destinés à l'assainissement et la création de nouvelles infrastructures sera donc nécessaire afin d'atteindre les objectifs du millénaire et ceux de l'horizon 2030.

En plus de la construction de nouvelles infrastructures d'assainissement, vient s'ajouter le coût de leur entretien. En France, sur les 300 000 km de canalisations d'assainissement, 10% auraient plus de 60 ans, et le renouvellement des canalisations arrivées en fin de vie est estimé à 1 milliard d'euro par an (Berland and Juery, 2003; SOeS-SSP, 2008). En plus du remplacement des canalisations âgées, s'ajoute le remplacement de celles qui ont été détériorées prématurément. Les matériaux utilisés au sein des réseaux d'assainissement sont essentiellement la pierre, la brique, le plastique, la fonte et les matériaux cimentaires. Les matériaux cimentaires sont largement utilisés dans la fabrication des réseaux (46%) (Kaempfer and Berndt, 1999). Ils sont employés comme nouvelles infrastructures mais aussi comme moyen de réhabiliter d'anciennes structures ou comme couche sacrificielle à la surface des canalisations en fonte. Selon une enquête de 1989 par le centre scientifique et technique du bâtiment, les détériorations observées dans les réseaux sont imputables à 24% des cas par un mauvais choix du matériau (CSTB-AGHTM, 1989). De plus, en se basant sur une étude du réseau Allemand réalisé en 1999, on peut estimer qu'environ 35% des défauts observés dans les canalisations sont imputables à l'action de microorganismes. Les autres défauts majeurs sont des déplacements de joints ou des défauts de connexions (Kaempfer and Berndt, 1999). Dans le but de diminuer les frais d'entretien des réseaux d'assainissement, d'augmenter la durée de vie des canalisations et de concevoir de nouvelles infrastructures toujours plus durables et

résistantes, il est primordial de bien comprendre les phénomènes qui ont lieux au sein des réseaux d'assainissement menant à leur détérioration en amont afin de concevoir des canalisations plus résistantes aux mécanismes de détérioration.

Ce projet de thèse se concentre sur les revêtements cimentaires des canalisations. Au sein des réseaux d'assainissement, la présence de matière organique et de zone où la diffusion en oxygène est faible (postes de refoulement ou de relevage, conduites sous pression ou dépôts dans les canalisations) induit des conditions anaérobies. Dans ces environnements, des bactéries sulfato-réductrice transforment les sulfates présents dans les eaux usées en H_2S . Aidé par les mouvements de convection (dû au gradient de température dans la canalisation), ce composé volatil diffuse dans la zone aérienne, se dépose à la surface des parois internes par condensation de la solution le contenant, et diminue le pH de surface originellement supérieur à 10. Le soufre est alors oxydé biologiquement en acide sulfurique par des bactéries sulfo-oxydantes qui se développent à la surface du matériau. L'acide et le sulfate produits par les bactéries attaquent ensuite la matrice cimentaire. La présence d'acide induit un phénomène de lixiviation de la matrice alors que la pénétration des sulfates induit la précipitation de phases secondaires expansives qui vont provoquer la fissuration du matériau et accentuer sa détérioration. Les revêtements à base de ciment Portland classique composés essentiellement de silice et d'oxyde de calcium sont largement utilisés dans les réseaux d'assainissement. Cependant, les revêtements à base de ciment alumineux (CAC) (composés essentiellement d'oxydes de calcium et d'oxyde d'aluminium) ont montré une bien meilleure résistance à ce type d'environnement que ce soit sur site ou en laboratoire (Alexander and Fourie, 2011; Grandclerc, 2017; Herisson et al., 2014; Peyre Lavigne et al., 2016). Les hypothèses de la littérature expliquant le meilleur comportement des ciments alumineux en réseau d'assainissement est centré sur l'aluminium qui est présent à plus de ~50% dans les CAC contre quelques pourcents seulement pour les ciments Portland. Les hypothèses d'action de l'aluminium semblent être basées sur une capacité à limiter l'activité biologique et la stabilité particulière du gel résiduel formé lors de la détérioration d'une matrice à base de CAC, limitant la diffusion des agents agressifs. Cependant, ces hypothèses sont difficiles à démontrer tant le système matériau/biologie/environnement extérieur et le couplage des phénomènes biologiques, physiques et chimiques sont complexes.

Saint-Gobain PAM (Pont-à-Mousson) est leader mondial de solutions complètes de canalisations en fonte ductile. Dans le but de proposer des produits toujours plus durables et d'améliorer la compréhension des phénomènes de détérioration des canalisations, un projet de thèse a été élaboré entre le centre de recherche de Saint-Gobain PAM, les laboratoires de l'INSA de Toulouse: le LISBP (Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et Procédés) et le LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions. Ce projet a pour but de mieux comprendre le rôle de l'aluminium dans les interactions entre les micro-organismes et les matériaux cimentaires dans le cadre des réseaux d'assainissement. Pour répondre à cette problématique, la thèse considère trois axes :

- Premièrement, l'influence de l'aluminium en solution sur l'activité des bactéries responsables de l'attaque acide. Y a-t-il une limitation/toxicité/inhibition de l'activité sulfo-oxydante par l'aluminium en solution ?

- Deuxièmement, le rôle de l'aluminium contenu dans le matériau et la composition des matrices cimentaires sur la colonisation et le développement des micro-organismes à la surface des matériaux induisant la production d'acide sulfurique biogénique. Y a-t-il un développement microbien différent (colonisation, sélection, morphologie, structure, activité) en fonction de la teneur en aluminium ou de la composition du matériau ?
- Troisièmement, le rôle de l'aluminium contenu dans le matériau et la composition des matrices cimentaires sur leur comportement face à l'attaque acide biogénique. Quel est le comportement des matrices cimentaires face à la production microbienne d'acide sulfurique en fonction de la teneur en aluminium ou de la composition des matériaux et qu'est ce qui gouverne ce comportement ?

Le manuscrit est divisé en sept parties. Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique de la biodétérioration des matériaux cimentaires. Ce chapitre détaille l'environnement chimique et biologique en réseau d'assainissement ainsi que la performance des matériaux cimentaires dans ces conditions. Les caractéristiques chimiques et physiques des matrices cimentaires utilisées dans les réseaux sont ensuite présentées, en se concentrant sur les ciments Portland et les ciments alumineux ainsi que les mécanismes de détérioration associés. Le travail répertorie enfin les hypothèses des mécanismes de résistance faites dans la littérature. Le deuxième chapitre présente le plan d'expérience. Le troisième chapitre traite du potentiel inhibiteur de l'aluminium en solution à court et long terme, sur différentes populations microbiennes, à pH acide, en couplant mesures expérimentales et modélisation. Ce potentiel est encore mal défini dans la littérature et encore aucune étude d'inhibition ne porte sur la possibilité d'acclimatation des bactéries et l'inhibition à long terme. Etant donné la spécificité du chapitre il comporte une partie « matériels et méthodes » spécifique. Le quatrième chapitre présente les matériaux et méthodes utilisés dans les chapitres suivants. Le cinquième chapitre détaille l'influence de l'aluminium et la composition des matériaux sur le développement et la nature de biofilm à sa surface, ainsi que sur l'installation de l'activité sulfo-oxydante. Ceci apporte une meilleure compréhension de l'influence des propriétés physiques ou chimiques des matériaux (et plus particulièrement de l'aluminium) sur la sélection de population bactériennes, le développement de biofilm et les paramètres clefs pouvant régir l'installation de l'activité sulfo-oxydante dans le cadre des réseaux d'assainissement. Le sixième chapitre se focalise sur l'influence de l'aluminium et la composition des matrices cimentaires sur le comportement des matériaux soumis à une attaque acide sulfurique biogénique et approfondit les paramètres qui pourraient expliquer ce comportement. Cet axe d'étude enrichit la connaissance des phénomènes de biodétérioration et apporte une nouvelle compréhension des mécanismes de résistance des matériaux cimentaires soumis à une attaque acide d'origine biologique. Enfin, ces deux derniers chapitres seront discutés dans une septième partie par le biais de la modélisation afin de compléter la compréhension des phénomènes de biodétérioration et de réactivité des matrices cimentaires.

Chapitre I : Etude bibliographique

La détérioration des réseaux d'assainissement peut être source de problèmes environnementaux, sanitaires et économiques. Cela peut, par exemple, entraîner la pollution des eaux souterraines et induire un dysfonctionnement des stations d'épuration risquant la pollution de milieux récepteurs. La réfection des réseaux endommagés ou arrivés en fin de vie est donc nécessaire mais demande un apport financier élevé.

De par les flux transportés par les canalisations et les conditions chimiques locales (présence de zones aérobie et anaérobie), des micro-organismes se développent dans les réseaux (Parker, 1951). La croissance de micro-organismes spécifiques, sulfato-réducteurs et de micro-organismes sulfo-oxydants, induit la production d'acide sulfurique à la surface des parois internes des canalisations (Islander et al., 1991; Nica et al., 2000; Okabe et al., 2007). La moitié des matériaux utilisés dans les réseaux d'assainissement sont à base de ciment (Kaempfer and Berndt, 1999). Les matériaux cimentaires sont des matériaux réactifs basiques. Ainsi, la production d'acide biologique entraîne une réactivité des matrices cimentaires et les détériore (Alexander and Fourie, 2011; Grengg et al., 2018). Il a été estimé sur le réseau allemand, que près d'un tiers des défauts observés au sein des canalisations étaient imputables à l'action des micro-organismes (Kaempfer and Berndt, 1999). La biodétérioration est donc une problématique majeure des réseaux d'assainissement.

Les ciments généralement utilisés pour la confection des réseaux sont à base de ciment Portland, mais des liants hautes performances, les ciments alumineux (CAC), peuvent être utilisés pour faire face aux conditions particulièrement agressives des réseaux. Ils sont réputés être beaucoup plus résistants que les liants à base de ciment Portland face à la biodétérioration des canalisations d'assainissement (Alexander and Fourie, 2011; Grandclerc, 2017; Herisson et al., 2014a; Kiliswa, 2016; Peyre Lavigne et al., 2016). Les principales hypothèses de la résistance à la biodétérioration sont liées aux caractéristiques intrinsèques des phases minéralogiques formées (stabilité aux pH acides,...) ainsi qu'à l'environnement chimique défavorable aux microorganismes à l'origine de l'attaque. Parmi les arguments les plus souvent avancés, on retrouve ainsi l'effet inhibiteur sur les microorganismes de l'aluminium fortement présent dans les ciments alumineux. En effet, l' Al_2O_3 est présent à plus de 50% dans les CAC contre seulement ~5% dans les ciments Portland. Toutefois les liants à base de ciment alumineux sont plus chers que les liants silico-calciq, ce qui limite leur utilisation aux zones susceptibles de subir une forte biodétérioration. Afin de créer des matériaux résistants et moins couteux, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de biodétérioration, et plus particulièrement le rôle de l'aluminium dans les interactions entre les micro-organismes qui se développent dans les canalisations et les revêtements cimentaires.

Dans ce chapitre nous présenterons tout d'abord le contexte historique et politique de l'assainissement, ainsi que la structure des réseaux et les types de canalisations utilisés. Puis nous nous intéresserons aux processus qui mènent à l'installation de conditions favorables au développement des micro-organismes à l'origine de la biodétérioration. Nous étudierons la nature des bactéries qui se développent dans les canalisations, ainsi que les dynamiques de populations menant à la création d'un environnement agressif pour les matrices cimentaires. Nous nous concentrerons ensuite sur le contexte normatif, ainsi que les principales caractéristiques physiques et chimiques des revêtements cimentaires silico-calciq et

alumineux. Nous approfondirons ensuite les interactions entre les micro-organismes et les matériaux cimentaires. Nous détaillerons les mécanismes de détérioration des matériaux en se fondant sur des expériences in situ et des tests en laboratoire présentés dans la littérature. Enfin, nous présenterons les hypothèses de la littérature qui expliquent le rôle de l'aluminium dans une meilleure résistance à la biodétérioration, d'un point de vue biologique puis chimique.

Partie 1. Les réseaux d'assainissement : contexte et structuration

Les réseaux d'assainissement se sont grandement développés en Europe au cours du XIX^{ème} siècle. Cette évolution coïncide avec la transition démographique des pays. Dans la plupart des pays en voie de développement, la gestion de l'eau et de l'assainissement n'est pas encore aboutie et toute la population n'a pas accès à l'eau potable ou à un réseau d'assainissement. On estime que près d'un milliard de personnes dans le monde n'utilisent pas de toilettes (OMS/UNICEF, 2015). Depuis plusieurs années, de plus en plus de directives et de ratifications voient le jour entre les nations, afin d'exploiter l'eau de façon plus durable et d'apporter à toutes les populations des conditions de vies plus salubres. Cette partie présente dans un premier temps le contexte historique et politique de l'assainissement puis décrit la structuration d'un réseau d'assainissement actuel.

1.1. Données environnementales et socio-économiques sur l'assainissement

1.1.1. Quelques données historiques sur les réseaux d'assainissement

Les premiers systèmes d'adduction d'eau sont probablement apparus en même temps que les premiers habitats urbanisés. Ainsi, on retrouve des traces de canalisations très tôt dans l'histoire, à partir du III^{ème} millénaire avant J.C.. Ces canalisations étaient des tunnels creusés dans la roche (quanat), taillés à flanc de falaise ou taillés dans un arbre ou dans la pierre. Les villes de la vallée de l'Indus située autour de l'actuel Pakistan (civilisation harappéenne, III^{ème} millénaire avant J.C.) intégraient déjà l'usage de l'eau dans les habitations et, plus remarquable encore, l'évacuation de ces eaux. On retrouve dans la ville de Mohenjo-Daro des vestiges d'habitations avec salle de bain et parfois des latrines. Les eaux usées étaient évacuées des maisons par des conduites en terre cuite puis acheminées par des caniveaux couverts de dalles, puis par des canalisations creusées sous les ruelles et recouvertes de briques. Des fosses de décantation étaient également implantées, afin de prévenir les obstructions du réseau (Viollet, 2004).

Malgré l'apparition très précoce des systèmes d'égouts, l'entretien de ces réseaux et leur utilisation se sont raréfiés dans les premiers siècles après J.C.. En France, les travaux d'assainissement ont recommencé vers le XIII^{ème} siècle avec le pavement des rues de Paris qui comportaient, en leur milieu, une rigole d'écoulement. A partir du XIV^{ème} siècle sont apparus des égouts à fossé ainsi que le premier égout vouté afin d'évacuer les eaux stagnantes. Le développement des réseaux d'assainissement à grande échelle a réellement débuté au XIX^{ème} siècle pour des soucis de santé publique (épidémie de choléra). A Paris, la longueur totale du réseau d'assainissement a centuplé entre le début du XIX^{ème} siècle et aujourd'hui (Clément et al., 2001).

1.1.2. La situation contemporaine à l'échelle mondiale

En 1991, des directives européennes ont été émises afin d'imposer aux agglomérations de collecter et de traiter les eaux urbaines résiduelles (91/271/CEE). Grâce à la mise en vigueur de ces directives, de nombreuses structures ont été construites. Lors de l'année internationale de l'assainissement en 2008, les nations unies se sont engagées à diminuer de moitié le nombre de personnes qui n'ont pas accès à l'assainissement.

La Figure 1 montre la carte mondiale de l'accès des populations à un réseau d'assainissement. En 2015, il restait 2,4 milliards de personnes qui n'avaient pas accès à des toilettes décentes. Parmi ces personnes 40% habitent en Asie du Sud, 29 % en Afrique subsaharienne et 14 % en Asie de l'Est. Les maladies, telles que le choléra ou la schistosomiase peuvent justement être contractées par ingestion d'eau ou d'aliments contaminés par les bactéries et les virus présents dans les excréments humains. Dans les pays en voie de développement, ces maladies font partie des premières causes de mortalité chez les enfants. En 2015, 32% de la population mondiale n'avait toujours pas accès à un réseau d'assainissement convenable (OMS/UNICEF, 2015)

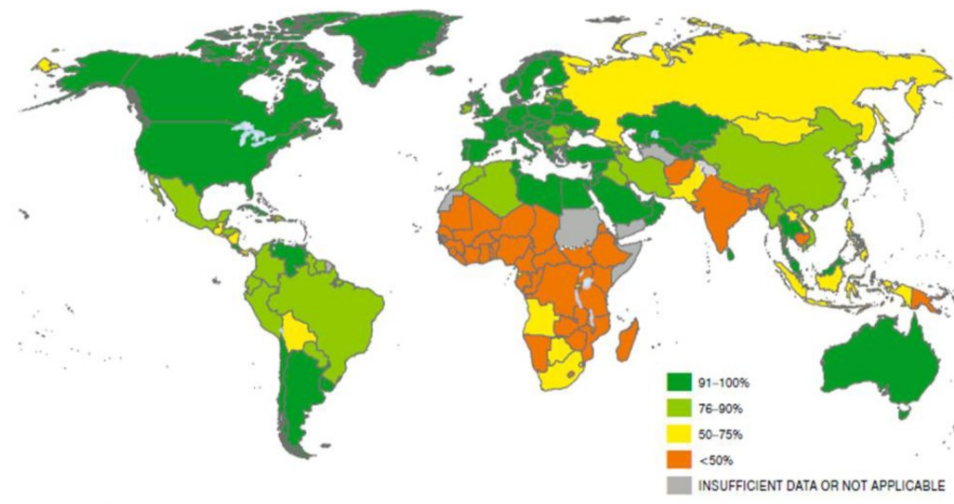


Figure 1. Carte mondiale des populations ayant accès à un réseau d'assainissement en 2015 (OMS/UNICEF, 2015).

En 2008, selon une enquête du Commissariat Général au Développement Durable, 98 % des logements français avaient accès à l'assainissement (SOeS-SSP, 2008). Selon cette même enquête, la longueur du réseau d'assainissement français était évaluée à près de 300 000 km.

1.2. Description générale d'un réseau d'assainissement

Il existe deux grandes formes d'assainissement : autonome ou collective. L'assainissement autonome convient aux maisons isolées pour lesquelles le coût de raccordement serait trop élevé et il est à la charge des propriétaires des habitations. L'assainissement collectif est géré par les communes ou les regroupements de communes, c'est ce que nous allons développer dans les deux paragraphes suivants.

Un réseau d'assainissement a pour but de collecter et transporter les eaux usées évacuées d'un bâtiment jusqu'à une station d'épuration pour les y traiter. Au cours d'une journée, la quantité d'eau évacuée par les canalisations d'assainissement varie : par exemple le matin et le soir

l'utilisation du réseau est plus importante. Il est donc primordial de prendre en compte ces fluctuations dans le dimensionnement d'un réseau d'assainissement. De même, les villes touristiques doivent considérer l'augmentation de population lors des périodes de vacances dans le dimensionnement de leur réseau d'eau. La prise en compte de tous les paramètres pouvant induire une fluctuation de la quantité d'eau déversée dans le réseau est importante pour éviter toute surcharge. Il faut aussi veiller à la bonne étanchéité du réseau. La présence de fuites pourrait induire une pollution du milieu extérieur, ou des entrées d'eau dans le réseau en cas de forte pluie.

La Figure 2, tirée de (Peyre Lavigne, 2014), illustre la structure d'un réseau rural et différentes situations pouvant être rencontrées lors de la collecte d'eaux usées. La plupart des canalisations utilisées dans l'acheminement des eaux usées sont gravitaires (canalisations vertes) mais cette méthode est limitée lorsqu'il faut franchir des obstacles, lorsque la pente naturelle est très faible ou qu'il faut parcourir de longues distances pour arriver à la station d'épuration. Dans ces conditions il est nécessaire de passer par des stations de pompage (de refoulement ou de relevage). Un poste de relevage permet de relever l'eau jusqu'à un certain point pour la reverser gravitairement par la suite. Il permet notamment de limiter la profondeur et donc les coûts de pose des canalisations. Un poste de refoulement consiste à relever l'eau et la pousser sur une certaine distance pouvant être de l'ordre du kilomètre, avant d'être déversée dans un ouvrage. Dans ces organes, l'eau est provisoirement stockée dans la station de pompage puis mise sous pression pour atteindre son point d'arrivée. Afin de pouvoir accéder aux canalisations pour réaliser des contrôles ou des entretiens, des regards sont positionnés sur le réseau de canalisation et notamment au niveau des stations de pompage. Une fois acheminées à la station d'épuration, les eaux sont traitées puis rejetées dans le milieu naturel. Afin de pouvoir être rejetée, l'eau doit obéir à certaines normes en fonction du milieu naturel. Ces normes ont des exigences sur les concentrations en demande biologique en oxygène et demande chimique en oxygène, matière en suspension, azote, phosphore, ... ou sur les taux d'élimination minimums.

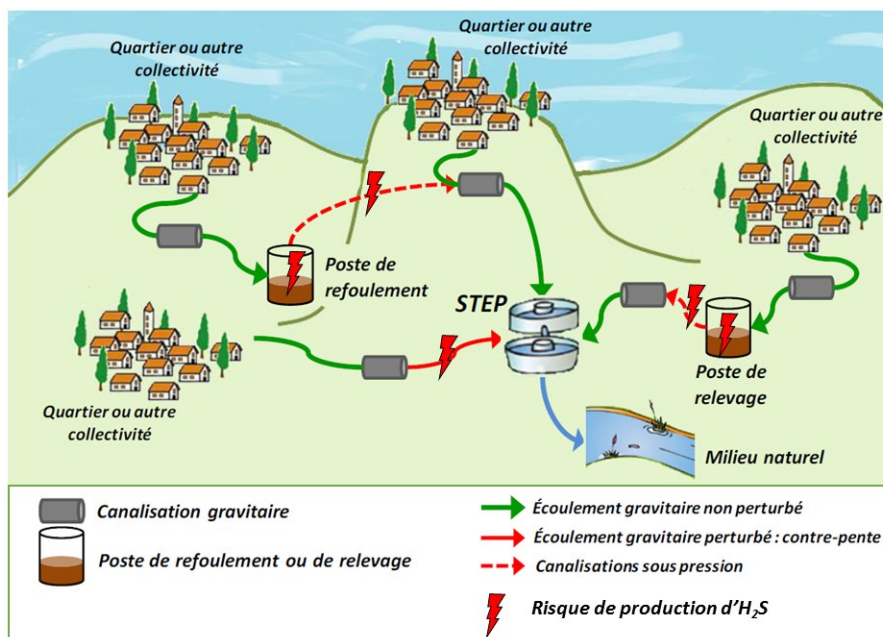


Figure 2. Illustration de différentes situations de collecte des eaux usées, avec en rouge, signalisation des zones potentiellement productrices d' H_2S , (Peyre Lavigne, 2014).

On peut noter aussi que l'évacuation des eaux usées et pluviales peut être réalisé dans une même conduite, on parle alors de réseau unitaire ; ou bien dans deux conduites séparés on parle alors de réseau séparatif. Les réseaux séparatifs ont l'avantage de diminuer la quantité d'eau traitée par une station d'épuration et d'être moins sensibles aux fortes pluies. Aujourd'hui, en France les nouveaux réseaux sont toujours séparatifs.

D'autres méthodes d'assainissement sont possibles comme par exemple le traitement sélectif des eaux grises (eaux venant des douches, lavabos, laves linges etc.). Ce traitement sélectif permet de diminuer la quantité d'eau envoyé dans les réseaux d'assainissement. Il est possible aussi de réutiliser les eaux grises pour la chasse des toilettes (en moyenne ~6/8 litres par chasse), mais ceci demande de réinstaller un circuit d'eau au sein des maisons. Une autre méthode consiste à utiliser des toilettes sèches, auquel cas il faut aussi modifier les installations. D'autres méthodes sont en cours d'étude ou en phase pilote comme la séparation à la source des urines. Cette méthode demande l'installation de toilettes particulières permettant d'acheminer dans deux conduites séparées les urines et les eaux noires. Les urines sont riches en minéraux et le fait que, dans les réseaux classiques, elles soient diluées dans le reste des eaux usées complique la revalorisation de ces minéraux.

1.3. Types de canalisations utilisées en réseau d'assainissement

Les matériaux fréquemment utilisés pour les canalisations d'assainissement sont le béton, la fonte ductile revêtue, le grès et les matériaux plastiques. Leur fréquence d'utilisation est très variable en fonction des conditions environnementales, de l'utilisation, des contraintes de poses etc. Le Tableau 1 donne un aperçu des avantages et inconvénients de ces différents matériaux.

Les canalisations en béton ont l'avantage de compenser les efforts de remblai mais leur transport et leur manutention sont délicats et elles sont très sensibles aux $\text{pH} < 4$ et donc à la biodétérioration. Le second matériau le plus utilisé est le plastique. Il est facile à transporter et à poser donc très pratique pour les travaux particuliers ou sur des zones difficilement accessibles. Malheureusement ce matériau est plus flexible, et donc plus sujet à des déformations pouvant mener à des fuites. Le troisième matériau le plus utilisé est le grès. Il a l'avantage d'être résistant à la corrosion par contre son coût, sa disponibilité et sa fragilité posent problème. Le matériau qui suit en matière de fréquence d'utilisation est la fonte ductile avec revêtement. Ce matériau a une durabilité très importante, où après 50 ans les résistances chimiques et mécaniques de la canalisation sont conservées. De plus, il est totalement recyclable et la pose est peu contraignante.

Tableau 1. Catégories de matériaux pour les canalisations d'assainissement, leur fréquence d'utilisation, leurs avantages et leurs inconvénients (Projet FUI Duranet).

Matériau	Béton (armé, non-armé, fibré, ...)	Matériaux organiques (PVC, PE, PP)	Grès	Fonte ductile revêtue
				
Diamètre (mm)	~ 250 à 3500	~ 110 à 3000	~ 125 à 800	~ 80 à 2000
Utilisation	40%	37%	18%	3%
Avantages	Rigidité, reprise des efforts de remblais, faible coût	Poids faible, facilité de manutention, résistance à la biodétérioration, flexibilité	Durabilité, absence de corrosion, résistance mécanique	Résistance de mécanique, durabilité, résistant à la biodétérioration
Inconvénients	Transport, manutention, risque de fissuration, sensible à la biodétérioration	Recyclage, risque de déformation, dilatation thermique.	Coût, disponibilité, fragilité	Coût, pas de référentiel normatif pour la biodétérioration

Sur les 300 000 km de canalisations en France, 10 % auraient plus de 60 ans, âge qui correspond à la durée de vie théorique de ces ouvrages. Le renouvellement des canalisations arrivées en fin de vie est estimé à 1 milliard d'euros par an (Berland and Juery, 2003; SOeS-SSP, 2008). Pour les réseaux d'assainissement allemands, 37 % des défauts qui ont été observés sont imputables à l'action des microorganismes (Kaempfer and Berndt, 1999). Ces défauts comprennent des détériorations dues directement aux attaques bio-physico-chimiques (9%) et de façon indirecte à l'érosion de surface (6 %) et à la fissuration du matériau (22%) (Kaempfer and Berndt, 1999). Les autres défauts qui peuvent apparaître de façon notable sont des défauts de connexion et des déplacements de joints. Beaucoup des dégâts observés dans les canalisations sont dus à une construction inadéquate, une mauvaise gestion des eaux usées ou un mauvais dimensionnement du réseau.

Afin de répondre aux problématiques économiques, environnementales et sanitaires détaillées précédemment, il est primordial de comprendre comment faire face plus efficacement à la biodétérioration dans les réseaux d'assainissement.

Partie 2. Processus conduisant à la détérioration des matrices cimentaires

Nous allons nous pencher plus précisément dans cette partie sur les processus qui mènent à l'installation d'un environnement agressif pour les matrices cimentaires.

2.1. Description générale

Dans les réseaux d'assainissement, l'attaque chimique et microbiologique présente un réel risque pour la durabilité des matériaux cimentaires. Cette biodétérioration est liée à la production locale d'hydrogène sulfurée (H_2S) au sein des réseaux (Parker, 1951). Lors de l'acheminement de l'eau, la stagnation des effluents dans les stations de pompages, la présence de contre-pentes ou encore l'accumulation importante de dépôts dans la canalisation suite à son mauvais dimensionnement ou à un défaut de pose conduit à la création de zones anaérobies. Les sulfates sont présents dans les eaux usées, naturellement pour les eaux minérales, suite à la clarification de l'eau potable ou par exemple suite à l'utilisation de produits ménagers par les usagers. La Figure 3 représente le cycle du soufre au sein d'une canalisation.

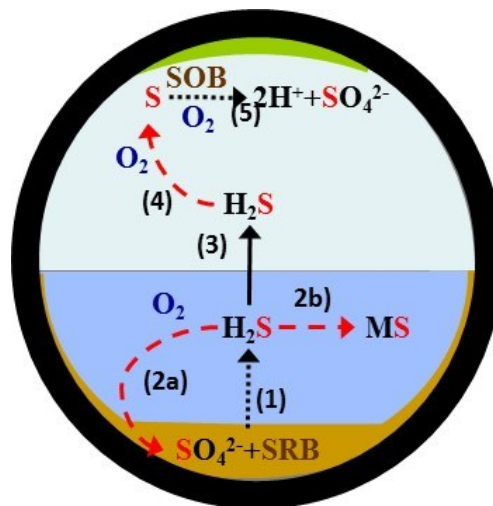


Figure 3. Cycle du soufre dans une canalisation d'assainissement. (1) L' H_2S est produit par les bactéries sulfato-réductrices (dans la zone immergée, composée de biofilm et sédiments). (2a) l'oxydation abiotique de l' H_2S et (2b) précipitation avec des cations divalents (dans la phase liquide). (3) Volatilisation de l' H_2S dans la phase gazeuse. (4) Oxydation abiotique de l' H_2S sur les parois de la canalisation. (5) Oxydation biologique du soufre par des bactéries sulfo-oxydantes en acide sulfurique biogénique (Peyre Lavigne, 2014).

Au niveau de la zone basale (marron), l'absence d' O_2 dissous dans la zone immergée composée de sédiments et de biofilm avec la présence de matière organique conduit au développement de différents processus microbiens (fermentation, méthanogenèse et sulfato-réduction) (Hvitved-Jacobsen et al., 2002). Plus particulièrement, en condition anaérobie, la concentration élevée en sulfate dans les eaux usées (Pikaar et al., 2014) conduit à la croissance de bactéries sulfato-réductrices (SRB). Ces bactéries réduisent les sulfates en sulfure, provoquant l'accumulation d' H_2S dans la phase gazeuse. La température des eaux usées varie entre environ $5^\circ C$ en hiver et $25^\circ C$ en été. Elle est donc plus chaude que le sol dans lequel les canalisations sont enterrées.

Associé à une humidité relative importante, ceci provoque un mouvement de convection et un dépôt du soufre à la surface du revêtement dans la partie aérienne de la canalisation par condensation du liquide le contenant. Dans cette zone, les conditions aérobies et la présence de nutriments et de soufre permettent aux bactéries sulfo-oxydantes (consommant le soufre) de se développer, produisant de l'acide sulfurique. Le milieu acide réagit avec la paroi cimentaire et provoque sa détérioration. La Figure 4 illustre la détérioration de canalisation d'assainissement à base de ciment.

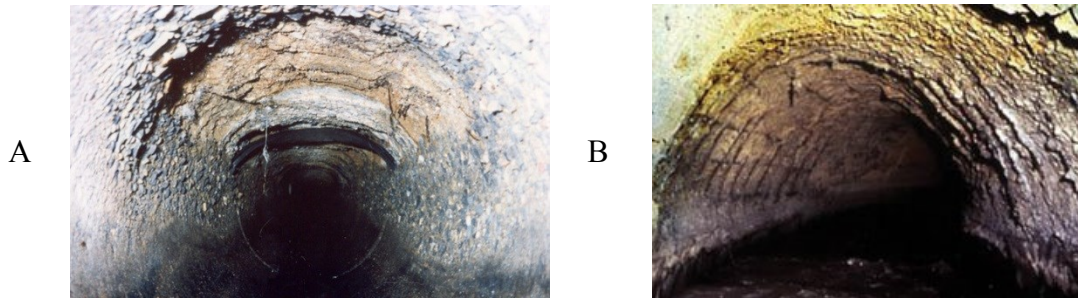


Figure 4. Canalisations d'assainissement détériorées ((A) Californie (USA) (B) waterworld.com)

2.2. Bio-réceptivité du matériau

Lors de la colonisation d'une surface par des microorganismes, différents facteurs sont susceptibles d'influencer la croissance biologique. L'ensemble de ces facteurs permettent d'appréhender dans quelle mesure un matériau est bio-réceptif, c'est-à-dire dans quelle mesure ses propriétés de surface facilitent la colonisation et la croissance de micro-organismes. Parmi ces facteurs on retrouve notamment l'activité de l'eau, la composition chimique du matériau, le pH, ses propriétés physiques de surface (Verdier et al., 2014).

L'eau a un rôle déterminant sur la croissance microbienne. L'activité de l'eau d'un solide ou d'un liquide est liée au potentiel aqueux qui influe sur la pression exercée sur les cellules des microorganismes (Brown, 1976). Le développement de microorganismes requiert une quantité suffisante d'eau disponible. En réseau d'assainissement l'humidité relative est élevée, ce qui permet de limiter ce problème et de permettre la croissance de microorganismes.

Un second facteur influençant la colonisation microbienne est la composition chimique du substrat colonisé. Par exemple, les matériaux organiques, notamment à base de cellulose (qui peut être métabolisé par certains microorganismes) sont plus sensibles à la colonisation que les matériaux inorganiques comme les matériaux cimentaires (Gutarowska, 2010). De même au sein des matériaux cimentaires, la nature du ciment utilisé influence la colonisation de microorganismes. Dalod (2015) a ainsi étudié la cinétique de colonisation de mortier à base de CAC et de CEM I par des algues (Figure 5). Les algues apparaissent en vert sur les surfaces de mortier plutôt grises. La biocolonisation est plus rapide sur des matériaux de type CEM I (haut), qui démarre à partir de 14 jours, pour seulement 21 ou 42 jours pour les matériaux à base de CAC (bas).

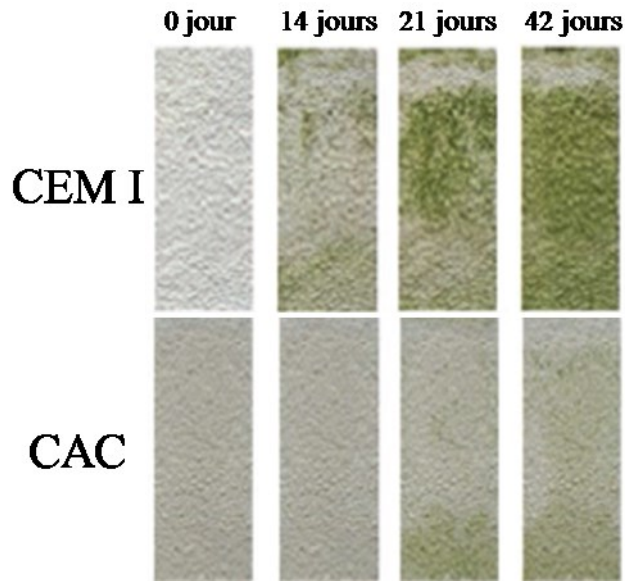


Figure 5. Comparaison de la biocolonisation par des algues d'éprouvette de mortier. Tiré de (Dalod, 2015).

Les ciments alumino-calciques paraissent donc limiter la colonisation des matrices cimentaires par des algues, on peut imaginer un phénomène similaire pour des bactéries en conditions de réseau d'assainissement.

Un autre exemple d'influence de la composition chimique sur le développement des microorganismes est l'étude réalisée par Herisson (2012). Il a étudié la colonisation bactérienne en présence d'hydroxyde d'aluminium en boîte de Petri. Cette étude avait pour but d'investiguer si le gel d'alumine ($\text{Al}(\text{OH})_3$) formé lors de la biodétérioration d'un ciment alumino-calcique a un effet sur la colonisation des populations bactériennes. Son étude réalisée sur 4 populations bactériennes présentes en réseau d'assainissement montre une limitation de la colonisation en présence d'alumine par rapport à une surface de référence, en particulier pour les populations neutrophiles.

Un autre facteur de la bio-réceptivité d'un matériau est le pH. Cet aspect sera approfondi dans la partie suivante en se focalisant sur l'environnement rencontré en réseau d'assainissement. Les microorganismes ont un pH optimal de croissance et une plage de pH où ils peuvent croître (Islander et al., 1991; Okabe et al., 2007). En dehors, leur développement est limité voire inhibé. En réseau d'assainissement, la détérioration débute par une diminution abiotique du pH de surface permettant par la suite le développement de micro-organismes (Grandclerc, 2017).

Un dernier facteur important correspond aux propriétés de surface. En effet, de par leur porosité et leur rugosité, lorsque l'humidité ambiante relative est élevée, les matériaux deviennent des réserves d'eau pour les micro-organismes. De plus, les aspérités en surface favorisent l'attachement et la croissance des microorganismes. Tran et al. a démontré que des échantillons rugueux sont colonisés bien plus rapidement par des algues que des échantillons lisses (Tran et al., 2012).

Malgré l'utilisation de matériau cimentaire (possédant un pH de surface initial supérieur à 11) en réseau d'assainissement, la diminution abiotique du pH, la forte humidité relative et la présence de nutriment, permet le développement de microorganismes à leur surface.

2.3. Populations microbiennes impliquées dans la biodétérioration en réseau d'assainissement

2.3.1. Espèces microbiennes identifiées dans des réseaux d'assainissement détériorés

Des études ont analysé la diversité microbienne qui se développe dans les canalisations d'assainissement en béton (Milde et al., 1983; Nica et al., 2000; Parker, 1951; Vincke et al., 2001). Les consortia microbiens identifiés dans de tels environnements sont complexes et forment tout un écosystème. Dès 1945, Parker a identifié des bactéries sulfo-oxydantes se développant sur des ciments détériorés en présence d'H₂S. En 1983, Milde et al. ont travaillé sur l'activité spécifique des populations microbiennes et ont détecté une activité de microorganismes hétérotrophes sur différents sites détériorés du réseau d'assainissement de la ville de Hambourg (Milde et al., 1983). En 1998, Davis et al. ont exposé des échantillons de béton dans la partie supérieure et à mi-hauteur de canalisations du réseau d'assainissement de la ville de Houston (Davis et al., 1998). La Figure 6 représente les résultats pour un site étudié. La figure montre la présence de bactéries hétérotrophes combinées à des microorganismes sulfato-réducteurs et des microorganismes sulfo-oxydants sur la zone détériorée d'un échantillon de béton.

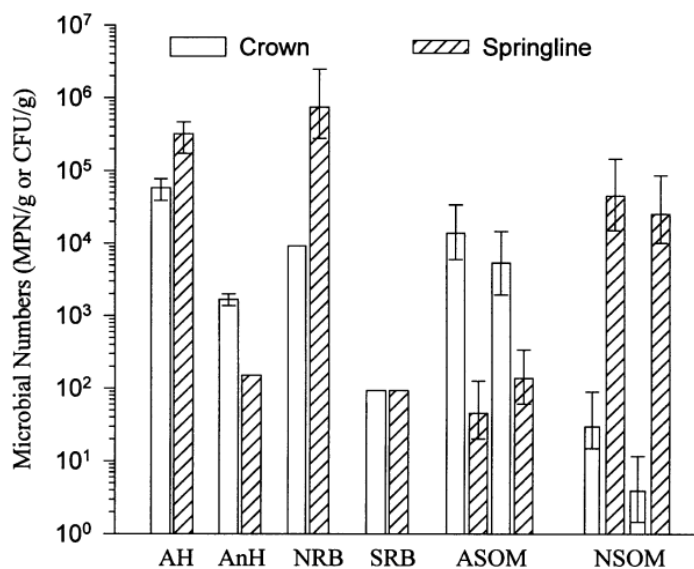


Figure 6. Quantification des populations microbiennes de la zone extérieure de bétons détériorés. AH pour bactéries aérobie hétérotrophe, AnH pour bactérie anaérobie hétérotrophe, NRB pour bactérie nitrate-réductrices, SRB pour bactérie sulfato-réductrices, ASOM pour microorganismes acidophiles sulfo-oxydants et NSOM pour microorganismes neutrophiles sulfo-oxydants (Davis et al., 1998).

En complément, le Tableau 2 (adapté de (Jensen, 2009)) recense les résultats de différentes études réalisées en réseaux d'assainissement, et présente les espèces bactériennes identifiées sur des zones très détériorées d'un réseau d'assainissement. Ce tableau met en évidence la complexité de la flore bactérienne qui se développe dans de tels environnements.

Tableau 2. Diversité bactérienne identifiée sur des infrastructures cimentaires détériorées en réseau d'assainissement (adapté de (Jensen, 2009))

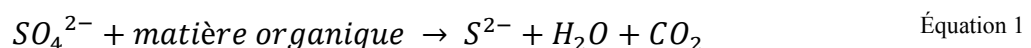
Genre	Espèce	Références
<i>Achromobacter</i>	<i>xylosoxidans</i>	(Okabe et al., 2007)
<i>Acidiphilium</i>	<i>acidophilum</i>	(Nica et al., 2000); (Okabe et al., 2007)
<i>Acidithiobacillus</i>	<i>thiooxidans</i>	(Nica et al., 2000); (Vincke et al., 2001)
	<i>sp.</i>	(Pagaling et al., 2014)
	<i>Ferrooxidans</i>	(Grenng et al., 2015)
<i>Acinetobacter</i>	<i>sp.</i>	(Satoh et al., 2009)
	<i>junii</i>	(Okabe et al., 2007)
<i>Aeromicrobium</i>	<i>erythreum</i>	(Vincke et al., 2001)
<i>Agrobacterium</i>		(Vincke et al., 2001)
<i>Anaerospira</i>	<i>honkongensis</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Azonexus</i>	<i>caeni</i>	(Okabe et al., 2007)
<i>Bacillus</i>	<i>acidicola</i>	(Satoh et al., 2009)
	<i>psychrodurans</i>	(Vincke et al., 2001)
	<i>salaris</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Beutenbergia</i>	<i>cavernosa</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Bifidobacterium</i>	<i>pseudocatenulatum</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Candidatus</i>	<i>vershuerenii</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Burkholderia</i>		
<i>Comamonadaceae</i>	<i>bacterium</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Cellvibrio</i>		(Vincke et al., 2001)
<i>Clostridium</i>	<i>bartletti</i>	(Okabe et al., 2007)
<i>Flavobacterium</i>	<i>aff.</i>	(Vincke et al., 2001)
<i>Halomonas</i>	<i>desiderata</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Halomonas</i>	<i>gudaoense</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Halothiobacillus</i>	<i>neapolitanus</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Leptospirillum</i>	<i>ferrooxidans</i>	(Okabe et al., 2007)
<i>Methylobacterium</i>		(Vincke et al., 2001)
<i>Microbacterium</i>		(Nica et al., 2000)
<i>Mycobacterium</i>	<i>sudneyiensis</i>	(Vincke et al., 2001)
	<i>florentinum</i>	(Okabe et al., 2007)
	<i>cookii</i>	(Satoh et al., 2009)
	<i>sp.</i>	(Pagaling et al., 2014)
<i>Novosphingobium</i>	<i>hassiacum</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Ochrobactrum</i>	<i>antrophii</i>	(Nica et al., 2000)
	<i>tritici</i>	(Okabe et al., 2007)
<i>Propionibacterium</i>	<i>acnes</i>	(Vincke et al., 2001)
<i>Pseudomonas</i>	<i>pseudoalcaligenes</i>	(Vincke et al., 2001)
<i>Pseudoxanthomonas</i>	<i>mexicana</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Ralstonia</i>	<i>picketti</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Rhodobacter</i>	<i>blasticus</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Salinibacillus</i>	<i>sp.</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Sphingomonas</i>		(Vincke et al., 2001)
<i>Stenothrophomonas</i>	<i>maltophilia</i>	(Vincke et al., 2001)
<i>Thermomonas</i>	<i>brevis</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Thiobacillus</i>	<i>ferrooxidans</i>	(Yamanaka et al., 2002)
<i>Turcibacter</i>	<i>sanguinis</i>	(Okabe et al., 2007)
<i>Xanthomonas</i>	<i>axonopodis</i>	(Satoh et al., 2009)
<i>Xylanivorium</i>		(Vincke et al., 2001)

Certains auteurs ont aussi relevé la présence de champignons (jusqu'à 50% du total des espèces microbiennes (Gu et al., 1998; Parker and Jackson, D., 1965; Valix et al., 2012; Vincke et al., 2001). Cho et al. et Gu et al. ont montré l'effet de la croissance de champignons (*Fusarium*) sur la détérioration de matériaux cimentaires (Cho et al., 1995; Gu et al., 1998). Cayford et al. ont réalisé des analyses ADN pour évaluer la densité microbienne d'échantillons exposés sur site dans le réseau d'assainissement de Sydney (Cayford, B.I. et al., 2010). Les procaryotes (bactéries), eucaryotes (Champignons,...) et les archées ont été analysés. Les auteurs ont observé sur un site d'exposition que seulement 4% des microorganismes faisaient partie des Acidithiobacillales (ordre dont font partie les *Acidithiobacillus*) et dans la population bactérienne, les bactéries sulfo-oxydantes n'étaient pas majoritaires, pourtant ce sont elles qui produisent l'acide sulfurique, délétère pour les canalisations.

Les bactéries sulfo-oxydantes sont communément identifiées dans les réseaux d'assainissement cimentaires comme principales responsables de la biodétérioration. Cependant, le rôle des autres populations microbiennes est peu documenté. Ce rôle pourrait être la détérioration de la matrice cimentaire par des métabolites secondaires (par exemple des acides organiques (Valix et al., 2010) ou la production au contact des matériaux cimentaires de dioxyde de carbone. Il pourrait y avoir également de façons plus indirectes, une interaction entre les différents microorganismes créant un écosystème microbien, un biofilm, et assurant des conditions favorables à la production d'acide biogénique.

2.3.2. Bactéries sulfato-réductrices

Les bactéries sulfato-réductrices (SRB) sont des micro-organismes procaryotes hétérotrophes se développant dans des milieux anaérobies. Leur température optimale de croissance est comprise entre 25 et 30°C et leur pH optimal de croissance entre 6 et 7,5 (Kluyver and Van Niel, 1936; Muyzer and Stams, 2008). Ces bactéries utilisent le sulfate comme accepteur d'électrons (Barton, 1995). Le produit final de la respiration des SRB est l'hydrogène sulfuré (H₂S) et le dioxyde de carbone (CO₂). Elles croissent en oxydant la matière organique ou l'hydrogène contenu dans les eaux usées tout en réduisant les sulfates en H₂S. L'équation de respiration des SRB est la suivante :



On peut noter que certaines espèces peuvent remplacer le sulfate par des nitrates comme accepteur d'électrons (Steenkamp and Peck, 1981).

2.3.3. Bactéries sulfo-oxydantes (Sulfur-oxidizing bacteria SOB)

Les bactéries sulfo-oxydantes obtiennent de l'énergie pour leur croissance par l'oxydation du soufre réduit (H₂S, S⁰, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻...) en sulfate. L'oxydation de ces composés soufrés s'accompagne d'une diminution du pH (Parker and Prisk, 1953). La plupart des SOB sont des bactéries autotrophes, bien que certaines soient reportées comme étant mixotrophes (Roberts et al., 2002).

Les SOB appartenant au genre *Acidithiobacillus* ont été isolées de différents sites de réseau d'assainissement exposés à un environnement H₂S. En 1945, Parker a isolé entre autres

Thiobacillus concretivorus (reclassifiée *Acidithiobacillus thiooxidans*) et *T. thioparus* qui produisent de l'acide sulfurique (Parker, 1951; Parker and Prisk, 1953). En 1983, Milde et al ont isolé dans un échantillon exposé à un réseau d'assainissement *Thiobacillus neapolitanus*, *T. thiooxidans*, *T. intermedius* et *T. novellus*.

Thiobacillus thioparus, *Starkey novella* (autrefois appelée *Thiobacillus novellus*), *Halothiobacillus neapolitanus* (autrefois appelée *Thiobacillus neapolitanus*), *Thiomonas intermedia* (autrefois appelée *Thiobacillus intermedius*) et *Acidithiobacillus thiooxidans* sont les espèces bactériennes les plus recensées pour la biodétérioration des réseaux d'assainissement en béton (Milde et al., 1983; Mori et al., 1991; Okabe et al., 2007; Parker, 1945; Parker and Prisk, 1953; Vincke et al., 2001).

Ces bactéries sont réparties en deux groupes en fonction de leur pH de croissance (Miokono et al., 2011; Lors et al., 2009; Roberts et al., 2002) : les bactéries neutrophiles avec un pH de croissance compris entre 1,7 et 10, et les bactéries acidophiles avec un pH de croissance compris entre 0,5 et 5. Les conditions de croissances de ces populations sont reportées dans le Tableau 3. Etant donné leur pH de croissance, en fonction de l'évolution du pH local, différentes populations bactériennes vont se succéder au contact du matériau.

Tableau 3. Conditions de croissance de certaines populations de bactéries sulfo-oxydantes (Roberts et al., 2002)

Species	pH de croissance	Source de carbone	Substrats soufrés	Produits
<i>T. thioparus</i>	4.5 - 10	Autotrophe	$S_2O_3^{2-}$, S^0 , H_2S	S^0 , Oxo.
<i>S. novella</i>	5 – 9	Mixotrophe	$S_2O_3^{2-}$	S^0
<i>H. neapolitanus</i>	3 – 8	Autotrophe	H_2S , S^0 , $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$	Oxo., $2H^+$, SO_4^{2-}
<i>T. intermedia</i>	1.7 – 9	Mixotrophe	$S_2O_3^{2-}$	Oxo., $2H^+$, SO_4^{2-}
<i>A. thiooxidans</i>	0.5 – 5	Autotrophe	H_2S , $S_2O_3^{2-}$, S^0 , $S_4O_6^{2-}$	S^0 , $2H^+$, SO_4^{2-}

Li et al. (2017) ont récapitulé les microorganismes importants répertoriés par différents auteurs dans l'attaque acide biogénique de réseaux d'assainissement cimentaires (Tableau 4).

Tableau 4. Microorganismes détectés lors de la détérioration acide des réseaux d'assainissements cimentaires (Li et al., 2017).

Taxonomie	Fréquence de détection*	Abondance dans l'écosystème	Environnement	Fonction potentielle
<i>Acidithobacillus thiooxidans</i>	Presque tout le temps	>95%	Regard, H ₂ S>10ppm et CO ₂ > 10 000ppm, pH de surface <2 (Ling, 2013)	Sulfo-oxydation, fixation de carbone, production d'acide, formation d'EPS
		60%	Regard, H ₂ S ~20ppm (Okabe et al., 2007)	
		N.r.**	Canalisations très détériorées (Vincke et al., 2001)	
		Jusqu'à 40%	Partie supérieure d'une canalisation, pH>1 (Pagaling et al., 2014)	
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Souvent	Environ 80-95%	Chambre de détérioration, H ₂ S 10ppm (Jiang et al., 2016)	Sulfo-oxydation, fixation de carbone, production d'acide, oxydation de fer, formation d'EPS
		1,5-9%	Chambre de détérioration, H ₂ S 25ppm (Jiang et al., 2016)	
		N.r.	Zone détériorée d'un réseau d'assainissement (Hernandez et al., 2002)	
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	Souvent	N.r.	Station d'épuration (Maeda et al., 1999)	Sulfo-oxydation, fixation de carbone, production d'acide, oxydation de fer, oxydation d'H ₂ S
		35-50%	Chambre de détérioration, H ₂ S 25 ppm (Jiang et al., 2016)	
<i>Acidiphilium spp.</i>	Souvent	Jusqu'à 70%	Plafond de réseau (Cayford et al., 2012)	Utilisation de carbone organique
<i>Mycobacterium spp.</i>	Souvent	17%	Chambre de détérioration, H ₂ S 25 ppm (Jiang et al., 2016)	Oxydation d'H ₂ S possible, utilisation de carbone organique
		44%	Partie supérieure d'une canalisation, pH<1 (Pagaling et al., 2014)	
		43%	Plafond de réseau (Cayford et al., 2012)	
<i>Ferroplasma spp.</i>	Rarement	N.r.	Regard en béton très détérioré (Ling et al., 2015)	Oxydation du fer, utilisation de carbone organique
<i>Xanthomonadaceae</i>	Occasionnellement	Plus de 5%	Regard, CO ₂ >10 000ppm, H ₂ S <10ppm (Ling et al., 2015)	Utilisation de carbone organique
		19%	Plafond de réseau (Cayford et al., 2012)	
Champignons	Occasionnellement	N.r.	Regard (Domingo et al., 2011)	Utilisation de carbone organique, Oxydation d'H ₂ S, formation d'EPS

* Souvent signifie que le micro-organisme a été détecté dans plus de 60% des études, occasionnellement signifie que les microorganismes ont été détectés dans 10% à 60% des publications. *Ferroplasma* a été détecté uniquement par Ling et al.

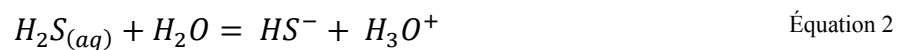
**N.r. signifie que l'abondance dans la communauté microbienne n'était pas reportée.

La Tableau 4 met en évidence la diversité des bactéries importantes dans la biodétérioration et la variabilité des conditions environnementales en fonction des sites étudiés. On observe qu'*Acidithiobacillus thiooxidans* est très souvent présente avec une abondance relative importante. Au niveau des fonctions des différents microorganismes, certains n'ont pas de rôle sulfo-oxydant, mais leur présence induit ou favorise la biodétérioration des canalisations (ferro-oxydation/fixation du carbone).

2.4. Production d'acide sulfurique biogénique

2.4.1. Oxydation des composés soufrés réduits

Au contact du béton frais qui a un pH alcalin, l' H_2S réagit pour devenir HS^- ou S^{2-} suivant le pH de surface. Les équations suivantes représentent les équilibres acido-basiques de l' H_2S .



Les pKa des équations 2 et 3 sont respectivement 7,04 et 11,96 (Herisson, 2012).

Comme décrit dans la section précédente, différents microorganismes sont capables d'oxyder les composés soufrés réduits en acide sulfurique biogénique. L'oxydation des composés réduits soufrés est la résultante d'une succession de différentes réactions chimiques et biologiques faisant intervenir différents intermédiaires et différents types de populations microbiennes en fonction de l'évolution des conditions environnementales. La figure 6 illustre les différentes voies d'oxydations chimiques et biologiques conduisant à cette oxydation totale. A partir de l' H_2S (forme la plus réduite de soufre) du soufre élémentaire (S^0) et du thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) sont produits (par voies chimiques et/ou biologiques). Par la suite le S^0 et le $S_2O_3^{2-}$ sont oxydés en acide et sulfate par des réactions biologiques faisant intervenir différents intermédiaires réactionnels tel que le tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$), le pentathionate ($S_5O_6^{2-}$), le trithionate ($S_3O_6^{2-}$) et le dithionate ($S_2O_6^{2-}$) qui ont été observés pour différentes espèces de microorganismes (Starkey 1934, Parker and Prisk 1953, Vishniac and Santer 1957), et ce en fonction des conditions de pH. L'oxydation du soufre peut être réalisée par voie chimique ou biologique. L'oxydation biologique des thiosulfates peut passer par deux voies métaboliques différentes, l'une via le tétrathionate, l'autre par une oxydation directe des thiosulfates en sulfate. A pH acide, une dismutation du thiosulfate formant du soufre élémentaire et des sulfites (SO_3^{2-}) peut intervenir (Zaiser and La Mer, 1948, Davis, 1958; Dinigar et al., 1951; Johnston and McAmish, 1973). En présence d'oxygène les sulfites sont alors oxydés en sulfates soit par voie biologique soit par voie chimique (Hernández et al., 2005; Lancia et al., 1999; Linek and Vacek, 1981; Wilkinson et al., 1993).

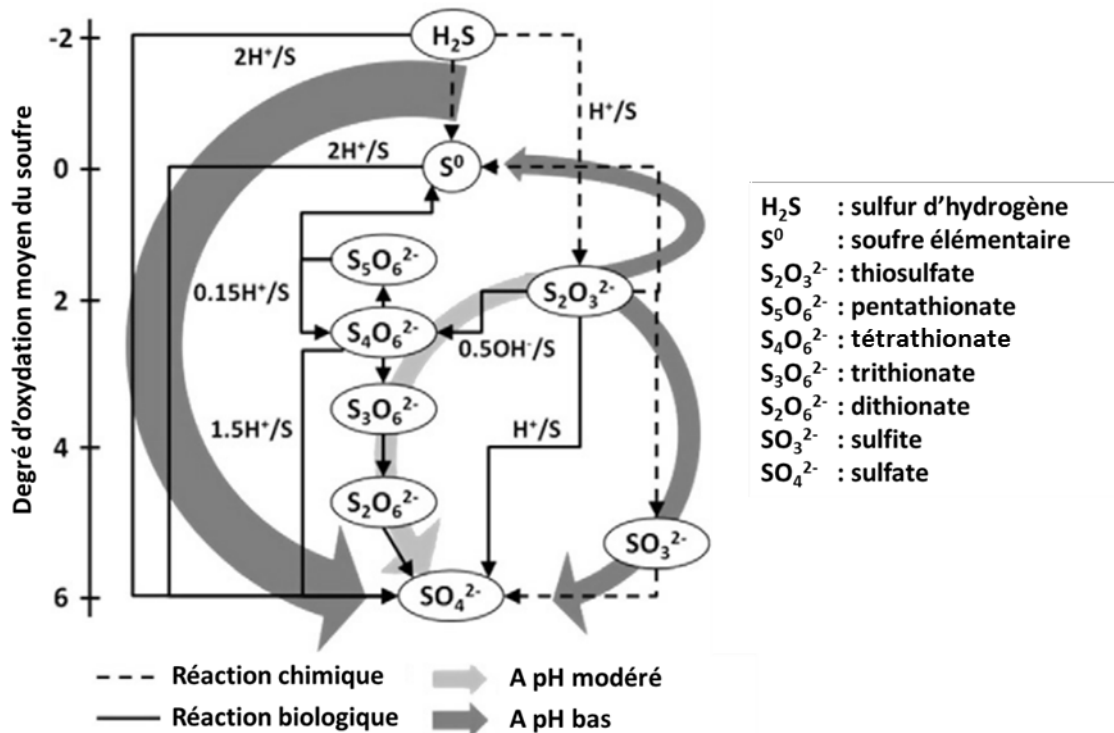


Figure 7. Chemin réactionnel de l'oxydation biotique et abiotique du soufre avec la production d'acide associé à l'oxydation d'un atome de soufre. Tiré de (Peyre Lavigne et al., 2015) adapté de (Islander et al., 1991)

2.4.2. Succession microbienne et évolution du pH de surface

La biodétérioration d'un matériau cimentaire est dans un premier temps lié à l'abaissement du pH au contact du matériau. Cet abaissement du pH en surface est décrit dans la littérature en trois étapes impliquant des processus physico-chimiques et biologiques présentés dans les sections précédentes. La Figure 8 présente ces 3 étapes.

L'étape 1 correspond à la diminution abiotique du pH de surface. La libération d'ions H⁺ ainsi que, dans une plus faible mesure, la carbonatation, font chuter le pH de surface du matériau (Joseph et al., 2012). Les travaux récents de Grandclerc ont montré, pour différents matériaux cimentaires, exposés pendant 15 jours en conditions abiotiques sous une atmosphère de 100 ppm en H₂S, l'obtention de pH de surface d'environ 5 (Grandclerc, 2017). L'absorption du soufre et la diminution du pH favorisent le développement des microorganismes et engendrent le développement d'une succession de populations. Des microorganismes sulfo-oxydants neutrophiles colonisent, dans un premier temps, le matériau en oxydant en acide les composés soufrés réduits (Figure 8 étape 2). Le produit final de l'oxydation est l'acide sulfurique biogénique. Les bactéries neutrophiles associées à cette diminution du pH sont *Thiothrix spp*, plusieurs *Thiobacillus* (*T. thioparus*, *T. plumbophilus*, *T. neapolitanus*, *T. intermedius*, *T. thiooxidans*), *Thimonas sp.* et *Halothiobacillus neapolitanus* (Okabe et al., 2007; Roberts et al., 2002).

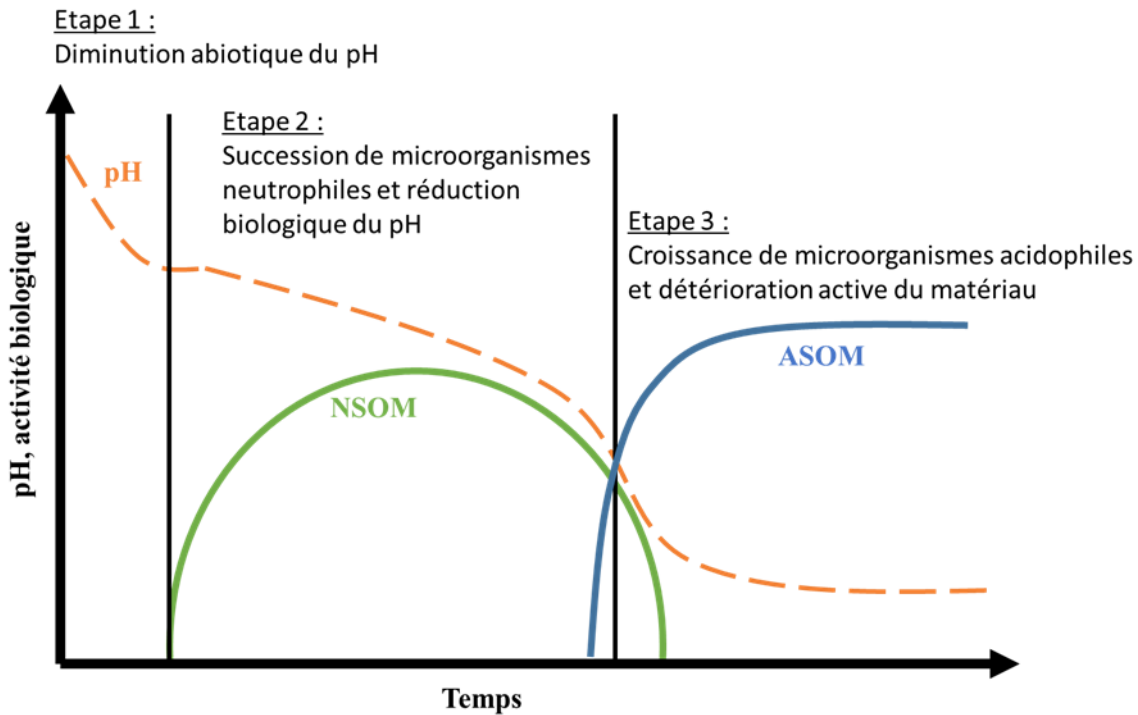


Figure 8. Chemin réactionnel de l'oxydation biotique et abiotique du soufre avec la production d'acide associé à l'oxydation d'un atome de soufre. Tiré de (Peyre Lavigne et al., 2015) adapté de (Islander et al., 1991)

La production de H^+ accentue la diminution du pH de surface du matériau cimentaire et favorise le développement de microorganismes sulfo-oxydants acidophiles (Figure 8 étape 3). Le pH de surface peut atteindre des pH inférieurs à 2. *Acidithiobacillus thiooxidans* paraît être l'espèce bactérienne aérobie prédominante responsable de l'acidification à ce pH (Grenng et al., 2015; Okabe et al., 2007). Une étude récente s'interroge sur le rôle non négligeable de l'espèce bactérienne *Acidithiobacillus Ferrooxidans* dans la biodétérioration (Grenng et al., 2017). Dans la couche de corrosion interne d'échantillons détériorés, cette bactérie se développerait en conditions anoxique et anaérobie et fonctionnerait comme un catalyseur microbien pour l'oxydation du fer et la production d'acide sulfurique. La détérioration du matériau est plus intense à pH acide, lors du développement des microorganismes acidophiles (De Muynck et al., 2009; Islander et al., 1991).

Pour illustrer la succession microbienne, Okabe et al. ont réalisé une analyse de population durant un an sur des coupons d'un matériau cimentaire exposés en réseau d'assainissement (concentration en H_2S autour de 20-30ppm) (Okabe et al., 2007). La Figure 9 montre l'évolution du pH ainsi que de la perte de matière des coupons exposés au cours du temps. La Figure 10 montre, sur la même période, les abondances de population sulfo-oxydantes obtenues par analyses FISH (hybridation in situ en fluorescence).

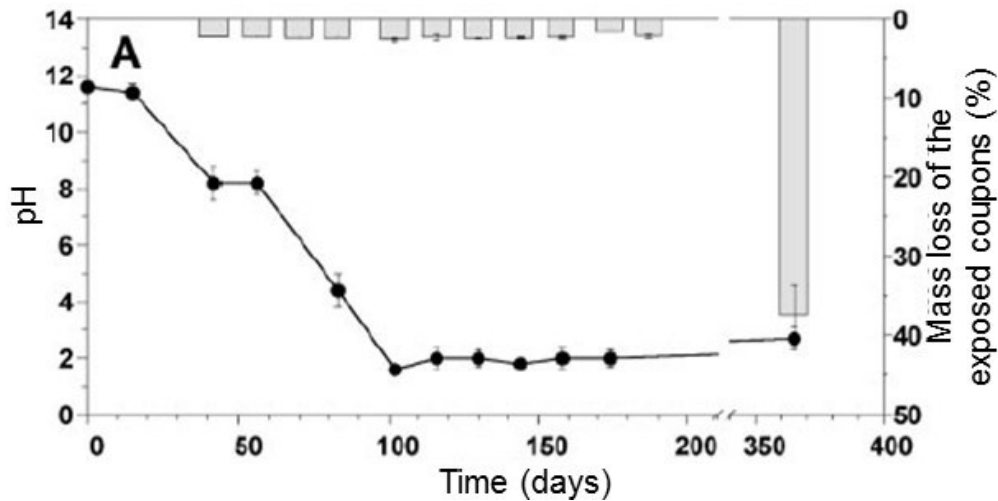


Figure 9. pH de surface (courbe) et perte de masse (histogramme) de coupons de béton exposés à un réseau d'assainissement Japonais (Okabe et al., 2007).

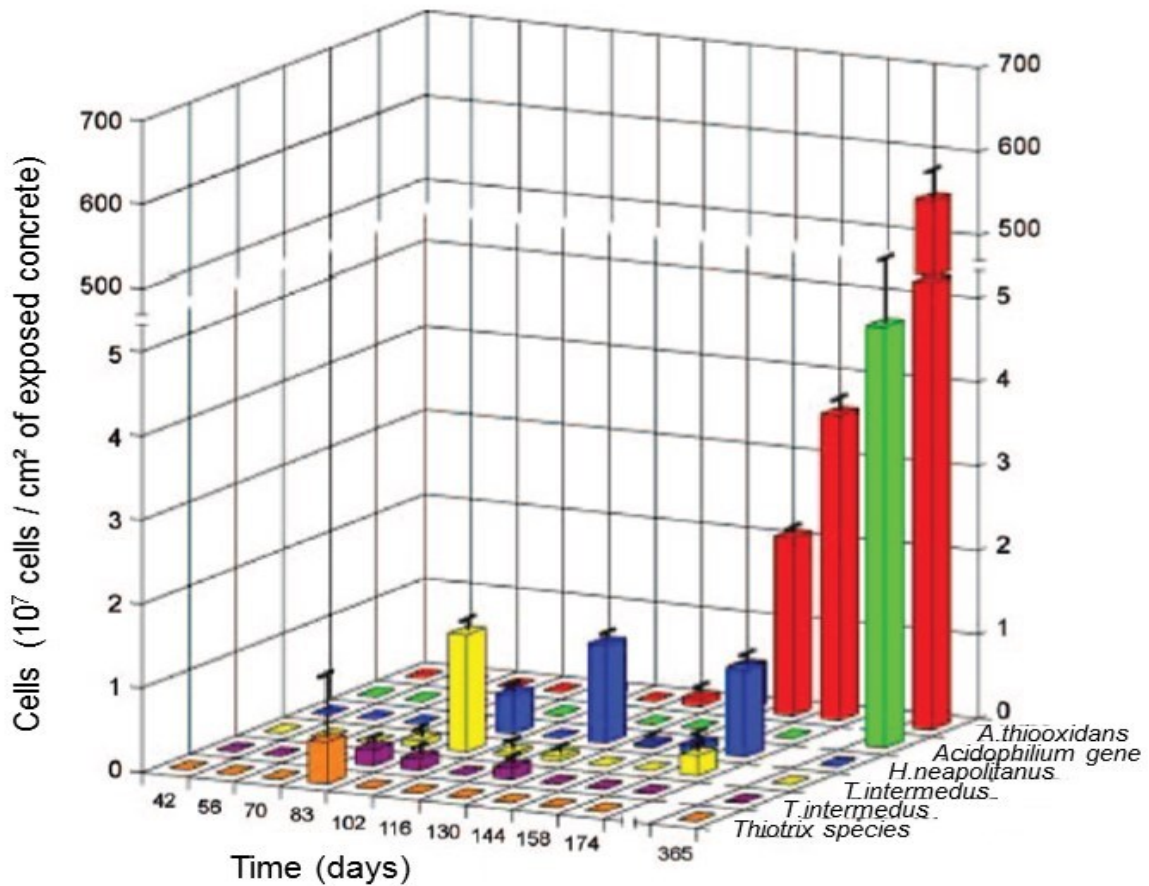


Figure 10. Evolution du nombre de cellules de bactéries sulfo-oxydantes détectées par analyses FISH par surface de béton exposée en réseau d'assainissement. La barre d'erreur montre l'erreur standard des analyses en duplicata (Okabe et al., 2007).

Figure 9, on observe bien une diminution progressive du pH (12 à l'initial, il atteint pH 2 après 100 jours) avec une accentuation de la perte de matière à pH acide après un an d'exposition. Dans les 100 premiers jours la perte de matière est de l'ordre de 1% alors qu'elle atteint presque 40% à 1 an. Figure 10, à pH intermédiaire (~80/100 jours), des bactéries neutrophiles

(*Thiobacillus Intermedius*) sont prédominantes à hauteur de 1.10^7 cellules/cm² exposés. A pH acide c'est *Acidithiobacillus thiooxidans* qui devient majoritaire, allant jusqu'à 500.10^7 cellules/cm² exposés.

2.5. Synthèse des processus conduisant à la création d'un environnement agressif pour les matrices cimentaires

La Figure 11 synthétise les processus conduisant à la création d'un environnement agressif pour les matrices cimentaires.

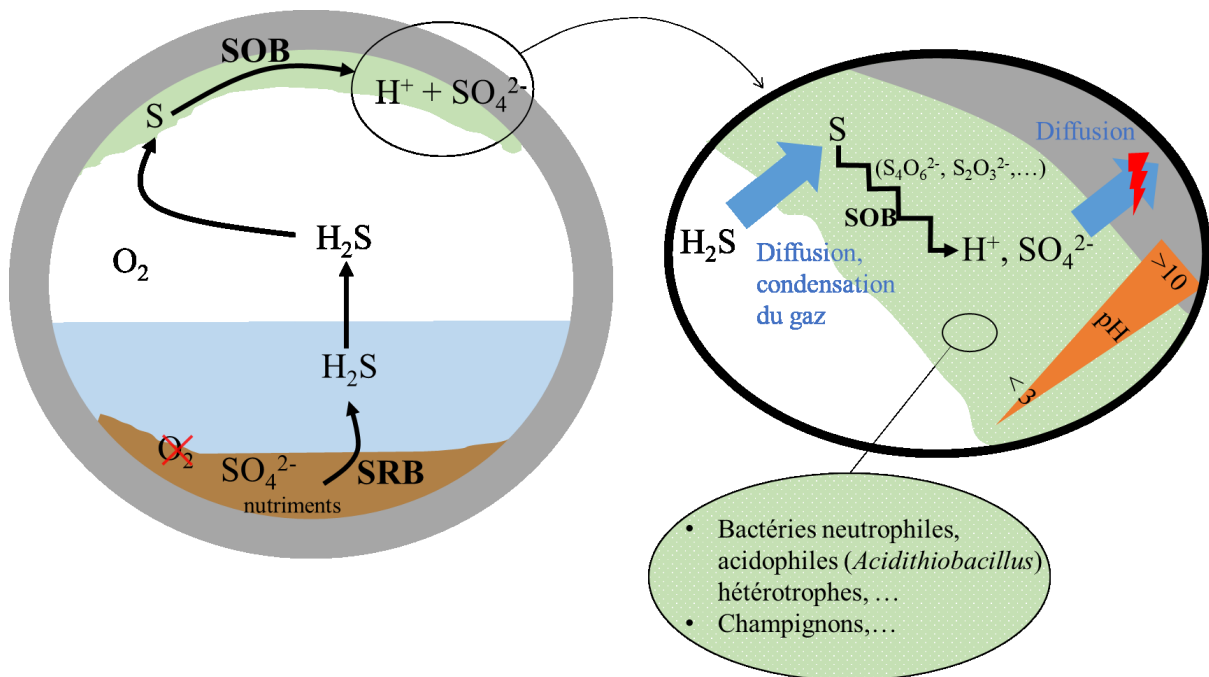


Figure 11. Synthèse des processus menant à la formation d'un environnement agressif pour les matériaux cimentaires.

La stagnation des eaux usées dans les stations de pompage, les canalisations sous pression, les dépôts importants etc. induisent la présence de zones anaérobies au sein du réseau. Dans la partie sédimentaire des canalisations, la présence de sulfates et de nutriments, associée à des conditions anaérobies induit le développement de bactéries sulfato-réductrices. Par leur croissance, ces bactéries produisent de l' H_2S qui se volatilise ensuite dans la partie aérienne des canalisations. Le gradient de température induit par la différence de température entre le sol et les eaux usées provoque un mouvement de convection. Les conditions humides associées à ce mouvement de convection provoquent la condensation de l' H_2S sur les parois des canalisations. Le soufre subit alors une oxydation abiotique diminuant le pH de surface du matériau cimentaire. Le pH du milieu étant suffisamment bas, des bactéries sulfo-oxydantes (essentiellement autotrophes) neutrophiles oxydent le soufre. Le produit final est l'acide sulfurique mais l'oxydation biologique et/ou chimique du soufre induit la formation d'intermédiaires réactionnels d'oxyde de soufre tel que le tétrathionate ou le thiosulfate. La

production d'acide sulfurique biogénique entraîne une diminution du pH du milieu et l'attaque de la matrice cimentaire. La diminution biologique du pH permet alors le développement de bactéries acidophiles entraînant une accentuation de la production d'acide sulfurique biogénique et de ce fait la détérioration du matériau. La biodiversité de l'écosystème microbien au niveau des zones détériorées est très importante et permet une dynamique de populations avec le développement successif de bactéries neutrophiles puis acidophiles. De plus, la présence de champignons, de bactéries hétérotrophes, de bactéries ferro-oxydantes, ... a été reportée dans la littérature. Le développement des bactéries sulfo-oxydantes acidophiles provoque une accentuation de la production d'acide sulfurique biogénique et de ce fait de la détérioration du matériau.

On peut se demander quel serait le rôle joué par l'aluminium sur l'installation de l'écosystème microbien menant à la biodétérioration des matrices cimentaires. L'aluminium pourrait influencer la bio-réceptivité des matériaux en fonction de leur nature, la sélection des populations microbiennes ou encore affecter leur métabolisme. Herisson (2012) a observé la limitation de la colonisation de bactéries neutrophiles en présence d'alumine. Si l'on replace ces résultats dans le contexte de la biodétérioration, la limitation de la colonisation des bactéries neutrophiles retarderait le développement des microorganismes acidophiles et donc retarderait la détérioration accentuée du matériau. Cependant, on peut se questionner si l'on obtiendrait ce même effet sur la colonisation bactérienne avec des concentrations moindre en aluminium ou avec d'autres composés présent dans la biodétérioration de matrices cimentaires.

Partie 3. Matrices cimentaires

Nous avons vu les processus qui mènent à la création d'un environnement agressif pour les matériaux cimentaires, mais le comportement du matériau face à cette attaque varie en fonction de sa nature.

Cette partie se consacre à la présentation des caractéristiques des matériaux cimentaires utilisés en conditions d'assainissement, plus particulièrement le ciment Portland avec addition ou non de laitier granulé de haut fourneau (GGBS) et le ciment alumineux (CAC). Nous développerons tout d'abord la composition des ciments ainsi que le contexte normatif dans lequel ils sont utilisés. Nous verrons ensuite l'hydratation des ciments ainsi que la composition des matériaux hydratés. Enfin, nous aborderons les propriétés de transfert de ces matériaux.

3.1. Présentation générale

La chimie des ciments est une chimie des oxydes ; afin de faciliter l'écriture des phases, la notation cimentaire pourra être utilisée (Tableau 5).

Tableau 5. Correspondance notation cimentaire/ formule chimique.

Formule brute	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	SO₃	H₂O
Notation cimentaire	C	S	A	F	\bar{S}	H

3.1.1. Ciment Portland

Le ciment est une poudre minérale, un liant hydraulique, qui une fois mélangé à l'eau forme une pâte qui fait prise et durcie. Les ciments silico-calciques classiques sont composés d'un mélange de clinker Portland, d'une faible proportion de sulfate de calcium et potentiellement d'additions minérales.

Le clinker Portland, est fabriqué par cuisson à 1450 °C d'un mélange finement broyé de calcaire et d'argile selon un rapport massique 80/20. Il est formé principalement de silicates de calcium, d'aluminates de calcium et d'aluminoferrites de calcium. Les proportions de ces phases minéralogiques sont reportées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Composition minéralogique moyenne d'un clinker de ciment Portland.

Constituant	Formule brute	Notation cimentaire	% massique
Silicate tricalcique (alite)	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	50-70
Silicate bicalcique (bélite)	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S	15-30
Aluminate tricalcique	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A	5-15
Aluminoferrite tétracalcique	Ca ₄ Al ₂ O ₁₀ Fe ₂	C ₄ AF	5-15

La composition chimique typique d'un clinker de ciment Portland est donnée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7. Composition minéralogique typique d'un ciment Portland.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO
Clinker	18-24	2-8	60-69	0-5	1-8

Pour éviter la prise trop rapide des matériaux, du sulfate de calcium est ajouté à hauteur de ~5%. Par ailleurs on peut noter qu'il existe des ciments blancs, contenant une part moins importante de fer. Suivant l'utilisation, il est possible d'ajouter des additions minérales au clinker Portland. Ces additions peuvent être du laitier granulé de haut fourneau, de la pouzzolane, des cendres volantes, de la fumée de silice. Suivant les proportions ajoutées au clinker Portland, les mélanges sont répartis en différentes classes.

La norme NE EN 197-1 définit les classes de ciments CEM I, II, III, IV et V (Tableau 8).

Tableau 8. Classe des ciments suivant et composition (suivant la norme NF EN 206-1).

	Ciment Portland	Ciment Portland composé		Ciment de haut fourneau			Ciment pouzzolanique		Ciment au laitier et aux cendres		
	CEM I	CEM II/A	CEM II/B	CEM III/A	CEM III/B	CEM III/C	CEM IV/A	CEM IV/B	CEM V/A	CEM V/B	
Clinker (K)	95%	80% ≤94%	65% ≤79%	35% ≤64%	20% ≤34%	5% ≤19%	65% ≤90%	45% ≤64%	40% ≤64%	20% ≤39%	
Laitier (S)	*	6%≤ total ≤20%	21%≤ total ≤35%	36% ≤65%	66% ≤80%	81% V95%	*	*	18% ≤30%	31% ≤50%	
Pouzzolanes (Z)	*			*	*	*	*	10%≤ total ≤35% (fumée de silice ≤10%)	36%≤ total ≤55% (fumée de silice ≤10%)	18%≤ total ≤30%	31%≤ total ≤50%
Cendres siliceuses (V)	*			*	*	*	*				
Fumée de silice (D)	*			(fumée de silice ≤10%)	(fumée de silice ≤10%)	*	*	*	*	*	*
Cendres calciques (W)	*			*	*	*	*	*	*	*	*
Schistes (T)	*			*	*	*	*	*	*	*	*
Calcaires (L)	*			*	*	*	*	*	*	*	*
Fillers (F)	*			*	*	*	*	*	*	*	*

Il existe aussi des ciments spéciaux, conçu pour mieux résister à la biodétérioration tels que les ciments alumineux.

Le diagramme suivant illustre la composition chimique en SiO₂, CaO et Al₂O₃ du ciment Portland ordinaire, de différentes additions minérales et du ciment alumineux.

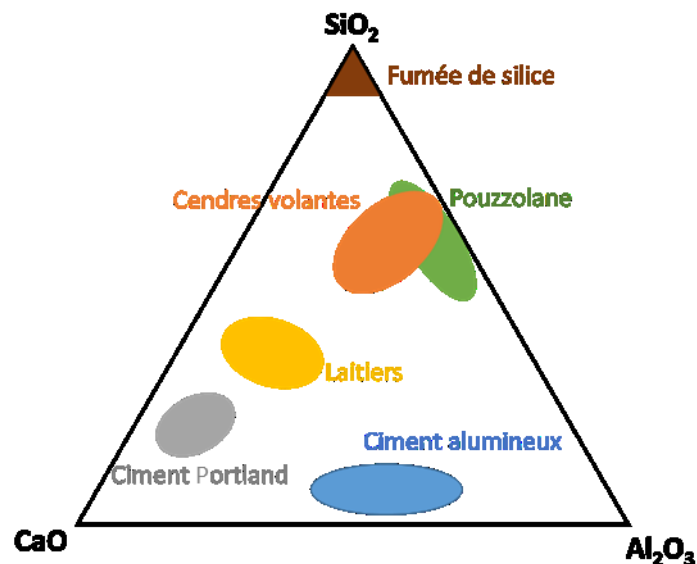


Figure 12. Composition chimique en SiO₂, CaO, Al₂O₃ du ciment Portland, d'additions minérales et du ciment alumineux adapté de (Scrivener and Nonat, 2011).

Les compositions en oxydes varient de manière significative suivant la nature du liant. On observe que les laitiers ont une composition proche du ciment Portland mais pouvant contenir un peu plus d' Al_2O_3 . Les ciments alumineux ont une concentration élevée en Al_2O_3 et une concentration en silice légèrement moins importante que le ciment Portland.

Le ciment Portland est très étudié vis-à-vis de la biodétérioration en réseau d'assainissement et il montre une moins bonne résistance que les ciments alumineux (Alexander and Fourie, 2011; Grandclerc, 2017; Herisson et al., 2014a; Kiliswa, 2016; Peyre Lavigne et al., 2016). Dans l'étude du rôle de l'aluminium, il est intéressant d'avoir des matériaux « intermédiaires » entre ces compositions, tel que les laitiers granulés broyés de haut fourneau (GGBS). C'est pourquoi notre travail se consacre uniquement à l'étude du ciment Portland avec addition de GGBS ou non, et du ciment alumino-calcique (CAC).

3.1.2. Laitier granulé de haut fourneau

Les laitiers granulés de haut fourneau sont obtenus par trempe du surnageant de la fonte provenant de la fusion du minerai de fer. Ils sont moins réactifs que le clinker et ont donc besoin d'un activateur pour s'hydrater. La substitution de CEM I par des laitiers permet par ailleurs de diminuer les coûts de production, la consommation énergétique liée à sa cuisson et l'empreinte carbone du ciment. Le laitier est un matériau principalement amorphe (généralement à plus de 95 %) que l'on peut considérer comme un verre (Kocaba, 2009). La partie cristalline minoritaire est souvent constituée de merwinite (C_3MS_2) de mélilite (un mélange de géhlénite (C_2AS) et/ou d'akermanite (C_2MS_2)). La composition en oxydes d'un laitier dépend du haut fourneau dont il provient. Les compositions en oxydes typiques d'un clinker Portland et d'un laitier de haut fourneau sont reportées Tableau 9. En plus de la différence en Al_2O_3 spécifiée plus haut, on observe que les concentrations en fer et magnésium sont plus importantes pour dans les GGBS (laitiers broyés granulés de haut fourneaux) que les ciments Portland.

Tableau 9. Composition en oxyde (%massique) d'un clinker Portland et d'un laitier. (Siddique and Bennacer, 2012; Pavia and Condren, 2008; Cheng and Chiu, 2003; Monshi and Asgarani, 1999; Taylor, 1997).

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO
Laitier	32-39	10-16	30-45	3-12	0,3-10
Clinker	18-24	2-8	60-69	0-5	1-8

Il existe aussi une variante du ciment Portland classique, le ciment blanc. Il contient une faible proportion de C_4AF et donc une plus faible concentration en Fe_2O_3 et potentiellement Al_2O_3 (dépendant de la concentration en C_3A) que les ciments Portland gris classique.

3.1.3. Ciment spéciaux : ciment alumineux

Les ciments alumineux ont une variété d'assemblage de phases importante. La composition des phases peut varier en fonction de la nature du ciment. La principale phase réactive est l'aluminate de calcium (CA), elle représente environ 65% des phases. La seconde phase la plus réactive est la géhlénite (C_2AS) qui peut être présente à hauteur de 20-25% (Gosselin, 2009). La larnite $\beta\text{-C}_2\text{S}$ est généralement présente en petites quantités (~5%) (Gosselin, 2009). Les matériaux à base de CAC contiennent du titane entre autres présent sous la forme de pérovskite

(CaTiO₃) pouvant atteindre ~5% (Taylor, 1997). La mayénite (C₁₂A₇) est une phase secondaire présente en faible quantité. De la brownmillerite est présente dans les CAC riches en fer (C₄AF) (Gosselin, 2009). Dans les CAC à faible teneur en alumine, les ferrites peuvent être biphasiques et composées de fines lamelles de type pérovskite noyées dans la brownmillerite. Les phases de silicate peuvent coexister avec l'aluminate de calcium et les ferrites (Gosselin, 2009). Les ciments peuvent contenir de la pléochroïte (autrefois appelée Q-phase). C'est une solution solide contenant du silicium, du magnésium, du calcium et de l'aluminium, et pouvant incorporer des ions ferreux et ferrique. La formule générique est C₂₀(A,F)_{32-2n}(M,F)_nS_n (Hewlett, 2003). Les ciments riches en alumine peuvent contenir de la grossite (CA₂), de l'hibonite (CA₆) et de l' α -Al₂O₃, et la teneur en CA₂ peut atteindre 40 % dans le CAC blanc (Taylor, 1997). Bien que les compositions des ciments alumino-calciqie puissent varier d'un ciment à l'autre, un récapitulatif des différentes phases typiques est donnée dans le Tableau 10.

Tableau 10. Exemple de composition en phase d'un ciment alumineux à ~50% en Al₂O₃ (ciment utilisé dans ce projet).

Phases	CA	C ₂ AS	C ₂ S	Pérovskite	Autres
Teneur massique	67%	20%	5%	4%	4%

Le Tableau 11 résume les différentes catégories de ciments alumineux utilisés par rapport à la composition en oxydes majeurs. Les ciments à faible teneur en aluminium sont les plus courants en France.

Tableau 11. Echelle de composition en oxyde des ciments alumineux (Scrivener and Capmas, 2003)

catégorie	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + FeO
Peu d'aluminium et peu de fer	48-60	36-42	3-8	1-3
Intermédiaire	65-75	25-35	< 0,5	< 0,5
Beaucoup d'aluminium	≥ 80	< 20	< 0,2	< 0,2

3.1.4. Contexte normatif et matériaux prescrits en réseaux d'assainissement

La norme NF EN 206 donne des critères de formulation des bétons en fonction des environnements agressifs auxquels ils sont soumis. Le tableau 11 répertorie les 6 classes d'expositions et propose différents matériaux pour pallier aux actions dues à l'environnement.

Tableau 12. Classes d'exposition en fonction des actions dues à l'environnement classées suivant la norme NF EN 206.

Exposition	Classe	Type d'attaque
Courantes	XO	Aucun risque de corrosion, ni d'attaque
	XC	Corrosion induite par carbonatation
	XF	Attaque gel/dégel avec ou sans agent de déverglaçage
Particulières	XS	Corrosion induite par des chlorures présents dans l'eau de mer.
	XD	Corrosion induite par des chlorures ayant une origine autre que marine
	XA	Attaques chimiques

Les classes d'expositions XA sont classées suivant leur agressivité :

-XA1 : Environnement à faible agressivité chimique

-XA2 : Environnement d'agressivité chimique modérée

-XA3 : Environnement à forte agressivité.

Cette norme fait référence au fascicule national FD P 18-011 pour détailler les concentrations chimiques limites de ces trois classes (Tableau 13). Un milieu correspond à la classe la plus haute dans lesquelles rentrent au moins une de ses caractéristiques (pH, SO_4^{2-} , CO_2 , H_2S ,...).

Tableau 13. Concentrations limites pour les classes d'exposition XA des sols naturels et eaux souterraines (FD P 18 011 :2016)

Agents agressifs	XA1	XA2	XA3
Agressivité des eaux en fonction de leur concentration en agent agressif : eau stagnante ou à faible courant, climat tempéré, pression normale.			
CO_2 (agressifs) (mg.l^{-1})	>15	>40	>100
SO_4^{2-} (mg.l^{-1})	>200	>600	>3000 et <6000
Mg^{2+} (mg.l^{-1})	>300	>1000	>3000
NH_4^+ (mg.l^{-1})	>15	>30	>60 et <100
pH	<6,5	<5,5	< 4,5 et >4,0
TAC (mé.l^{-1})	<1,0	<0,4	< 0,1
Agressivité des gaz en milieu humide >75% en présence d'oxygène			
SO_2 (mg.m^{-3})	> 0,15	>0,5	>10 et <200
H_2S (mg.m^{-3})	<0,1	>0,1	>10 et <200

En réseau d'assainissement, le seuil d' H_2S n'est pas forcément corrélé à la détérioration du matériau cimentaire. Pour les matériaux soumis aux réseaux d'assainissement, ce critère ne suffit pas. L'humidité rentre en jeu dans la biodétérioration des matériaux, mais ce paramètre n'est pas transcrit dans la norme. Il y a donc deux problèmes, d'une part les critères qui définissent les classes d'exposition ne sont pas adaptés ou assez complets, d'autre part les

connaissances actuelles ne permettent pas de traduire des niveaux d'agressivité pertinents en fonction des conditions environnementales.

Selon cette norme, les réseaux d'assainissement correspondent à la classe d'exposition XA3 notamment à cause des pH très acide (~2) et de la concentration en H₂S très importante (pic de concentration pouvant aller à 360mg/L (Grenng et al., 2015)).

3.2. Définitions et caractéristiques des matrices cimentaires

3.2.1. Hydratation des ciments

3.2.1.1. Ciment Portland avec ou sans additions minérales

La réaction dite d'hydratation des liants hydrauliques est une réaction de dissolution des anhydres et de reprécipitation de phases hydratées moins solubles (Ollivier and Vichot, 2008). Avec l'hydratation du ciment et le durcissement du matériau, le ciment est composé de phases solides, d'une phase gazeuse (air) et d'une solution poreuse interstitielle. Cette solution est présente dans la porosité du matériau. Les phases hydratées sont en constant équilibre avec la solution interstitielle et sa composition dépend des hydrates présents. L'hydratation d'un ciment n'est pas complète, il reste donc des grains anhydres résiduels dans le matériau cimentaire hydraté (jusqu'à ~30%, dépendant de l'âge du matériau).

Lors de son hydratation, le ciment Portland forme des silicates de calcium hydratés (C-(A)-S-H), de la portlandite (CH) et des mono- et trisulfoaluminate de calcium hydratés notés AFm (stratlingite, hydrotalcite et hydrogrenat) et AFt (ettringite). Les AFt se forment notamment grâce au sulfate ajouté au clinker pour ralentir sa prise. La Figure 13 présente une image au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés d'une pâte de ciment (mélange de 60% de ciment Portland, 40% de laitier) à 90 jours. On observe la présence de grains anhydres résiduels de ciment et de laitier de haut fourneau (plus anguleux). Autour des grains anhydres les C-A-S-H précipitent, ainsi que la portlandite. On distingue aussi des zones où des laitiers étaient présents et ont complètement réagi.

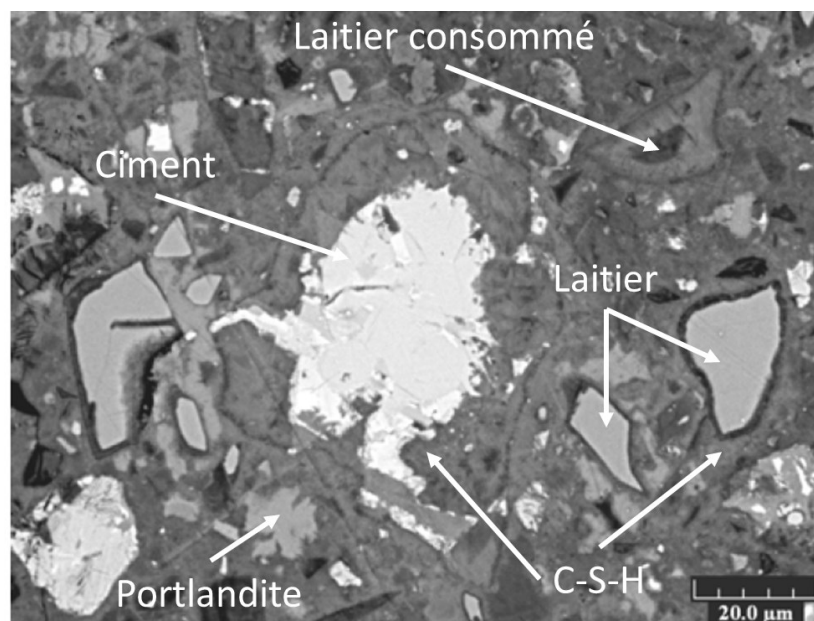


Figure 13. Image MEB-BSE d'une pâte de 60% de ciment Portland et 40% de laitier à 90 jours. (Kocaba, 2009)

Les C-A-S-H sont la phase majoritaire de la pâte hydratée avec la portlandite. Ils proviennent de l'hydratation du C_3S et du C_2S . La réactivité du C_3S est plus importante que celle du C_2S . Kocaba a réalisé la mesure du degré de réaction du C_3S et C_2S lors de l'hydratation de ciment Portland par DRX et RMN du silicium. A 100 jours elle observe un degré de réaction de près de 90% pour l'alite et d'environ 50% pour la bélite (Kocaba, 2009). Par la suite le degré d'hydratation de la bélite augmente plus que celui de l'alite mais reste inférieur. On retrouve donc plus de C_2S que de C_3S dans la partie anhydre d'un matériau hydraté, le C_3S étant presque complètement consommé.

Les silicates de calcium hydratés sont des phases faiblement cristallines, présentant un ordre à courte distance ou des régions nanocristallines (Taylor, 1997). Par diffraction des Rayons X, les C-A-S-H forment une bosse large, c'est pourquoi ils sont souvent appelés « gel », leur caractérisation est délicate.

Les C-A-S-H sont composés de feuillets octaédriques de CaO intercalés entre deux feuillets tétraédriques de silice. Les modèles nanostructuraux utilisés pour modéliser ce composé sont le 14Å tobermorite et la jennite (Bonaccorsi et al., 2005, 2004; Richardson, 2014). La chaîne de trois tétraèdres qui se répète est appelée « dreierketten ». Les deux tétraèdres de cette chaîne reliés au feuillet de CaO par un bord O-O sont dits « paired » (P), que l'on pourrait traduire par appariés, tandis que le tétraèdre qui relie les deux tétraèdres P est dit « Bridging » (B), soit pontant. Les inter-couches sont composées d'eau et d'ions mobiles, essentiellement de calcium. (Figure 14). Avec ajout de laitier, l'aluminium substitue certains atomes dans la structure. Il substitue le silicium au niveau des tétraèdres pontants. Il a aussi été suggéré que l'aluminium pouvait substituer des calciums au niveau des tétraèdres non pontants et dans l'inter-couche (Richardson, 2014).

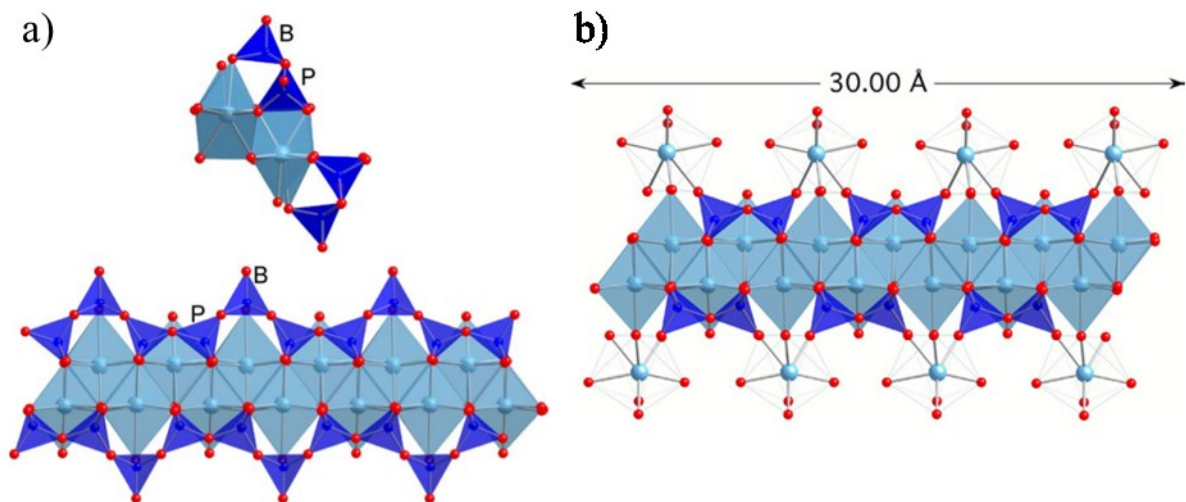


Figure 14. a) Représentation schématique d'une chaîne « dreierketten » présente dans la 14 Å tobermorite (en théorie infinie). Les chaînes ont un motif coudé. Certains tétraèdres de silicate (« appariés » : P) partagent les liaisons O-O avec la couche centrale de Ca-O, d'autres (« Pontant », B) relient les tétraèdres P (Richardson, 2004). b) Pour les C-A-S-H avec un ratio Ca /Si de 1,5, un schéma plus représentatif de la pâte de ciment hydratée (Richardson, 2008).

Les études menées par Muller sur du ciment blanc ont montré deux sortes d'eau dans les C-S-H. L'eau contenue dans l'inter-couche entre les feuillets et celle contenue dans les pores du gel formés par l'agencement des feuillets entre eux (Figure 15b).

Avec l'avancée de l'hydratation, la proportion de ces deux types d'eau augmente durant les deux premiers jours, puis l'eau contenue dans le gel atteint un plateau alors que l'eau contenue dans l'intercouche continue d'augmenter avec la formation des C-A-S-H (Figure 15a).

Les mesures par RMN du proton permettent la mesure de la densité des C-A-S-H. Deux types de densité existent : la densité exclusive, du solide (« solid density ») et la densité inclusive, du bulk (« bulk density ») (Figure 15b). La densité du bulk augmente avec l'avancé de l'hydratation dû à la densification en C-A-S-H, alors que la densité solide reste constante (Muller, 2014).

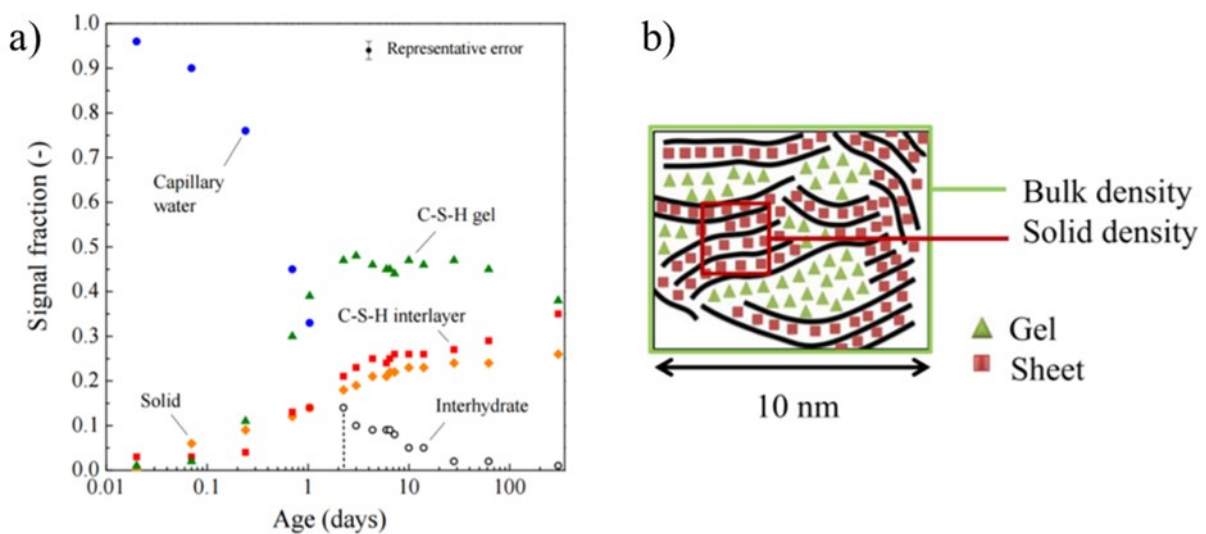


Figure 15. a) Evolution du signal (par RMN du proton) en fonction du temps pour une pâte de ciment blanc (E/C=0,4). L'eau capillaire devient l'eau interhydrates après 2 jours d'hydratations. A 2 mois le degré d'hydratation est de 80% (Muller, 2014). b) Schéma de représentation des C-A-S-H. Les lignes noires correspondant aux feuillets de CaO avec les tétraèdres de SiO₂, les carrés rouges correspondent à l'eau présente dans l'intercouche, les triangles verts à l'eau dans les pores du gel (Mota Gassó, 2015).

L'ajout de laitier peut entraîner une modification de la composition de la solution poreuse et modifier les caractéristiques des C-A-S-H (Richardson, 2008; Rossen, 2014).

La cohésion de la pâte de ciment est réalisée grâce à deux facteurs selon Jönsson et al. (Jönsson et al., 2005). La densité de charge de surface et la présence d'ions mono- (Na⁺) et di-valent (Ca²⁺). La surface des C-S-H et des particules de C₃S sont chargées négativement (de par la présence de SiO⁻) et du pH très élevé. A courte distance, les particules de C-S-H s'attirent entre elles.

Lors de l'hydratation, les C-A-S-H se développent au cours du premier jour essentiellement dans les zones remplies d'eau. On les appelle les produits externes ("outer products"). Ils sont plutôt poreux et sont mêlés avec de l'ettringite et des monosulfoaluminates. Ils peuvent continuer à se former jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de zones aqueuses libres. Les anhydres réagissent ensuite avec la solution poreuse pour former en surface des grains anhydres des C-

A-S-H dit internes ("inner products") (Figure 16). La réaction est plus lente et se déroule après le premier jour seulement. Tout comme pour les produits externes, à l'échelle locale les produits internes sont mélangés avec d'autres produits de réaction. La différence de niveau de gris observée (Figure 16) entre les produits externes et internes s'expliquerait par la présence de phases finement mélangées tel que l'hydrotalcite et non par une différence importante de composition des C-A-S-H internes et externes (Rossen, 2014). Rossen constate néanmoins une différence de stœchiométrie entre ces deux produits, avec un rapport Al : Si légèrement plus important pour les produits externes dans le cas d'un CEM I (0,08 pour les C-A-S-H internes, 0,11 pour les C-A-S-H externes). La formation des produits internes à la surface des grains anhydres ralentit au fur et à mesure la réaction de dissolution des anhydres limitant donc la vitesse d'hydratation (Muller, 2014).

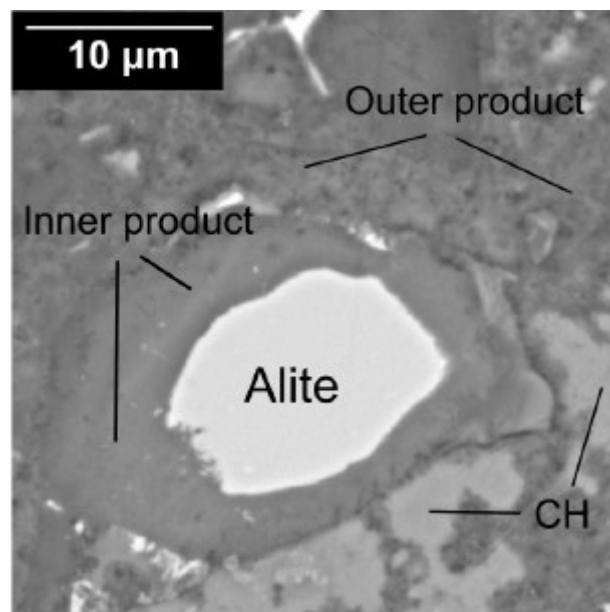


Figure 16. Image au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés d'un ciment CEM I hydraté sous eau distillée après 90 jours à 20°C et avec un ratio $e/c=0,4$. (Rossen, 2014).

Plusieurs facteurs pourraient déterminer les propriétés mécaniques de résistance d'une pâte de ciment durcie, les principaux sont (Mota Gassó, 2015) : les pores, le ratio entre le volume d'hydrates et le volume de pores capillaire, les anhydres résiduels la nature et la morphologie des hydrates.

Plusieurs auteurs ont étudié la stœchiométrie des C-A-S-H par l'analyse de la concentration en $[CaO]$ d'une solution à l'équilibre contenant des C-A-S-H. Le rapport Ca/Si est compris entre 0,7 et 2,0 réparti en 3 domaines. Les C-A-S-H(α) de 0,7 à 1, les C-A-S-H(β) de 1 à 1,5 et au-dessus les C-A-S-H (γ) (Damidot and Nonat, 1994a, 1994b; Lecoq, 1993; Ménétrier, 1977). Avec l'addition de laitier, le rapport Ca/Si au sein des C-A-S-H peut varier dans un plus large domaine que pour les C-A-S-H classique : entre 0,8 et 2,3 (Rossen, 2014). Avec l'augmentation de la proportion de laitier on observe une augmentation du ratio Al/Si au sein des C-A-S-H. Le rapport Al/Si évolue en fonction du rapport Ca/Si : plus le rapport Ca/Si est bas, plus il semble

que les C-A-S-H puissent incorporer de l'aluminium (Richardson and Groves, 1993; Rossen, 2014). Le rapport Al/Si est compris entre 0,05 et ~0,3.

Lothenbach représente le ratio $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ pour un CEM I et un mélange CEM I/laitier (60/40) à 28 jours, 90 jours et 1 an. Elle met en évidence que le rapport $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ diminue avec l'incorporation de laitier. De plus, ce ratio paraît plus bas pour le laitier noté S8, à cause de sa réactivité ou de l'influence d'autres ions dans le système (de plus, le laitier noté S8 contient une part plus importante d' Al_2O_3 et SiO_2 mais moins de CaO que le laitier noté S1) (Kocaba, 2009).

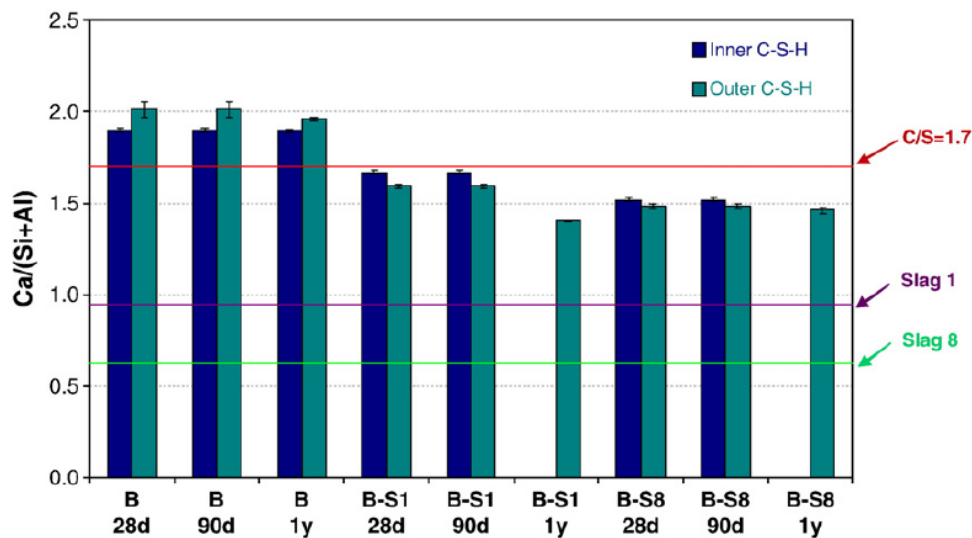


Figure 17. Ratio $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ dans un ciment Portland (B) et un mélange 60/40 ciment Portland/laitier. (pour deux types de laitier : S1et S8) à 28 jours, 90 jours et 1 an (Lothenbach et al., 2011). Tiré de (Kocaba, 2009)

Lors de l'hydratation du C_3A , il y a formation d'ettringite ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$). L'ajout de sulfate de calcium (sous forme hydratée ou non) permet de contrôler la réaction et de ralentir l'hydratation du C_3A pour éviter les problématiques de prise flash. L'épuisement du sulfate de calcium provoque une redissolution de l'ettringite et la formation de monosulfoaluminate de calcium. Le C_4AF réagit de façon similaire au C_3A mais à une vitesse plus lente et formant des hydrates contenant du Fe_2O_3 en remplacement de certains Al_2O_3 . En présence de sulfate de calcium en solution, le C_4AF produira du $\text{C}_6(\text{A},\text{F})\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$, $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ et du $\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{H}_6$.

Yu et al. ont évalué la composition des ciments CEM I et III en fonction de la teneur en laitier à 0%, 40% et 70%. Ils l'ont réalisés par l'étude du degré de réaction (analyse d'images MEB-BSE), la quantification des phases cristallines (DRX quantitative) et par l'équilibre des masses prenant en compte la composition chimique des C-A-S-H (grâce à une analyse statistique de pointés EDS). En plus d'une augmentation de la concentration en aluminium dans les C-A-S-H, la répartition des phases varie avec l'augmentation de la teneur en laitier (Figure 18).

On observe une augmentation de la teneur en phase anhydre (le laitier est en effet moins réactif que le clinker Portland) ainsi qu'une forte diminution de la teneur en portlandite dans les produits d'hydratation. L'augmentation de la teneur en laitier provoque aussi l'augmentation de la porosité entre 0% et 70% d'addition minérale et une diminution de la taille de pores entre

0% et 40% d'addition minérale (Yu et al., 2015). On peut noter l'évolution du degré de réaction des anhydres, où l'augmentation de la teneur en laitier induit une diminution du degré de réaction du laitier. On retrouve environ 40,5% de ciment + laitier anhydres dans le matériau à 70% en laitier, contre 23,5% pour le matériau à 0%.

Plus largement, Lothenbach réalise une modélisation de l'assemblage thermodynamique d'une pâte hydratée de ciment Portland en fonction de la teneur en laitier (avec une réaction totale du ciment et 75% de réaction pour le laitier, le ratio Al/Si dans les C-A-S-H étant égale à 0,1).

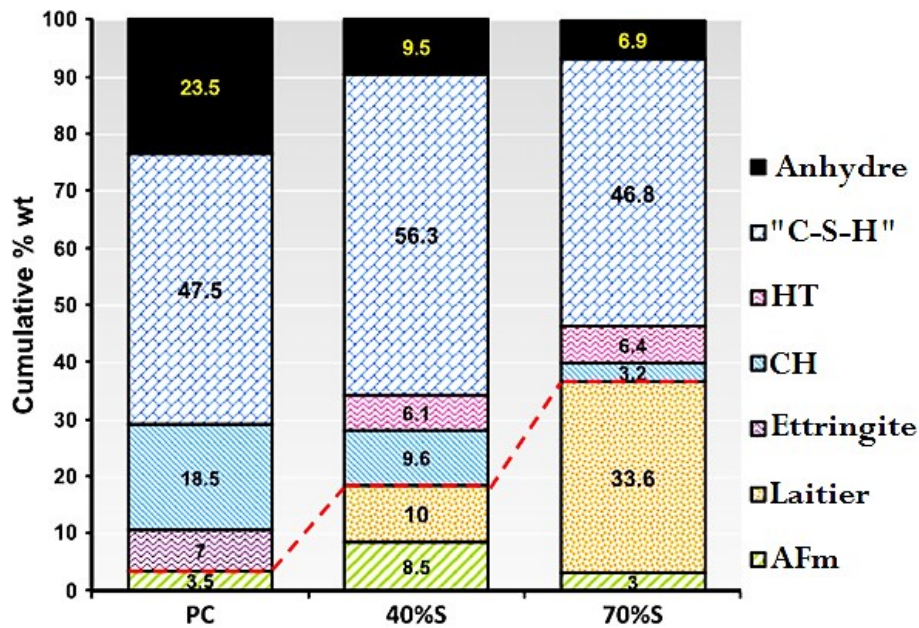


Figure 18. Composition en phase de ciments à base de ciment Portland et 0%, 40% et 70% en laitier après 90 jours d'hydratation. "Anhydre" signifie clinker qui n'a pas réagi, "laitier" signifie laitier qui n'a pas réagi. (Yu et al., 2015).

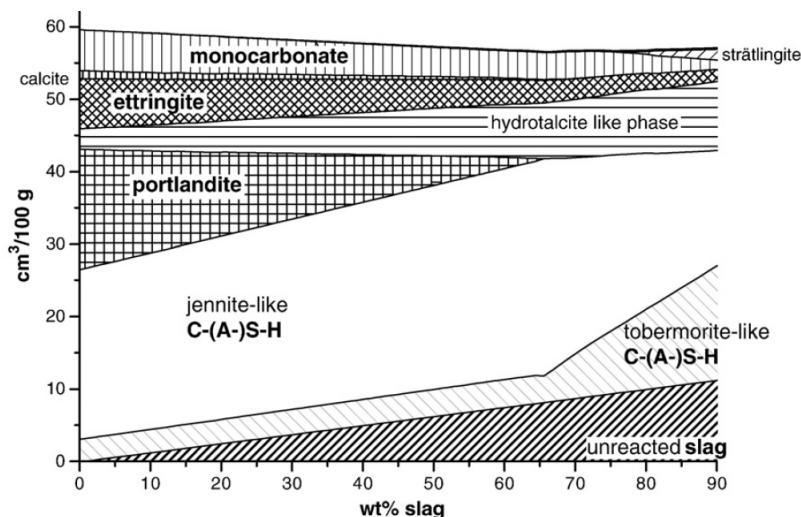


Figure 19. Modélisation du changement de composition d'une pâte hydratée d'un mélange ciment Portland/laitier. Avec une hydratation totale du ciment Portland (CaO 60, SiO₂ 22, Al₂O₃ 4.6, Fe₂O₃ 2.7, MgO 1.9, Na₂O 0.3, K₂O 1.0, SO₃ 3.2, et CO₂ 3 %massique) et 75% de réaction pour le laitier (CaO 39, SiO₂ 38, Al₂O₃ 11, Fe₂O₃ 1, MgO 10, K₂O 0.3, et S 1 %massique). Ratio Al/Si dans les C-A-S-H=0,1 (Lothenbach et al., 2011).

Avec l'augmentation de la teneur en laitier, la proportion de portlandite diminue jusqu'à être nulle. On observe aussi une diminution de la teneur en ettringite et une augmentation de la teneur en hydrotalcite.

Yu et al. représentent aussi la concentration en aluminium cumulée et son origine en fonction de la teneur en laitier (Figure 20). On observe qu'avec plus de laitier on a bien une augmentation de la teneur en aluminium dans le liant. De plus, la répartition de l'aluminium dans les phases est différente, avec plus d'aluminium présent sous forme de laitier non réagi dans le ciment à 70% de laitier. La quantité d'aluminium disponible en solution est dépendante de la concentration d'aluminium dans chaque phase mais aussi de la réactivité de chacune des phases : leur capacité à libérer l'aluminium. Al_2O_3 est présent à hauteur de ~10% massique dans les laitiers, mais étant donné la faible réactivité du GGBS, cela n'impliquera pas que l'aluminium soit « disponible » en solution.

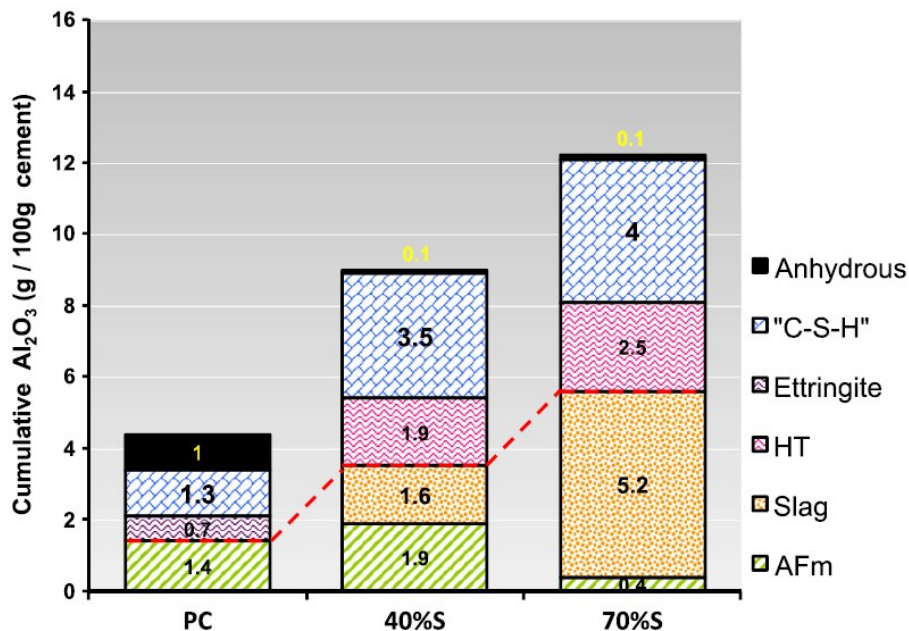


Figure 20. Origine et concentration cumulée en aluminium dans des ciments à base de ciment Portland et 0%, 40% et 70% en laitier. "Anhydre" signifie clinker qui n'a pas réagi, "laitier" signifie laitier qui n'a pas réagi. (Yu et al., 2015)

3.2.1.2. Ciment alumino-calcique ou ciment alumineux

Le processus d'hydratation des ciments alumineux est différent des ciments à base de clinker Portland. Les hydrates croissent autour de leur point de nucléation dans les espaces intergranulaires et non à la surface des anhydres comme dans les ciments Portland, ce qui évite la limitation de la dissolution. L'augmentation initiale des résistances mécaniques des ciments alumineux est par conséquent plus rapide.

La phase la plus réactive et majoritaire est le CA (en notation cimentaire), dont l'hydratation du ciment alumineux aboutit à la formation d'aluminate de calcium, le C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) et de l' AH_3 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$).



L'hydratation du ciment peut avoir lieu en plusieurs étapes, notamment si elle a lieu à faible température. On passe alors par deux intermédiaires de réaction : le CAH_{10} et le C_2AH_8 comme vu précédemment.

La seconde phase réactive est le $C_{12}A_7$. Elle mène aux mêmes produits d'hydratation que le CA mais lorsqu'elle est présente en grande proportion l'hydratation à faible température peut majoritairement produire du C_2AH_8 plutôt que du CAH_{10} (Barret and Bertrandie, 1980).

La Figure 21 montre une image au MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un CAC hydraté à $70^\circ C$ durant 24h puis $20^\circ C$ sous l'eau, à 90 jours. On observe la présence de C_3AH_6 dans les anhydres et en dehors. Les zones de gris plus foncées en dehors des anhydres correspondent à l' AH_3 . Les différentes nuances de gris dans anhydres est dû au fait qu'ils sont polyphasiques. Ils contiennent du CA (gris), du C_2AS (gris clair) et de la pérovskite (blanc). Les cavités en noir sont des pores de la matrice cimentaire. (Gosselin, 2009).

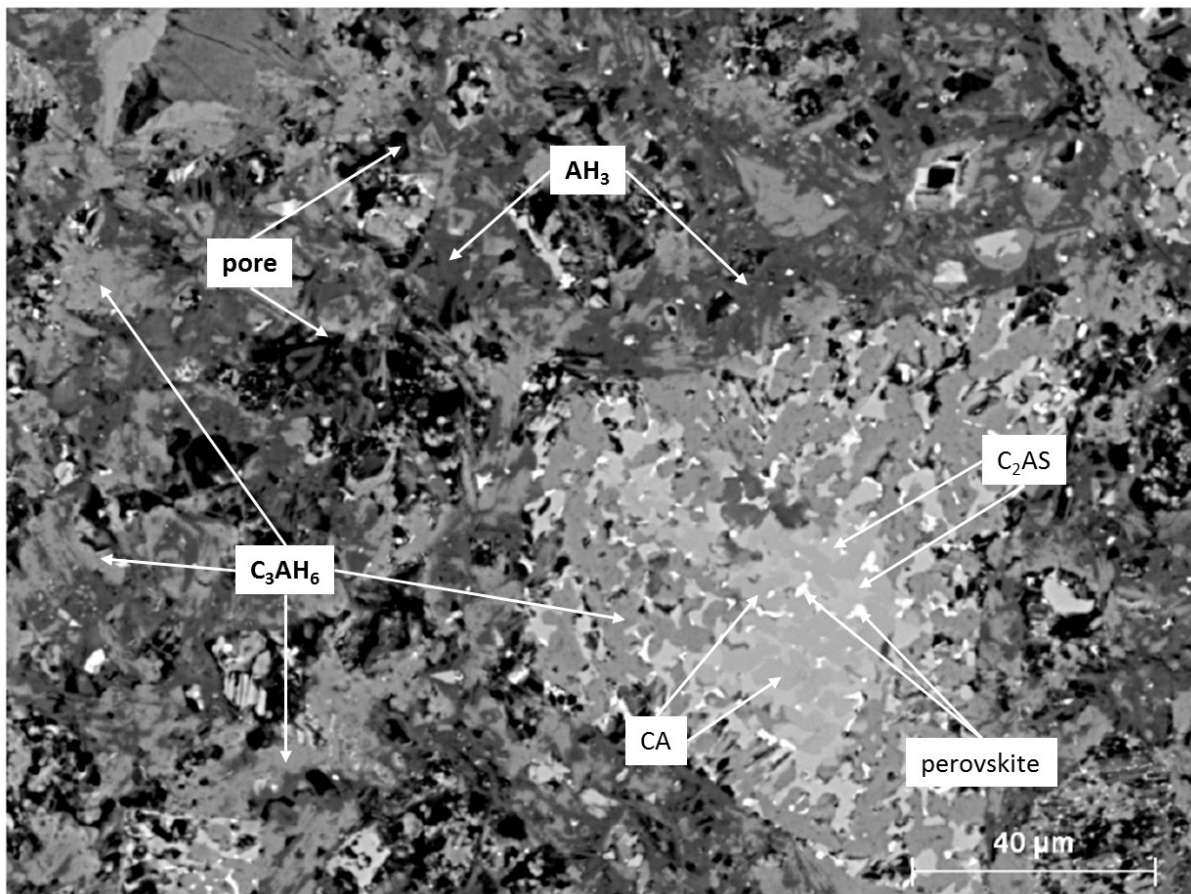


Figure 21. Image MEB-BSE d'un CAC hydraté à $70^\circ C$ durant 24h puis 20h dans l'eau après 90 jours, présence d' AH_3 , de C_3AH_6 dans la pâte et dans les grains anhydres et grains résiduel composés de CA, C_2AS et pérovskite. (Gosselin, 2009).

Lors de l'hydratation des ciments alumineux à température ambiante, il y a production d'hydrates métastables (CAH_{10} et C_2AH_8). La réaction des hydrates métastables (CAH_{10} et le C_2AH_8) en hydrates stable (C_3AH_6 et AH_3) s'appelle la conversion (Figure 22). La conversion peut être évitée en hydratant le matériau à une température supérieure à $70^\circ C$ et en produisant directement les hydrates stables.

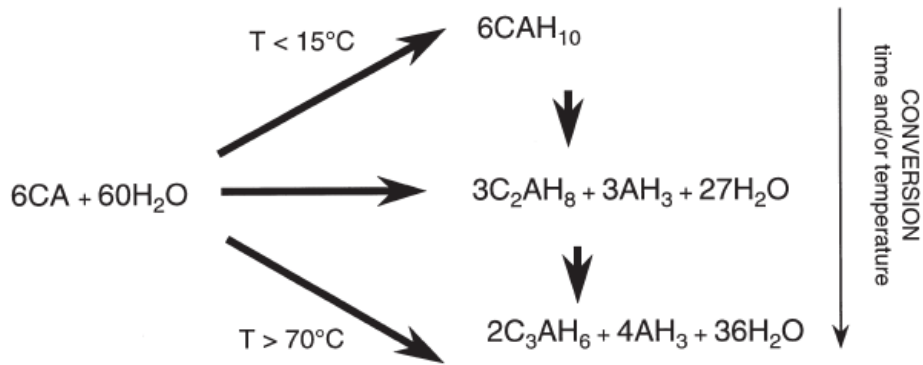


Figure 22. Réaction d'hydratation de l'aluminat monocalcique. (Scrivener et al., 1999).

L'AH₃ peut prendre trois formes cristallines, la gibbsite, la bayerite et la nordstrandite. La nordstrandite est la forme la plus reportée dans la littérature lors de l'hydratation de ciment alumineux. L'hydroxyde d'aluminium est présent dans la pâte hydratée sous forme amorphe et/ou (micro)cristalline. Lors de l'hydratation à faible température, il est faiblement cristallin alors qu'à haute température l'AH₃ précipite sous forme de nordstrandite (Gosselin, 2009). La Figure 23 montre une DRX centrée sur le pic de l'AH₃, montrant l'évolution de sa forme minéralogique avec l'avancée de l'hydratation à 70°C d'un CAC (Gosselin, 2009).

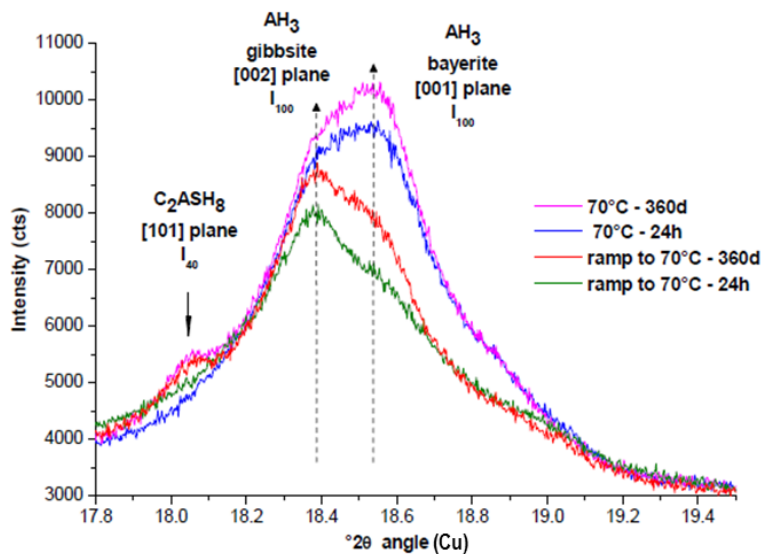


Figure 23. DRX aux faibles angles, centrée sur l'AH₃, d'un CAC hydraté à 70°C à 24 heures et 360 jours (Gosselin, 2009).

On observe un déplacement du pic de l'AH₃ depuis la gibbsite jusqu'à la bayerite entre 24 h et 360 jours que la cure soit à 70°C ou une rampe jusqu'à 70°C.

Enfin, en présence de géhlénite (C₂AS) ou autre source de silicium, la réaction des phases métastables, CAH₁₀ et C₂AH₈ avec le silicium peut mener à la formation de stratlingite (C₂ASH₈), présent en faible proportion dans la pâte hydratée (Gosselin, 2009). Les autres sources de silicium peuvent par exemple être le C₂S ou l'hydrate qu'il forme, les C-S-H.

Nous avons étudié la composition et l'hydratation des matrices cimentaires à base de CEM I et de CAC. La différence entre ces matériaux ne se situe pas seulement sur la concentration en

aluminium qui est 5 fois supérieure pour les ciments alumineux, mais aussi dans la nature des phases après hydratation. En effet, les matériaux à base de ciment alumineux présentent des phases différentes : les phases majoritaires sont l' AH_3 et le C_3AH_6 contrairement aux matériaux à base de CEM I contenant majoritairement de la portlandite (pour les faibles teneurs en laitier) et les C-A-S-H.

3.2.2. Porosité

3.2.2.1. Définition de la porosité d'un matériau cimentaire

L'hydratation d'une pâte de ciment, d'un mortier ou d'un béton produit un matériau durci poreux. Les pores peuvent être interconnectés ou non, et leur taille varie en fonction de leur origine. Cette porosité peut être due :

- aux phases hydratées constituant le matériau.
- aux vides laissés par l'eau consommée lors de l'hydratation lorsque le matériau commence à durcir et se figer.
- aux bulles d'air qui n'ont pas été évacuées lors du malaxage de la gâchée.

Le mortier est un matériau polyphasique : il est composé d'une phase liquide, solide et gazeuse. Le solide est constitué des hydrates, des anhydres résiduels et des granulats. La phase liquide est la solution interstitielle et la phase gazeuse est un mélange de vapeur d'eau et d'air (Ollivier and Vichot, 2008). Le matériau poreux peut être schématisé comme ci-dessous (Figure 24).

Suivant leur participation au transport de la matière à l'intérieur de la matrice cimentaire, on distingue trois catégories de pores :

- les pores ouverts ou interconnectés : ils forment un espace continu dans le matériau et peuvent participer au transport de matière,
- les pores fermés dans la matrice : ils n'ont pas de connexion avec l'extérieur,
- les pores ouverts aveugles (non interconnectés) : ils ne sont pas « traversants », ils sont interconnectés d'un seul côté et ne participent pas au transport de matière.

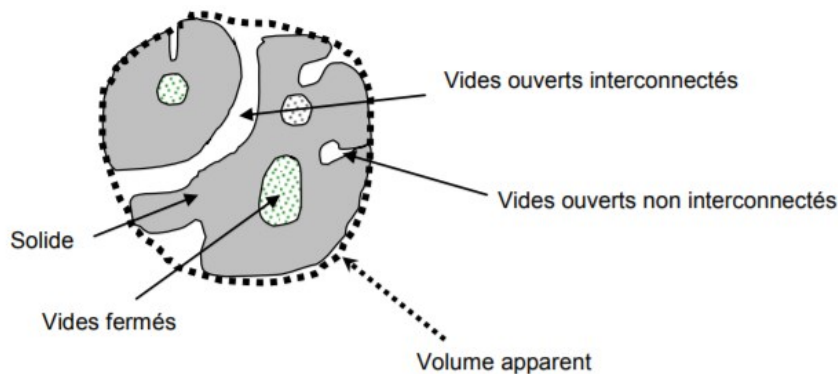


Figure 24. Schéma de la porosité d'un matériau cimentaire (Ollivier and Vichot, 2008).

Les principaux types de pores présents au sein de la pâte sont, dans l'ordre croissant de dimension caractéristique (Muller, 2014):

- Les pores des hydrates ou pores de gel, généralement de la taille de 1 à 5 nm : ils sont intrinsèquement liés aux hydrates et dépendent peu du rapport eau/ciment (E/C). Dans les matériaux à base de CEM I, le gel de C-A-S-H est la source principale de cette porosité, et, dans ce cas, on retrouve deux types de pores : les pores inter-cristallites situés entre les particules de gels et les pores intra-cristallites correspondant aux espaces entre les feuillets des C-A-S-H (la dimension caractéristique des espaces inter feuillets est de quelques dizaines d'angströms) (Baroghel-Bouny, 1994). La microporosité est inversement proportionnelle au degré de réaction.

- Les pores capillaires, de diamètre compris entre 10 nm à quelques μm : Ce sont les espaces entre les hydrates. Ils peuvent être des canaux interconnectés, ou si la structure est suffisamment dense, des cavités interconnectées uniquement par les pores de gel. La porosité capillaire diminue avec la progression de l'hydratation. Ils sont généralement considérés comme la catégorie de porosité qui correspond le mieux aux résultats de résistance. Par ailleurs, leur dimension ainsi que la taille du réseau augmente avec le rapport E/C (Lafhaj et al., 2006).

- les bulles d'air, de diamètre compris entre plusieurs nm à plusieurs μm : ils sont créés durant le mélange du liant ou volontairement par ajout d'un agent entraîneur d'air, induisant une meilleure résistance au gel.

3.2.2.2. La porosité de matériaux à base d'OPC

La composition du ciment influe sur sa porosité, par exemple ; l'ajout de laitier entraîne un accroissement de la porosité et de la taille des pores dans les premiers âges résultant d'une quantité d'hydrates plus faible. La Figure 25 montre l'évolution de la porosité ouverte d'un CEM I et d'un mélange CEM I/GGBS au cours de l'hydratation.

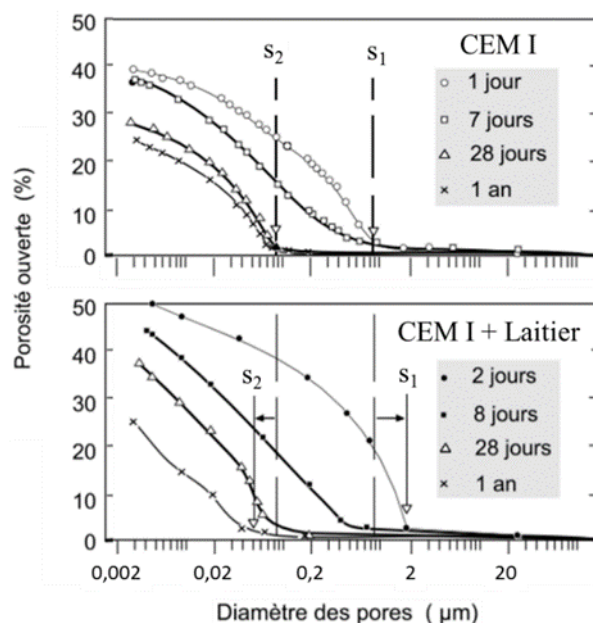


Figure 25. Influence de l'addition de laitier sur l'évolution de la structure porosimétrique des pâtes de ciment au cours du temps, adapté (Feldman, 1983).

Dans les premiers âges des pâtes de ciment, l'ajout de laitier induit une augmentation de la porosité. La réactivité des laitiers qui se développe après quelques semaines vient renforcer les effets de l'hydratation du clinker et mène sur le long terme à une porosité du même ordre de grandeur et à une diminution de la taille des plus gros pores. On a donc à terme un affinement de la structure poreuse avec l'ajout de laitier. Ces résultats dépendent fortement de la réactivité du laitier, de la durée de la cure et de la température (Ollivier and Vichot, 2008).

3.2.2.3. Porosité de matériaux à base de CAC

Dans le cas des ciments alumineux, la conversion induit plusieurs modifications majeures pour le matériau. Premièrement les hydrates stables sont plus denses que les métastables, donc l'espace occupé par les hydrates diminue lorsque la conversion se fait, donc la porosité augmente. Deuxièmement, les hydrates stables contiennent moins d'eau que les hydrates métastables, donc de l'eau libre est libérée par la conversion ce qui permet de continuer l'hydratation de ciment anhydre, et de former des hydrates qui contribuent à combler la porosité (Gosselin, 2009).

Gosselin a étudié la porosité de ciment alumineux en fonction de la cure qu'ils ont subie (Figure 26) et de la méthode d'arrêt de l'hydratation.

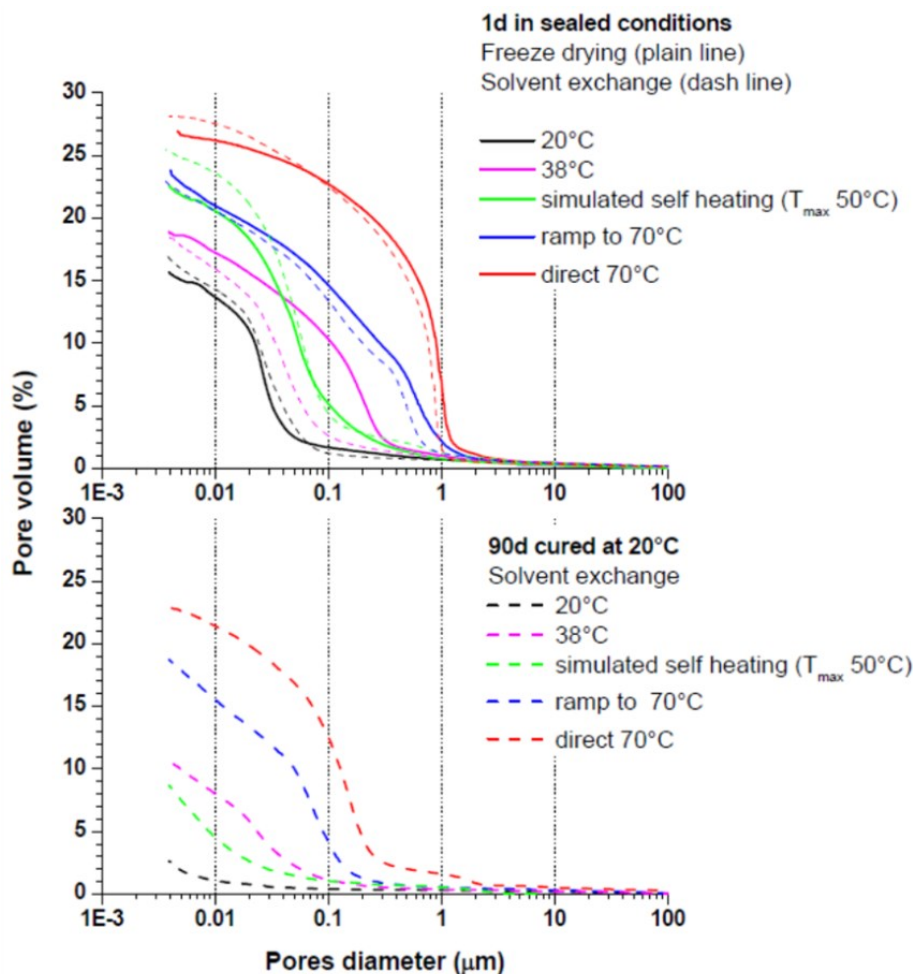


Figure 26. Porosité totale en fonction du diamètre des pores pour un CAC après 1 jour d'hydratation et 90 jours d'hydratation dans l'eau (Gosselin, 2009).

Après 90 jours de durcissement dans l'eau, la porosité totale et la taille des pores diminuent, quelle que soit la température initiale d'hydratation. Pour le système à 20°C, composé essentiellement de CAH₁₀, la porosité totale est de 3% ce qui est très faible et la distribution de taille de pore est mal définie. Gosselin conclue d'un remplissage de la porosité par la précipitation de CAH₁₀ entre 1 et 90 jours et d'une limite de l'analyse de la porosité pour les matériaux très dense. Pour le système à 38°C, la porosité totale diminue significativement avec l'avancé de l'hydratation et la distribution de taille de pore s'affine. Les analyses DRX de Gosselin indique une dissolution progressive des C₂AH₈ et reprécipitation de C₃AH₆ et C₂AH₈. Il y a cependant une augmentation de la porosité avec la conversion. Enfin pour le système à 70°C, composé essentiellement de C₃AH₆, la porosité totale et le diamètre de pore seuil diminuent tous les deux avec l'hydratation. Gosselin conclue d'un remplissage de la porosité par la formation progressive de C₂AH₈ et AH₃ supplémentaire.

Gosselin met donc en évidence que la porosité d'un matériau de ciment alumineux qui a subi une cure à faible température est beaucoup plus fine et faible qu'un matériau qui a subi une cure à 70°C.

3.2.2.4. Comparaison de la porosité entre CAC et OPC/GGBS

La porosité du CEM I est d'environ 30% à 28 jours et elle évolue peu après 1 an (25%), et la taille des pores est inférieure à 0,14 µm. Avec l'ajout de laitier, la porosité passe d'environ 35% à 25% entre 28 jours et 1 an, elle est donc légèrement plus importante avant un an, par contre la taille des pore est inférieure (0,1 µm à 28 jours). A 90 jours, le CAC ayant subi une cure thermique à 70°C présente une porosité plus faible que les ciments Portland (20%) mais une taille de pore similaire (inférieur à 0,1). On peut noter que la répartition de la taille des pores semble légèrement différente entre le CAC 70°C et les matériaux à base d'OPC. Le CAC ayant subi une cure à 20°C présentent une porosité beaucoup plus faible (3%) ainsi qu'une taille de pore plus petite (inférieure à 0,01) que les autres matériaux.

3.2.3. Propriétés de transfert d'un matériau

Lors de l'attaque acide d'un matériau cimentaire, les phases constitutives de la matrice sont lixiviées ou dissoutes. Ces éléments subissent alors des transports dans la solution inertielle à travers la porosité du matériau ou reprécipitent s'il y a sursaturation.

La durabilité d'un matériau est fonction de la pénétration des agents agressifs dans le réseau poreux de la matrice. Les deux moteurs du transport de la matière dans un matériau poreux sont la diffusion et la convection. La convection correspond au transfert de matière sous l'effet d'un gradient de pression. Elle n'intervient pas directement dans notre étude. La diffusion correspond au transport de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique dans le matériau saturé ou partiellement saturé.

Dans un milieu poreux saturé, pour un gradient de concentration unidirectionnel, le transport de particules non chargées est régi par la première loi de Fick (Équation 5)

$$J = D_e * \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Équation 5}$$

Cette loi donne le flux J de l'espèce considérée (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) suivant l'axe x , en fonction de la concentration de l'espèce C (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) et du coefficient de diffusion effectif D_e (en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$). D_e correspond au coefficient de diffusion dans le cas où il n'y a pas d'interaction entre l'espèce considérée et le matériau poreux. Il dépend des caractéristiques géométriques du matériau (tortuosité, constrictivité, facteur de formation). Or l'acide et les sulfates produit par les microorganismes réagissent avec le matériau, ce qui modifie sa structure et ses propriétés.

Le transport des espèces dans le matériau est donc modifié par la réactivité du matériau, fixant les concentrations en ions locales dans la solution porale, et de l'avancée de la biodétérioration, modifiant notamment la porosité du matériau.

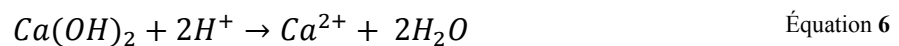
Partie 4. Mécanismes de biodétérioration des matrices cimentaires en réseau d'assainissement

Dans les parties précédentes, nous avons vu les processus qui induisent l'installation d'un environnement agressif pour les matériaux cimentaires en réseau d'assainissement, ainsi que la nature et la composition des matériaux cimentaires qui subissent l'attaque acide biogénique. Dans cette partie, nous allons approfondir le comportement des matériaux cimentaire silico-calciqique et alumineux lors de la biodétérioration.

Le revêtement cimentaire est sujet à une attaque d'acide sulfurique biogénique. Il subit un flux de SO_4^{2-} et d' H^+ produit par les SOB à sa surface. Les productions biologiques induisent un pH de surface acide pouvant atteindre 2 au niveau du biofilm dans les conditions les plus sévères. Le matériau sain a un pH compris entre 10 et 14 suivant la composition de la matrice cimentaire. Il y a donc un gradient de pH suivant la profondeur du matériau.

4.1. Ciment Portland avec ou sans additions minérales

L'attaque acide induite par la présence des ions H^+ provoque la lixiviation du matériau cimentaire. Dans un premier temps la portlandite se dissout et relargue des ions OH^- et Ca^{2+} . L'équation suivante décrit la réaction de dissolution de la portlandite en milieu acide (Taylor, 1997).



La constante de dissolution est : $K_d = 10^{22,7}$ (De Windt and Devillers, 2010).

Simultanément, l'attaque acide biogénique provoque la lixiviation des C-A-S-H. Kiliswa a réalisé l'analyse de composition chimique de bétons exposés en réseau d'assainissement (Kiliswa, 2016). La Figure 27 montre le profil de composition en soufre, calcium et aluminium, d'un matériau à base de ciment Portland et d'agrégats de dolomite en fonction de la profondeur de l'échantillon. Il met entre autres en évidence une décalcification progressive dans la zone « semi-détériorée » (entre 0,4 et 0,5 mm), et la présence de soufre et de calcium dans la zone détériorée.

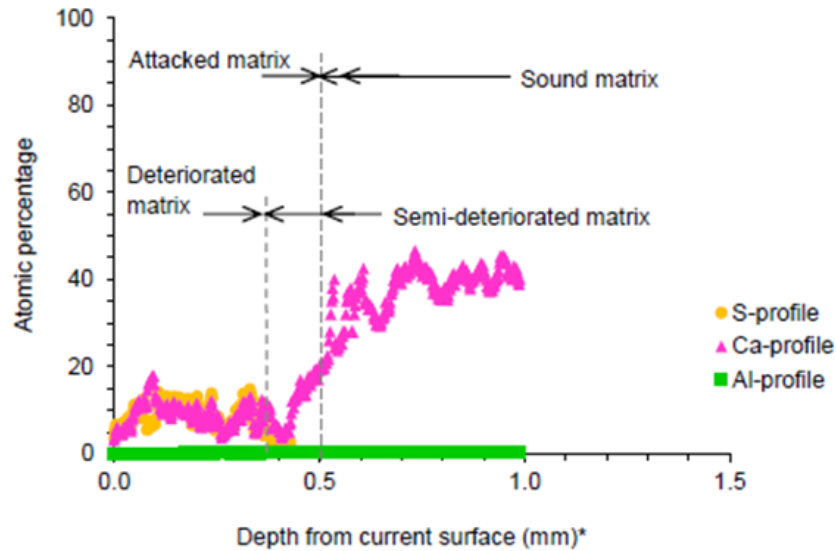
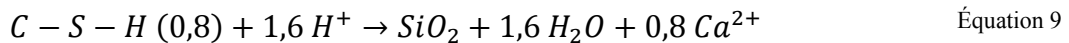
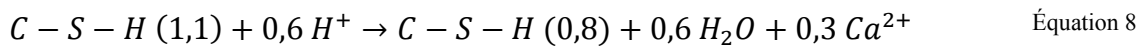
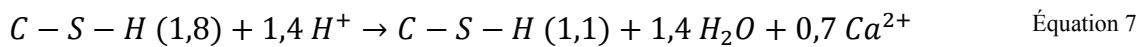


Figure 27. Concentration en soufre, calcium et aluminium en fonction de la profondeur du béton (Ciment Portland avec agrégats de dolomite) (Kiliswa, 2016).

Afin de modéliser l'attaque acide biogénique des C-S-H, De Windt et Devillers ont proposé un modèle qui représente une décalcification progressive des feuilletts de CaO, laissant place à un gel de SiO₂ poreux et peu cohésif. La lixiviation du matériau provoque le relargage de calcium en solution.



Les constantes d'équilibres sont égales à $K_{d1}=10^{15,9}$, $K_{d2}=10^{5,6}$ et $K_{d3}=10^{13,9}$ (calculé depuis (De Windt and Devillers, 2010). Les constantes d'équilibres obtenues dans la littérature peuvent beaucoup varier en fonction de la source.

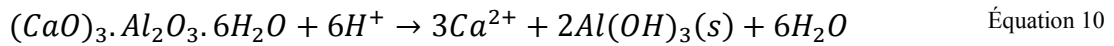
De par leur nature les silicates de calcium hydratés sont difficilement étudiables car difficilement isolables. La réactivité des C-S-H et des C-A-S-H est peu référencé dans la littérature.

De même la réactivité des phases anhydres en milieu acide est peu étudiée dans la littérature.

4.2. Ciment alumino-calcique

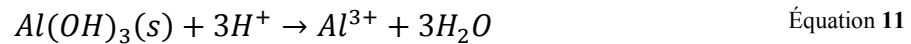
Le comportement des ciments alumineux face à l'attaque acide biogénique est très différent de celui des ciments Portland.

Le C₃AH₆ est l'une des phases principales de la matrice cimentaire, lors de l'attaque biogénique, les ions H⁺ provoquent sa décalcification, laissant place à un gel d'AH₃ (Hewlett, 2003; Scrivener et al., 1999).



La constante de dissolution théorique est égale à $K_d=10^{45,5}$ (calculé depuis (De Windt and Devillers, 2010)).

La lixiviation du C_3AH_6 produit un surplus d' $Al(OH)_3$. Cette phase a un domaine de stabilité très important, allant de pH $\sim 3-4$ à pH 10 en fonction de la concentration en aluminium (Herisson et al., 2014a; Hewlett, 2003). Sa réaction de dissolution est la suivante



La constante de d'équilibre est égale à $10^{16,7}$ (De Windt and Devillers, 2010).

Kiliswa a aussi réalisé l'analyse de composition chimique de bétons à base de CAC et dolomie exposés en réseau d'assainissement (Kiliswa, 2016). La Figure 28 montre le profil de composition en soufre, calcium et aluminium en fonction de la profondeur de l'échantillon. Il met entre autres en évidence la présence d'une zone décalcifiée dans une zone « semi-détériorée » (entre 1,7 et 2,0mm), et la présence de soufre et de calcium dans la zone détériorée.

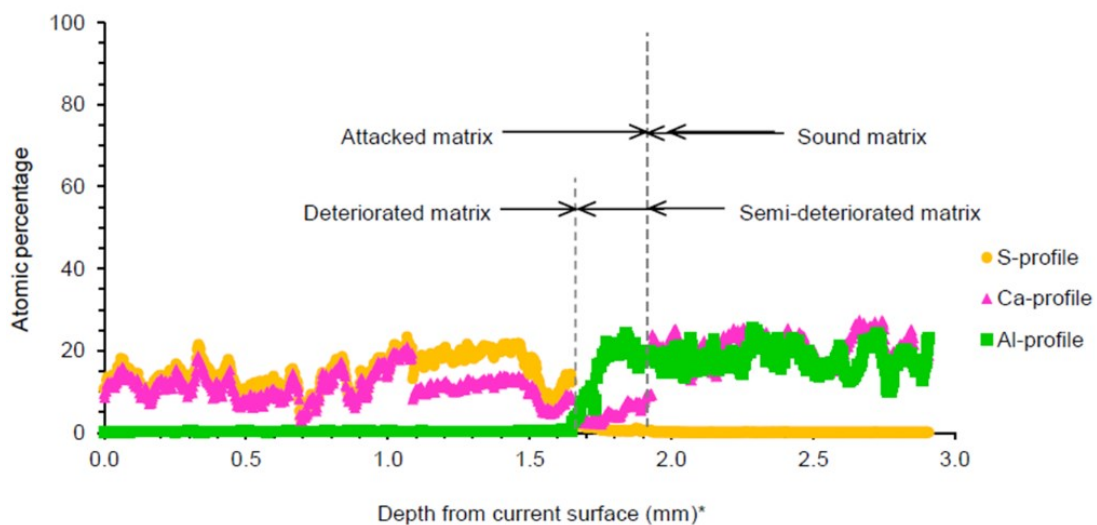


Figure 28. Concentration en soufre, calcium et aluminium en fonction de la profondeur du béton (CAC avec agrégat de dolomite) (Kiliswa, 2016).

Le matériau installé est considéré converti. Donc nous n'étudions pas la dissolution acide du CAH_{10} et du C_2AH_8 , présents en faible proportion ou complètement dissous.

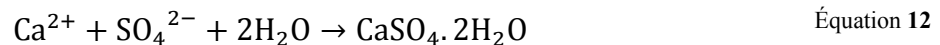
La littérature est peu fournie quant à la réactivité des phases anhydres et leur devenir dans ces conditions de biodétérioration. Cependant, lorsque les matériaux cimentaires soumis à la biodétérioration subissent une perte d'épaisseur, cela signifie que les anhydres ont été consommés. De plus, ces phases non hydratées constituent une réserve importante d'aluminium dans le cas des laitiers ou des ciments aluminocalciques. Lors de la dissolution des anhydres, l'aluminium ainsi que les autres composés sont relargués ce qui influence les compositions locales de la solution porale. La concentration en ions dans les pores du matériau est directement

liée à la précipitation de phases secondaires. Pour comprendre pleinement les mécanismes de biodétérioration misent en jeu dans l'attaque de matrices cimentaires, il est donc nécessaire de connaître la réactivité des anhydres en milieu acide.

4.3. Précipitations secondaires

Les Figure 27 et Figure 28 mettent en évidence dans la zone détériorée la présence de soufre. Cette concentration est attribuée à l'oxydation abiotique de l' H_2S , induisant un dépôt de soufre à la surface du matériau (Herisson et al., 2014; Wilmot et al., 1988).

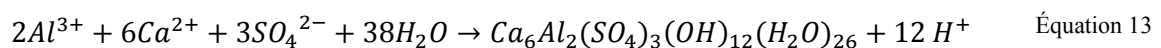
La présence de soufre (produit par les microorganismes) associé à la décalcification des matrices cimentaires, mène à la formation de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) en surface du matériau (Kiliswa, 2016; Mori et al., 1991; Okabe et al., 2007).



La constante de formation est égale à $K_f=10^{4,9}$ (De Windt and Devillers, 2010).

La précipitation de gypse en surface du matériau peut d'une part limiter la diffusion et la pénétration de l'acide sulfurique et d'autre part être une zone de colonisation favorisée pour des microorganismes sulfo-oxydants (Herisson, 2012; Monteny et al., 2000).

La pénétration des sulfates dans le matériau associés à la présence de calcium et d'aluminium induit la précipitation d'ettringite expansive (Davis et al., 1998; Kiliswa, 2016). Ce composé peut se former par réaction du gypse avec du C_3A ou des monosulfoaluminates (O'Connell et al., 2010; Ollivier and Vichot, 2008). La précipitation d'ettringite provoque une augmentation de la pression interne du matériau, qui peut conduire à un éclatement local (Aviam et al., 2004). La réaction de formation de l'ettringite à partir des espèces en solution est :



La constante de formation est égale à $K_f=10^{-56,9}$ (De Windt and Devillers, 2010).

L'ettringite ne peut se former que dans des conditions où le pH est suffisamment haut (environ >10) contrairement au gypse. Du fait du gradient de pH entre la surface des matériaux biodétériorés et le cœur des échantillons, le gypse peut se former plus en surface que l'ettringite, comme il a été observé par Kiliswa (Kiliswa, 2016).

On peut noter que Peyre Lavigne et al. ont observé des précipitations secondaires dans la biodétérioration d'un matériaux cimentaire à base de ciment Portland exposé dans un test laboratoire mais pas dans le cas d'un CAC (Peyre Lavigne et al., 2016). Cependant, Kiliswa a observé des précipitations de gypse et d'ettringite à la surface de ciment Portland et ciment alumineux d'échantillons exposés en réseau d'assainissement (Kiliswa, 2016). La précipitation des phases secondaires demande une sursaturation locale des réactifs. Ceci n'était peut-être pas atteint pour le CAC dans l'étude de Peyre Lavigne et al., dû au fait que les canalisations étaient inclinées verticalement.

Dans cette partie nous avons développé les mécanismes de détérioration des matrices cimentaires à base de ciment Portland et ciment alumineux soumis à une attaque acide biogénique. Nous avons notamment vu que l'attaque acide induit la décalcification des matrices cimentaires menant à la formation d'un gel de silice dans le cas des ciments Portland, et d'un gel d' AH_3 dans le cas des CAC. La biodétérioration induit la précipitation de phases secondaires sulfurées qui provoquent l'éclatement du matériau. Dans les zones de pH plutôt acide, on assiste à la précipitation de gypse et dans les zones de pH plus élevé à la précipitation d'ettringite. Cependant, la littérature est peu fournie en ce qui concerne les mécanismes de biodétérioration des matériaux à base de GGBS comparé au CEM I. On peut se demander quel serait l'impact de l'ajout de laitier sur la formation des phases secondaires et les mécanismes de détérioration.

Partie 5. Expériences sur différentes matrices cimentaires

Depuis plusieurs décennies, différentes études ont été réalisées pour, soit évaluer la durabilité de différents matériaux cimentaires dans le contexte des réseaux d'assainissement, soit pour améliorer la compréhension des processus participant à ce phénomène. Ces différentes études se sont appuyées, (i) sur l'exposition de matériaux dans des réseaux d'assainissement réels (expériences in-situ), (ii) sur des expériences laboratoires visant à reproduire l'environnement des réseaux d'assainissement. Dans cette partie nous allons développer les expériences majeures.

5.1. Expériences in-situ

5.1.1. Mise en évidence terrain des mécanismes de détérioration

Certaines études, basées sur un seul type de matériau, ou directement sur des prélèvements terrain sur des ouvrages ont permis de mettre en évidence l'évolution des matériaux classiques, basés sur des ciments Portland, face à des environnements d'assainissement.

Davis et al. ont réalisé des analyses de populations bactériennes ainsi que analyses minéralogiques sur des canalisations exposées dans le réseau d'assainissement de la ville de Houston (USA) (Davis et al., 1998). Comme présenté dans la partie 2, ils ont mis en évidence la biodiversité de l'écosystème microbien. D'autre part, Davis et al. ont réalisé des analyses DRX sur des échantillons de canalisations exposés et ont observé la présence de gypse et basanite ($\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) dans la zone détérioré et d'ettringite dans une zone apparemment saine du matériau. Ces précipitations secondaires sont imputées à l'action des micro-organismes et mettent en évidence la pénétration des sulfates à travers le matériau.

Okabe et al. ont réalisé une étude sur des coupons de mortiers à base ciment Portland et de granulats siliceux qui ont été exposés au réseau d'assainissement de la ville de Hachinohe (Japon) durant 1 an (Okabe et al., 2007). La Figure 29 montre l'évolution de la détérioration du coupon au cours du temps. La biodétérioration a mené à la formation de gypse à la surface du matériau (6mm de gypse après un an) le matériau a perdu 6mm en 1 an.

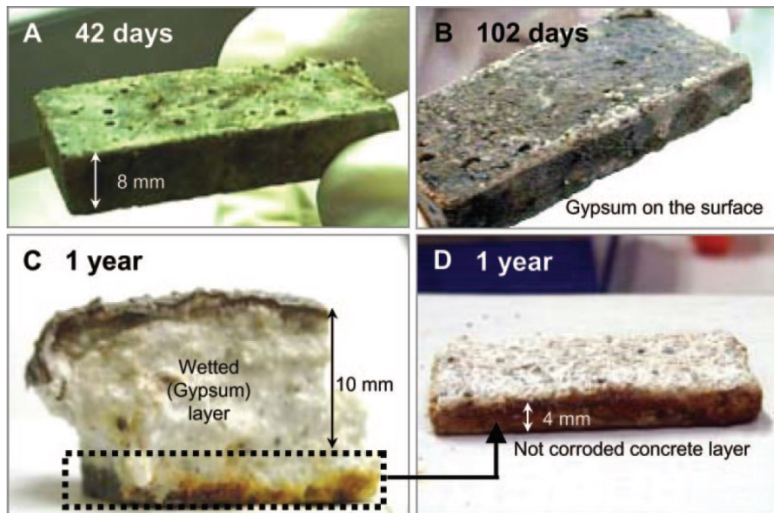


Figure 29. Détérioration d'un coupon de CEM I en réseau d'assainissement à 42 jours, 102 jours et 1 an (Okabe et al., 2007).

La figure suivante donne l'évolution du pH de surface et de la perte d'épaisseur du matériau exposé au réseau d'assainissement, ainsi que les concentrations en soufre et sulfate.

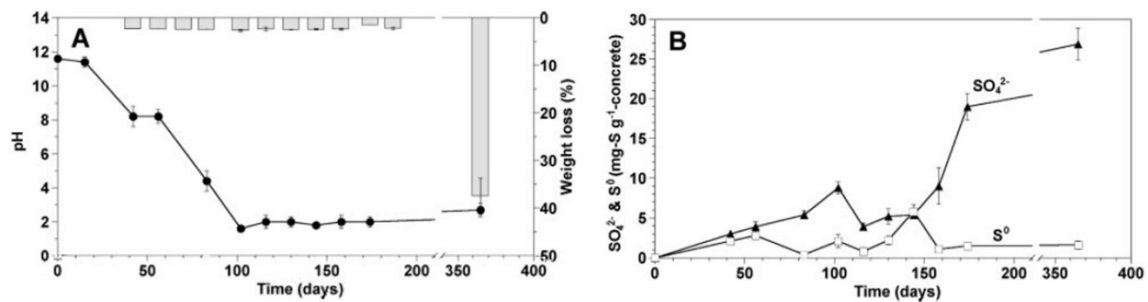


Figure 30. A) Evolution du pH de surface et de la perte de matière des coupons de CEM I au cours du temps. B) Concentrations en SO_4^{2-} et S^0 à la surface du coupons de CEM I placé en réseau d'assainissement (Okabe et al., 2007).

Avec l'avancée de la biodétérioration il y a une diminution progressive du pH qui se stabilise vers 2. Dans les premiers mois la perte d'épaisseur du matériau est faible mais elle augmente fortement après 1 an. Okabe observe aussi la précipitation de soufre jusqu'au jour 100 environ, cette précipitation diminue avec l'augmentation de la concentration en sulfate.

En Australie, des chercheurs ont exposé des bétons sains et des bétons à base de ciment Portland âgés de 70 ans (de même nature que les bétons sains) dans différents réseaux d'assainissement australiens durant 4 ans. Les conditions environnementales de chacun des sites étaient les suivantes :

- Perth : H_2S 80-420ppm, Température 26-27°C, Humidité relative 91-98%.
- Sydney : H_2S 2ppm, Température 22°C, Humidité relative 90-94%.
- Melbourne : H_2S 1,5-6ppm, Température 19-21°C, Humidité relative 100%.

Cette étude met en évidence un comportement différent pour les deux types d'échantillons. Les matériaux sains ont une période d'incubation au début de la biodétérioration durant laquelle, le

pH diminue jusqu'à devenir neutre et la détérioration est peu ou pas visible. Après l'incubation, le matériau se détériore avec une vitesse de 30,4mm/an. Pour les matériaux âgés, il n'y pas de période d'incubation car le milieu est déjà favorable à leur croissance, la vitesse de détérioration est similaire au matériau sain (30,7mm/an). La différence entre les deux types de matériaux réside dans la période d'incubation qui retarde la détérioration des matériaux jeunes.

En 2015, les études réalisées par Grengg et al sur le réseau d'assainissement de la ville de Graz (Autriche), ont confirmé et approfondi les mécanismes de biodétérioration sur des matériaux à bases de ciment Portland (Grengg et al., 2015). Les zones d'études étaient constituées de deux canalisations gravitaires en aval de 2 postes de refoulement. Les concentrations en H₂S étaient comprises entre 0 et 367 ppm pour une concentration moyenne de 6 ppm lors de l'injection de chlorure ferrique, pour une valeur moyenne de 150 ppm sans injection. Des prélèvements de matériaux ont été réalisés au niveau des regards de visites, sur des ouvrages mis en place 9 ans auparavant. Des analyses de la solution interstitielle, des observations, MEB et des DRX, ont permis de mettre en évidence des mécanismes de dissolution et re-précipitation, faisant intervenir des phases minéralogiques qui n'avaient pas été identifiées auparavant, telle que l'anhydrite (CaSO₄). D'un autre côté, la grande variabilité mesurée de la composition des solutions interstitielles révèle l'aspect fortement localisé des phénomènes de détérioration, dans un environnement lui-même variable et complexe. De plus, ces études ont été couplées avec des analyses de populations microbiennes qui révèlent le potentiel fort, dans les processus de détérioration, de microorganismes ferroxidans liés au cycle du soufre.

5.1.2. Comparaison de différents matériaux en conditions réelles : expériences in-situ

Certaines études, basées sur plusieurs types de matériaux, permettent de comparer les comportements des matériaux face à la biodétérioration.

5.1.2.1. Résultats d'expériences in-situ

En Afrique du Sud, le « Virginia experimental sewer » est un réseau d'assainissement expérimental qui a été mis en place depuis 1989 et qui est toujours à l'étude. Ce réseau de 65m de long est équipé d'une voie de dérivation afin de détourner les effluents lors des inspections des canalisations. Sur ce site, Alexander et Fourie (2011) ont comparé le comportement de différents revêtements cimentaires (coupons de canalisation). Les mortiers testés étaient basés sur des ciments Portland (OPC) ou des ciments alumineux (CAC) complétés par des granulats soit siliceux (Sil) soit de type dolomite (dol). La Figure 31 illustre, en termes d'exemple de conditions d'exposition, les variations quotidiennes et saisonnières en H₂S au sein de la canalisation expérimentale.

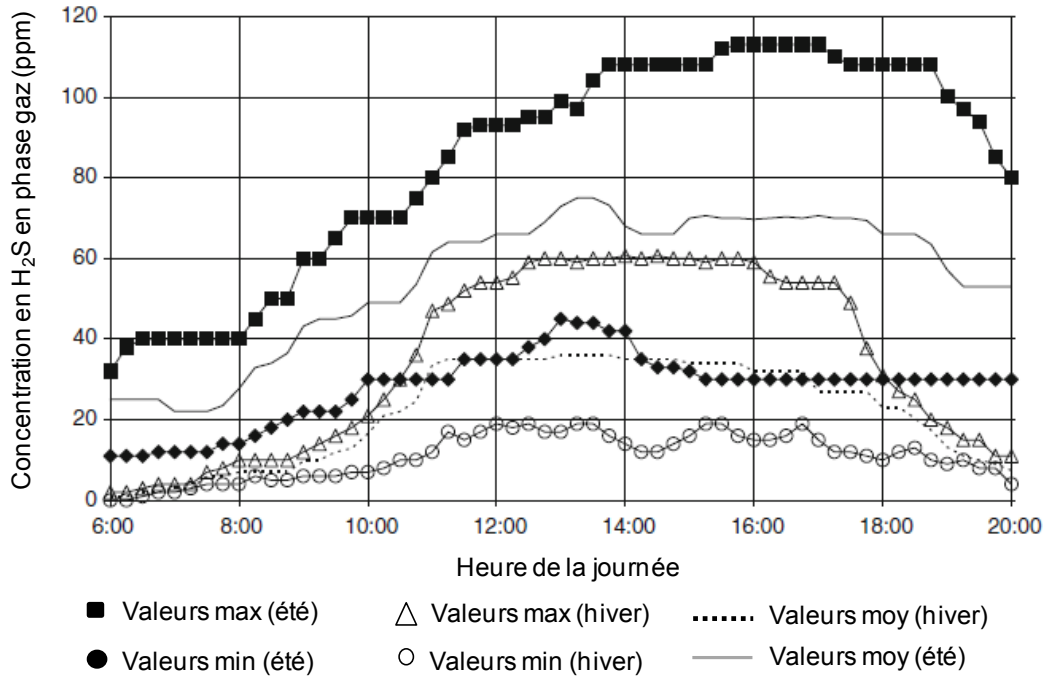


Figure 31. Concentration gazeuse en H₂S dans un réseau d'assainissement sensible au cours d'une journée moyenne d'été et d'hiver. Valeurs moyennes, maxima et minima (Alexander and Fourie, 2011).

Après 12 ans d'exposition à un environnement réseau (H₂S, humidité). Fourie et Alexander montrent (Figure 32) une vue interne de la canalisation, avec au premier plan le CAC (CAC/Sil), au second plan le CEM I (OPC/Sil) et en arrière-plan, le CEM I avec granulats de dolomite (OPC/dol), des agrégats calcaires. La zone basale noire correspond à la zone où s'écoulaient les eaux usées.

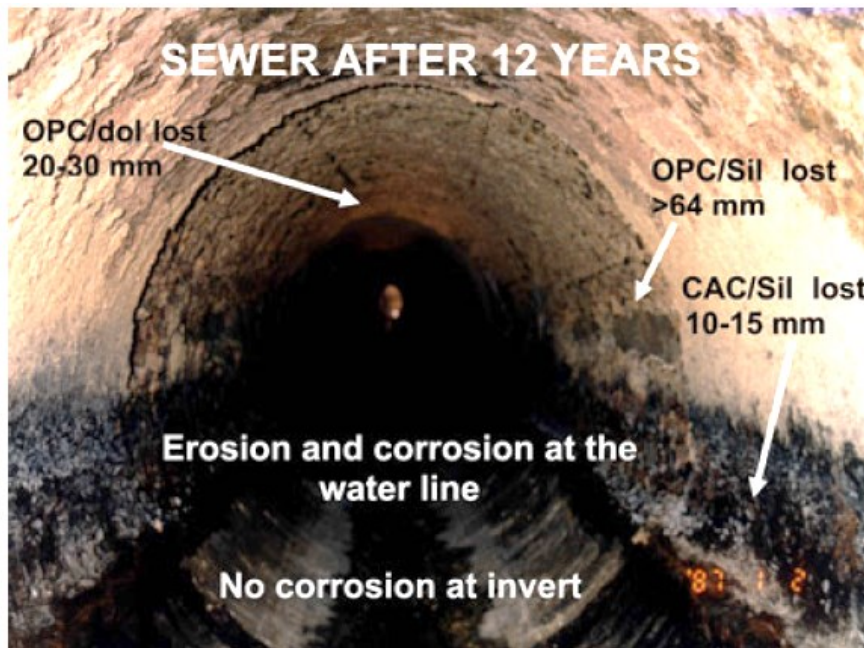


Figure 32. Vue d'une canalisation après 12 ans d'exposition (Virginia, Afrique du Sud) pour 3 compositions de revêtement. Au fond CEM I + agrégat de dolomite, au centre CEM I+ agrégat de silice et devant CAC + agrégat de silice. (Alexander and Fourie, 2011).

Dans ces conditions, après 12 ans d'exposition, la perte d'épaisseur est beaucoup plus importante pour le matériau OPC/Sil à base de CEM I et granulats siliceux que pour le CEM I à granulats calcaires et moins importante pour le CAC. La vitesse de progression de la détérioration est en moyenne de 5,3 mm/an dans le cas d'OPC/Sil, 2 mm/an pour OPC/dol et ~1mm/an pour le CAC/Sil. On observe donc que, d'une part l'utilisation de granulats calcaires réduit la perte d'épaisseur à l'attaque biogénique. D'autre part, le revêtement à base de CAC est plus résistant que celui à base de CEM I pour un même type de granulat.

Les études sur le site de Virginia Sewer ont depuis été complétées par d'autres études, en particulier la thèse de Kiliswa, qui en plus du site de Virginia Sewer a exposé différents matériaux cimentaires sur un autre site d'Afrique du site dans la ville de Capetown (Kiliswa, 2016). Le tableau suivant présente les conditions environnementales des différents lieux d'expositions.

Tableau 14. Récapitulatif des conditions de température concentration en H₂S, pH sur le site du Virginia Experimental Sewer et sur le site de Cape town (Kiliswa, 2016).

Parameter *	Site		
		VES	Cape Town
Daily ambient temp (°C)	Max (in summer)	34	28
	Min (in winter)	0	8
		Inlet Manhole (IM)	Downstream of IM
Sewage temp (°C)		-	21
Sewage pH		-	6.98
Temp of sewer headspace during H ₂ S profiling (°C)	Summer	32	25
	Autumn/Spring	27	22
	Winter	19	16
H ₂ S concentration in sewer headspace (ppm)	Summer	51	35
	Autumn/Spring	21	13
	Winter	9	6
RH in sewer headspace (%)	Summer	61	74
	Autumn/Spring	68	76
	Winter	69	77

*Arithmetic mean

Le tableau suivant présente les résultats obtenus en termes de pertes d'épaisseur pour les coupons exposés (mesurées par perte de masse) comparés aux pertes d'épaisseur mesurées sur les tronçons de canalisation test. Les matériaux exposés sont à nouveau des mortiers, à base de ciment Portland ou de ciment alumineux, avec possible additions (laitier, cendres volantes etc...) et complétés soit par des granulats siliceux (non-réactifs), dolomite calcaire (apport de pouvoir tampon) ou Alag® (même composition que les CAC, apport de phase aluminocalcique). Les résultats de cette étude montrent tout d'abord une meilleure durabilité pour les matériaux à base de ciment alumineux comparée aux matériaux à base ciment Portland. Il est à remarquer une bonne corrélation entre les pertes de masses mesurées sur les coupons exposés et les pertes d'épaisseurs enregistrées pour les tronçons de canalisation. L'ajout de granulats composés aluminates de calcium (Alag) semble augmenter la durabilité des matériaux exposés, quand dans le cas d'ajout de granulats dolomitiques, le gain en matière de durabilité semble moindre.

Tableau 15. Récapitulatif des vitesses de biodétérioration. Comparaison entre la vitesse calculée depuis la perte de masse des échantillons et la mesure direct de perte d'épaisseur de la paroi des échantillons (Kiliswa, 2016).

Concrete mixture	Biogenic corrosion rates based on:						Standard deviation of averages (mm/yr.)
	(i) Changes in mass (mm/yr)			(ii) Lost wall thickness (mm/yr)			
	Average*	Range [†]		Range**		Average [‡]	
		Minimum	Maximum	Minimum	Maximum		
CAC/Alag™	0.25	0.17	0.34	0.17	0.30	0.23	0.01
CAC/SIL 23	0.33	0.29	0.38	0.23	0.47	0.35	0.01
CAC/DOL 23	0.33	0.27	0.38	0.27	0.43	0.35	0.02
CAC/FA/SF/DOL 17	0.42	0.30	0.53	0.27	0.63	0.45	0.02
CAC/DOL 18	0.51	0.45	0.57	0.33	0.77	0.55	0.03
CAC/DOL 18	0.55	0.51	0.60	0.40	0.80	0.60	0.03
PC/FA/DOL 18	1.07	0.97	1.17	0.80	1.30	1.05	0.01
PC/DOL 18	1.14	0.79	1.48	0.87	1.37	1.12	0.01
PC/SF/DOL 18	1.14	0.98	1.30	0.87	1.50	1.18	0.03
PC/GGBS/DOL 18	1.26	1.03	1.50	0.97	1.60	1.28	0.01
PC/DOL 18	1.30	1.26	1.34	0.90	1.53	1.22	0.06
PC/DOL 23	1.48	1.11	1.85	1.13	2.00	1.57	0.06

*Changes in mass recorded for approximately 127 months. Refer to Figure 5.5 and Appendices L.1 and L.2

**Direct measurements taken approximately 120 months after installation in the sewer. See Appendix L.3 for details

†Calculated using Equation 5.2

‡Arithmetic mean

En France, Hérisson en 2012 a présenté les résultats d'une campagne d'exposition de trois types de mortiers (CEMI/Sil, CEMIII/Sil, CAC/Sil, CAC avec addition de laitier de haut fourneau/Sil et CAC/Alag) pour deux sites d'un réseau situé dans le sud-ouest de la France durant 496 jours (Herisson, 2012). Les conditions d'exposition des coupons de mortier étaient :

- Pour le site S1 : H₂S moyen = 5 ppm (0-104 ppm), température 16°C (7.5°C-30°C)
- Pour le site S2 : H₂S moyen = 96 ppm (0-308 ppm), température 20°C (9.5°C-30°C)

Après 2 ans d'exposition, la Figure 33 présente l'évolution visuelle des coupons exposés entre les mortiers à base de ciment Portland (CEMI/Sil) et les mortiers à base de ciment alumineux (CAC/Sil) pour l'un des sites.



Figure 33. Evolution visuelle du CEM I/Sil et CAC/Sil exposé sur le site 2 durant 2 ans (Herisson et al., 2014).

La figure suivante pour la même étude, sur les deux mêmes matériaux, présente l'évolution au cours du temps de la perte de masse des coupons exposés sur le site d'exposition 2. Celle-ci a été mesurée tous les 4 mois sur trois coupons du même matériau. Sur les 3 coupons, 1 était laissé tel-quels, 1 autre était délicatement brossé avec un pinceau, lavé dans de l'eau avant d'être repesé pour évaluer la proportion de produit secondaire non-cohésif formé à la surface du matériau. Un comportement différent entre CAC et CEM I en termes de perte de masse est clairement mis en évidence.

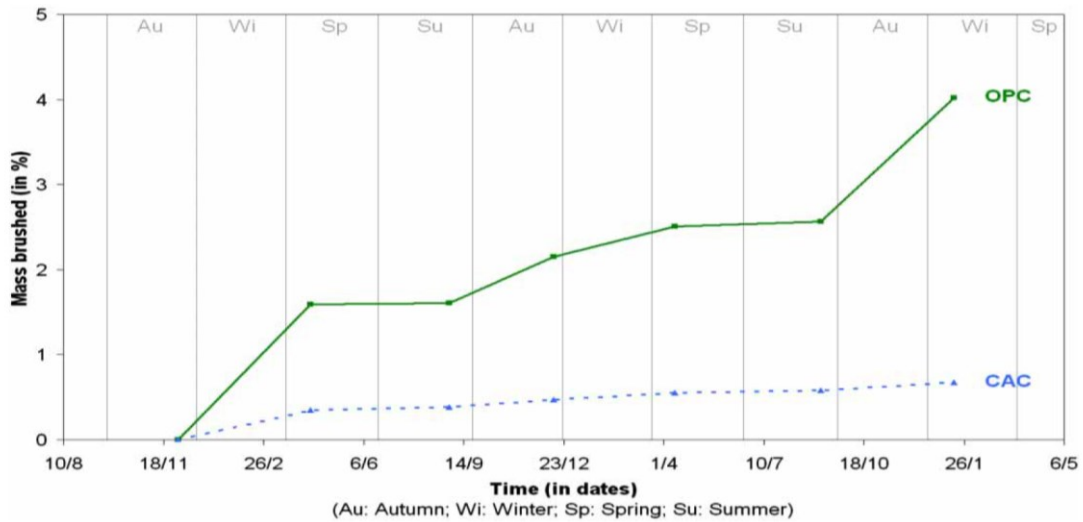


Figure 34. Evolution de la perte de masse d'un CAC et d'un CEM I exposé en réseau d'assainissement (Herisson et al., 2014a).

Pour compléter, la Figure 35 présente pour les deux sites exposition (S1 et S2), les résultats en termes de perte de masse pour les 5 mortiers après brossage. Par site, les mortiers à bases de ciments alumineux présentent toujours une perte de masse moindre que les matériaux à base de ciment Portland. Ce qui appuie la encore la meilleure résistance du CAC comparé au CEM I en réseau d'assainissement. Il apparaît cependant, que le site S2, plus exposés à l' H_2S , avec une température moyenne plus élevée que le site S1, induit des pertes de masses relativement plus importante pour tous les matériaux, ce qui est en adéquation avec les travaux cherchant à comprendre le lien entre les conditions environnementales (H_2S , température et humidité) avec les taux de détérioration.

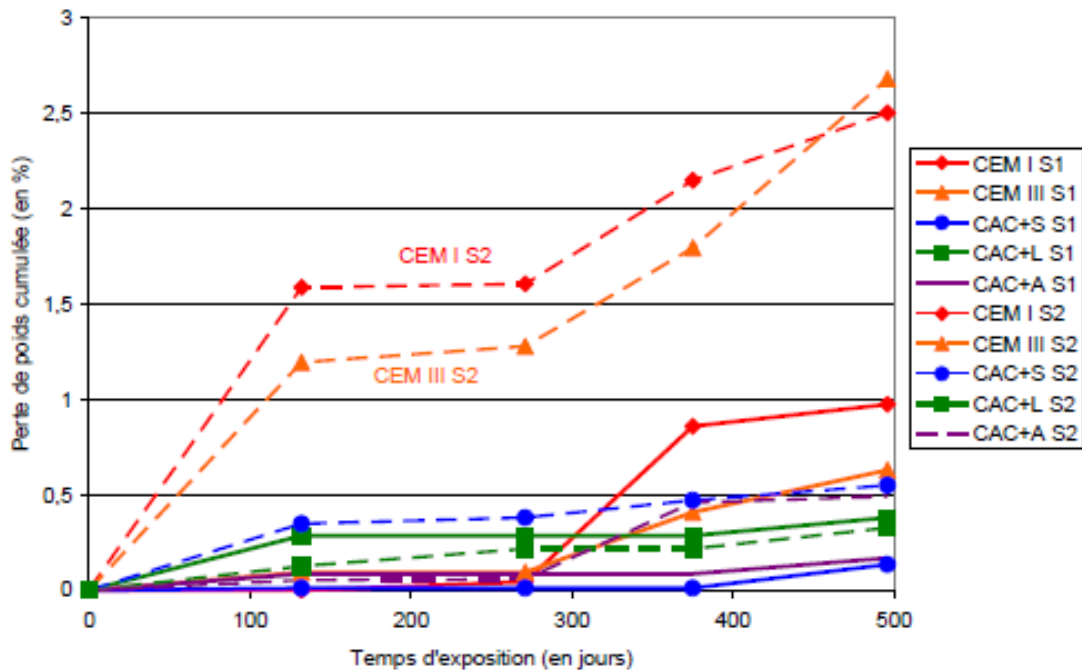


Figure 35. Pourcentage massique de produits de détérioration après brossage suivant le type d'échantillon et le site d'exposition au cours du temps (Herisson, 2012).

Au Japon, des chercheurs ont suivi durant 12 ans l'évolution d'une canalisation de réseau d'assainissement en béton à base de ciment Portland et de granulats siliceux (Mori et al., 1991; Okabe et al., 2007; Satoh et al., 2009). Les conditions d'exposition de la canalisation étaient : 5-400ppm en H₂S et 10-30°C. La vitesse de biodétérioration de la canalisation était de 4,5mm/an.

5.1.2.2. Synthèse des expériences in-situ

Le Tableau 16 issu de la thèse d'Anaïs Grandclerc récapitule les différentes études in-situ qui ont été réalisées et présentées dans la littérature (Grandclerc, 2017). Ce tableau présente le lieu des expériences, les types de matériaux qui ont été utilisés, les gammes de conditions environnementales rencontrées telles que la concentration en H₂S et la température, la durée des expériences ainsi que les taux de corrosion observés exprimée en perte d'épaisseur en millimètre par an.

Tableau 16. Conditions expérimentales et résultats des principales études *in-situ* sur la biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement (complété de (Grandclerc, 2017)).

Références	Lieu	Matériaux	Température	[H ₂ S]	Temps d'exposition	Taux de corrosion (Tc) ou perte de masse
(Alexander and Fourie, 2011; Goyns, 2001)	Afrique du Sud (Virginia)	- Bétons CEM I /granulats siliceux ou calcaire - Bétons CAC /granulats siliceux	0-30°C	70-140 ppm	14 ans	<u>CEM I/Sil</u> : Tc=7,5 mm/an <u>CAC/Sil</u> : Tc=1,9 mm/an <u>CEM I/Dol</u> : Tc=3,1 mm/an
(Kiliswa, 2016)	Afrique du Sud (Virginia, Capetown)	- Bétons CEM I / granulats calcaire - Bétons CEM I / Laitier / granulats calcaire - Bétons CAC /granulats calcaire, siliceux, alumineux	0-34°C (Virginia) 8-26°C (Capetown)	6-51 ppm (Virginia) 7-34 ppm (Capetown)	10,5 ans	-18% ciment : <u>CEM I/Dol</u> : Tc=1,3 mm/an <u>CEM I+Laitier/Dol</u> : Tc=1,26 mm/an -23% ciment : <u>CEM I/Dol</u> : Tc=1,48 mm/an <u>CAC/Dol</u> : Tc=0,33 mm/an <u>CAC/Sil</u> : Tc=0,33 mm/an <u>CAC/Alag</u> : Tc=0,25 mm/an
(Mori et al., 1991)	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
(Okabe et al., 2007)	Japon (Hachinohe)	Béton CEM I/ sable	30°C	30±20 ppm	1 An	Tc= 4 mm/an
(Satoh et al., 2009)	Japon (Hachinohe)	Mortier CEM I/ sable	30°C	30±20 ppm	1 An	Tc= 4,8±1,8 mm/an
(Wells and Melchers, 2014)	Australie (Sydney, Melbourne, Perth)	- Bétons sains à base de CEM I/ granulats siliceux - Bétons âgé de 70 ans à base de CEM I/ granulats siliceux	19-22°C (Sydney et Melbourne) 26-27°C (Perth)	1,5-6 ppm (Sydney et Melbourne) 80-420 ppm (Perth)	4 ans	- Perth : <u>Matériau sains</u> : Tc=30,4 mm/an <u>Matériaux 70 ans</u> : Tc=30,7 mm/an - Sydney et Melbourne : pas de détériorations.
(Herisson et al., 2014)	France	Mortiers CEM I/sable Mortier CAC/sable	8-30°C	100ppm	4 ans	<u>CEM I/sable</u> : Perte de masse 4% <u>CAC/sable</u> : Perte de masse < 1%
(Grenng et al., 2015)	Autriche (Graz)	Béton CEMV/sable	-	150 ppm	1 an	Tc=10 mm/an

5.2. Expériences de laboratoire

La grande variabilité des conditions terrains journalières et saisonnières (concentrations en H_2S , température, humidité, flux produit etc...) rend difficile l'interprétation, la compréhension et l'interpolation des résultats obtenus en termes de mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires. De plus, les temps terrain pour observer des détériorations significatives sont importants, de l'ordre d'une ou plusieurs années en fonction des conditions d'exposition. Ainsi, de nombreux travaux, basés sur le retour d'expériences de ces études terrains, ont été réalisés pour reproduire en laboratoire dans des conditions opératoires plus contrôlées les conditions propices à la biodétérioration des matrices cimentaires. Certaines de ces études ont par ailleurs servi au développement de banc de test pour l'évaluation des performances de liants dans des environnements de réseaux d'assainissement.

5.2.1. Des études chimiques aux études biologiques

Alexander et Fourie (2011) ont comparé la résistance des liants à base de CAC et de CEM I en condition de réseau d'assainissement comme vu précédemment mais aussi dans un test laboratoire pour reproduire les tendances observées sur le terrain. La détérioration des matériaux a été réalisée à l'aide d'une solution d'acide à pH 1. Lors de tests préliminaires utilisant de l'acide sulfurique, la solution devenait trop vite saturée par le sulfate de calcium, entraînant sa précipitation à la surface du matériau (en moins de 2h) et diminuant continuellement la consommation d'hydrogène et la perte de matière. Pour éviter un renouvellement trop fréquent de la solution d'immersion, les auteurs ont choisi d'utiliser un acide ayant les mêmes propriétés d'attaque mais dont les produits de détérioration seraient plus solubles. Leur choix s'est porté sur l'acide chlorhydrique.

La Figure 36 montre la perte de masse lors de l'immersion en solution d'acide chlorhydrique à pH 1, des matériaux à base de CAC et de CEM I (granulat dolomitique calcaire ou granulat alumineux) (Alexander and Fourie, 2011). Alexander et Fourie observent entre autres que la perte de matière associée au CAC à granulat calcaire est plus importante que celle du CEM I pour les mêmes granulats. Par contre la perte d'épaisseur du CAC contenant des granulats alumineux est beaucoup plus basse.

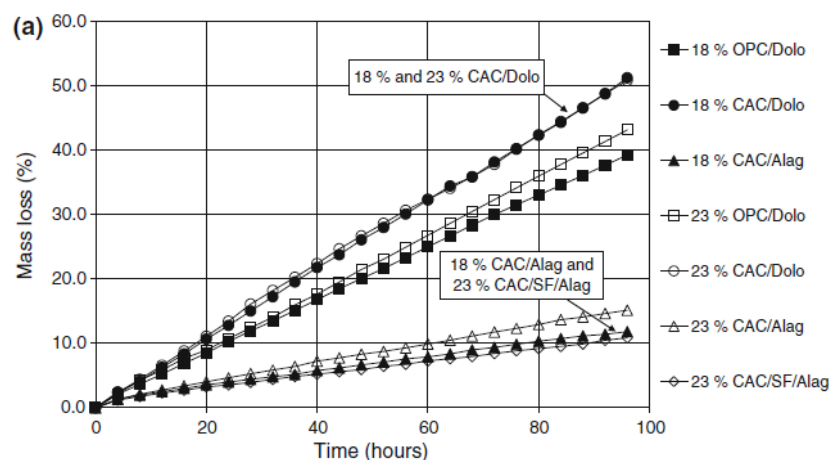


Figure 36. Perte de masse en fonction du temps d'échantillons à base de CAC ou CEM I (OPC) avec granulats dolomitiques (dolo) ou alumineux (Alag) dans une solution d'acide chlorhydrique à pH 1 (Alexander and Fourie, 2011).

Cette différence de comportement du CAC entre les deux natures de granulats est due à la zone de transition interfaciale (ITZ). Dans le cas des granulats Alag, la pâte hydratée et les granulats sont de composition similaire, ils ont une forte affinité, il n'y a pas d'ITZ. De plus, les particules d'Alag sont plus fines que celles de dolomite et se dissolvent plus lentement.

La Figure 37 montre la comparaison entre la différence de perte d'épaisseur en réseau d'assainissement et le % de perte de matière lors du test chimique pour le CAC et le ciment Portland avec agrégats de dolomite.

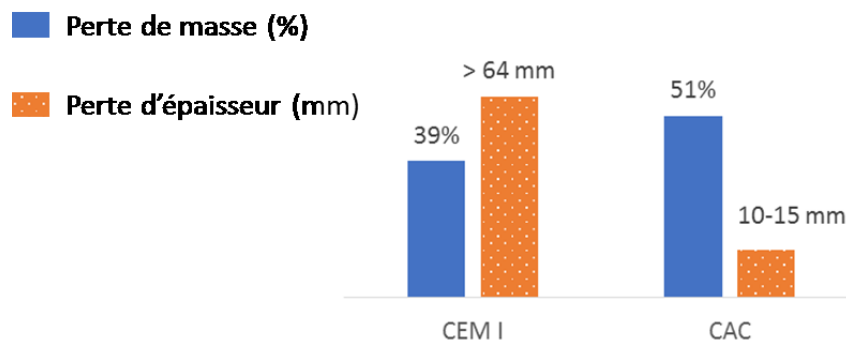


Figure 37. Différence de résistance du CAC et du CEM I (avec des granulats dolomitiques calcaires). Bleu : Pourcentage de masse perdu après exposition à une solution d'acide chlorhydrique à pH 1. Orange perte d'épaisseur après une exposition de 12 ans en réseau d'assainissement. (Alexander and Fourie, 2011).

Le test chimique montre une tendance inverse au test biologique. Ce test chimique ne permet pas de rendre compte des comportements des matériaux en réseau d'assainissement. Dans le test chimique réalisé par Alexander et Fourie (2011), la vitesse de dissolution des agrégats et des liants, et la nature des ITZ sont critiques pour la résistance des échantillons. De plus, le test chimique ne rend pas compte des interactions entre les matériaux ou les solutions produites par leur détérioration et les microorganismes. Les auteurs expliquent la différence de comportement des matrices entre les deux types de tests notamment par l'effet bactériostatique du matériau qui permet une limitation de l'activité biologique et donc une limitation de la production d'acide.

Ehrich et al. ont aussi réalisé des test chimiques en immergeant des mortiers à base de CAC et de CEM I dans une solution d'acide sulfurique à pH 2. Ils ont comparé ces résultats à des tests biologiques réalisés en laboratoire. Ils observent un meilleur comportement des ciments alumineux comparé au ciment Portland, mais il constate une discrimination moins importante des matériaux (Ehrich et al., 1999).

Ces résultats montrent de grandes différences entre les expériences en laboratoire avec des acides inorganiques et des expériences sur le terrain. Ceci indique que d'autres facteurs que la composition minéralogique et chimique (y compris la capacité de neutralisation) sont impliqués dans la détérioration biogénique de l'acide sulfurique (bioréceptivité, interaction microorganismes/matériaux). L'interaction entre les bactéries et le substrat ou l'environnement est donc très importante (Alexander & Fourie, 2010). Dans des conditions biotiques et abiotiques, le gypse et l'ettringite sont les principaux produits corrosifs qui créent à la surface du béton une couche molle et pulpeuse avec une porosité plus élevée que le matériau non

détérioré (Vincke et al, 1999). Dans le cas de la corrosion chimique par l'acide sulfurique, la formation de cette couche constitue une barrière supplémentaire pour d'autres attaques (Allahverdi and Škvara, 2000). A l'inverse, dans le cas d'une attaque biogénique, le gypse constitue une zone de colonisation favorisée pour les bactéries, permettant une production d'acide au plus près du matériau sain (Monteny et al., 2000). Il est donc important de prendre en compte l'origine biologique de l'attaque acide et de la détérioration afin d'améliorer la compréhension du système.

5.2.2. Tests biotiques

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les types de tests majeurs réalisés en laboratoire afin de représenter de façon accélérée la biodétérioration de matériaux en réseau d'assainissement. Toutes ces expériences ne sont pas définies comme des méthodes d'essai standard, mais visent à reproduire ou simuler l'attaque acide biogénique de matrices cimentaires dans un environnement s'approchant des conditions d'assainissement. Nous développerons trois parties, chacune caractérisée par un mode de développement différent des microorganismes. Dans un premier temps nous verrons les tests type « Hambourg » basés sur la condensation d'une solution contenant des microorganismes à la surface de matériaux cimentaires, avec H₂S comme source de soufre. Nous verrons ensuite les tests type « Gand » basés sur l'immersion de matériaux cimentaires dans un milieu de culture avec l'H₂S comme source de soufre, et enfin le BAC test de l'INSA Toulouse, basés sur le ruissellement d'une solution nutritive sur un matériau cimentaire pré-ensemencé incliné, avec l'utilisation de S₂O₃²⁻ comme source de soufre.

5.2.2.1. Test par pulvérisation de solution microbienne en environnement H₂S.

Le test de Hambourg, développé depuis près de 30 ans, a pour but d'imiter toutes les étapes du processus menant à la biodétérioration au niveau de la partie aérienne des canalisations d'assainissement (présence d'H₂S) (Ehrich et al., 1999; Sand and Bock, 1987). Ce test est basé sur la pulvérisation d'une solution contenant des microorganismes sur un matériau cimentaire en présence d'H₂S. Les microorganismes utilisés sont un mélange de souches pures neutrophiles et acidophiles détectées dans les réseaux d'assainissement (*Acidithiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus intermedia*, *Thiobacillus novellus* et *Halothiobacillus neopolitanus*). Les conditions dans la chambre de simulation sont 30°C, 100% en humidité relative et environ 15ppm en H₂S et une circulation d'air permettant l'homogénéisation du milieu. La Figure 38 représente le schéma de la chambre de simulation du test de Hambourg.

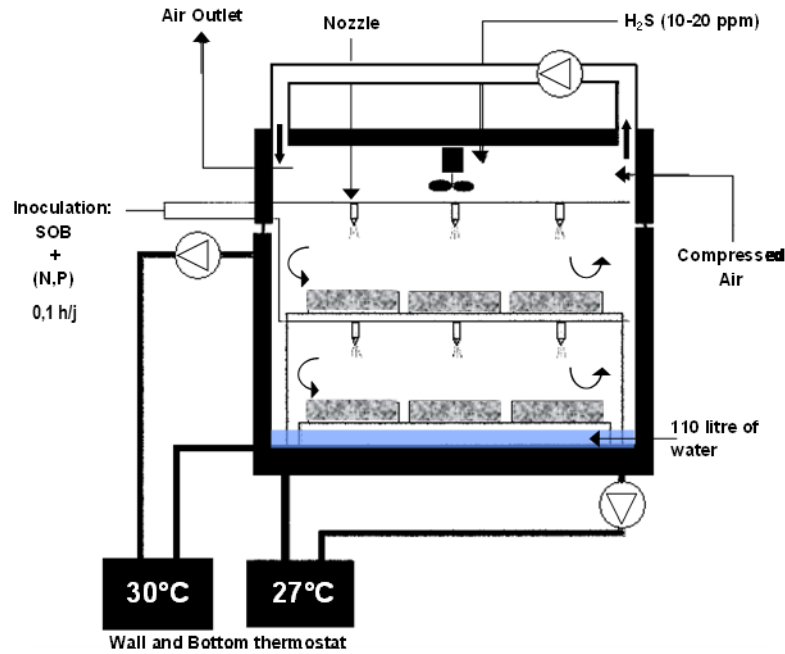


Figure 38. Schéma de la chambre de simulation développée par Sand et Bock, adapté par Ehrich (Ehrich et al., 1999; Sand and Bock, 1987).

Ehrich et al et Sand and Bock ont mis en évidence une meilleure résistance des matériaux à base de CAC par rapport au CEM I et que le taux de corrosion des matériaux est lié au nombre d'*Acidithiobacillus thiooxidans* (Ehrich et al., 1999; Sand and Bock, 1987). Enfin, ils ont réalisé des tests avec différents substrats soufrés : H_2S , $S_2O_3^{2-}$, et CH_3CS . Ils ont montré que la meilleure intensification de la biodétérioration était obtenue avec l' H_2S . Un inconvénient de ce test est la durée d'exposition d'au moins 6 mois, cependant il est reconnu comme l'un des plus représentatif des situations réelles (Alexander et al., 2013). Le facteur d'accélération de ce test a été estimé à 24 (Ehrich et al., 1999).

Herisson et al. ont utilisé le test de Hambourg en essayant de l'accélérer (Herisson et al., 2014b). Les conditions dans la chambre sont $30^\circ C$, 100% HR, 30ppm en H_2S . Les matériaux sont initialement soumis à une concentration de 100ppm en H_2S durant 1 semaine afin de diminuer le pH de surface, puis durant le test, une solution contenant un consortium microbien et des nutriments est régulièrement pulvérisée sur les matériaux.

5.2.2.2. Test en Immersion dans une suspension microbienne.

Ce type de test, développé à l'université de Gand, est basé sur l'exposition d'un matériau cimentaire à l' H_2S puis son immersion dans une solution contenant des microorganismes (Vincke et al., 1999). Vincke et al. utilisent 3 cycles de détérioration de 17 jours (51 jours au total) et est composé des étapes suivantes : Les matériaux sont soumis durant 3 jours à de l' H_2S à environ 250ppm initialement. Ils sont ensuite plongés 10 jours sous agitation dans une solution contenant des microorganismes sulfo-oxydants (*Thiobacillus novellus/intemredia*, *Acidithiobacillus thiooxidans* et *Halothiobacillus neopolitanus*). Les matériaux sont ensuite rincés sous agitation à l'eau mili-Q durant 2 jours pour simuler une remontée des eaux dans le réseau et provoquer le détachement de la couche détériorée formée. Enfin, les échantillons sont

séchés à 80°C durant 2 jours. De Belie a aussi utilisé ce test mais en faisant 4 cycles à 28°C (De Belie et al., 2004). Dans la seconde étape, la biodétérioration est assurée uniquement par des bactéries du genre *Thiobacillus*.

Miokono (2013) a réalisé cette même étude mais en comparant la détérioration d'un CAC et d'un CEM I. Elle a utilisé des *Acidithiobacillus thiooxidans* lors d'une première étape puis des *Halothiobacillus neopolitanus* lors d'une seconde étape pour biodétériorer les matériaux. Les matériaux sont aussi pré-lixivés 3 jours dans l'acide chlorhydrique (0,1M) afin d'abaisser le pH de surface. Les échantillons sont ensuite plongés dans une solution contenant des thiosulfates. Les cycles de 21 jours sont réalisés à 30°C. Le milieu réactionnel est analysé (pH, masse d'eau évaporée, comptage bactérien, concentration en sulfate, thiosulfate et phosphate). Les mortiers détériorés sont analysés par MEB/EDX. La figure suivante représente le schéma du test réalisé par Miokono, basé sur le test de Gand (Miokono, 2013).

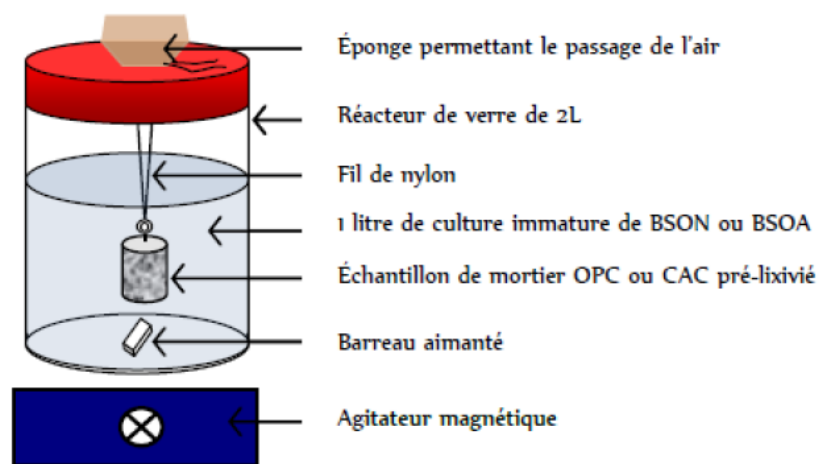


Figure 39. Schéma du test de biodétérioration réalisé par Miokono (Miokono, 2013), basé sur le test de Gand (De Belie et al., 2004; Vincke et al., 1999) . BSON pour les NSOB et BSOA pour les ASOB.

Les observations de Miokono sont cohérentes avec ce qui est observé sur site : les matériaux à base de CAC sont plus résistants que ceux à base de CEM I. La conclusion de l'étude est que la meilleure résistance des CAC serait due aux cinétiques de réaction. Lors de la détérioration d'un CAC, la présence du gel d' AH_3 induit un pH de surface de 3,5/4 contrairement au CEM I. La période de développement des bactéries neutrophiles est alors plus longue sur le CAC que sur le CEM I. La présence de ce gel retarde le passage des bactéries neutrophiles aux bactéries acidophiles ce qui comparativement diminue la détérioration du matériau.

Une autre étude réalisée par Hormann et al., simule les variations de niveau d'eau dans les canalisations (Hormann et al., 1997). Le test est séparé en deux compartiments. Les matériaux à base de ciment Portland, et à base de ciment alumineux sont placés dans une première chambre étanche. La deuxième chambre est le milieu de culture des bactéries sulfo-oxydantes (*A. thiooxidans*), le pH est fixé à 3,5, la température entre 28 et 30°C et 10g/l de soufre élémentaire. Les deux compartiments sont reliés par une pompe permettant la mise en contact de la solution bactérienne avec les matériaux (5 min toutes les heures). Les matériaux sont exposés 3 à 5 mois, ils sont ensuite pesés et la densité cellulaire surfacique est mesurée. La Figure 40 représente le schéma de la chambre d'exposition du test réalisé par Hormann et al.

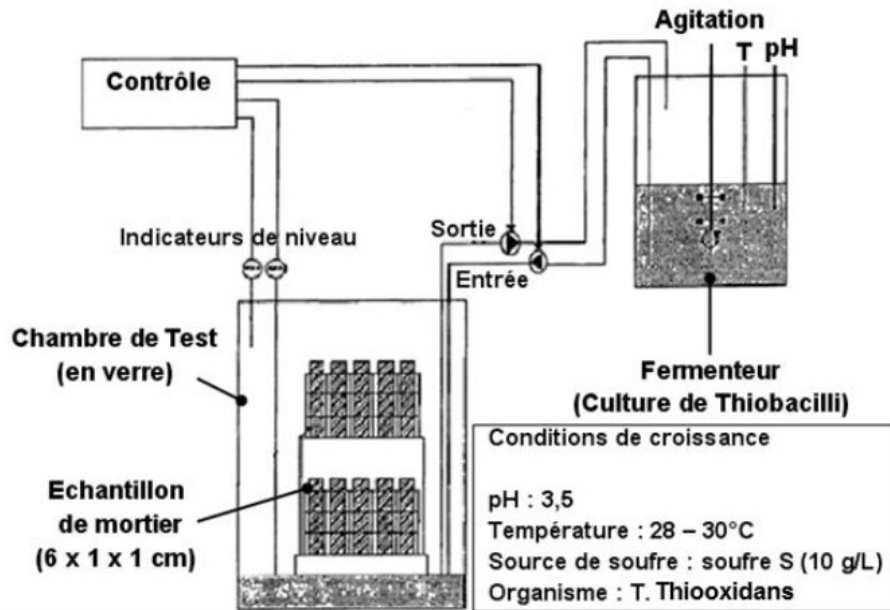


Figure 40. Schéma de la chambre d'exposition du test de biodétérioration réalisé par Hormann et al. (Hormann et al., 1997).

Hormann et al. (1997) observent une perte d'épaisseur de l'ordre de 3 à 4% pour le CAC contre 18 à 31% pour le ciment Portland. De plus, la mesure de la densité cellulaire à la surface des échantillons montre une colonisation plus importante sur le CEM I comparé au CAC.

5.2.2.3. Test par étalement d'un consortium microbien, alimenté par ruissellement.

Peyre Lavigne et al. de l'INSA de l'université de Toulouse ont proposé en 2015 un test de biodétérioration, le BAC-test (Peyre Lavigne et al., 2016, 2015). Le test consiste à développer des biofilms, à partir de boue de station d'épuration, à la surface de matériaux cimentaires. Le pilote est composé de plusieurs canalisations ou de coupons de mortier alimenté par une pompe. Les mortiers sont des prismes de 4x8x2 cm, permettant l'exposition d'une surface de $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$. La Figure 41 montre (a) une photo du pilote de laboratoire et (b) le schéma descriptif du BAC test pour des échantillons de mortiers.

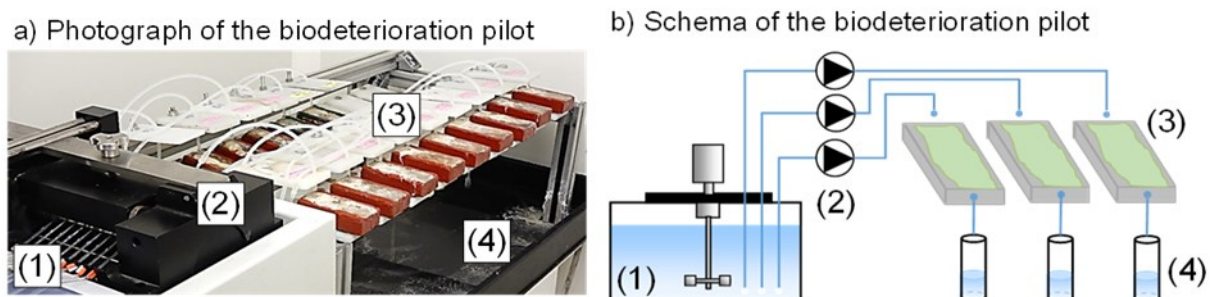


Figure 41. a) photo du BAC test, b) schéma descriptif (Peyre Lavigne et al., 2018).

Une solution minérale nutritive stockée dans un réservoir de 200L à 4°C (1) alimentant les matériaux cimentaires en continu grâce à une pompe péristaltique (25mL/h) (2). Les matériaux

sont inclinés de 5°C afin de permettre à la solution de s'écouler par gravité tout en conservant un temps de rétention suffisamment long. Les matériaux étaient initialement inoculés par une boue de station d'épuration étalée à la surface des échantillons (3). Cette méthode a pour avantage de considérer tout un consortium microbien et non seulement des souches pures, et de sélectionner naturellement les populations sulfo-oxydantes par l'alimentation en soufre. La source de soufre utilisée est du tétrathionate (initialement de thiosulfate). Ponctuellement, la solution de lixiviation est prélevée pour être analysée (pH, sulfate, calcium, aluminium, magnésium)(4).

Les matériaux étudiés sont des mortiers basés soit sur un mélange ciment Portland et laitier soit de ciment alumineux. La biodétérioration a été réalisée durant 3,5 mois dans le cas de cette première étude (Peyre Lavigne et al., 2015). Après détérioration la composition chimique des matériaux biodétériorés est analysée par microscopie électronique, et la composition minéralogique par DRX. Peyre Lavigne et al. ont observé des différences importantes entre le comportement du ciment alumineux et celui du mélange ciment Portland/laitier lors de la biodétérioration, avec notamment une détérioration beaucoup plus faible du mortier à base de CAC et la précipitation de gypse est d'ettringite uniquement sur le mélange ciment Portland/laitier.

5.2.2.4. Récapitulatif des tests biologiques en laboratoire pour la biodétérioration de matériaux cimentaires en conditions de réseau d'assainissement.

Cette partie récapitule les tests proposés dans la littérature pour simuler en laboratoire l'attaque acide biogénique des matériaux cimentaires qui a lieu dans les réseaux d'assainissement (Tableau 17) (Peyre Lavigne et al., 2018). Certains tests sont reportés dans le tableau mais n'ont pas été présentés précédemment. Le tableau est séparé en deux blocs, le premier présente les expériences réalisées sur mortier ou pâte de ciment, et le second réalisé sur des produits industriels. Dans le tableau sont précisés : le temps d'exposition, la nature de l'inoculum, le mode de mis en contact des bactéries, les conditions environnementale et si des méthodes sont appliquées afin de reproduire la lixiviation ou une action mécanique.

Tableau 17. Récapitulatif des tests laboratoire de biodétérioration de matériaux cimentaires en conditions de réseau d'assainissement (Peyre Lavigne et al., 2018) .

Ref	Durée (jours)	Inoculum*	Ensemencement	Mise en contact	Source de soufre	Quantification de l'acide	a : Lixiviation b : stress mécanique	Evaluation de la détérioration
Sur mortiers						-		
(Sand and Bock, 1987)	270	3 NSOM 1 ASOM	Pulvérisation de bactéries	Condensation solution pulvérisée	H ₂ S ~10 ppm	-	a : Oui b : Non	Masse
(Ehrich et al., 1999)	150 350	3 NSOM 1 ASOM	„	„	H ₂ S ~10 ppm	SO ₄ ²⁻	a : Oui b : Non	Masse
Herisson (2013)		3 NSOM 1 ASOM	„	„	H ₂ S ~10 ppm	-	a : Oui b : Non	Masse
(Grandclerc, 2017)	180	Boue de STEP	Appliqué une fois initialement	„	H ₂ S ~30 ppm			Masse
(Hormann et al., 1997)	150	1 ASOM	5 min / h	Immersion séquencée	S ⁰ (10g/l)	-	a : Oui b : Non	épaisseur
(De Belie et al., 2004; Vincke et al., 1999)	68	Thiobacilli sp.	Immersion à chaque cycle	Cycles d'immersion	H ₂ S: 250 ppm S intermédiaires	SO ₄ ²⁻ durant l'étape d'immersion	a : Oui b : Oui	Lixiviation, épaisseur, masse, rugosité
(Chehade et al., 2009; Miokono, 2013)	84	1 NSOM 1 ASOM	Immersion 4 fois	Cycles d'immersion	Thiosulfate	Sulfur mass balances	a : Oui b : Non	Lixiviation
(Yousefi et al., 2014)	90	1 ASOM	Immersion	Immersion	Thiosulfate		a : Oui b : Oui	Masse et épaisseur
Sur produits industriels								
(Hintemann et al., 2009)	70	Thiobacilli sp.	Immersion	Vaporisation	H ₂ S: 100 ppm	-	a : Oui b : Non	Rugosité
(Bielefeldt et al., 2010) (Gutiérrez-Padilla et al., 2010)	227	2 NSOM 1 ASOM 1 Hétérotrophe	Immersion	Cycles d'immersion	H ₂ S: 300 to 600 ppm	SO ₄ ²⁻	a : Oui b : Non	Epaisseur
(Peyre Lavigne et al., 2015)	120	Boue de STEP	Appliqué une fois initialement	Ruissellement	Thiosulfate ou tétrathionate	Balance de masse du soufre	a : Oui b : Non	Lixiviation, profondeur détériorée

*: NSOM pour microorganismes neutrophiles sulfo-oxydants; ASOM pour microorganismes acidophiles sulfo-oxydants. Le chiffre indique la quantité de culture pure utilisée pour inoculer le test.

5.3. Synthèse sur la durabilité des matériaux cimentaires en environnement de réseaux d'assainissement

Que ce soit par à partir des études in-situ ou par des tests en laboratoire biologique, la résistance à la biodétérioration des matériaux à base ciment Portland et à base de ciment alumineux en conditions d'assainissement a été de nombreuses fois étudiée. Toutes les études vues précédemment ont mis en évidence le meilleur comportement des liants à base de ciment alumineux, comparé au ciment Portland lorsqu'ils étaient soumis à une attaque d'acide sulfurique biogénique. Sur des études sur site, la vitesse de perte d'épaisseur associée à la biodétérioration de CAC est 4 à 5 fois plus faible que celle d'un ciment Portland (Alexander et al., 2013; Kiliswa, 2016). Pour les études en laboratoires, la détérioration de ciment Portland soumis à une attaque d'acide biogénique en condition similaire aux réseaux d'assainissement peut être 2 à 4 fois supérieure que celle de ciments alumineux (Ehrich et al., 1999; Herisson et al., 2014b; Hormann et al., 1997).

Les matériaux à base de ciment alumineux ont donc une meilleure durabilité que ceux à base de ciment Portland face à la biodétérioration qui a lieu en réseau d'assainissement. La différence de comportement entre ces matériaux pourrait s'expliquer par leur composition. Comme nous l'avons vu dans la Partie 3 de cette étude bibliographique, les CAC sont constitués à plus de ~50% d' Al_2O_3 , pour seulement ~5% dans les ciments Portland. De plus, l'assemblage de phase est différent pour ces deux matériaux ainsi que leur comportement face à l'attaque acide.

Partie 6. Hypothèses des mécanismes de résistance à la biodétérioration.

Dans cette partie nous allons étudier les hypothèses qui permettraient d'expliquer la résistance des matériaux en réseaux d'assainissement, et plus particulièrement la meilleure résistance des CAC comparés aux matériaux à base de CEM I

6.1. Résistance physico-chimique

Les hypothèses expliquant la meilleure résistance des CAC par rapport aux liants à base de clinker Portland peut résider dans les propriétés physiques et chimiques des matériaux induites par les phases alumineuses.

Tout d'abord la composition du matériau sain est très différente, et au regard des constantes d'équilibre de réaction de dissolution acide des phases hydratées, on peut penser que le CAC aura une plus faible réactivité. Effectivement, la portlandite et les C-A-S-H sont thermodynamiquement moins stable que le C_3AH_6 (voir Partie 3). Il faut bien sur tempérer cette observation en tenant compte du fait que ces constantes sont théoriques et que d'autres équilibres chimiques rentrent en jeu lors de la biodétérioration, le système matériau cimentaire/biofilm/eau est complexe. Enfin, pour une plus grande résistance à la biodétérioration, la norme recommande les liants comportant moins ou pas de portlandite. Ce composé étant très réactif comparé aux autres constituants, diminuer sa teneur permettrait d'augmenter la résistance du matériau.

Le second aspect expliquant la meilleure résistance des CAC dans la littérature est la capacité de neutralisation du matériau. Scrivener et al. (1999) comparent la capacité de neutralisation (quantité d'acide nécessaire à la dissolution d'1g de matière) de pâtes de ciment et de mortiers à base de CAC et de ciment Portland (Figure 42).

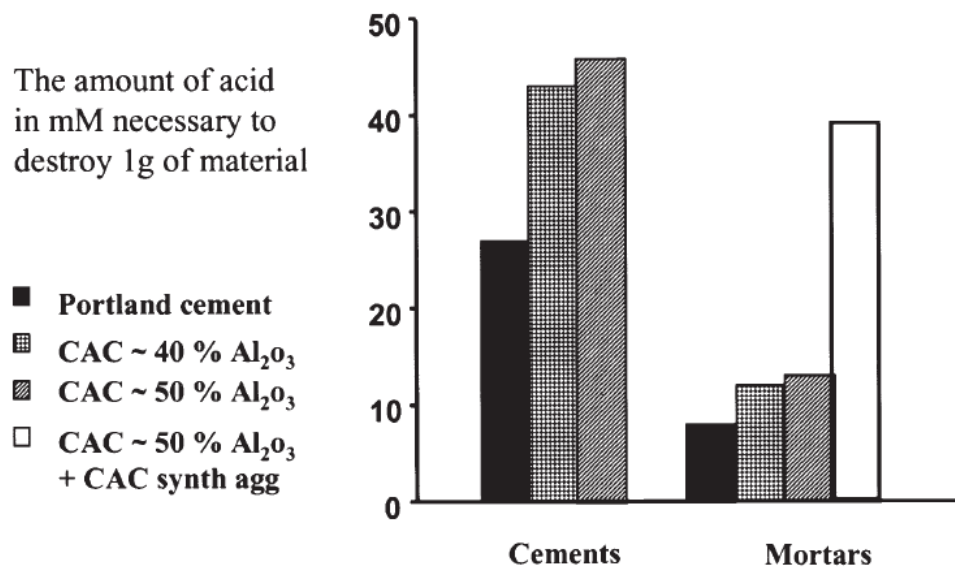


Figure 42. Capacité de neutralisation de pâtes de ciment et mortier de CAC et ciment Portland (Scrivener et al., 1999).

Pour les ciments, la capacité de neutralisation est plus importante pour les CAC que pour le CEM I, et elle augmente davantage avec la concentration en aluminium. Pour les mortiers l'ajout de granulat alumineux apporte une source de neutralisation supplémentaire, expliquant la capacité de neutralisation beaucoup plus importante du CAC avec granulat synthétique (Scrivener et al., 1999).

Ehrich et al. ont réalisé un test chimique (conditions : acide sulfurique à pH 1) dans lequel ils comparent le comportement de matériaux à base de ciment alumineux ou de ciment Portland. La capacité de neutralisation plus importante des CAC est, pour Ehrich et al., la raison qui explique la plus faible détérioration des CAC comparé au CEM I (Ehrich et al., 1999). En effet, plus la capacité de neutralisation d'un ciment est élevée, plus il peut neutraliser une grande proportion d'acide produit par les micro-organismes à sa surface pour une même quantité de matière.

Un troisième aspect est le gel d'alumine formé lors de la biodétérioration d'un CAC. L' $Al(OH)_3$ a la particularité d'avoir une large gamme de pH de stabilité (jusqu'à pH ~3/4), il est intrinsèquement plus stable qu'un gel de SiO_2 que l'on observe suite à la décalcification d'un CEM I soumis à une attaque acide biogénique. La Figure 43 représente (a) le schéma de l'attaque acide d'un CAC et d'un CEM I et (b) le domaine de stabilité de l' AH_3 (Herisson et al., 2014b).

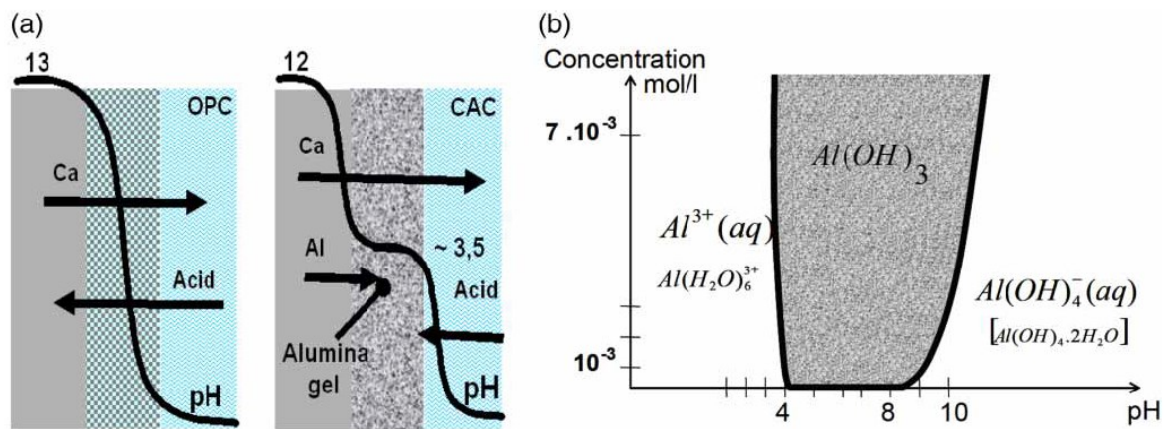


Figure 43. a) Représentation schématique de l'attaque acide d'un CAC et d'un CEM I (Fryda et al., 2010). b) Diagramme de stabilité de l'aluminium ($Al(OH)_3$) (Lamberet et al., 2008). (Figures tiré de Herisson et al.(2014a)).

En plus d'être très stable, le gel d' $Al(OH)_3$ formé pourrait avoir des propriétés de barrière de diffusion, notamment vis-à-vis de la pénétration des sulfates (Herisson et al., 2014). Il limite alors l'attaque du matériau et sa détérioration comparé au CEM I où l'acide pénètre plus facilement jusqu'au matériau sain.

Par ailleurs, la décalcification du C_3AH_6 lors de la biodétérioration induite par l'attaque acide produit un surplus d' $Al(OH)_3$ qui viendrait combler les pores en surface et améliorer les propriétés de barrières. C'est notamment la neutralisation du gel d'alumine qui confère au CAC une bonne capacité de neutralisation comparé au CEM I.

En résumé, la meilleure résistance des CAC paraît être explicable en partie par la formation du gel d' $Al(OH)_3$ induisant un effet barrière à la pénétration des sulfates et permettant la neutralisation d'une grande quantité d'acide sulfurique biogénique. Ceci étant, Erich et al. ont noté une différence plus marquée entre le CAC et le CEM I pour leur test biologique que pour leur test chimique ; les mécanismes de résistance du CAC mettent donc en jeu un couplage d'effets biologiques et physico-chimiques.

6.2. Résistance bactériostatique liée à l'aluminium

La meilleure résistance des matériaux cimentaires à base de CAC est souvent expliquée par l'inhibition des bactéries sulfo-oxydantes par l'aluminium soluble en ciblant notamment le métabolisme (Alexander and Fourie, 2011), l'activité bactérienne (Herisson, 2012), ou la croissance (Ehrich, 1998; Saucier and Lamberet, 2009).

Le Tableau 18 présente les résultats de la littérature concernant l'étude de l'effet inhibiteur de l'aluminium sur la croissance de différents microorganismes.

Tableau 18. Etude de l'effet de l'aluminium sur la croissance de différents microorganismes par différents auteurs.

Bactéries	Molécule testée	[C] (mM)	FI (M)	pH	Méthode de mesure	Diminution du μ^* (%) / augmentation du temps de latence** (h)	Réf.
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (SOB)	Al ₂ (SO ₄) ₃	400	3.00	3	Croissance biomasse : Densité optique	70 / 70	(Fischer et al., 2002)
<i>Ferrobacillus</i> (Bactérie ferroxydante)	“Cuivre”	200	/	?	Inconnue	“inhibition”/n.a.	(Sadler and Trudinger, 1967)
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (Bactérie ferroxydante)	Al ₂ (SO ₄) ₃	58	0.44	2-2.8	Titration des oxydes	0 / n.a.	(Tuovinen et al., 1971)
		170	1.28	1.5	Electrochimique Proportion Fe(II)/Fe(III)	14 / n.a.	(Blight and Ralph, 2008)
	Na ₂ Al ₂ O ₃	34	0,26	1,5	Activité : mesure de l'ATP	98 / n.a.	(Malik et al., 2004)
<i>Acidithiobacillus caldus</i> (SOB)	Al ₂ (SO ₄) ₃	126	0.95	2.5	Comptage et quantification des composés soufrés	30/ 60	(Watling et al., 2012)
	Na ₂ SO ₄	280	0.42	2.5		30 / n.a.	
	NaCl	342	0.34	2.5		45 / n.a.	
	NaCl	200	0.20	2.5	comptage	30 / n.a.	(Aston et al., 2010)
	CuSO ₄	120	0.48	2.5		50 (IC50) / n.a.	
	PbSO ₄	1	<0.01	2.5			
	ZnSO ₄	39	0.16	2.5			
<i>Cyanidium caldarium</i> (algue rouge)	AlCl ₃	40	0.24	2	Spectro-photométrique	40 / n.a.	(Yoshimura et al., 2000)
Consortium microbien d'assainissement	total Al	13	n.a.	1-2	Activité : mesure ATP	“Inhibition”/n.a.	(Herisson, 2012)
<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	Al ₂ (SO ₄) ₃	185	1.39	1.3	Electrochimique Fe(II)/Fe(III) et mesure O _{2(g)} et CO _{2(g)}	0 / n.a. Augmentation du rendement	(Ojumu et al., 2008)
<i>Michrotrix Parcivella</i>	AlCl ₃	0,06 mmol/MVS	n.a.	7.5	Observation microscopique	n.a. / n.a. agrégation temporaire	(Durban, 2015)

[C] : concentration en cation de élément ciblé (Al, Pb, Cu, Zn, Na) ; FI : force ionique ; μ est la vitesse spécifique de croissance (h⁻¹)

* La diminution du μ est exprimée en pourcentage du μ obtenu pour la référence sans le composé inhibiteur. Quand « inhibition » est reportée dans le tableau, l'auteur a seulement effectué une observation qualitative de l'effet.

** L'augmentation du temps de latence dû à l'Al est exprimée en nombre d'heures additionnelles.

Dans la quantification de l'effet inhibiteur de l'aluminium sur les bactéries, une lecture attentive de la littérature montre que les conditions de culture et la méthode de mesure de l'inhibition ne sont pas toujours détaillées et pour certaines études mal contrôlées. Le mode d'évaluation de l'effet de la concentration d'un composé est important pour pouvoir conclure à une inhibition. En effet, la fiabilité d'un test d'inhibition repose sur de nombreux facteurs interdépendants tels que, la nature et l'état des microorganismes ou de la population microbienne sur laquelle le test est effectué (culture pure ou consortium microbien), les conditions opératoires de la culture (pH, température, concentration en substrats, en nutriments, etc.), la méthode de quantification de la croissance ou de l'activité bactérienne (ATP, électrochimique, respirométrie, densité optique...) et la durée de l'essai. Par conséquent, dans le cas de l'aluminium, les résultats résumés dans le Tableau 18 démontrent qu'un effort supplémentaire doit être produit pour améliorer l'évaluation du caractère inhibiteur de ce composé.

Le Tableau 18 montre un seuil d'inhibition très variable suivant les auteurs, les composés testés et les méthodes utilisées. Ce tableau met en évidence la difficulté d'évaluer un effet inhibiteur, et les différentes méthodes mis en place par les auteurs pour y arriver. Les différences entre les études présentées ci-dessus sont essentiellement centrées au niveau des populations microbiennes sélectionnées, le moyen de quantification de l'inhibition et enfin les conditions de cultures.

Un premier point de vigilance concerne le choix de la souche / population microbienne à utiliser dans le test. Deux options peuvent ainsi être retenues : l'utilisation de souches pures, cultivées seules ou en mélange dans un milieu nutritif contrôlé ou l'utilisation de populations microbiennes mixtes sélectionnées dans des conditions proches de celles du champ réel. La Figure 44 représente la diminution de la vitesse de croissance pour différentes populations microbiennes en fonction de la concentration en aluminium (données du Tableau 18). Les degrés d'inhibition reportés par les auteurs varient de 0% à 98% pour des concentrations en Al^{3+} allant de 12 mM à 400 mM, ce qui illustre l'hétérogénéité des réponses possibles en fonction des populations étudiées et des méthodes utilisées. Il est probable aussi que chaque cellule ait une sensibilité propre à l'aluminium. Ceci montre la limite pour tirer des conclusions générales d'un travail sur souche pure.

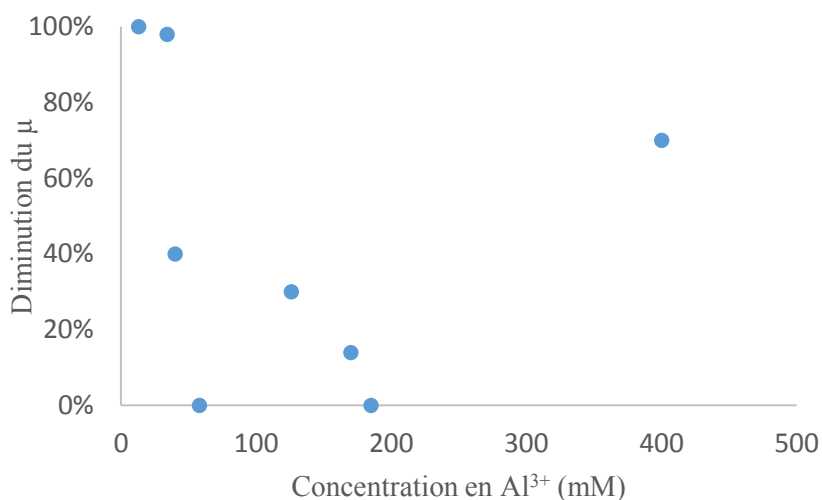


Figure 44. Diminution de la vitesse spécifique de croissance en fonction de la concentration en Al^{3+} . 100% est une inhibition total, 0% une inhibition nulle. Données du Tableau 18.

Comme le montre le Tableau 18, des cultures essentiellement pures d'une souche d'*Acidithiobacillus* ont été utilisées dans les tests d'inhibition utilisant les SOB. Mise à part une partie de l'étude réalisée par Herisson (2012), aucun test n'a été réalisé sur les consortiums de bactéries. De plus, aucun test n'a été réalisé à partir de microorganismes ayant participé à la biodétérioration d'une matrice cimentaire. Comme expliqué en Partie 2, à la surface de la matrice cimentaire (avec une teneur élevée en calcium) le pH est élevé, mais il diminue le long de la profondeur du biofilm au cours du temps en raison de la production d'acide sulfurique biogénique et d'une capacité tampon décroissante de la matrice cimentaire. En conséquence, une succession de communautés microbiennes responsables de la production d'acide sulfurique a été observée (Okabe et al., 2007). Cette diversité microbienne et cette capacité d'adaptation doivent être prises en compte lors de la mise en œuvre d'un test d'inhibition visant le milieu de l'assainissement. La durée de l'expérience est également une caractéristique importante pour la validité d'un test d'inhibition. En effet, les microorganismes et les populations microbiennes ont une grande capacité d'adaptation à divers inhibiteurs. Dans le réseau d'assainissement, le temps caractéristique par rapport aux processus microbiens est de l'ordre de plusieurs mois. Par conséquent, l'acclimatation de la population microbienne au cours d'un test d'inhibition semble nécessaire, même si elle n'a pas été prise en compte par des études antérieures (Tableau 18).

Les méthodes utilisées pour évaluer l'effet inhibiteur d'un composé spécifique sur les bactéries sont un deuxième sujet de préoccupation. Les méthodes pour quantifier l'inhibition sont nombreuses et basées sur la comparaison des mesures de croissance en présence ou en l'absence du composé ciblé. La croissance bactérienne peut être évaluée par la quantification de l'évolution de la masse bactérienne ou du nombre de cellules, des variations de la vitesse de consommation du substrat ou de la production de métabolites ou d'une activité enzymatique (Dalzell et al., 2002), de l'activité respirométrique (Vanrolleghem et al., 1994), de la luminescence bactérienne, etc. La technique la plus utilisée est la respirométrie, basée soit sur la quantification du taux de consommation d'oxygène (OUR) (Spanjers et al., 1998), soit le taux de production de dioxyde de carbone (Spérandio et al., 1999) de la culture. Associée à la DCO et à d'autres équilibres élémentaires, la mesure de l'OUR permet une estimation précise de la cinétique et des paramètres stœchiométriques de la croissance microbienne, même dans le cas de cultures mixtes. Ces techniques ont été appliquées avec succès pour caractériser les activités sulfo-oxydantes (Mora et al., 2016; Peyre Lavigne, 2014). Néanmoins, une augmentation de l'OUR peut être observée à la suite d'un pic de concentration de composés inhibiteurs (Chen et al., 2000; Low et al., 2000). Par conséquent, une attention particulière doit être prise à la distinction entre la consommation d'oxygène due à la croissance et celle due aux processus endogènes et à la maintenance (Mignone and Donati, 2004; Van Bodegom, 2007). D'une manière similaire, une augmentation de la force ionique dans le liquide peut conduire à une augmentation des besoins en énergie de maintenance pour restaurer par exemple un équilibre de pression osmotique. Par conséquent, dans l'étude de l'effet de la croissance de l'aluminium, il faut distinguer entre un effet inhibiteur directement lié à Al^{3+} et un effet indirect d'augmentation de la concentration en sel. Dans le Tableau 18, les concentrations pour les composés d'aluminium testés par les auteurs vont de 13 mM à 400 mM d' Al^{3+} . Ceci conduit en termes de force ionique de 240 mM à 4000 mM selon le composé d'aluminium qui a été considéré dans l'essai. En conséquence, l'attribution, à l'aluminium, de l'effet inhibiteur observé

par Fisher et al. (2002) peut être questionné en raison de la concentration importante de sel ajouté. Afin de dissocier les effets induits par un ajout de sel d'aluminium, une expérience de contrôle avec une concentration de NaCl conduisant à une force ionique similaire à celle induite par l'addition de sel d'aluminium doit être effectuée. Ceci a bien été réalisé par Watling et al. (2012) (Tableau 18).

Un troisième point de vigilance pour un test d'inhibition est la capacité de contrôler précisément les conditions de culture et en particulier les paramètres physico-chimiques dans le milieu liquide. Dans le cas de l'évaluation de l'effet de l'aluminium sur des activités sulfo-oxydantes, l'effet du pH dans la gamme de 1,5 à 4 devrait être testé. La première raison est que la réponse biologique à un métal dissous dépend de la concentration en ions métalliques libres en solution (Morel and Hering, 1993). Par conséquent, en considérant les équilibres chimiques de l'aluminium et des hydroxydes d'aluminium par rapport au pH, un pH inférieur à 4 doit être maintenu afin de mesurer l'influence de la concentration d' Al^{3+} libre sur l'activité microbienne ciblée. La seconde raison repose sur la représentabilité des microorganismes sélectionnés et de leur comportement métabolique fortement dépendant du pH comme observé par Gutiérrez-Padilla et al. (2010). De plus, les SOM sont généralement des microorganismes aérobies autotrophes qui ont besoin de CO_2 et d' O_2 en excès pour atteindre leur taux de croissance spécifique maximal. Toute limitation des éléments nutritifs entraînera une diminution de l'activité microbienne qui pourrait être interprétée à tort comme un effet inhibiteur.

En microbiologie, la concentration minimale inhibitrice (MIC) est la concentration d'un composé chimique à laquelle il empêche la croissance visible d'une bactérie (en d'autres termes, à laquelle il a un effet bactériostatique). C'est un moyen traditionnel pour définir le niveau de résistance d'un microorganisme à un composé. Un autre modèle d'inhibition est l'utilisation de l'IC50. La concentration inhibitrice médiane (IC50) est une mesure de l'efficacité d'une substance à inhiber une fonction biologique ou biochimique spécifique. Elle indique quelle quantité d'une substance est nécessaire pour inhiber de moitié un processus biologique donné. Seul Aston et al. (2010) utilisent cet indicateur. Certains auteurs donnent le terme vague « d'inhibition » ne précisant pas quel modèle est utilisé. Enfin, la majorité des études donnent simplement, pour une concentration donnée, le taux d'inhibition de la croissance ou de la vitesse de croissance et le temps de latence avec lequel la croissance débute.

En conclusion, l'effet inhibiteur de l'aluminium sur les bactéries sulfo-oxydante reste à confirmer en prenant notamment en compte le type de microorganismes étudiés (consortium microbien ou souche pure), l'acclimatation possible des bactéries, la différenciation de l'effet inhibiteur et d'un effet de force ionique et la forme sous laquelle est présent l'aluminium.

Par ailleurs, une bactérie croît à une vitesse maximale pour un certain domaine de pH, et une modification de ce domaine peut engendrer une diminution drastique de sa vitesse de croissance et donc une inhibition. En l'occurrence, la présence du gel d'aluminium à la surface des matériaux à base de CAC induit un pH de surface fixé par ce gel aux alentours de $\sim 3/4$. La Figure 45 schématise les domaines de croissance des ASOB et NSOB et le pH fixé par la présence d' AH_3 .

On observe que lorsque le gel d' AH_3 est présent, le pH minimal est fixé autour de 3,5-4. Herisson et al. (2014) et Saucier et Lamberet (2009) expliquent que le pH étant autour de 3,5,

les bactéries resteraient hors de leur zone de croissance optimale, ce qui induirait une inhibition de l'activité sulfo-oxydante (Gutiérrez-Padilla et al., 2010; Herisson et al., 2014a; Saucier and Lamberet, 2009). De plus, Hormann et al. (1997) ont montré par analyse de densité cellulaire que la colonisation bactérienne est plus importante dans le cas du CEM I que dans celui du CAC. Ceci met en évidence que les ciments alumineux ont une influence sur les bactéries ou leur activité.

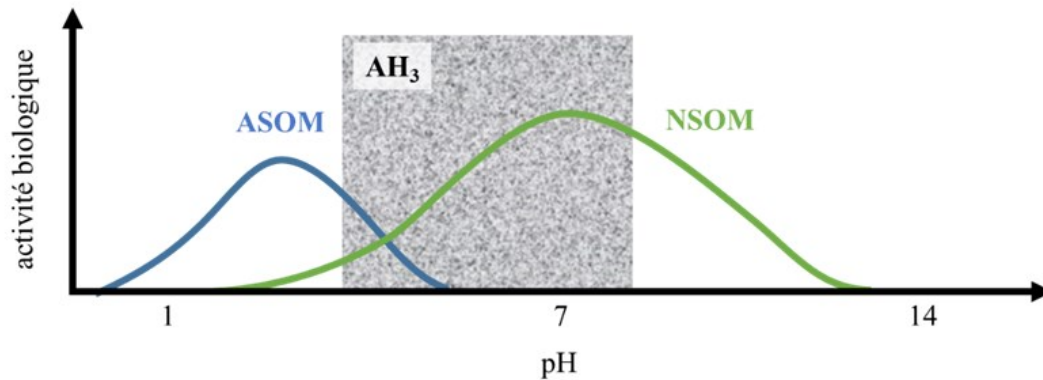


Figure 45. Schéma des domaines de croissance des bactéries neutrophiles et acidophiles sulfo-oxydantes ainsi que la zone de stabilité du gel d' AH_3 formé lors de la biodétérioration d'un ciment alumineux (donnée des pH de croissance : de (Roberts et al., 2002))

Une autre explication donnée par Miokono (2013) serait un effet cinétique sur la succession de population bactérienne (entre bactéries neutrophile et acidophile) (Miokono, 2013). Le pH étant tamponné par l' AH_3 aux alentours de 3,5 dans le cas d'un CAC mais pas dans le cas d'un CEM, le développement des bactéries acidophiles serait retardé. L'intensité de l'attaque acide induite par les bactéries acidophiles est plus importante que celle induite par les bactéries neutrophiles (De Muynck et al., 2009; Islander et al., 1991). La détérioration accentuée du matériau débiterait donc plus tardivement.

6.3. Synthèse des mécanismes de résistance à la biodétérioration et rôle de l'aluminium

En conclusion, la meilleure résistance des CAC semble être portée par l'aluminium. D'une part, lors de la biodétérioration d'un CAC, la décalcification de la matrice cimentaire induit la formation d'un gel d'alumine stable sur une large gamme de pH. La propriété barrière du gel permet la limitation de la pénétration des sulfates dans la matrice cimentaire alumineuse. De plus, le pH fixé par ce gel d'alumine (3,5/4) n'est pas un pH optimal de croissance des ASOB et il permet de retarder la croissance des bactéries acidophiles. Dans le cas d'un CAC il y aurait donc une inhibition des bactéries par le matériau grâce au gel d' AH_3 . Un second mécanisme est la capacité de neutralisation supérieure des CAC comparée aux matériaux à base de ciment Portland, qui leur permet de mieux résister à l'acide sulfurique produit par les bactéries. Enfin, malgré les incertitudes de méthodes explicitées dans la Partie 6.2, il semblerait que les SOB soient inhibées par l'aluminium.

Partie 7. Conclusions

Cette étude bibliographique a pour objectif de mieux comprendre les enjeux de la biodétérioration en réseau d'assainissement, les processus menant à l'installation d'un milieu agressif pour les revêtements cimentaires, les mécanismes de détérioration ainsi que les hypothèses de mécanismes de résistance. Ceci passe par la connaissance des compositions des matériaux cimentaires et de leur devenir lorsqu'ils sont soumis à l'environnement agressif tel que les réseaux d'assainissement.

Au sein du réseau, la stagnation des effluents et les canalisations sous pression induisent la présence de zone anaérobie, ce qui engendre la production d' H_2S par les bactéries sulfato-réductrices. L' H_2S diffuse dans la partie aérienne des canalisations puis condense à la surface des parois. Des bactéries sulfo-oxydantes se développent alors et oxydent le soufre induisant au final la production d'acide sulfurique. L'attaque acide biogénique provoque la lixiviation de la matrice cimentaire et si la saturation est atteinte une précipitation de gypse et d'ettringite. Les études *in-situ* et les études en laboratoires ont montré que les matériaux à base de ciment alumineux (CAC) étaient beaucoup plus résistants que les matériaux à base de ciment Portland (CEM I). Les hypothèses expliquant ceci sont centrées sur l'aluminium, présent en bien plus grande proportion dans les CAC.

D'une part, un effet bactériostatique est avancé, l'aluminium présent en solution suite à la lixiviation de la matrice cimentaire serait inhibiteur des bactéries sulfo-oxydante limitant ainsi la production d'acide sulfurique. Cependant, une lecture approfondie de la littérature sur ce sujet révèle que cet effet reste à confirmer. Aucune étude n'est portée sur les effets long terme de l'aluminium et sur la capacité des SOB à s'acclimater à leur environnement. De plus, peu d'études caractérisent la nature de l'inhibition par l'aluminium et presque tous les auteurs utilisent des souches pures plutôt que des consortiums microbiens réels.

Une seconde raison de la résistance est centrée sur la phase alumineuse $\text{Al}(\text{OH})_3$ formée lors de la biodétérioration d'un ciment alumineux. Cette phase est stable sur une large gamme de pH et permet de garder le milieu à un pH de $\sim 3,5$. Ce pH correspond à un pH non optimal pour la croissance des bactéries sulfo-oxydantes acidophiles, ce qui induirait aussi un retardement dans la succession des populations bactériennes. Il semblerait donc qu'en fonction de la composition du matériau, il y ait une différence de colonisation bactérienne. Les ciments alumineux retarderaient la dynamique de population, ce qui ralentirait l'activité bactérienne et la production d'acide sulfurique. De plus, certaines études ont montré une colonisation bactérienne plus importante dans le cas des CEM I que dans celui des CAC. L'effet bactériostatique ne serait donc pas seulement dû à l'aluminium en solution mais aussi à celui contenu au sein du matériau.

Par ailleurs, lors de la décalcification des CAC induite par l'attaque acide biogénique, un surplus d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ est formé, ce qui viendrait combler la porosité et accentuerait les propriétés de barrière de diffusion du gel d' AH_3 , limitant ainsi la pénétration du sulfate et de l'acide. La diffusion des espèces agressives à travers les matériaux pourrait donc expliquer en partie le meilleur comportement des ciments alumineux.

Enfin, les matériaux à base de ciment alumineux ont une capacité de neutralisation plus importante et aurait une réactivité des phases plus faible que les matériaux à base de ciment Portland. Malheureusement les données thermodynamiques sont théoriques et ne prennent pas en compte la complexité du système (couplage de réaction biologique et chimique dans le système biofilm/matériau cimentaire/eau).

Dans toutes ces hypothèses l'aluminium est central. La meilleure compréhension du comportement des matériaux dans les réseaux d'assainissement passe donc par la détermination du rôle de l'aluminium dans les interactions entre le biofilm et les matériaux cimentaires (sur le développement bactérien, l'activité sulfo-oxydante,...) et son devenir lors de la biodétérioration (comportement des matériaux face à l'attaque acide biogénique).

Chapitre II : Plan d'expérience

La revue bibliographique présentée dans le chapitre I, présente les processus menant à un environnement agressif pour les matrices cimentaires dans les réseaux d'assainissement et les conséquences de l'attaque d'acide sulfurique biogénique pour les matrices cimentaires. Les études menées sur le terrain et en laboratoire ont montré que les matériaux à base ciments alumineux (CAC) étaient beaucoup plus résistants que les matériaux à base de ciment Portland (OPC). L'étude bibliographique mène à la conclusion que cette meilleure résistance des ciments riches en aluminium pourrait s'expliquer par différentes hypothèses globalement centrées sur la teneur élevée en aluminium de ces liants. Elles sont basées sur trois axes principaux, l'effet bactériostatique de l'aluminium relargué en solution, l'effet bactériostatique de l'aluminium contenu dans le matériau et les propriétés physico-chimique du matériau (sain et détérioré) :

- D'une part, l'aluminium relargué par les matériaux aurait un effet inhibiteur sur les microorganismes, mais la littérature ne permet pas de conclure rigoureusement sur le potentiel inhibiteur de l'aluminium en solution sur les bactéries sulfo-oxydantes. Plus précisément, aucune étude ne traite de la capacité des bactéries à s'adapter à leur environnement sur le long terme et ne caractérise que l'effet à court terme. De plus, peu d'études concernent des consortiums microbiens réels (impliquant une plus grande biodiversité et une meilleure représentativité) et enfin la caractérisation de l'effet inhibiteur est souvent trop succincte.
- Un autre point révélé par la revue bibliographique qui pourrait expliquer la meilleure résistance des matrices cimentaires alumineuses en condition d'assainissement serait l'influence de l'aluminium contenu dans le matériau sur les micro-organismes. Les ciments alumino-calciques auraient la capacité d'affecter le développement des microorganismes à leur surface et d'inhiber en partie l'activité microbienne, diminuant ainsi le flux d'acide sulfurique biogénique subi. Ainsi, la concentration en aluminium et les propriétés des matériaux auraient une influence sur la résistance des matériaux.
- Enfin, la résistance des matériaux cimentaires riche en aluminium pourrait résider dans leurs propriétés physico-chimiques pour résister à l'attaque acide biogénique. Premièrement, ces matériaux semblent être plus stables chimiquement que les matériaux à base de ciment Portland ordinaire. Deuxièmement, lors de la biodétérioration des matrices cimentaires alumineuses, un gel d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ est formé. Ce gel, en plus d'être très stable sur une large gamme de pH, aurait des propriétés de barrière à la diffusion. De plus, la détérioration des phases hydratées entraîne la production d' AH_3 secondaire qui viendrait combler la porosité et accentuer cet effet barrière. La diffusion serait alors un des phénomènes régissant la détérioration des matériaux cimentaires. Enfin, les ciments à base de CAC ont une capacité de neutralisation de l'acide plus importante, ce qui permet de neutraliser une part plus importante d'acide biogénique et permettrait d'être plus résistant à un environnement d'assainissement.

Ces hypothèses de la littérature demandent certains points d'éclaircissements, que ce soit sur la caractérisation du caractère bactériostatique de l'aluminium et des matériaux à base de ciment alumineux, ou sur la compréhension des mécanismes de résistance à l'attaque acide et des paramètres clefs gouvernant la détérioration.

Le chapitre III présente l'étude du potentiel inhibiteur de l'aluminium. L'influence d' Al^{3+} sur des micro-organismes sulfo-oxydants a été étudié par respirométrie. Cette méthode, couplée à

la modélisation, permet d'estimer le taux maximal spécifique de croissance et le rendement d'oxydation. Ceci permet alors de différencier la respiration due à la croissance des micro-organismes de celle due à la maintenance. Des consortiums microbiens issus de boues de station d'épuration ont été sélectionnés en condition inerte (pas de présence d'aluminium ni forte concentration en sel) ou sur un matériau cimentaire alumineux, à un pH de 4 ou de ~2. Ces conditions permettent d'étudier différentes populations correspondant à la dynamique de population observée lors de la biodétérioration de matrice cimentaire en réseau d'assainissement, et d'étudier l'influence d'une pré-acclimation à l'aluminium sur le potentiel inhibiteur d' Al^{3+} . Des expériences ont été menées par ajout d' $AlCl_3$ ou ajout de $NaCl$, afin de déterminer le mécanisme d'inhibition et si l'effet inhibiteur est spécifique à Al^{3+} . Enfin, les expériences ont été réalisées sur plusieurs jours et avec des ajouts successifs de composé inhibiteur afin de déterminer la capacité d'adaptation des microorganismes.

Les chapitres suivants concernent les interactions entre les matériaux cimentaires et les micro-organismes. Pour réaliser cette étude, des pâtes de ciments à base de CEM I blanc (Lafarge) et de laitier broyé de haut fourneau (GGBS-Ecocem) ont été coulées. Le laitier de haut fourneau contient une concentration en aluminium plus importante que le CEM I. Celui-ci est utilisé en substitution du CEM I blanc (0, 30, 50, 70 et 95% de GGBS) afin d'avoir une palette de concentration en aluminium allant d'environ 2% à 11% massique en Al_2O_3 . En outre ces mélanges ont été choisis afin de balayer les différentes catégories de liant type ciment Portland avec addition de GGBS définies dans l'EN 197-1 de type CEM III avec différents taux de substitution de GGBS. Ainsi, le liant avec 30% de GGBS correspond à un CEM II/B, celui avec 50% de GGBS à un CEM III/A, le taux de substitution de 70% à un CEM III/B et enfin celui à 95% de GGBS à un CEM III/C. Il a été choisi d'utiliser un ciment blanc afin de limiter la quantité en fer présent dans le ciment.

Pour compléter cette série, des pâtes de ciment à base de CAC (Secar 51 ou Calcoat-Kerneos) ont également été fabriquées et ont permis d'atteindre des teneurs en aluminium élevées de l'ordre de 52% en Al_2O_3 .

Ces différents types de formulations conduisent nécessairement à des différences d'assemblage des phases minéralogiques. La substitution de laitier au CEM I introduit notamment un appauvrissement de la proportion des phases riches en calcium ainsi qu'une part croissante de grains anhydres de laitier n'ayant pas réagi. L'utilisation de liants de type CAC introduit des phases minéralogiques et des réactivités des phases anhydres totalement différentes de celles rencontrées dans les systèmes Portland-GGBS. En outre, il est connu qu'une cure thermique initiale (16h) lors de l'hydratation des pâtes de CAC conduit à un assemblage différent de celui observé avec une cure standard à température ambiante. Ce phénomène décrit dans le chapitre I correspond à la conversion d'hydrates métastables en hydrates stables. A 20°C le ciment alumineux s'hydrate en C_3AH_6 , AH_3 , en phases métastables : CAH_{10} et C_2AH_8 (en faible proportion) et il persiste des anhydres résiduels, alors qu'à 70°C le produit d'hydratation est composé uniquement de C_3AH_6 , d' AH_3 et d'anhydres résiduels. On aura alors une même composition chimique mais une différence au niveau de la composition des phases hydratées. Outre des modifications minéralogiques, la mise en œuvre de ces conditions de cure différentes peut conduire à des modifications de la porosité.

Le chapitre IV présente donc la caractérisation des matériaux de références étudiés dans ce projet de thèse (CEM I, CEM II/B, CEM III/A, CEM III/B, CEM III/C et CAC). Ainsi que le protocole de biodétérioration et les méthodes d'analyses des solutions, des populations microbiennes et des matériaux.

Le chapitre V présente l'étude de l'influence de la nature physico-chimique des matériaux (et plus particulièrement de l'aluminium) sur le développement des micro-organismes. Les matériaux cités précédemment ont été exposés au BAC test, protocole de biodétérioration de matrice cimentaires développé au sein de l'INSA de Toulouse. Le BAC test a été optimisé pour représenter des conditions sévères de biodétérioration (conditions de croissance favorables au développement de microorganismes sulfo-oxydants, temps de séjour important). Les matériaux présentent des concentrations croissantes en aluminium et un assemblage de phases minéralogiques différent, permettant l'analyse du rôle de l'aluminium (en termes de concentration et de formes minéralogiques) sur le développement des micro-organismes. L'installation de l'activité microbienne, le développement des biofilms, la morphologie des micro-organismes ainsi que la sélection des populations bactériennes au cours du temps ont été analysés pour chaque matériau. Deux inocula ont été testés, le premier est une boue de station d'épuration diluée. Le second est un consortium microbien sulfo-oxydant, issu d'une boue de station d'épuration, pre-sélectionné en réacteur (il est composé en majorité de bactéries sulfo-oxydantes).

Le chapitre VI présente l'étude de l'influence des propriétés physico-chimiques des matériaux sur le comportement des matériaux face à l'attaque acide biogénique. La biodétérioration des matériaux cités précédemment, et exposés au BAC test, a été étudiée. La lixiviation des matrices a été suivie durant la biodétérioration et la composition chimique et minéralogique des matériaux a été analysée après la biodétérioration. L'influence de la concentration en aluminium et des propriétés physico-chimique des matrices (porosité, capacité de neutralisation, réactivité,...) a été mise en relation avec le comportement des matrices afin de déterminer les paramètres clefs gouvernant la biodétérioration des pâtes de ciment exposées au BACtest et de comprendre les mécanismes de détérioration et de résistance des différents matériaux.

La discussion générale permet de faire le point sur les phénomènes mis en jeu lors de la biodétérioration et de comparer les résultats obtenus par expérience à une modélisation de la biodétérioration. Le modèle (Peyre Lavigne et al. (2018)) prend en compte le développement de micro-organismes à la surface des matériaux et le comportement des matrices cimentaires face à l'attaque acide biogénique.

Ces différentes expériences permettent de mieux comprendre le rôle de l'aluminium dans les interactions entre les microorganismes et les matériaux cimentaires en conditions d'assainissement et d'approfondir les phénomènes de biodétérioration ainsi que les mécanismes de résistance des matériaux cimentaires dans de tels environnements.

Chapitre III : Étude en réacteur du potentiel inhibiteur de l'aluminium sur des bactéries sulfo-oxydantes

Partie 1. Introduction

L'aluminium est décrit dans la littérature comme un composé ayant un impact négatif sur les organismes vivants. L'impact sur les microorganismes est expliqué par différents effets, comme présenté dans le Tableau 19 (Piña and Cervantes, 1996). Comme il a été présenté dans l'étude bibliographique partie I.6.2, l'aluminium est considéré comme responsable de la résistance des matériaux à forte teneur en aluminium car il induirait entre autres un effet bactériostatique. Cependant, le potentiel inhibiteur de l'aluminium nécessite certains points d'éclaircissement, en particulier sur l'activité microbienne sulfo-oxydante (principal vecteur de la biodétérioration en réseaux d'assainissement). Ceci permettra de mieux comprendre les interactions entre les microorganismes et l'aluminium solubilisé lors de la détérioration des matériaux cimentaires en réseaux d'assainissement.

Tableau 19. Mécanismes de toxicité de l'aluminium dans les microorganismes ((Piña and Cervantes, 1996)

Mécanismes	Processus cellulaire affecté
Acidification du milieu	Homéostasie ionique Structure/fonction des macromolécules
Liaison aux membranes des composés	Transport membranaire
Liaison aux enzymes ou au substrat	Processus enzymatiques
Substitution du magnésium	Processus métabolique
Inhibition du transport ionique	Homéostasie ionique
Liaison à l'ADN	Réplication/transcription de l'ADN
Liaison à l'ATP	Processus demandant de l'énergie
Inhibition de la synthèse d'ATP	Processus métabolique

Premièrement, les méthodes utilisées dans l'étude de l'inhibition de l'aluminium sur des SOM ne sont pas toujours bien décrites ou bien contrôlées (méthode d'évaluation de la croissance, prise en compte de la maintenance cellulaire, température, pH, O₂, CO₂, ...), ce qui interroge sur les résultats obtenus et surtout sur leur extrapolation terrain. Deuxièmement, aucune étude de la littérature ne traite de l'acclimatation des bactéries et de leur adaptation après l'ajout de l'aluminium. Ceci étant, les canalisations d'assainissement sont conçues pour durer plus de 30 ans (Smith et al., 1991), les échelles de temps sont donc propices à la sélection ou l'acclimatation des microorganismes les mieux adaptés. Enfin, toutes les études recensées ont été réalisées avec des souches pures limitant la généralisation des résultats, en particulier dans le cas de consortia microbiens complexes tels que ceux rencontrés en assainissement. Lors de l'attaque du matériau, le pH de surface va diminuer progressivement de ~12 à 2 grâce à une réaction abiotique, puis à une succession de populations microbiennes. L'étude sur différents consortia microbiens sélectionnés dans des conditions proches des conditions des réseaux d'assainissement serait donc pertinente.

Dans le but de réaliser une étude du potentiel inhibiteur de l'aluminium sur des SOM, nous allons utiliser la modélisation couplée à des mesures de respirométrie en condition idéale de croissance (excès d'O₂, CO₂, nutriments, pH contrôlé, température constante). Ceci nous permettra de remonter aux paramètres spécifiques des microorganismes ; de comparer, en fonction d'ajouts dosés d'aluminium, l'évolution des valeurs des paramètres stoechiométriques et cinétiques quel que soit leur mode de croissance ou leur nature ; et de différencier les

processus de croissance et de maintenance. Les expériences sont réalisées sur plusieurs jours, afin de permettre aux bactéries de s'acclimater et de différencier un effet permanent d'un effet temporaire. Par ailleurs les tests ont été réalisés sur des microorganismes développés en condition inerte (pas d'aluminium ou autre sel en dehors des nutriments nécessaires à la croissance) et sur un ciment alumineux (présence de fortes concentrations en aluminium) pour déterminer l'impact d'une pré-acclimatation des SOM à l'aluminium. Enfin, les populations bactériennes étudiées seront issues de boues de stations d'épuration acclimatées en réacteur ou de biofilms développés en laboratoire, via un protocole expérimental (BAC Test) visant à reproduire les mécanismes majeurs de la biodétérioration en réseaux d'assainissement (voir chapitre bibliographique), et ce afin d'évaluer le potentiel inhibiteur de l'aluminium sur l'activité sulfo-oxydante. Les études sont aussi réalisées sur des consortia développées à deux pH différents : à un pH dit « faiblement acide » pH 4 pour les biofilms, et un pH dit « fortement acide » ~ pH 2 pour les cultures libres.

Partie 2. Choix et description de la méthode

2.1. Choix de la méthode

Comme il a été présenté dans le chapitre bibliographique, l'évaluation du potentiel inhibiteur de l'aluminium sur les SOB reste encore à confirmer et demande de nombreux points de vigilance. Les choix de la méthode et des conditions d'analyse sont détaillés ci-dessous.

Tout d'abord, pour ce qui est de l'inoculum considéré, nous avons choisi d'utiliser un consortium microbien sélectionné dans des conditions proches de celles du champ réel (utilisation du BAC test ou sélection en réacteur d'une boue de station d'épuration). Ceci permet de prendre en compte la biodiversité qui peut exister en réseau d'assainissement. Aussi, les expériences ont été réalisées à différents pH (4 et ~2) afin de considérer le gradient de pH qui existe entre le biofilm et la surface du matériau dans la quantification du potentiel inhibiteur de l'aluminium. De plus, contrairement à ce qui a été réalisé dans la littérature, les expériences ont été conçues pour prendre en compte la capacité d'adaptation des micro-organismes et de quantifier aussi bien l'effet court que long terme de l'inhibition. Les concentrations testées dans notre étude, allant jusqu'à 100mM, ont été choisies afin d'être représentatives des concentrations pouvant être observables dans des conditions d'assainissement. A titre d'échelle, Herisson (2012) mesure la concentration en aluminium dans des canules plantées dans des mortiers exposés à un réseau d'assainissement. L'eau condense dans la canule, coule au fond et stagne : la concentration mesurée par Hérisson est donc potentiellement sur-concentrée. Il mesure une inhibition à partir de 13mM et trouve des concentrations allant jusqu'à 130mM pour les CAC. D'autre part, lors de l'utilisation du BAC test qui est un test de biodétérioration accélérée en laboratoire, Peyre Lavigne et al. atteignent des concentrations allant jusqu'à 0,5mM (Peyre Lavigne et al., 2015). Par ailleurs, afin de limiter la modification de la force ionique avec l'ajout d'aluminium, nous avons favorisé le chlorure d'aluminium plutôt que le sulfate d'aluminium. En effet, 100mM en Al^{3+} induit une force ionique de 600mM avec $AlCl_3$ et 750mM avec $Al_2(SO_4)_3$. Enfin, pour différencier un effet inhibiteur dû à Al^{3+} d'un effet dû à une modification brutale de la force ionique, des tests d'inhibition ont été réalisés avec du chlorure de sodium.

Outre les points de vigilance abordés dans la revue bibliographique, les méthodes utilisées pour évaluer l'effet inhibiteur d'un composé spécifique sur les microorganismes sont un sujet de préoccupation. La technique la plus utilisée est la respirométrie, basée soit sur la quantification du taux de consommation d'oxygène (OUR) (Spanjers et al., 1998), soit le taux de production de dioxyde de carbone (Spérandio et al., 1999) de la culture. Associée à la DCO et à d'autres équilibres élémentaires, la mesure de l'OUR permet une estimation précise de la cinétique et des paramètres stœchiométriques de la croissance microbienne, même dans le cas de cultures mixtes. Ces techniques ont été appliquées avec succès pour caractériser les activités sulfo-oxydantes (Mora et al., 2016 ; Peyre Lavigne, 2014). Nous avons donc choisi d'utiliser cette méthode afin de quantifier l'inhibition. On peut noter qu'une augmentation de l'OUR peut être observée à la suite d'un pic de concentration de composés inhibiteurs (Chen et al., 2000 ; Low et al., 2000). Par conséquent, une attention particulière doit être portée à la distinction entre la consommation d'oxygène due à la croissance et celle due aux processus endogènes et à la maintenance (Mignone and Donati, 2004 ; Van Bodegom, 2007). La mesure du rendement d'oxydation permet de suivre l'évolution de la maintenance avec l'ajout de composés inhibiteurs et de confirmer la présence ou non d'une inhibition.

Un autre point de vigilance pour un tel test est la capacité de contrôler précisément les conditions de culture et en particulier les paramètres physico-chimiques dans le milieu liquide. Dans le cas de l'évaluation de l'effet de l'aluminium sur des activités sulfo-oxydantes, l'effet du pH dans la gamme de 1,5 à 4 devrait être testé. La première raison est que la réponse biologique à un métal dissous dépend de la concentration en ions métalliques libres en solution (Morel and Hering, 1993). Par conséquent, en considérant les équilibres chimiques de l'aluminium et des hydroxydes d'aluminium par rapport au pH, un pH inférieur à 4 doit être maintenu afin de mesurer l'influence de la concentration d' Al^{3+} libre sur l'activité microbienne ciblée. La seconde raison repose sur la représentativité des microorganismes sélectionnés et de leur comportement métabolique fortement dépendant du pH, comme observé par Gutiérrez-Padilla et al. (2010). De plus, les SOM sont généralement des microorganismes aérobies autotrophes qui ont besoin de CO_2 et d' O_2 en excès pour atteindre leur taux de croissance spécifique maximal. Toute limitation des éléments nutritifs entraînera une diminution de l'activité microbienne qui pourrait être interprétée à tort comme un effet inhibiteur. Une attention particulière a donc été prise dans nos tests d'inhibition afin de contrôler les conditions opératoires pour ne pas induire de limitation autre que celle due au substrat souffré.

2.2. Plan d'expérience

Tout d'abord, l'effet inhibiteur a été étudié sur des microorganismes développés en biofilms sur un matériau « inerte » de polyéthylène dans des conditions de faibles acidités, ainsi que sur des SOM développées sur un matériau à base de ciment alumineux (CAC) dans les mêmes conditions. Les bactéries développées sur le CAC se sont alors développées dans des conditions moins favorables avec la présence d'une forte concentration d'aluminium et autres sels. (i) La comparaison des deux inhibitions nous permet donc d'évaluer l'influence d'une pré-acclimatation à l'aluminium sur la résistance des microorganismes à une inhibition de chlorure d'aluminium.

L'effet inhibiteur de l'aluminium a ensuite été évalué sur des microorganismes développés en culture libre en réacteur sans pré-acclimatation dans des conditions de fortes acidités. (ii) La

comparaison de l'inhibition de l'aluminium sur des SOM développées sans pré-acclimatation dans des conditions de forte acidité ou de faible acidité permet de comparer le potentiel inhibiteur sur des populations ayant été développées dans des conditions différentes.

(iii) Enfin, les tests d'inhibition du chlorure d'aluminium sur des SOM développées dans des conditions de fortes acidités ont été confrontés à l'inhibition de SOM provoquée par du chlorure de sodium afin de discerner l'effet spécifique de l'aluminium de l'effet d'une modification subite de la force ionique du milieu. La Figure 46 récapitule le plan d'expérience pour évaluer le potentiel inhibiteur de l'aluminium sur les SOM avec l'origine des consortiums étudiés en fonction des objectifs.

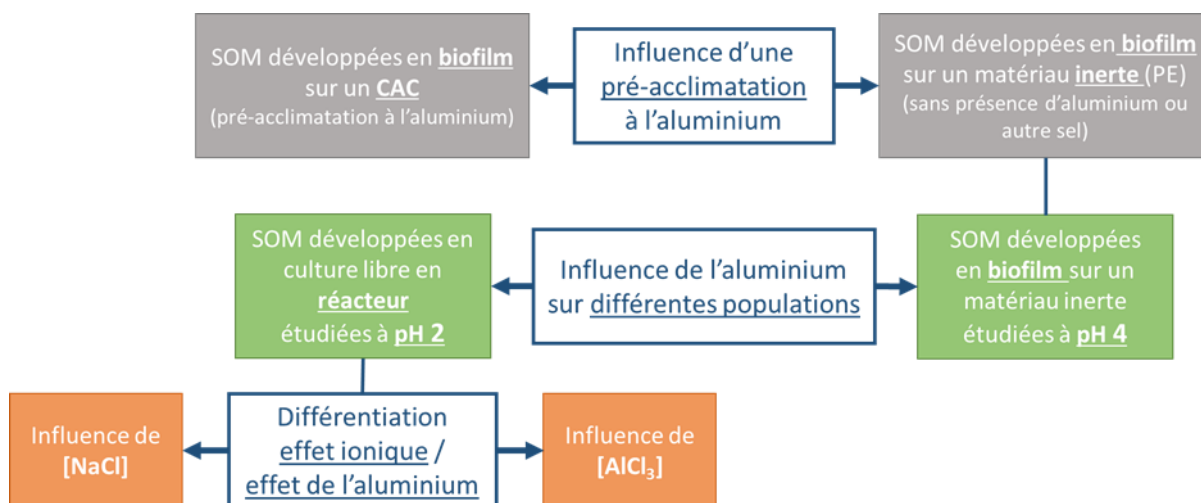


Figure 46. Récapitulatif du plan d'expérience pour évaluer le potentiel inhibiteur de l'aluminium sur des SOM.

Ces trois axes : influence d'une pré-acclimatation, influence sur différentes populations, différenciation entre un effet de la modification subite de la force ionique et d'un effet direct de l'aluminium, permettront de conclure sur le potentiel inhibiteur de l'aluminium présent en solution dans les réseaux d'assainissement à la suite de la lixiviation des matrices cimentaires à l'échelle local des bactéries.

2.3. Méthode

2.3.1. Description de la méthode

Les paramètres visés sont le taux maximum spécifique de croissance (μ_{\max}) et le rendement d'oxydation ($Y_{O/S}$) pour nous permettre de quantifier la croissance des microorganismes et la maintenance.

Les paramètres ont été estimés, par un système de respirométrie ouverte, à partir des mesures en ligne du taux de consommation d'oxygène (oxygen uptake rate : OUR) pour des pulses successifs de substrats soufrés. Le rendement est défini par la quantité molaire d'oxygène consommé sur la quantité de soufre consommé. Il donne donc un rapport quantité de donneur d'électrons par quantité d'accepteur d'électrons consommés. Comme expliqué dans l'étude bibliographique, une augmentation de la maintenance se traduit par une surconsommation du donneur d'électrons, donc une augmentation du $Y_{O/S}$. La période pour l'estimation de μ_{\max} correspond au minimum au temps de culture pour obtenir un doublement de la population. Le

μ_{\max} a été obtenu en ajustant un modèle développé sur AQUASIM® avec le modèle expérimental. $Y_{o/s}$ (molO₂ / molS₄O₆) a été déterminé pour chaque impulsion de substrat en divisant la quantité de dioxygène consommée par la quantité de tétrathionate consommée.

2.3.2. Analyses

Pour les analyses des biofilms développées sur des matériaux via le BAC test : Les biofilms ont été développés durant 2 mois, nourrit au goutte à goutte à 80 ml/h avec une solution nutritive contenant : NH₄Cl, 2.7 mg.l⁻¹; Na₃(PO₃)₃, 1 mg.l⁻¹; MgCl₂.6H₂O, 1.3 mg.l⁻¹; FeCl₃.6H₂O, 0.07 mg.l⁻¹; MnCl₂.H₂O, 0.08 mg.l⁻¹ and Oligo-éléments et K₂S₄O₆, 687 mg.l⁻¹ (P2926-Aldrich). Après 2 mois, les biofilms ont été prélevés à l'aide d'une pincette tout en injectant de l'eau distillée sur la partie supérieure. Ils ont ensuite été transvasés dans un bécher contenant 100mL d'eau distillée et la solution nutritive, puis soumis à un vortex durant 15 secondes de sorte de disperser les microorganismes sans détruire les cellules. La suspension est ensuite introduite dans le réacteur de 1,6L afin de réaliser l'étude d'inhibition. La température du réacteur est fixée à 20°C grâce à la double enveloppe du réacteur qui est reliée à un thermostat.

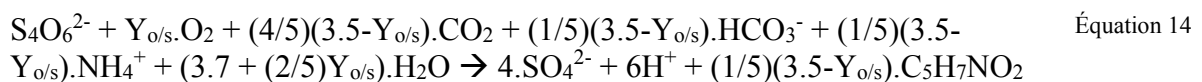
Pour l'analyse des bactéries libre en solution, développées à partir de boues de station d'épuration : les microorganismes sont développés au sein d'un réacteur à double enveloppe de 300mL relié à un thermostat (20°C), nourrit par pulse de $\sim 10^{-4}$ mol de S₄O₆²⁻.

Afin de ne pas avoir de limitation en substrat autre que le substrat soufré, le réacteur est sous bullage semi-continu de CO₂ et O₂ et une solution nutritive est ajouté au milieu de culture (identique à celle décrite ci-dessus). Le détail des équations de consommation d'oxygène sont présentée dans la partie 2.4. Le réacteur est équipé d'une sonde de mesure de la concentration d'O₂ en solution (Hamilton) de la température (Hamilton) ainsi que du pH (Schott) en continue. Le bullage séquentiel de CO₂ et O₂ permet de maintenir une concentration en oxygène comprise entre 4 et 7 mgO₂.l⁻¹. Le logiciel (LAC) permettant l'acquisition des données en continue a été développé au sein du LISBP. Afin de vérifier les paramètres de croissance, des mesures de DCO et de sulfates (analysés par DIONEX : IC25, IonPac™ AS19) ont été occasionnellement réalisées durant les expériences.

Durant l'expérience, les réacteurs ont été nettoyés quotidiennement avec la suspension présente dans le réacteur afin de limiter le développement de biofilm à la surface des sondes ou de la paroi interne du réacteur.

2.4. Modèle

Le modèle de croissance SOM, développé sur le logiciel Aquasim®, est basé sur les équations suivantes :



$$d[X]/dt = \mu_{\max} \cdot ([S_4O_6^{2-}]/(K_S + [S_4O_6^{2-}])) \cdot [X] \quad \text{Équation 15}$$

$$d[S_4O_6^{2-}]/dt = - \mu_{\max} \cdot ([S_4O_6^{2-}]/(K_S + [S_4O_6^{2-}])) \cdot [X] \cdot (3.5 - Y_{o/s})/5 \quad \text{Équation 16}$$

$$d[O_2]/dt = - \mu_{\max} \cdot ([S_4O_6^{2-}]/(K_S + [S_4O_6^{2-}])) \cdot [X] \cdot (5Y_{o/s})/(3.5 - Y_{o/s}) + K_{La} \cdot ([O_2]_{\text{sat}} - [O_2]) \quad \text{Équation 17}$$

Avec $[C]$, la concentration molaire d'un composé en mol.L^{-1} , μ_{\max} le taux maximal spécifique de croissance dans les conditions de culture en h^{-1} , $Y_{O/S}$ le rendement bactérien en $\text{molO}_2 / \text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$, K_{La} le coefficient de transfert d'oxygène, et K_s la constante de demi-saturation de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ en mol.L^{-1} . Le tableau suivant présente les valeurs associées aux paramètres.

Tableau 20. Valeurs des paramètres utilisés de l'Équation 14 à l'Équation 17 pour le modèle Aquasim®

Paramètre	Valeur	Expérience	Référence
$Y_{O/S}$		Mesures expérimentales*	
μ_{\max}		Mesures expérimentales*	
K_s	$3,5 \cdot 10^{-4}$	mol.L^{-1}	3.1.1
	$3,0 \cdot 10^{-5}$		3.1.2
	$5,0 \cdot 10^{-6}$		3.2.1
	$5,0 \cdot 10^{-6}$		3.2.2
K_{La}	0,85	$\text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	Toutes
			Mesure expérimentale

* pour les valeurs voir Tableau 24.

La première équation (Équation 14) décrit l'oxydation biologique d'une mole de tétrathionate pour produire de la biomasse en réduisant le dioxyde de carbone et l'ammonium en fonction des $Y_{O/S}$ mesurés ; elle est tirée des travaux de Peyre Lavigne (Peyre Lavigne, 2014). Les équations suivantes (Équation 15, Équation 16, Équation 17) décrivent respectivement les processus cinétiques, dans un réacteur discontinu, de la croissance de la biomasse, de l'oxydation biologique du tétrathionate et de l'accumulation d'oxygène dissous résultant de la consommation biologique et du transport de masse gaz-liquide. Ce modèle considère une seule population décrivant l'activité sulfo-oxydante dans les conditions de croissance expérimentale (conditions dites « faiblement acide » à un pH stable de 4, ou « fortement acide » avec un pH variant entre 3 et 1.5), en considérant un décès nul (donc un taux de croissance observé incluant le décès). Ainsi, l'objectif n'est pas de quantifier les paramètres cinétiques et stœchiométriques généraux, mais de comparer les valeurs de ces paramètres dans des conditions de croissance similaires hormis la concentration en sel d'aluminium. Aucun terme de Monod n'est pris en compte pour l'oxygène puisque, expérimentalement, la méthode de respirométrie ouverte a été conduite pour ne jamais avoir de concentration en oxygène dissous inférieure à $5 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Le tableau suivant présente la matrice de Gujer utilisée pour décrire le modèle ($Y_{S/X}$ étant l'inverse du rendement de biomasse par moles de substrat consommées $Y_{X/S}$, $Y_{X/S}$ étant égale $(1/5) \cdot (3,5 - Y_{O/S})$).

Tableau 21. Matrice de Gujer définissant le modèle utilisé sur Aquasim®

Variables d'état	$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]$	$[\text{CO}_{2\text{aq}}]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{O}_2]$	X_{SOM}	Rate
Unités	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	
Expression	S_4O_6	$\text{CO}_{2\text{aq}}$	SO_4	O_2	$\frac{X_{\text{NSO}}}{M}$	
Réaction	$-Y_{S/X}$	-5	$4 \cdot Y_{S/X}$	$-(3,5 \cdot Y_{S/X} - 5)$	1	$\mu_{\max} \cdot (\text{S}_4\text{O}_6 / (K_s + \text{S}_4\text{O}_6))$
Transferts				1		$K_{La} \cdot (\text{O}_2^{\text{sat}} - \text{O}_2)$
		1				$K_{La} \cdot (\text{DCO}_{2\text{aq}}/\text{DO}_2)^{0,5} \cdot (\text{CO}_{2\text{aq}}^{\text{sat}} - \text{CO}_{2\text{aq}})$

La fiabilité du modèle a été vérifiée en triplicat pour deux modes de culture, (i) une alimentation en pulse (on attend que les microorganismes consomment tout le substrat avant d'en réinjecter), (ii) sous un excès maintenu de substrat soufré. Dans ce dernier cas, la croissance est exponentielle et le μ_{max} a été directement calculé en ajustant l'OUR expérimental avec l'équation suivante (Équation 18) :

$$OUR = A * \exp(\mu_{max} * t) \quad \text{Équation 18}$$

Avec, OUR en $\text{mgO}_2/\text{L/h}$, A une constante représentant l'OUR initiale en $\text{mgO}_2/\text{L/h}$, μ_{max} le taux maximal spécifique de croissance en h^{-1} et t le temps en h.

La Figure 47 montre l'évolution des données expérimentales et du modèle OUR. Pour a) une croissance en excès avec un ajustement de l'OUR en utilisant l'Équation 18. Pour b) une croissance en pulse, avec un ajustement de l'OUR en utilisant le modèle AQUASIM®. L'expérience a été conduite à un pH contrôlé de 4 dans a) un excès permanent de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ou b) en condition de limitation par $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ en raison des ajouts par pulses de substrat (voir les flèches). Les deux méthodes d'estimation du μ_{max} ont donné des résultats très similaires ($\pm 0,001 \text{ h}^{-1}$). La précision de la détermination du μ_{max} a été évaluée à $\pm 0,003 \text{ h}^{-1}$ (écart-type sur 3 croissances exponentielles identiques), et celle du rendement bactérien évaluée à $\pm 0,11 \text{ molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$ (écart type sur chaque impulsion de 2 croissances identiques). Pour évaluer l'effet du chlorure d'aluminium ou du chlorure de sodium sur la croissance des bactéries, les valeurs de μ_{max} et de $Y_{o/s}$ obtenues pour les réacteurs de contrôle et d'essai ont été comparées tout au long de la période de culture.

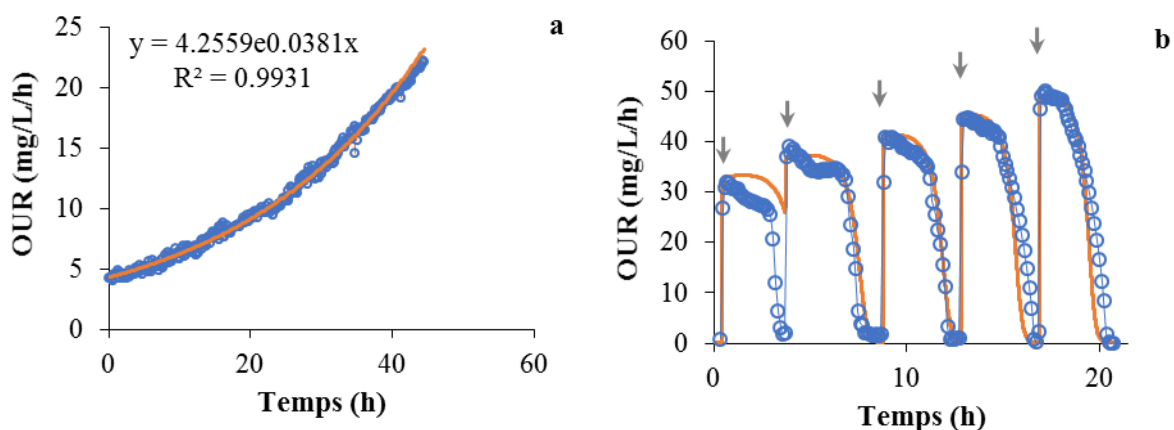


Figure 47. Évolution de l'OUR de la population microbienne sélectionnée en fonction du temps pour les données expérimentales (cercle bleu) et pour les données modélisées (ligne orange) pour a) croissance en excès, ajustement de OUR en utilisant l'Équation 18 b) croissance en pulse, ajustement de OUR en utilisant le modèle AQUASIM®. L'expérience a été conduite à un pH contrôlé de 4 dans a) un excès permanent de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ou b) en condition de limitation par $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ en raison des ajouts par pulses de substrat (voir les flèches).

2.5. Populations étudiées

Afin de vérifier les populations cultivées nous avons réalisé, en termes de contrôle, une analyse microbiologique (portant uniquement sur les bactéries, analyses de l'ADNr16S) du biofilm développé sur le matériau CAC exposé sur le BAC Test. On observe, Figure 48, que les bactéries correspondent en grande majorité (plus de 80%) à des genres recensés dans la littérature dans le cas de zones de réseaux d'assainissement fortement détériorées, Les

Thiomonas (~5%) et les *Acidithiobacillus* (76%), dont en termes d'espèces 65% sont des *A. thiooxidans* et 35% des *A. ferrivorans*. Suite à un problème de mesure, ces analyses n'ont pas été réalisées sur les biofilms développés sur le matériau « inerte ». Nous ne pouvons donc pas comparer les populations sélectionnées en fonction des conditions opératoires. Ces résultats ne sont qu'illustratifs. Ils assurent néanmoins l'efficacité du dispositif expérimental pour la sélection de populations bactériennes sulfo-oxydantes et confirment l'inoculation des expériences de respirométrie par des populations connues pour leur rôle majeur dans les phénomènes de biodétérioration en réseau d'assainissement. Pour appuyer ce résultat de méthode, dans le cadre d'une autre expérience, lors de la présélection sur le même substrat soufré de bactéries sulfo-oxydantes en réacteur à partir d'une boue de station d'épuration, nous avons observé à plus de 95% la présence d'*Acidithiobacillus thiooxidans* une fois le pH acidifié (résultats présentés au chapitre suivant).

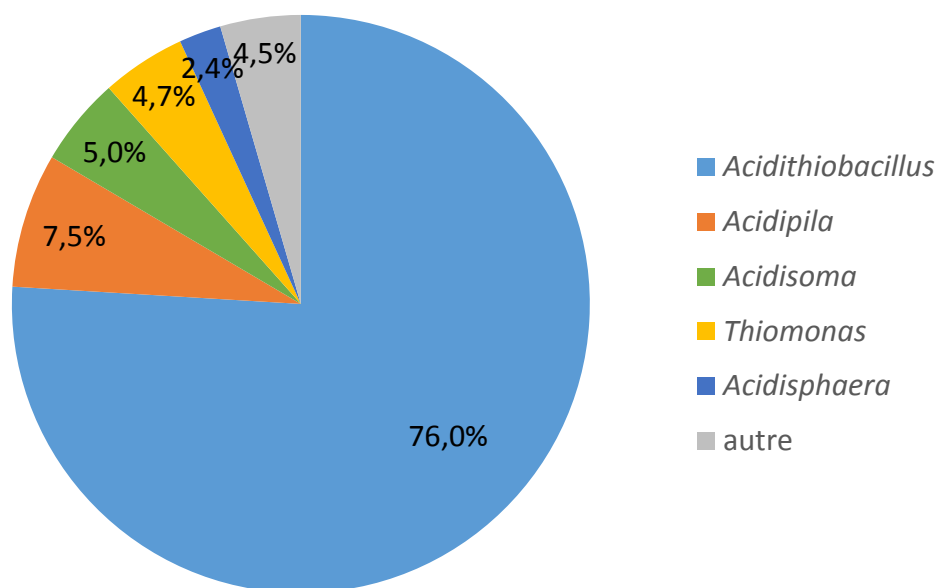


Figure 48. Analyse microbiologique de bactéries développées sur un CAC durant 2 mois en condition de réseau d'assainissement (BAC test). *Acidithiobacillus* : 65% *A. thiooxidans*, 35% *A. ferrivorans*.

Partie 3. Résultats

3.1. Effet du chlorure d'aluminium sur des SOM dans des conditions « faiblement acides »

3.1.1. SOM sélectionnées sans pré-acclimatation à l'aluminium

La Figure 49 présente l'évolution de la vitesse de consommation d'oxygène en fonction du temps pour une activité sulfo-oxydante développée à pH 4. Cette croissance de référence est réalisée sans ajout de chlorure d'aluminium. On observe une évolution constante de la croissance. Par modélisation, on obtient un μ_{\max} de $0,061 \text{ h}^{-1}$ (la modélisation permettant l'évaluation du μ_{\max} est représentée en Annexe), et par mesure de la quantité molaire d'oxygène par $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ consommé, $Y_{O/s}$ est égale à $2,69 \text{ molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$.

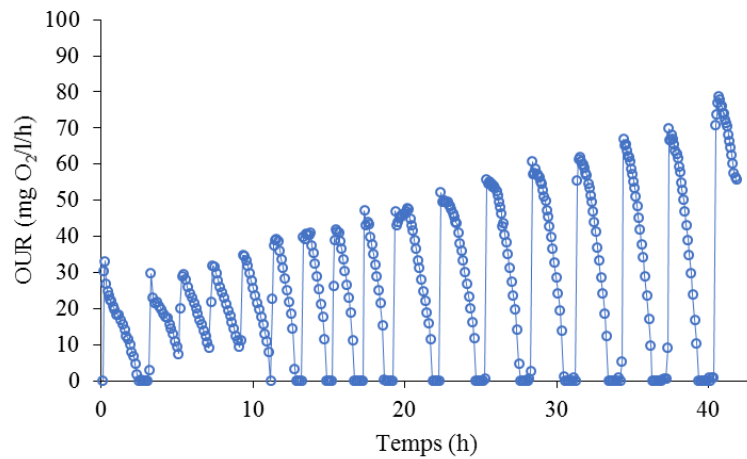


Figure 49. Évolution de l'OUR en fonction du temps pour des bactéries développées sans pré-acclimation en condition d'acidité faible. Les flèches correspondent aux ajouts de substrat $S_4O_6^{2-}$.

La Figure 50 montre l'évolution de l'OUR avant et après l'addition d' $AlCl_3$ dans des conditions « faiblement acides » dans le cas d'une population mixte contenant des SOM préalablement développées sur une plaque de plastique PE. Cinq phases peuvent être distinguées : La phase 1, correspond à une période de contrôle où les SOM ont grandi sans aluminium. Cette zone correspond à une zone de référence, identique en termes de μ_{max} et de $Y_{o/s}$ à l'expérience de contrôle présentée à la Figure 48.

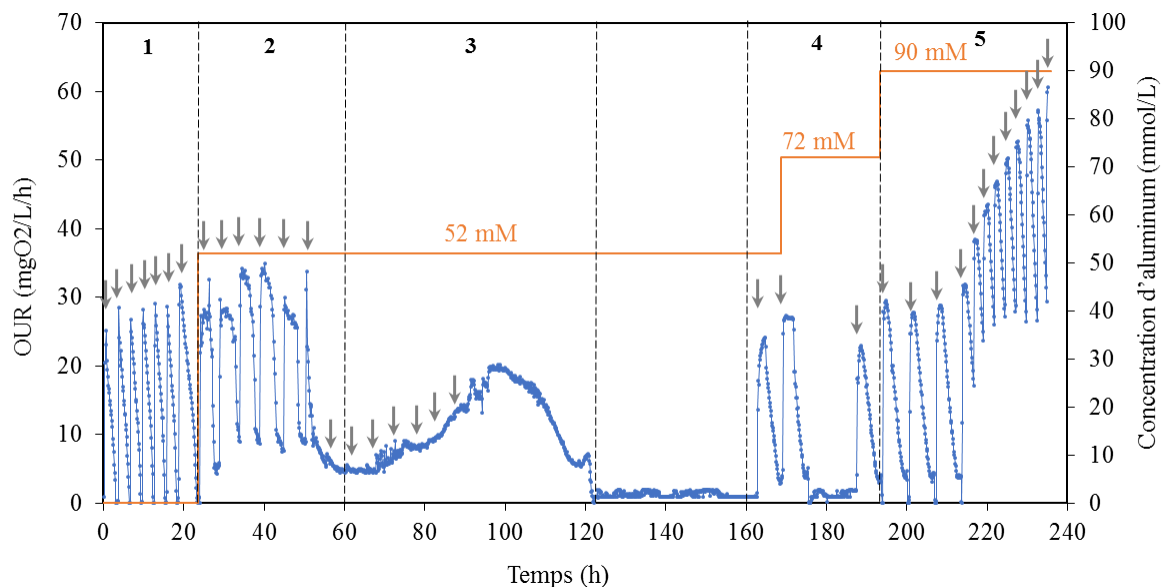


Figure 50. Évolution de l'OUR de la population microbienne sélectionnée pour des concentrations croissantes en Al^{3+} (ajoutées sous forme d' $AlCl_3$). Cette expérience a été menée avec l'addition pulsée de $S_4O_6^{2-}$ (voir les flèches verticales) à un pH contrôlé de 4 (expériences en acidité faible).

La phase 2, correspond à une période où du chlorure d'aluminium a été ajouté dans le réacteur, conduisant à une concentration totale de 52 mM d' Al_{tot} (concentration totale en aluminium dissous). Un changement de la forme du profil OUR par rapport à la période témoin a été rapidement observé pendant la phase de consommation du substrat. Aucune valeur de μ_{max} n'a pu être obtenue pour cette période mais le rendement bactérien a légèrement augmenté par

rapport à la valeur obtenue pendant la période témoin. À 50 heures, une diminution soudaine a été observée sur l'OUR. La phase 3 se caractérise tout d'abord par une augmentation exponentielle puis une baisse de l'OUR jusqu'à ce que la respiration endogène soit observée. La diminution est due au manque de substrat (l'injection du substrat a été temporairement arrêtée à 90 heures). Entre les phases 3 et 4, l'alimentation du substrat n'a pas eu lieu, les bactéries sont en respiration endogène. La phase 4 a été utilisée pour évaluer l'influence d'une nouvelle addition d'aluminium sur la croissance bactérienne. A 168 heures, AlCl_3 a été ajouté et la concentration d' Al^{3+} a atteint 72 mM. Le rendement bactérien a ainsi augmenté légèrement puis a chuté à nouveau à sa valeur initiale pour les impulsions de substrat suivantes, bien que la concentration en Al^{3+} dans le liquide soit restée constante à 72 mM. Finalement, à 194 heures, une nouvelle addition d' Al^{3+} conduit à une concentration de 90 mM en Al_{tot} . Encore une fois, le rendement bactérien a augmenté. L'addition séquentielle de tétrathionate a conduit à une croissance exponentielle. Les valeurs de μ_{max} et $Y_{\text{O/S}}$ sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau 22. Valeurs de μ_{max} et $Y_{\text{O/S}}$ pour la population microbienne sélectionnée en condition inerte à pH ~4.

Phase	1	2	3	4	4	4	5
$[\text{Al}_{\text{tot}}]$ (mM)	0	52	52	52	72	72	90
μ_{max} (h^{-1})	0,061	*	0,048	**	**	**	0,057
$Y_{\text{O/S}}$ ($\text{molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$)	2,69	2,98	2,67	2,67	3,06	2,57	2,98

3.1.2. SOM sélectionnée avec pré-acclimatation à l'aluminium (sur un CAC)

Un test d'inhibition similaire a été réalisé, mais avec une population microbienne mixte préalablement développée sur un mortier de ciment à haute teneur en aluminium (50% Al_2O_3). Cette croissance exponentielle est réalisée en excès de substrat $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (Figure 51). Par modélisation et par représentation, le μ_{max} est évalué à $0,038 \text{ h}^{-1}$. Et le $Y_{\text{O/S}}$ à $2,59 \text{ molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$ pour cette croissance de référence (la courbe de modélisation est représentée à l'Annexe II).

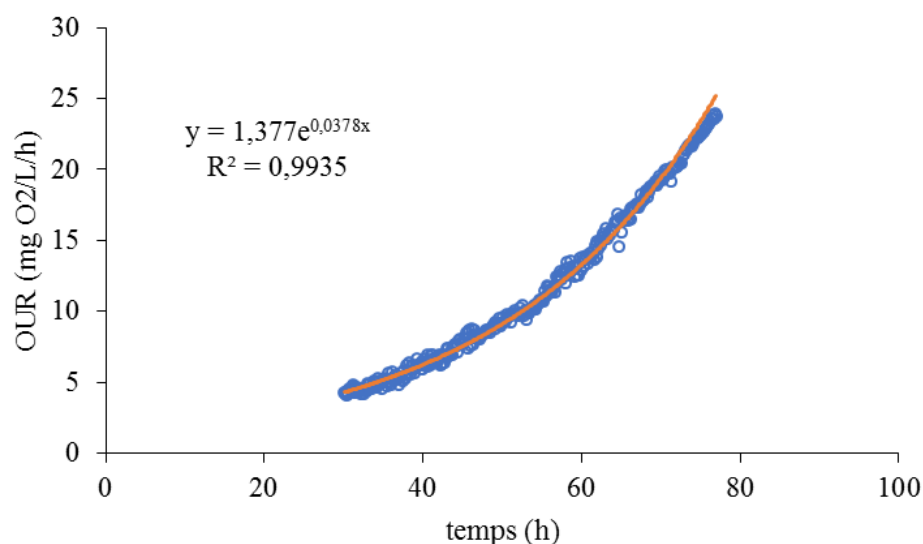


Figure 51. Évolution de l'OUR en fonction du temps pour des bactéries développées avec pré-acclimatation à l'aluminium à une acidité faible. La croissance exponentielle est réalisée en excès de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

La Figure 52 montre l'évolution de l'OUR avant et après l'addition d' AlCl_3 dans des conditions « faiblement acides » dans le cas d'une population mixte contenant des SOM préalablement développées sur un mortier de CAC.

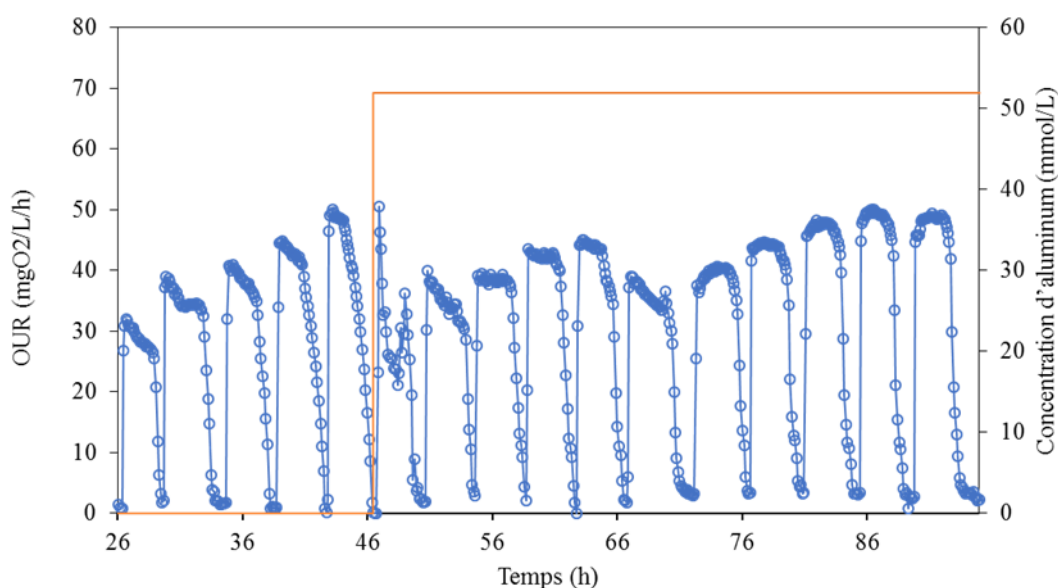


Figure 52. Évolution de l'OUR de la population microbienne sélectionnée avec une pré-acclimation pour des concentrations en Al^{3+} de 0 et 52mM (ajoutée sous forme d' AlCl_3). Cette expérience a été menée avec l'addition pulsée de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (voir les flèches verticales) à un pH contrôlé de 4 (expériences en acidité faible).

Trois phases peuvent être distinguées : La phase 1 correspond à une période de contrôle où les SOM se sont développés hors ajout d'aluminium. Cette zone correspond à une zone de référence. La phase 2 correspond à une période où du chlorure d'aluminium a été ajouté dans le réacteur, conduisant à une concentration de 52 mM d' Al_{tot} . Un changement de la forme du profil OUR par rapport à la période témoin a été rapidement observé pendant la phase de consommation du substrat, le μ_{max} a diminué de façon significative et le $Y_{\text{O/S}}$ a augmenté. Phases 3, 24 heures après injection d' AlCl_3 , μ_{max} et $Y_{\text{O/S}}$ sont proches de leurs valeurs d'origine. Aucune chute totale de l'OUR n'a été observée après addition d'aluminium dans ce test, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de populations microbiennes mixtes issues de biofilms développés sur des matériaux plastiques inertes. La croissance après acclimation est réalisée sur une augmentation de seulement 20% de l'OUR et non un doublement, à cause d'un arrêt de l'ordinateur permettant l'acquisition en continue des résultats (suite à une coupure d'électricité). Pour confirmer ce résultat nous avons réalisé une nouvelle croissance, 180 heures après ajout d' AlCl_3 , le μ_{max} évalué est le même que celui obtenu sur la phase 3 ($\pm 0,002 \text{ h}^{-1}$) (la courbe correspondant à la seconde évaluation de l'OUR, une fois l'ordinateur rallumé, est représentée à Annexe III). Les valeurs de μ_{max} et $Y_{\text{O/S}}$ sont données ci-dessous (Tableau 23).

Tableau 23. Valeurs de μ_{max} et $Y_{\text{O/S}}$ pour la population microbienne sélectionnée avec pré-acclimation à Al^{3+} à pH ~4.

Phase	1	2	3
$[\text{Al}_{\text{tot}}]$ (mM)	0	52	55
μ_{max} (h^{-1})	0,038	0,010	0,034
$Y_{\text{O/S}}$ ($\text{molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$)	2,59	2,91	2,50

En conclusion, on observe qu'après le premier ajout d'aluminium, il y a temporairement une augmentation du rendement de consommation d'oxygène et une diminution de la vitesse maximale spécifique de croissance. Cette diminution est d'autant plus importante que les bactéries n'ont pas été pré-acclimatées, car sélectionnées sur un matériau inerte. Après adaptation, la croissance se fait avec les mêmes paramètres cinétiques et stœchiométriques que les paramètres initiaux. Lors du second ajout d'aluminium sur bactéries sélectionnées en condition inerte, il n'y a plus d'effet sur la vitesse de croissance, mais un effet temporaire sur le rendement.

3.2. Effet du chlorure d'aluminium et de sodium sur des SOM dans des conditions d'acidité forte à pH ~2.

L'effet du chlorure d'aluminium et du chlorure de sodium sur la croissance de SOM a été comparé dans ces nouvelles expériences. Deux réacteurs ont été mis en parallèle, l'un servant de témoin, c'est-à-dire sans addition de AlCl_3 ou de NaCl , l'autre d'abord avec des additions d' AlCl_3 puis sur une nouvelle biomasse issue du témoin avec des ajouts de NaCl . L'inoculum de la série AlCl_3 à 104mM était une dilution de la biomasse SOM échantillonnée à partir de l'essai AlCl_3 à 52mM. L'inoculum de la série NaCl 937mM était une dilution de la biomasse SOM échantillonnée à partir de l'essai NaCl 310m. Un inoculum de SOM non acclimatées développées sur des supports en plastique, a été utilisé dans ces expériences. Le pH variait respectivement de 3,2 à 1,75 et de 3 à 1,65 pour les expériences avec le chlorure d'aluminium et avec le chlorure de sodium respectivement. Pour 104 mM en AlCl_3 , la modification de la force ionique est de 620 mM ; pour 937 mM en NaCl la modification de la force ionique est de 937 mM. Les résultats expérimentaux présentés ci-dessous pour les ajouts d'aluminium ont conduit à réaliser un témoin négatif NaCl à une force ionique plus élevée que celle obtenue avec la plus forte concentration en AlCl_3 testée pour exacerber l'effet de sel sur l'activité microbienne.

3.2.1. Effet du chlorure d'aluminium

La Figure 53 représente l'évolution de l'OUR en batch pour des cultures à pH ~ 2 de SOM sélectionnées à partir de boues activées pour des concentrations ajoutées en AlCl_3 de 52mM, 104mM et les témoins associés.

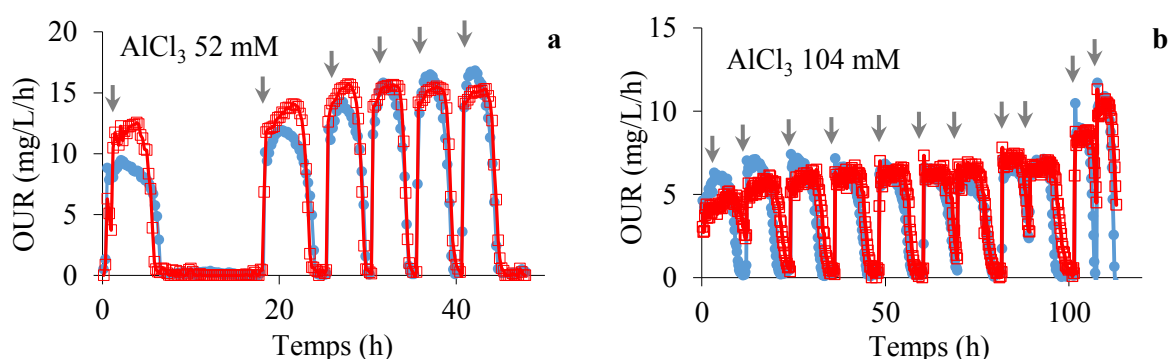


Figure 53. Évolution de l'OUR en batch pour des cultures de SOM sélectionnées à partir de boues activées et fonctionnant à un pH de 2. Les cercles pleins bleus sont pour le contrôle, et les carrés vides rouges pour l'expérience avec addition de sel à $t = 0$. Dans l'expérience a) on a ajouté 52 mM d' AlCl_3 , en b) 104 mM d' AlCl_3 . Les flèches représentent les moments où des ajouts de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ont été effectués. L'inoculum de b) est une dilution de la biomasse du batch a) après addition de chlorure d'aluminium.

Dans la Figure 53a (addition de 52 mM d' AlCl_3) et 53b (addition de 104 mM d' AlCl_3), la détermination basée sur le modèle de μ_{\max} a donné des valeurs de $0,020 \text{ h}^{-1}$ et $0,035 \text{ h}^{-1}$, à comparer à $0,040 \text{ h}^{-1}$ et $0,039 \text{ h}^{-1}$ obtenues dans les cas des cultures témoins en parallèle. Le rendement de croissance des bactéries a augmenté à 3,33 et 3,04 $\text{molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$ pour la croissance avec 52 mM et 104 mM de AlCl_3 , respectivement, à comparer à 3,09 et 2,98 $\text{molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$ pour les témoins. Ces résultats indiquent qu'après une courte période d'acclimatation aux sels d'aluminium ou à une force ionique élevée, il n'y avait pas de différence significative dans les valeurs estimées des paramètres cinétiques et stœchiométriques régissant la croissance.

3.2.2. Ajout de chlorure de sodium

La Figure 54 représente l'évolution de l'OUR en batch pour des cultures de SOM à $\text{pH} \sim 2$ sélectionnées à partir de boues activées pour des concentrations ajoutées en NaCl de 310mM, 937mM et les témoins associés.

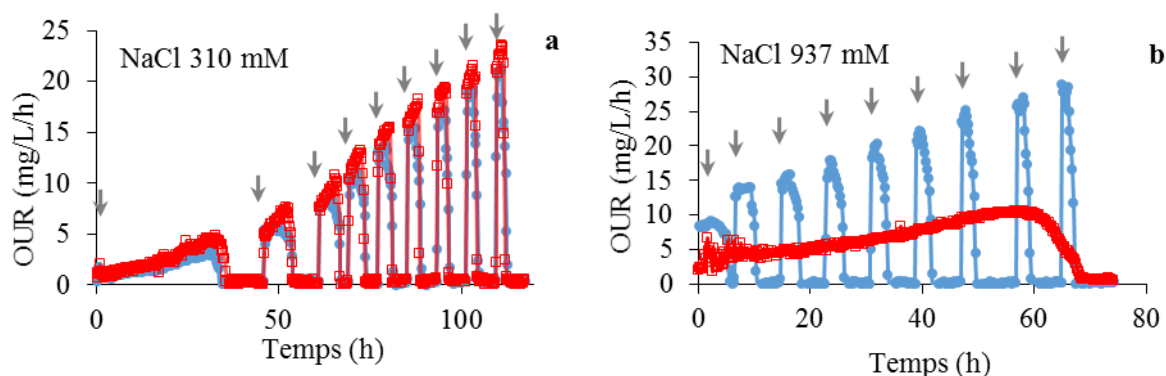


Figure 54. Évolution de l'OUR en batch pour des cultures de SOM sélectionnées à partir de boues activées et fonctionnant à un pH de 2. Les cercles pleins bleus sont pour le contrôle, et les carrés vides rouges pour l'expérience avec addition de sel à $t = 0$. Dans l'expérience a) on a ajouté 310 mM de NaCl et b) 937 mM de NaCl . Les flèches représentent les moments où des ajouts de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ont été effectués. L'inoculum de b) est une dilution de la biomasse du batch a) où l'addition de NaCl avait déjà été effectuée.

Les évolutions de l'OUR avec addition de NaCl à 310 mM ou sans ajout de NaCl sont présentées à la figure 54a. Des valeurs de μ_{\max} et de $Y_{o/s}$ similaires ont été estimées ($0,041 \text{ h}^{-1}$ et 3,04 $\text{molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$ pour le témoin et $0,044 \text{ h}^{-1}$ et 3,15 $\text{molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$ pour l'addition de NaCl). A 937 mM de NaCl , le μ_{\max} était de $0,017 \text{ h}^{-1}$ et le rendement de croissance était de 3,24 $\text{molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$. La croissance quantifiée par μ_{\max} et $Y_{o/s}$ était significativement affectée par des concentrations élevées de NaCl .

En conclusion, pour des bactéries sélectionnées à $\text{pH} \sim 2$, l'ajout d' AlCl_3 induit aussi de façon temporaire une diminution de la vitesse de croissance et une augmentation du rendement. Après acclimatation, les bactéries ne sont plus impactées par l'aluminium (paramètres stœchiométriques et cinétiques inchangés), même pour une concentration deux fois supérieure au premier ajout. Lors d'ajout de NaCl , aucune diminution des paramètres bactériens n'est observée pour une concentration de 310mM ; en revanche à 937 mM, la vitesse de croissance diminue, les bactéries peuvent donc être impactées par l'ajout de NaCl .

Partie 4. Discussion

4.1. Capacité de quantifier l'effet inhibiteur de l'aluminium

Comme de nombreux facteurs peuvent affecter la croissance de SOM dans un environnement complexe, la question de la précision avec laquelle le degré d'inhibition est déterminé se pose. Deux paramètres, μ_{\max} et $Y_{O/S}$, exprimés en rapport molaire $O_2/S_4O_6^{2-}$, ont été estimés dans ce travail afin d'évaluer l'impact potentiel sur l'activité sulfo-oxydante d'ajout de sels d'aluminium. Ces deux paramètres sont hautement complémentaires dans les études d'inhibition. Une modification de la cinétique due à l'inhibition peut être identifiée en comparant les valeurs μ_{\max} , tandis qu'une comparaison des valeurs $Y_{O/S}$ peut mettre en évidence un changement dans l'efficacité de la croissance en raison d'une augmentation des besoins en énergie de maintenance liés à la modification de l'environnement par l'ajout de composé inhibiteur.

Dans cette étude, la mesure de l'OUR a été utilisée pour l'estimation de ces paramètres. Par conséquent, la précision avec laquelle les paramètres ont été déterminés doit être évaluée. μ_{\max} a été estimé en utilisant un modèle de croissance de SOM, dont la structure mathématique avait été adaptée aux conditions de la réaction. Ce modèle ne considère que le tétrathionate comme substrat limitant. Aucune limitation de la croissance par l'oxygène, le CO_2 ou d'autres nutriments n'a été incluse. Le dispositif expérimental développé dans le présent travail a permis de respecter cette hypothèse car le bullage continu de CO_2 / O_2 a empêché toute limitation de ces substrats et un excès des autres nutriments nécessaires à la croissance a été ajouté avant toute expérience de croissance. De plus, le modèle ne considère qu'une seule population microbienne. Par conséquent, un changement dans la population microbienne sélectionnée pourrait se produire au fil du temps, avec un changement possible du μ_{\max} . Parce que deux réacteurs étaient mis en parallèle pour les expériences à pH 2, l'un comme témoin et l'autre pour tester l'effet de l'aluminium ou du sel, un changement de la population microbienne ne pouvait pas interférer avec la quantification de l'inhibition. Pour les expériences à pH 4, la référence étant réalisée avant, il pourrait y avoir une modification de la population bactérienne au cours de l'acclimatation, mais la récupération des paramètres spécifiques après acclimatation pourrait indiquer un non changement de population. Il est également bien connu que l'addition d'aluminium peut provoquer une coagulation des bactéries (il est utilisé pour sa capacité floculante/coagulante sous forme de sulfate d'aluminium dans le traitement de l'eau) ; il peut donc modifier leur environnement, et éventuellement induire une diminution du taux de croissance spécifique. Effectivement, avec la coagulation des bactéries, l'accessibilité au substrat est limitée et donc l'activité bactérienne diminue. Dans le travail présenté ici, les bactéries ont été cultivées en culture libre dans le liquide. Comme aucune agrégation bactérienne n'a été observée après l'addition d'aluminium, la modification des paramètres biologiques n'a pas pu être attribuée à l'agrégation bactérienne.

La précision de l'estimation du modèle des paramètres biologiques peut également être mise en doute. L'addition séquentielle d'une quantité importante de tétrathionate réalisée pour chaque expérience a conduit à une croissance quantifiable et à des signaux dynamiques répétés qui ont rendu l'estimation de μ_{\max} et $Y_{O/S}$ fiable et robuste (Spérandio and Paul, 2000 ; Vanrolleghem et al., 1994). Compte tenu de la précision de la mesure de l'OUR, l'erreur sur la détermination

de μ_{\max} a été estimée à $0,003 \text{ h}^{-1}$. Cette valeur est équivalente à une différence de 7,5% du μ_{\max} obtenu sur une condition de référence (μ_{\max} était d'environ $0,040 \text{ h}^{-1}$ pour les témoins). Par conséquent, une diminution de moins de 15% du μ_{\max} ne peut être considérée comme significative. Le rendement en bactéries Yo/s a été déterminé avec une précision de $0,11 \text{ molO}_2/\text{molS}_4\text{O}_6^{2-}$, ce qui correspond à une erreur relative moyenne d'environ 4%. Au cours d'une croissance exponentielle après ajout d'aluminium, il y a une évolution progressive du Yo/s dû à l'acclimatation progressive des bactéries. La valeur reportée dans la partie résultat correspond à une moyenne représentative de la période de croissance.

La littérature sur la chimie de l'environnement (Morel and Hering, 1993) et la microbiologie générale (Hughes and Poole, 1991) indique qu'il existe des interactions significatives entre le milieu chimique et un métal. Par conséquent, la spéciation des métaux peut affecter la biodisponibilité de l'ion métallique libre habituellement considéré comme l'espèce métallique toxique (Angle and Chaney, 1989). En conséquence, la mesure du degré d'inhibition pourrait être affectée par la biodisponibilité de l'aluminium. Cependant, dans les conditions opératoires utilisées dans ce travail, un pH inférieur à 4, pour lequel en moyenne plus de 99% d'aluminium soluble est présent sous forme de Al^{3+} (Martin, 1986), a toujours été utilisé. Enfin, la concentration en aluminium dans le bulk a besoin d'être vérifiée après ajout d' AlCl_3 , pour relier un effet inhibiteur à une concentration réelle disponible. Malheureusement cette analyse n'a pas été réalisée dans nos essais. Cependant, l'ajout d'aluminium dans le réacteur n'a pas induit de coagulation. De plus, par modélisation sur Visual Minteq, à pH 4 pour une concentration en AlCl_3 de 100mM plus de 94% de l'aluminium est présent sous forme libre, la modélisation indique une précipitation potentielle de gibbsite mais qui n'a pas été observé lors de l'étude. A pH 2, aucune précipitation de gibbsite est à prévoir et plus de 98% de l'aluminium est sous forme Al^{3+} . De plus, si l'acclimatation des populations bactériennes était due à une neutralisation de l'aluminium par les bactéries, un second ajout d'aluminium aurait une fois de plus impacté les bactéries. Or on observe que, lors du second ajout d'aluminium, les bactéries ne sont pas inhibées. Ainsi, elles se sont *a priori* réellement adaptées et la récupération de l'activité biologique n'est pas due à une neutralisation du composé inhibiteur. Donc la question de la concentration réelle en aluminium en solution après ajout d' AlCl_3 , ne compromet pas la validité des résultats obtenus dans cette étude.

En conclusion, la méthode développée dans ce travail, basée sur une estimation par modélisation des paramètres de croissance à partir de notre mesure de SOM sélectionnée, peut être considérée comme un moyen précis et robuste de quantifier un effet inhibiteur de SOM par l'aluminium dans un environnement acide.

4.2. Al^{3+} est-il un inhibiteur de la croissance de SOM ?

Un résumé des résultats obtenus des diverses expériences est donné dans le Tableau 24.

Tableau 24. Influence de AlCl₃ et NaCl à pH 2 et 4 sur les bactéries sulfo-oxydantes avec et sans pré-acclimatation. μ_{\max} est le taux maximal spécifique de croissance, Yo/s est le rendement bactérien. L'erreur estimée est égale à 7,5% pour l'évolution de μ_{\max} et 3,5% pour Yo/s. L'évolution soulignée et en rouge correspond à une différence significative par rapport à la référence.

Méthode de sélection des SOM	ref	Composé inhibiteur testé	pH	Concentration en solution (mM)	Force ionique (mM)	Yo/s (molO ₂ /molS ₄ O ₆ ²⁻)	Évolution	μ_{\max} (h ⁻¹)	Évolution
Sur matériau inerte PE*	3.1.1	AlCl ₃	4	0	Faible concentration	2.69		0.061	référence
				52	312	2.98	<u>+11%</u>	Low value	<u>-100%</u>
				52	312	2.67	-1%	0.048	<u>-21%</u>
				90	540	2.98	<u>+11%</u>	0.057	-7%
Sur mortier CAC	0	AlCl ₃	4	0	? ^{**}	2.59		0.038	référence
				52	? ^{**} + 312	2.91	<u>+12%</u>	0.010	<u>-74%</u>
				52	? ^{**} + 312	2.50	-3%	0.034	-11%
En réacteur	3.2.1	AlCl ₃	3.2-1.75	0	11	3.04		0.041	référence
				52	323-336	3.33	<u>+10%</u>	0.020	<u>-51%</u>
				104	630-687	3.09	+2%	0.035	-15%
En réacteur	0	NaCl	3-1.65	0	6	3.04		0.041	référence
				310	316-366	3.13	+3%	0.044	+7%
				937	954-1007	3.24	<u>+7%</u>	0.017	<u>-59%</u>

Dans l'étude des populations non pré-acclimatées à l'aluminium à faible acidité (I), on pourrait conclure à un effet inhibiteur si l'on s'arrête à la diminution drastique de l'OUR après le premier ajout d' AlCl_3 . Cependant, l'acclimatation s'est produite rapidement et des valeurs similaires de μ_{max} par rapport au témoin ont été mesurées pour des concentrations en Al_{tot} aussi élevées que 90 mM. On a observé en partie introductive que, malgré la forte prédominance des *Acidithiobacillus thiooxidans* pour les cultures en condition inerte, il reste une certaine biodiversité des populations microbiennes. L'acclimatation des bactéries s'est faite en 24 heures et l'on observe après acclimatation au tout début de la zone 3 une activité presque 7 fois plus faible qu'avant ajout d'aluminium en fin de zone 1. Étant donné que le nouveau μ_{max} mesuré est différent d'avant l'ajout d' AlCl_3 , on peut se poser la question d'une acclimatation d'une population bactérienne ou bien d'un changement de population. Lors du second ajout d'aluminium, la période de transition est courte, marquée uniquement par une évolution du Yo/s et le μ_{max} mesuré est identique à la référence à l'erreur près. Donc, soit la population bactérienne à la fin de l'expérience est la même qu'au début et la diminution du μ_{max} observée à 52mM s'explique par le fait qu'une phase d'acclimatation est nécessaire, soit il y a un changement des populations dominantes qui possèdent une résistance à l'aluminium dont ne disposent pas les populations initiales, tout en ayant des paramètres cinétiques et stœchiométriques du même ordre. Dans tous les cas, même en présence d'aluminium, une activité sulfo-oxydante se développe, révélant dans les conditions de cultures l'absence à long terme d'une inhibition par ce composé sur l'activité microbienne ciblée.

Le fait que les bactéries s'accliment rapidement et que des valeurs similaires de μ_{max} par rapport au témoin soient mesurées pour des concentrations en Al_{tot} aussi élevées que 90 mM, met en évidence la grande importance de la culture à long terme pour déterminer le caractère inhibiteur d'un composé. Des résultats similaires ont été obtenus pour des populations microbiennes développées soit sur mortier (II) soit dans un milieu minéral liquide (III). L'ajout d'aluminium a d'abord conduit à une diminution à court terme du μ_{max} , mais le taux spécifique maximal de croissance a été récupéré. La diminution à court terme de μ_{max} et l'augmentation de Yo/s étaient plus marquées lorsque les SOM n'étaient pas pré-acclimatées à des environnements à fortes concentrations de sel.

Ainsi, la comparaison entre l'addition d' AlCl_3 et NaCl est intéressante pour distinguer entre un effet inhibiteur dû à une action spécifique d'un composé et un effet plus conventionnel d'une augmentation de la force ionique. En utilisant les mêmes populations microbiennes (IV), l'addition de NaCl a également conduit à une forte diminution de μ_{max} , bien que cette diminution n'ait pas été observée à la concentration la plus faible. Cela signifie que, comme cela a été supposé (Aston et al., 2010 ; Watling et al., 2012), les cellules sont sensibles à une augmentation soudaine de la force ionique. Cet effet peut aussi être observable lorsqu'un substrat est introduit en trop grande proportion. Enfin, comme dit précédemment, la diminution de l'activité bactérienne engendrée par l'ajout d' AlCl_3 à 52 mM n'est pas observée pour un ajout de NaCl induisant une même augmentation de force ionique. On peut donc en conclure que l'effet est spécifique à chaque sel comme l'observe Watling et al. (2012). Cependant, si effet il y a, il est à noter qu'il est de courte durée et se voit sans doute compensé par une adaptation du consortium impliqué (acclimatation ou switch de populations actives).

Pour replacer ces résultats dans leur contexte on peut noter à titre d'échelle que Herisson (2012) mesure la concentration en aluminium dans des canules plantées dans des mortiers exposés à un réseau d'assainissement. Il mesure une inhibition à partir de 13mM et trouve des concentrations allant jusqu'à 130mM pour les CAC ; l'eau condense dans la canule, coule au fond et stagne : la concentration mesurée par Hérisson est donc potentiellement sur-concentrée. Enfin, dans des tests de biodétérioration accentués et accélérés, Peyre Lavigne (Peyre Lavigne, 2014) obtient des concentrations de l'ordre de 4mM. Dans cette étude, les bactéries se sont acclimatées à des concentrations bien supérieures à celles qu'elles peuvent subir en réseau d'assainissement.

4.3. L'effet $AlCl_3$ ou $NaCl$ varie-t-il selon la population sélectionnée ?

Différentes conditions opératoires ont été utilisées pour la production de l'inoculum dans cette étude ainsi que pour le séquençage des cultures en réacteur batch. Les inocula ont été produits sous forme de cellules libres dans un milieu liquide ou sous forme de biofilms cultivés sur des supports en plastique (PE) ou des supports de mortier de ciment alumineux. Par conséquent, des environnements physico-chimiques très différents ont été subis par les bactéries avant qu'elles soient utilisées dans les tests d'inhibition. Ces différentes conditions de production d'inoculum peuvent avoir eu un effet sur la sensibilité des cellules bactériennes à un composé spécifique comme Al^{3+} ou sur un changement rapide de la force ionique dans le bulk. De plus, les cultures ont été réalisées soit à pH régulé autour de 4 soit sans régulation du pH, conduisant à un pH décroissant de 3 à presque 1,6. L'effet inhibiteur de Al^{3+} a été comparé expérience par expérience en utilisant le même inoculum et les mêmes conditions opératoires (réacteurs parallèles ou séquencés). Tous les résultats obtenus dans ce travail démontrent, à long terme, que l' Al^{3+} n'inhibe pas fortement la croissance de SOM quels que soient les milieux testés et, indubitablement, quelle que soit l'espèce sélectionnée. Par conséquent, les conclusions tirées dans ce travail peuvent être considérées comme valables pour les conditions réelles existant dans la partie supérieure des tuyaux dans les réseaux d'égouts à l'échelle locale de la bactérie.

À court terme, certaines diminutions transitoires de l'OUR et du μ_{max} et l'augmentation de Y_o/s ont été observées. C'était surtout le cas dans l'expérience réalisée avec un inoculum non adapté (I) et à pH 4. Dans ce cas, l'addition de 52 mM d' $AlCl_3$ (équivalent à une force ionique de 310 mM) a conduit à l'inhibition de la population. Cependant, l'adaptation s'est produite rapidement (en 24 heures). Les bactéries sélectionnées sur le mortier CAC (ciment d'aluminate de calcium) (II) avec présence d'aluminium et libération de sels semblent être beaucoup moins affectées par l'ajout d'aluminium que les bactéries sélectionnées sur le plastique (I). Le μ_{max} des bactéries sélectionnées sur le mortier CAC (II) s'est avéré inférieur à celui obtenu pour les bactéries développées sur le matériau plastique (I). Une différence de populations bactériennes due aux différents environnements de sélection peut expliquer la différence de μ_{max} observée dans cette étude. Les bactéries sélectionnées sur le mortier CAC (II) sont plus aptes à vivre dans un environnement difficile auquel elles sont déjà adaptées. La modification soudaine de la force ionique due à l'addition d' $AlCl_3$ affecte moins ces bactéries. Les bactéries présentes au contact des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement s'acclimatent donc peut-être à leur milieu et ne sont pas impactées par la présence excessive d'aluminium ou plus généralement de

sel. Cependant, les populations sélectionnées seront peut-être différentes en fonction de la nature de l'environnement induit par la nature du liant.

Enfin, comme il a été expliqué dans l'étude bibliographique, lors de la détérioration d'un ciment alumineux, une couche d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ recouvre le matériau. Le pH de stabilité de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ est d'environ $\sim 3/4$ en fonction de la concentration en aluminium. Si cette couche d'alumine est successivement formée puis dissoute à cause des inhomogénéités du système, cela provoquerait peut-être des augmentations et diminution de force ionique en continu. Les bactéries devraient alors sans cesse s'acclimater à leur environnement ce qui limiterait leur croissance et induirait un effet inhibiteur. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, une fois acclimatées les bactéries sont très peu ou pas affectées par une modification similaire de leur environnement, ce qui sécurise ces résultats même en cas de fluctuation constante de l'environnement des bactéries.

Partie 5. Conclusion

Le but de cette étude est la caractérisation du potentiel inhibiteur de l'aluminium sur les bactéries sulfo-oxydantes responsables de l'attaque acide dans les réseaux d'assainissement. L'effet de l'aluminium soluble, sous forme d' Al^{3+} , sur la croissance de SOM a été évalué dans des réacteurs fermés dans des conditions environnementales contrôlées à des pH de 4 et ~ 2 . Des SOM préalablement cultivées sous forme de bactéries libres ou développées en biofilm sur des plaques en plastique (sans aluminium) ou sur mortier de ciment riche en aluminium (CAC) ont été utilisés dans ce travail de sorte que la conclusion de cette étude serait représentative des conditions réelles se produisant dans un réseau (partie aérienne) à l'échelle des microorganismes. Une attention particulière a été accordée au contrôle des conditions de fonctionnement de la culture afin d'éviter les limitations du substrat. En outre, l'estimation précise de deux paramètres caractéristiques de la croissance d'un micro-organisme, le taux spécifique de croissance μ_{max} et le rendement de bactérie Yo/s, a été utilisée pour déterminer un changement non seulement dans la cinétique de croissance mais aussi dans le rendement de croissance dû au caractère inhibiteur de Al^{3+} ou à une augmentation de la force ionique due à l'addition de sel. Des concentrations allant jusqu'à 90 mM d' Al^{3+} ajoutés ont été testées. Des nombreuses expériences réalisées dans ce travail, on peut conclure raisonnablement que l' Al^{3+} n'a pas un effet inhibiteur significatif sur la croissance de SOM même si une diminution à court terme de l'activité microbienne a été observée lorsque les bactéries n'étaient pas acclimatées à une force ionique élevée. Avec ces informations d'interaction entre les microorganismes sulfo-oxydants et l'aluminium relargué par le matériau cimentaire, on peut accepter l'hypothèse que la meilleure résistance des CAC en réseau d'assainissement n'est pas due à un effet bactériostatique de l'aluminium solubilisé lors de la biodétérioration engagée par la prolifération de SOM. On en vient donc à se poser la question de l'effet des matériaux alumineux sur le biofilm de façon plus globale en termes de diversité, de structure, ou se tourner vers les propriétés physico-chimiques des matériaux pour comprendre le comportement des matériaux en réseau d'assainissement.

Chapitre IV : Matériels et méthodes de l'étude des interactions matrices cimentaires solides-microorganismes sulfo-oxydants

Partie 1. Introduction

Afin d'étudier le rôle de l'aluminium sur les phénomènes de biodétérioration de matériaux cimentaires, des matrices à base de ciment Portland et une substitution de 0, 30, 50, 70 et 95% en laitier ainsi qu'à base de CAC sont étudiées. La palette des compositions que forment ces matériaux permet ainsi d'étudier l'influence de la concentration en aluminium, de l'assemblage de phases et des propriétés physiques des matrices sur le développement des micro-organismes et les phénomènes de biodétérioration. Afin, de déterminer l'origine des effets étudiés par les expériences, il est primordial de caractériser finement les matrices considérées. La première partie de ce chapitre se consacrera à décrire les pâtes de ciments conçues pour ce projet de thèse, d'un point de vue chimique et minéralogique.

Pour étudier les mécanismes de détérioration et de résistance des matériaux, les échantillons sont exposés au BAC Test, protocole de biodétérioration en laboratoire développé par Peyre Lavigne et al. (2015a, 2015b). La deuxième partie de ce chapitre se consacre à détailler le fonctionnement de ce protocole, ainsi que les analyses qui y sont associées : les analyses des populations microbiennes (séquençage, analyse par microscopie électronique à balayage), les analyses des solutions, et les analyses des matériaux sains et détériorés (porosité, MEB, DRX).

Partie 2. Matériaux considérés

Les matériaux considérés sont à base de ciment Portland blanc et 0%, 30%, 50%, 70%, et 95% en laitier, ainsi que deux matériaux à base de ciment aluminocalcique, l'un ayant subi une cure thermique à 20°C et l'autre à 70°C. Le ciment blanc a été choisi afin de diminuer la teneur en fer dans les échantillons. Les produits d'hydratation des matériaux à base d'OPC et laitier sont relativement similaires. La principale modification concerne l'incorporation d'aluminium dans les C-S-H aboutissant à la formation de C-A-S-H et l'évolution de la teneur en portlandite et phases anhydres (Rossen, 2014; Yu et al., 2015). Les compositions considérées forment une palette large et progressive de concentrations croissantes en aluminium et de contraste de phases minéralogiques.

Ainsi, 7 matériaux expérimentaux vont servir pour cette étude et sont notés ainsi :

- CEM I pour le ciment Portland ordinaire sans ajout de laitier
- 30%L constitué de 70 % de CEM I et 30% de laitier
- 50%L constitué de 50 % de CEM I et 50% de laitier
- 70%L constitué de 30 % de CEM I et 70% de laitier
- 95%L constitué de 5 % de CEM I et 95% de laitier
- CAC-20°C pour le matériau à base de ciment aluminocalcique curé à 20°C
- CAC-70°C pour le matériau à base de ciment aluminocalcique curé à 70°C

2.1. Type de liant et coulage

Les pâtes de ciment ont été coulées sous forme de parallélépipèdes de dimension 4cm*5cm*1cm. Le rapport eau/liant des matériaux à base de ciment Portland était de 0,4. Les matériaux ont été conservés à 20°C à HR ambiante puis démoulés 24 heures après coulage et

conservés en sac plastique hermétiquement fermé à 20°C durant 90 jours. Le rapport eau/liant des pâtes de ciment alumineux était de 0,3. Les éprouvettes ont subi 16 heures de cure à 20°C ou 70°C et 95%HR puis 8 heures à 20°C et 95 % HR. Ils ont été démoulés 24 heures après coulage et conservés en sac plastique hermétiquement fermé à 20°C durant 90 jours. Tous les spécimens ont été caractérisés avant et après l'attaque biogénique.

2.2. Composition

La composition en oxyde des ciments est présentée au Tableau 25.

Tableau 25. Composition en oxydes des ciments utilisés.

%mass. oxydes	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃	autres oxydes
Laitier	43,3	37,1	11,1	6,5	0,6	0,5	0,2	0,2	0,5
Ciment Portland blanc	68,2	22,7	2,5	0,5	0,2	0,1	0,5	2,3	3,0
Ciment alumineux	37,9	5,1	52,1	0,3	1,6	2,1	0,4	<0,05	0,5

Les compositions en phases des ciments Portland blanc et alumineux sont reportées dans le Tableau 26. Les valeurs sont des données fournisseurs.

Tableau 26. Composition en phase du ciment Portland blanc et du ciment alumineux (données fournisseurs).

Phases	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄ .0,5H ₂ O	Calcite
Ciment Portland blanc (%massique)	58,0	28,0	6,0	1,0	2,5	5,0
Phases	CA	C ₁₂ A ₇	C ₂ AS	C ₂ S	Q-phase et fer-spinelle	Pérovskite
Ciment alumineux (%massique)	67,3	0,4	20,1	5,0	2,4	4,2

L'assemblage des phases minéralogiques des pâtes de ciment à base de CEM I et laitier a été déterminé par une méthode de bilan de masse décrite dans (Yu et al., 2015). La méthode que nous avons utilisée consiste à considérer que tout le magnésium qui a réagi est inclus dans l'hydrotalcite. Le degré de réaction du laitier et du ciment est quantifié par analyse d'images obtenues par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (MEB-BSE).

L'analyse d'image MEB (JOEL 6380-LV) est réalisée sur 20 à 30 images réparties sur toute la surface de l'échantillon de référence. Les images MEB ont un grossissement x900. Le nombre d'images a été fixé pour qu'à chaque nouvelle image l'écart type reste stable, ce sur au moins 10 images d'affilées. De plus, sur chaque image une cartographie EDS (BRUCKER XFlash 6/30) du magnésium est réalisée (traceur du laitier). Il permet de mieux déterminer le degré de réaction du laitier. Le traitement d'image est réalisé par un programme développé au sein du LMDC (en VBA). Ce programme est paramétrable au niveau de la taille minimum des surfaces à considérer, le niveau de segmentation, les niveaux à considérer pour la binarisation, le facteur de circularité, la corrélation entre les surfaces déterminées et la présence de Mg (analyse EDS) dans la zone enfin un facteur de dilatation (en fonction du nombre de niveau de segmentation).

La concentration en aluminium dans l'hydrotalcite est déduite d'analyses EDS du rapport Mg/Al au niveau des anneaux présents autour des grains de laitier. On considère que tout le

silicium qui a réagi est incorporé aux C-S-H. Une analyse statistique de pointés EDS sur les C-S-H (décrit à l'Annexe 2) permet de recalculer la concentration en calcium et en aluminium dans les C-S-H. La quantité d'ettringite (s'il y en a) est estimée par rapport aux quantités déterminées par Yu et al. dans les liants similaires à ceux de cette étude (Yu et al., 2015) (Elle aurait dû être quantifiée par une DRX quantitative, mais cette analyse n'a pas été réalisée par manque de temps). Le reste du soufre qui a réagi est inclus dans les monosulphoaluminates. Le reste de l'aluminium qui a réagi est inclus dans les AFm. Le reste du calcium qui a réagi est inclus dans la portlandite. Ainsi, par cette méthode d'analyse de bilan de masse, on peut déterminer la composition des phases constituant les matériaux à base de ciment Portland.

L'assemblage minéralogique des CAC est estimé à partir du taux d'hydratation mesuré par analyse d'image MEB (même protocole que pour les matériaux au ciment Portland), de la composition des phases anhydres des données fournisseur. Les ratios entre les phases hydratées (C_3AH_6 , AH_3 , CAH_{10}) n'a pas été mesuré. La répartition des hydrates est obtenue à partir des données de Gosselin (Gosselin, 2009). L'analyse DRX (BRUCKER D8 Advance) de nos matériaux hydratés (voir annexe) confirme la présence des phases mais leur quantification n'a pas été réalisée.

La Figure 55 représente les compositions en phases de ces différents matériaux.

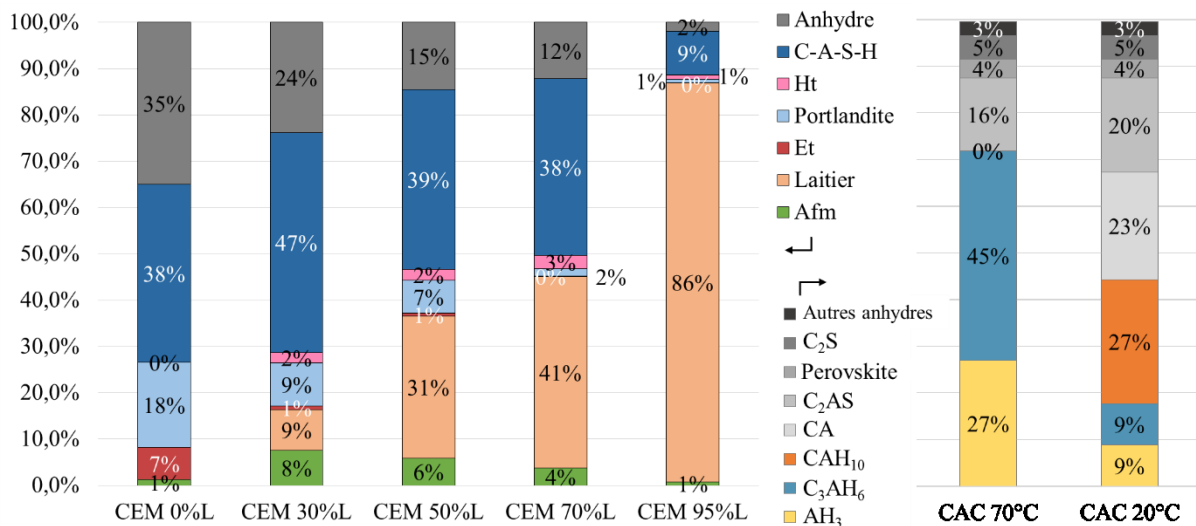


Figure 55. Composition de phase de ciments à base de ciment Portland et 0%, 30%, 50%, 70% et 95% en laitier et des CAC traités thermiquement à 70°C et 20°C. "Anhydre" signifie clinker qui n'a pas réagi, "laitier" signifie laitier qui n'a pas réagi. Ht=hydrotalcite, Et= Ettringite. « Autres anhydres » correspond au $C_{12}A_7$, Q-phase, fer-spinelle présents en faible proportion dans le ciment alumineux.

Au sein des liants type Portland avec substitution de laitier, on observe une diminution de la teneur en C-S-H et en portlandite avec l'augmentation de la teneur en laitier. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en laitier induit une augmentation de la quantité d'anhydres et particulièrement de laitier qui n'a pas réagi, le degré de réaction global est plus faible. Cette proportion de laitier anhydre constitue une « réserve d'aluminium » qui sera libérée dans le système si ces anhydres sont dissous suite à la biodétérioration. Les phases qui contiennent du soufre sont les AFm, les AFt et les anhydres. La précipitation d'ettringite est très faible avec présence de laitier. La quantité de monosulfoaluminate est plus importante à 30 % en laitier et

décroit jusqu'à 1% massique pour 95 % en laitier. L'hydrotalcite est présente en faible proportion pour les matériaux contenant du laitier. A 90 jours, la résistance à la compression des matériaux à base de ciment Portland à 0%, 30%, 50%, 70%, 95% de substitution est respectivement de : 62,7MPa ; 66,1MPa ; 60,2MPa ; 57,1MPa ; 29,9MPa. Ainsi, malgré la très forte substitution du 95% en laitier, il reste cohésif.

La Figure 56 montre les DRX du CEM I, 30%L, et 70%L de référence. L'analyse DRX confirme l'assemblage de phases.

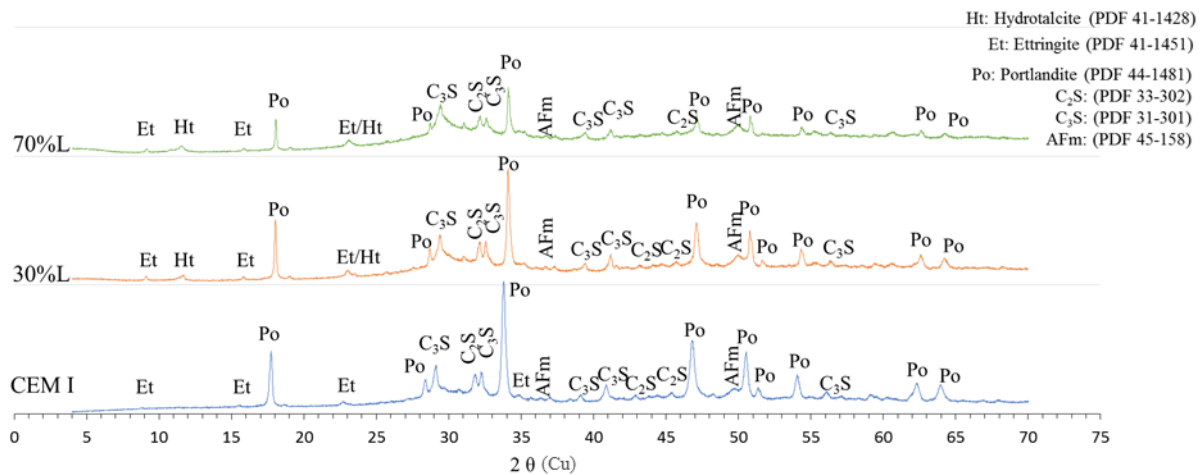


Figure 56. Analyse par DRX des matériaux de référence de CEM I, 30%L et 70%L.

Au sein des CAC (Figure 55) on observe une grande part d'anhydres. Le CA, qui est présent à environ 67 % dans le ciment est la phase anhydre la plus réactive (Gosselin, 2009). Le degré de réaction du CA à 90 jours est de presque 100 % pour le CAC curé à 70 °C et 66 % pour le CAC curé à 20°C. Gosselin observe un degré de réaction du CA à 90 jours de presque 100 % à 70°C et 85% à 20°C (Gosselin, 2009). Cette différence pourrait être due à la conservation des éprouvettes. Gosselin conserve les mortiers (E/C=0,4) dans l'eau à 20°C alors que dans notre étude les pâtes de ciments (E/C=0,3) sont conservées à 20°C en sac plastique hermétiquement fermés, l'hydratation est donc naturellement moins avancée. De plus, concernant le C₂AS, Gosselin constate que son hydratation débute réellement après 28 jours dans l'eau, c'est ce qui explique qu'il trouve un degré de réaction de 40% du C₂AS. Dans notre étude, le CA étant plus réactif et ne réagissant pas complètement, le degré de réaction du C₂AS est considéré presque nul à 90 jours pour le CAC-20°C et d'environ 23% pour le CAC-70°C. La cure dans l'eau permet de continuer l'hydratation des matériaux.

La Figure 57 représente les graphiques DRX du CAC-70°C et du CAC-20°C.

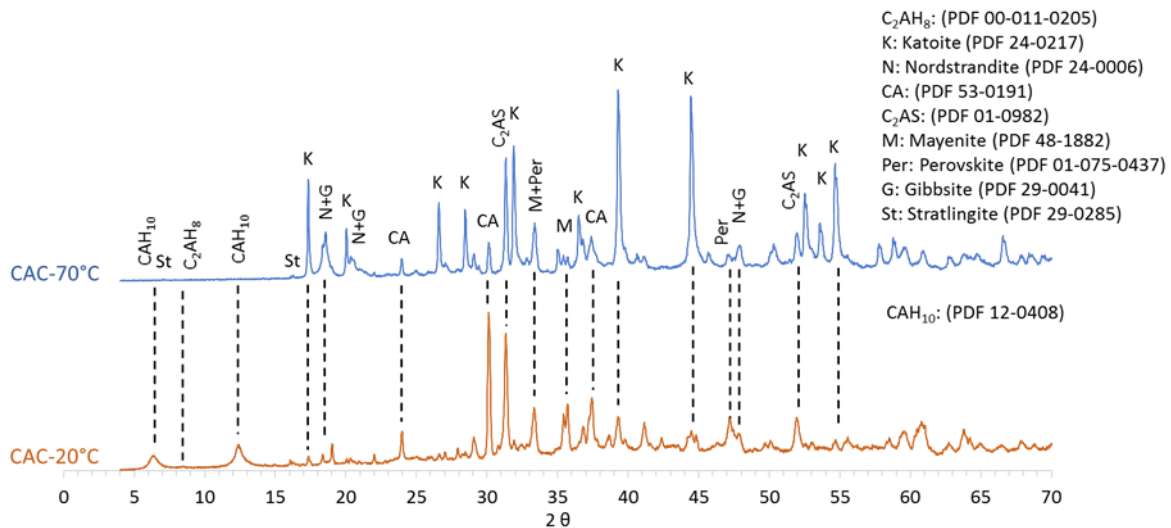


Figure 57. Analyse par DRX du CAC-70°C (haut) et du CAC-20°C (bas) après 90 jours d'hydratation la composition chimique des différentes phases est décrite dans la revue bibliographique.

La composition minéralogique des CAC a été étudiée par DRX afin de vérifier qu'il y ait bien la présence de phases métastables uniquement sur le CAC 20°C. Les analyses ont été réalisées en doublon à 90 jours et juste avant la biodétérioration des matériaux par le BAC test. On observe la présence de C_3AH_6 et AH_3 ainsi que d'anhydre (CA, $C_{12}A_7$, et C_2AS) dans les deux matériaux, par contre le CAH_{10} est bien présent uniquement dans le CAC 20°C.

2.3. Concentration en aluminium

2.3.1. Concentration en aluminium dans les matériaux

La Figure 58 montre l'origine de l'aluminium au sein du matériau en pourcentage massique cumulé.

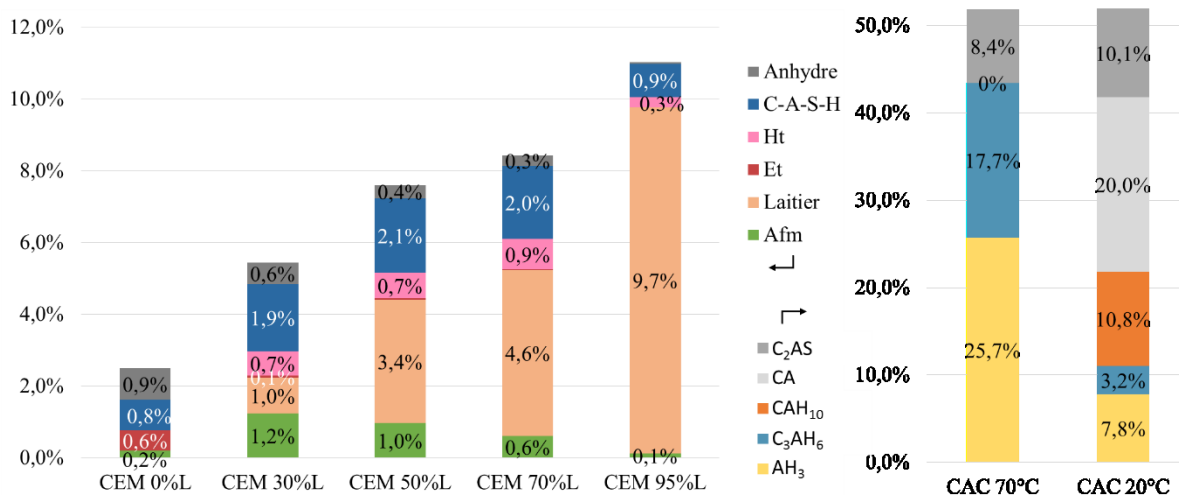


Figure 58. Origine et concentration cumulée en Al_2O_3 dans des ciments à base de ciment Portland et 0%, 30%, 50%, 70% et 95% en laitier et des CAC traités thermiquement à 70°C et 20°C. "Anhydre" signifie clinker qui n'a pas réagi, "laitier" signifie laitier qui n'a pas réagi. Ht= hydrotalcite, Et= Ettringite.

On observe que la concentration totale en Al_2O_3 ne dépasse pas les 12 % pour les ciments de type Portland avec addition de laitier et avoisine les 50 % pour les CAC. Cependant, les concentrations en CaO sont dans les mêmes gammes. Elle est comprise entre ~68 % et ~45 % pour les systèmes ciment portland/laitier (entre 0 % et 95 %) et ~38 % de CaO pour les CAC. Une part importante de l'aluminium réside dans les anhydres que ce soit pour les CAC ou les matériaux à base de ciment Portland.

2.3.2. Concentration en aluminium dans les C-A-S-H

La Figure 59 représente la concentration en aluminium incorporé dans les C-A-S-H (méthode tirée de (Rossen, 2014), voir annexe 2. L'analyse est réalisée par pointés EDS. Avec l'augmentation de la teneur en laitier, il y a une diminution du rapport $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ et une augmentation du ratio Al/Si . L'aluminium substitue le silicium au sein des C-A-S-H (voir chapitre I.2.3.1). Les barres d'erreur correspondent à l'écart type.

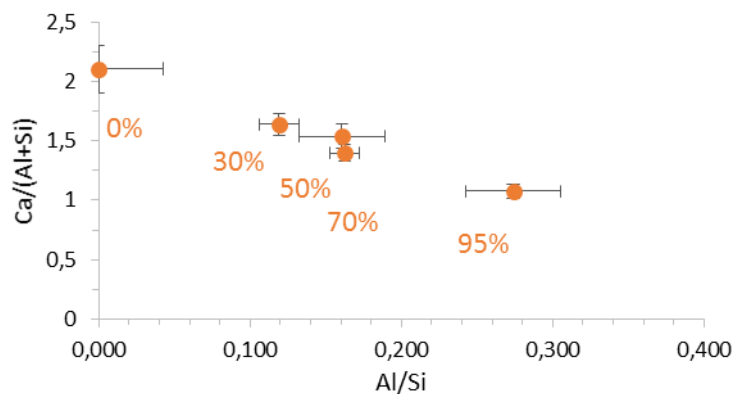


Figure 59. Ratio $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ en fonction du ratio Al/Si pour chaque ajout de laitier.

Les ratios $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ sont globalement dans la même gamme que ce qui est présenté dans la littérature (Richardson et al., 2010; Richardson, 1999). Richardson trouve notamment un ratio $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ compris entre ~1,2 et 2,3 et une moyenne de ~1,75 pour des pâtes de ciment Portland âgées d'un jour à 3 ans et demi. Pour des systèmes ciment Portland/laitier de 0 à 100 % ce ratio devrait être compris entre ~0,7 et ~2,4 (Richardson et al., 2010; Richardson, 1999).

Partie 3. Biodétérioration des matériaux

Le BAC test développé par Payre Lavigne et al. (U. Toulouse) a été utilisé pour exposer les matrices cimentaires à des conditions de biodétérioration retrouvées dans les réseaux d'assainissement (Peyre Lavigne et al., 2016, 2015b). Le but de ce test est de reproduire cette détérioration de façon très accélérée et représentative des mécanismes et phénomènes observés *in situ*. Il consiste, dans sa version optimisée, en l'étalement d'un consortium microbien (boue de station d'épuration ou boue de station d'épuration pré-acclimatée) sur un matériau cimentaire incliné à 5°. Le ruissellement au goutte à goutte d'une solution contenant un composé soufré réduit (tétrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) permet la sélection à la surface des matériaux exposés d'activités sulfo-oxydantes. Les tests menés par Peyre Lavigne et al. montrent une bonne représentativité

de ces tests vis-à-vis des mécanismes de détérioration observés en réseau d'assainissement et des résistances des matrices cimentaires (Peyre Lavigne et al., 2016, 2015a, 2015b).

L'utilisation de tétrathionate permet donc un développement rapide de l'activité sulfo-oxydante, dans des conditions moins dangereuse que par l'utilisation de l' H_2S , et permet surtout une quantification en aval des solutions de lixiviation des matériaux. Ceci permet de suivre la détérioration des matériaux en plus de les caractériser après détérioration.

La première version du BAC Test utilisait des tronçons de canalisation placés verticalement, et alimentés par du thiosulfate (Peyre Lavigne et al., 2015a). Afin d'optimiser le flux de soufre apporté au matériau, une seconde version du test réalisait une alimentation des microorganismes par du tétrathionate (Peyre Lavigne et al., 2015b). De plus, afin d'accentuer la détérioration, les matériaux ont été inclinés à seulement 5°, permettant ainsi l'augmentation du temps de séjour et la température a été augmentée (de 20°C à 25°C). Tout cela a permis l'intensification de l'attaque biogénique et l'accentuation des phénomènes de biodétérioration.

Dans notre étude, deux types d'inocula sont testés : (i) une boue de station d'épuration, (ii) un consortium sulfo-oxydant acidophile présélectionné à partir d'une boue-activée issue d'une station d'épuration. Dans le second cas, afin d'inoculer les matériaux, une boue de station d'épuration (STEP de Toulouse) a été diluée et cultivée en réacteur afin d'augmenter la proportion de microorganismes sulfo-oxydants (SOM) au sein de la population et optimiser le développement des microorganismes. Ils ont été sélectionnés par une culture par pulses de tétrathionate de potassium dans un réacteur aéré et thermostaté à 20°C pendant 7 jours. Lors de la croissance de SOM le pH du milieu diminue (pour plus de détail voir chapitre bibliographique 1.2). A la fin de la sélection le pH de la culture a atteint la valeur de 2.

La Figure 60 montre un échantillon prêt à être exposé, installé sur le banc de test. Les tronçons de pâte de ciment ont été préalablement recouverts d'une couche de peinture époxy sur les côtés extérieurs et en dessous, ainsi qu'à la surface tout autour de l'éprouvette afin de contenir et orienter le ruissellement à la surface de l'échantillon et protéger le matériau de toute attaque extérieure autre que l'attaque acide biogénique provenant de sa surface.

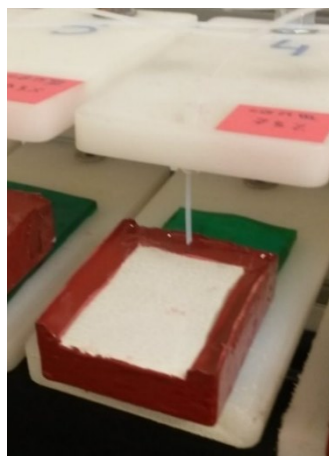


Figure 60. Tronçon de pâte de ciment de 4cm*5cm*1cm recouvert de peinture époxy (rouge) afin de le protéger et de guider le ruissellement de l'alimentation à sa surface.

Une fois les bactéries pré-sélectionnées en réacteur, les tronçons de pâte de ciment sont inoculés par 1,5mL de dispersion pré-acclimatée à 85 mg/L en DCO particulaire, puis laissés au repos 20 heures afin de laisser l'eau s'évaporer et les bactéries se déposer sur le matériau. La Figure 61 présente le montage du BAC test. La pompe péristaltique permettant l'apport de l'alimentation à 20 mL/h au goutte à goutte est ensuite lancée. La solution d'alimentation est composée de 500,0 mg.l⁻¹ S₄O₆²⁻; 12,0 mg.l⁻¹ NH₄Cl; 3,8 mg.l⁻¹ Na₃(PO₃)₃, 1,0 mg.l⁻¹ MgCl₂.6H₂O; 0,1 mg.l⁻¹ FeCl₃.6H₂O; 0,1 mg.l⁻¹ MnCl₂.H₂O et des oligo-éléments. L'alimentation est conservée dans un réservoir de 200 litres thermostaté à 4°C. Les tuyaux sont changés toutes les deux semaines afin de limiter une colonisation dans le système en amont des plaques de ciment. Les matériaux sont biodétériorés durant 130 jours avec prélèvement des lixiviats en sortie du test tous les 5±2 jours (1 heure de prélèvement). Le banc de test est placé dans une pièce thermostaté à 20°C. Le pH, la concentration en SO₄²⁻, Ca²⁺, Al³⁺, Mg²⁺ sont analysés dans les lixiviats. Après exposition, la composition chimique et minéralogique des matériaux détériorés est analysée (analyses explicités ci-après).

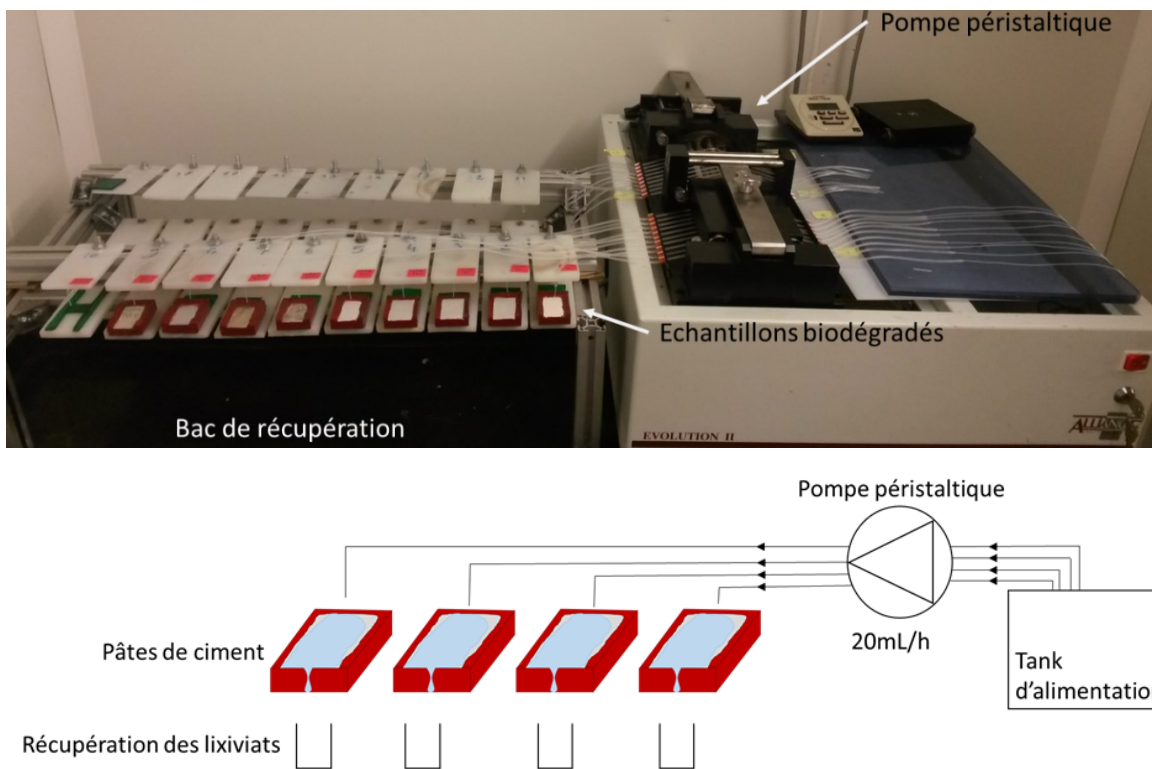


Figure 61. Photographie du banc de test (BAC test) et schéma de montage.

Lors de la biodétérioration, la croissance des bactéries par la consommation du tétrathionate induit la production d'acide sulfurique. Ces composés diminuent le pH de surface et réagissent avec le matériau cimentaire.

3.1. Analyses des solutions

Le pH des lixiviats prélevés en sortie des tronçons est analysé avec une électrode de verre (SCHOTT), les solutions sont ensuite filtrées à 0,2µm. La concentration de SO_4^{2-} est mesurée par chromatographie anionique (DIONEX : IC25, IonPac™ AS19). La concentration en Ca^{2+} , Mg^{2+} est mesurée par chromatographie cationique (DIONEX: ICS 2000, IonPac CS12). La concentration en Al^{3+} est mesurée par ICP-OES (Optima 7000DV).

3.2. Analyse des populations microbiennes

3.2.1. Analyse microbiologique des populations bactériennes

Afin d'évaluer la diversité microbienne en fonction des matériaux, environ 1cm² de chaque biofilm a été prélevé puis analysé. Trois prélèvements d'une partie des populations ont été réalisés lors de la détérioration du matériau : à 84 et 121 jours, ainsi que la sélection ayant servi à l'inoculation. La Figure 62 montre les zones avant et après prélèvement. Ces zones sont proches de l'alimentation et identiques sur tous les échantillons de sorte que les analyses soient le plus comparables possible.

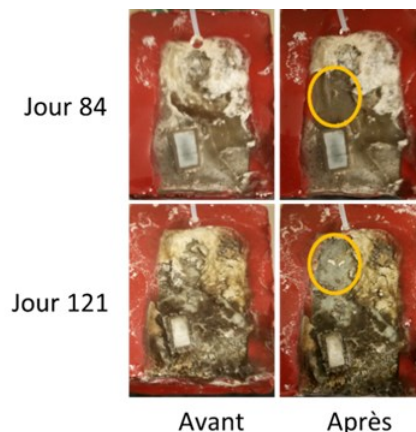


Figure 62. Zones de prélèvement des biofilms pour l'analyse des populations bactériennes

Le séquençage des régions hautement variables de l'ARNr 16S a été réalisé. Le système Ion S5™ d'Ion Torrent a été utilisé pour le séquençage simultané de plusieurs régions : les régions V2-4-8 et V3-6, 7-9. Le kit d'isolation d'ADN PowerSoil® (MoBio Laboratories Inc., Carlsbad, USA) a été utilisé pour extraire l'ADN en suivant les instructions du fabricant. Pour évaluer la qualité de l'ADN extrait, une électrophorèse sur gel à 0,8% d'agarose a été réalisée. Les concentrations d'acide nucléique ont été quantifiées par Qubit™ (Thermo Scientific) et les échantillons d'ADN ont été conservés à -20°C jusqu'à des analyses ultérieures.

La diversité microbienne (analysée en utilisant le système Ion S5™) a été réalisée en suivant les instructions du fabricant en utilisant le kit Ion 16S™ Metagenomics (Ion Torrent, Thermo Scientific). Le kit comprend deux ensembles d'amorces qui amplifient sélectivement les régions hypervariables correspondantes de la région 16S des bactéries: ensemble d'amorces V2-4-8 et ensemble d'amorces V3-6, 7-9. Deux amplifications, une pour chaque ensemble d'amorces, ont été effectuées. Les PCR (amplification en chaîne par polymérase) ont été réalisées dans des réactions de 30 µL contenant chacune 15 µL de mélange réactionnel environnemental 2 ×, 3µL

Primer Set 16S (10X), 10 µL d'eau PCR et 2 µL d'ADN matrice. Les conditions de PCR comprenaient une étape de dénaturation initiale à 95°C pendant 10 min, 25 cycles de dénaturation à 95°C pendant 30s, un recuit à 58°C pendant 30s et allongement à 72°C pendant 20s, suivi d'une extension finale à 72°C pendant 7min, puis purification et préparation de la banque (ligand adaptateur et ADN de réparation de coupure) en suivant les instructions du fabricant. S5™ utilise un séquençage par stratégie de synthèse, mais il détecte directement les ions hydrogène lorsque les bases sont incorporées dans le brin en croissance. Chaque fragment est placé dans un micropuit et les dNTP (mélange de désoxyribonucléotides) sont lavés séquentiellement sur les puits. Lorsqu'un nucléotide est incorporé par l'ADN polymérase dans le brin en croissance, un ion hydrogène est libéré, qui à son tour est détecté par un changement de pH de la solution par un capteur d'ions, identifiant ainsi la séquence de base.

Toutes les lectures brutes ont été traitées avec le logiciel d'analyse Ion 16S™ Metagenomics Kit du logiciel Ion Reporter™. Il comprend une première étape de coupe d'amorce et de vérification de longueur. Ensuite, une table de hachage contenant toutes les lectures uniques et les abondances est créée. Enfin, l'affiliation est faite par BLAST en plusieurs étapes de lecture contre la base de données Curated Microseq de Life Technologies et la base de données Curated GreenGenes.

3.2.2. Analyse microscopique des biofilms

L'analyse microscopique des biofilms a été réalisée à l'ENSIACET (Toulouse) (École nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques) sur MEB-FEG (MEB avec canon à émission de champ). Les biofilms ont été développés sur des échantillons de pâte de ciment d'environ 3mm*4mm*2mm fixés à la surface d'éprouvettes soumises au BAC test. Après 130 jours de biodétérioration, ces échantillons ont été décollés de la surface du matériau à l'aide d'un cutter pour découper le biofilm (Figure 63). Les prélèvements ont ensuite été traités par fixation puis une déshydratation du biofilm. Pour cela, les échantillons ont d'abord été immergés dans un bain de paraformaldéhyde (4%) durant 3 heures, puis lavés 8 fois par un tampon phosphate salin, en laissant agir 10 minutes à partir du troisième lavage. Les matériaux ont ensuite été lavés par des bains successifs de 15 minutes dans un mélange eau/éthanol de concentration croissante : 50% EtOH, 75% EtOH puis 30 minutes à 96%EtOH. Les échantillons ont ensuite été séchés au four à 30°C durant 3 heures. Ils sont ensuite fixés sur les portes échantillons ronds de 0,5 cm de diamètre et inclinés de 45°C puis recouverts d'une fine couche conductrice d'or avant d'être analysés au MEB-FEG en mode « électrons secondaires ». La Figure 63 montre l'échantillon de pâte de ciment à la surface du matériau, (a) avant détérioration, (b) après détérioration, (c) après préparation, sur porte échantillon pour observation au MEB et (d) schéma de la découpe du biofilm pour l'extraction de l'échantillon.

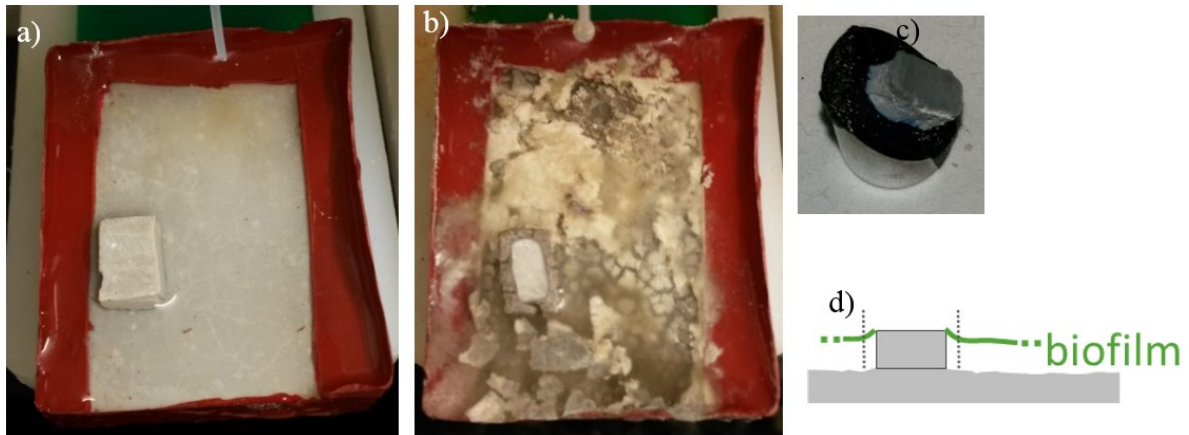


Figure 63. Tronçon de pâte de ciment avec à la surface l'échantillon pour observation au MEB-FEG. a) avant détérioration, b) après détérioration, c) sur porte échantillon après prélèvement, fixation et déshydratation, d) schéma de l'échantillon sur le coupon de pâte de ciment. Les pointillés représentent la zone de section pour prélever le biofilm, la ligne verte correspond à la hauteur du biofilm à la surface du matériau.

3.3. Analyse des matériaux

3.3.1. Porosité

Le test a été réalisé sur des échantillons de pâte de ciment d'environ 1cm^3 selon les recommandations de GranDuBé (Hornain, 2007). Les échantillons ont été maintenus sous vide pendant 4 heures pour éliminer tout l'air piégé dans les pores. Les pores des échantillons ont été remplis d'eau sous vide pendant au moins 24 heures. Les échantillons ont ensuite été prélevés dans l'eau et pesés hydrostatiquement avant d'être séchés. Lors du séchage des échantillons, les cures thermiques détériorent légèrement la matrice cimentaire, au-dessus de $\sim 45^\circ\text{C}$ l'ettringite n'est plus stable (Zhou and Glasser, 2001) et au-dessus 100°C les C-S-H commencent à se détériorer. C'est pourquoi les analyses de porosités ont été réalisées à 25°C , 50°C et 105°C . Des pesées journalières ont été effectuées jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives, espacées de 24 heures, soit inférieure à 0,05%. La porosité et la densité apparente sont ensuite calculées. La Figure 64 représente les porosités des différents matériaux pour les trois températures de séchage.

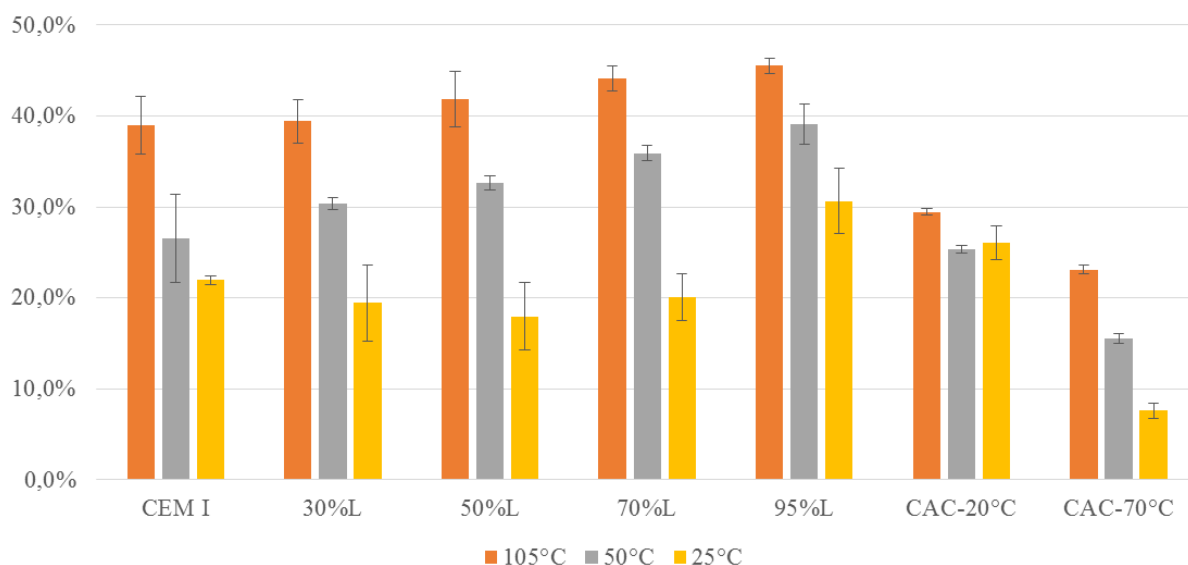


Figure 64. Porosité à l'eau des matrices cimentaires à 105°C, 50°C et 25°C.

A 50°C et 105°C, la porosité à l'eau augmente avec l'ajout de laitier, les CAC ont une porosité plus faible que les matériaux à base de ciment Portland.

3.3.2. MEB

Après détérioration des pâtes de ciment, des tranches sont découpées dans l'échantillon perpendiculairement à l'interface avec le biofilm. Les profils de composition chimique des échantillons sont analysés en fonction de la profondeur.

Pour les analyses MEB, les tranches ont été noyées dans une résine époxy (Mecaprex MA2 de Presi) dans de petits moules pour le polissage. La résine visqueuse a été coulée en système ouvert, ce qui empêchait toute intrusion de la résine dans la porosité de l'échantillon. Après durcissement, des sections plates des échantillons ont été préparées par polissage à sec en utilisant un pistolet à air pour éviter autant que possible que la porosité ne soit colmatée par la poussière d'abrasion. Le polissage a été effectué en utilisant une série de trois disques de polissage au carbure de silicium (Presi). Les références du disque abrasif et les tailles des particules abrasives étaient: P800-22µm, P1200-15µm et P4000-5µm. Après polissage, les sections ont été couvertes d'une couche de carbone. Les mesures EDS ont été réalisées sur ces sections plates et polies en fonction de la distance à la surface qui était en contact avec le biofilm. Les éléments suivants ont été analysés: Ca, Si, Al, Fe, Mg, S, K, Na, Ti et Mn. Le temps d'analyse dépend de la zone étudiée et de l'avancée de la détérioration et peut aller jusqu'à 10 min par cartographie. Les données ont ensuite été normalisées en pourcentage de masse si nécessaire.

3.3.3. DRX

Les analyses DRX des tronçons biodétériorés ont été effectuées sur échantillon massif, avec une abrasion progressive de la surface afin de caractériser les différentes profondeurs du matériau. Le nombre de grains n'est pas suffisant et leurs orientations sont aléatoires, les conditions ne sont donc pas optimales pour un spectre quantitatif, mais suffisantes pour une

identification des phases. Les données de diffraction DRX ont été recueillies en utilisant un diffractomètre Brucker D8 dans une configuration θ - θ en utilisant un monochromateur à faisceau incident et un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) avec un porte échantillon rotatif. L'acquisition est effectuée avec un pas de $0,02^\circ$, $0,25$ s par pas, dans une plage d'angle de 4 à 70° 2θ . Les phases minéralogiques ont été identifiées avec le logiciel EVA.

Les échantillons étaient entreposés dans des sacs plastiques dans une pièce à 20°C . L'ouverture répétée des sacs plastiques hermétiquement fermés (prélèvements d'échantillon pour les tests en compression, l'analyses DRX des références, l'analyses MEB des références, la biodétérioration, ...) a pu introduire à terme une part non négligeable de dioxyde de carbone. Suite à une mauvaise conservation des matériaux, ils ont été légèrement carbonatés en surface.

3.4. Conclusion

Le protocole de biodétérioration (BAC Test) développé à l'INSA de Toulouse, permet la mise en place d'un environnement agressif, représentatif des mécanismes de biodétérioration qui ont lieu en réseaux d'assainissement. Ce protocole, associé aux analyses de lixiviat, de compositions minéralogiques et chimiques ainsi qu'aux analyses de populations permet l'évaluation rigoureuse de l'influence de l'aluminium dans le système que ce soit sur les populations microbiennes ou sur le comportement des matrices lors de l'attaque acide biogénique.

Chapitre V : Influence de la nature physico-chimique du matériau sur le développement de microorganismes

Partie 1. Introduction

Le chapitre II a démontré que l'aluminium libre en solution n'est pas un composé inhibiteur pour les bactéries sulfo-oxydantes responsables de l'attaque acide (acclimatation en 24 heures). Suivant la littérature, la meilleure résistance à la biodétérioration des revêtements à base de ciment alumineux (CAC) par rapport aux matériaux à base de ciment Portland, pourrait donc être liée à différents facteurs associés notamment aux propriétés physico-chimiques de surface des matériaux cimentaires en contact avec les microorganismes. Différents exemples de la littérature semblent abonder dans le sens de cette hypothèse.

1.1. Etat des lieux bibliographique

Comme il a été vu dans le chapitre bibliographique, la bio-réceptivité du matériau dépend de nombreux facteurs. Elle correspond à la capacité d'un matériau à favoriser une croissance microbienne et peut être influencée par les propriétés de surface du matériau : état de surface, pH, composition chimique et minéralogique, ou d'activité de l'eau par exemple (Brown, 1976; Herisson, 2012; Katsikogianni and Missirlis, 2004; Tran et al., 2012; Verdier, 2015). Le meilleur comportement des ciments alumineux par rapport aux ciments Portland pourrait peut-être s'expliquer par une différence de bio-réceptivité, liée par exemple à une différence de composition des matériaux (et notamment de concentration en aluminium), de propriétés physico-chimiques de surface (tension de surface, porosité, rugosité...) ou une différence de lixiviation lors de la biodétérioration, qui induirait un environnement en solution différent.

Des analyses de diversité bactériennes (par SSCP) ont été réalisées par Herisson (2012) sur des populations prélevées à la surface de mortiers à base de CAC et à base de ciment Portland. Ces analyses ont été réalisées sur des matériaux exposés en réseau d'assainissement pendant 496 jours. Ces résultats montrent une dynamique des populations bactériennes, avec le développement de bactéries neutrophiles puis acidophiles suivant l'avancement de la biodétérioration confirmant les processus de succession microbienne déjà décrits dans la littérature (Islander et al., 1991 ; Okabe et al., 2007). Ils révèlent aussi une différence en termes de populations et de diversité en fonction des types de liants utilisés. De plus, Peyre Lavigne et al. observent aussi une différence de proportion de population bactériennes à la surface d'un tronçon de canalisation de CAC et de CEM III exposé au BAC test (Peyre Lavigne et al., 2015). Cette différence de populations aurait peut-être un impact sur l'activité sulfo-oxydante et la production d'acide. Puisque l'aluminium solubilisé n'a pas d'effet sur l'activité sulfo-oxydante acidophile après seulement un jour d'acclimatation, la question se pose de l'influence de la concentration en aluminium et/ou des phases minéralogiques sous lesquelles il est présent sur la sélection des populations, la structure des biofilms développés ou des microorganismes les composants.

Le potentiel inhibiteur de l'aluminium en solution (étudié dans le chapitre III) montre une inhibition temporaire de consortium microbiens, développés à pH 4 ou 2 avec et sans pré-acclimatation et sur plusieurs jours, permettant l'acclimatation ou le changement de population. Après 24 heures, les micro-organismes n'étaient plus affectés par l'ajout d' Al^{3+} quelle que soit leur condition de croissance. Au vue de ces résultats, bien que l'aluminium qui est présent en

solution ne semble pas avoir d'effet non temporaire sur l'activité sulfo-oxydante, son potentiel au sein d'un matériau, en concentration et sous des formes minéralogiques différentes, pourrait cependant avoir un effet sur les bactéries. Il pourrait par exemple ralentir la colonisation des microorganismes à sa surface. Herisson (2012) a également réalisé une étude de colonisation bactérienne en présence d'hydroxyde d'aluminium en boîtes de Petri. Cette étude avait pour but d'investiguer si le gel d'alumine (Al_2O_3), formé lors de la biodétérioration d'un ciment alumineux, avait un effet sur la colonisation des populations bactériennes. Son étude est réalisée sur 4 populations bactériennes présentes en réseau d'assainissement (*Starkeya novella*, *Thiomonas intermedia*, *Halothiobacillus neapolitanus* ou *Acidithiobacillus thiooxidans*). Les boîtes de Pétri contiennent de l'Agar et 0,25g de trihydrate d'alumine et sont ensuite incubées à 30°C durant respectivement 24h, 48h, 24h ou 5 jours. L'étude montre une limitation de la colonisation bactérienne en présence d'alumine par rapport à une surface de référence, en particulier pour les populations neutrophiles.

En réseau d'assainissement, une forte concentration en aluminium dans le matériau pourrait avoir un effet inhibiteur sur la colonisation bactérienne et retarderait la production de sulfate, ce qui ralentirait l'attaque biogénique. La meilleure résistance des matériaux à base de ciment alumineux pourrait alors être expliquée par une limitation ou un ralentissement de la colonisation dû à la composition du matériau. Donc, la concentration en aluminium, et/ou les formes minéralogiques sous lesquelles il est présent dans le matériau, pourrait avoir un effet sur la vitesse de colonisation et l'activité microbienne.

1.2. Approche scientifique

Dans ce chapitre l'impact de l'aluminium va être approfondi, en termes de concentration et de forme sous laquelle il est présent au sein du matériau, sur la colonisation microbienne, l'installation de l'activité et le développement bactérien. Plus précisément, est-ce que la concentration en aluminium, ou sa forme minéralogique, a une influence sur la colonisation des matériaux par le biofilm et sur l'installation de l'activité sulfo-oxydante ? D'autre part, est-ce que l'aluminium a une influence sur la morphologie des biofilms ou sur la sélection des populations ? Cette étude se concentre donc sur la colonisation, le développement de consortium microbien et l'installation de l'activité sulfo-oxydante à la surface de matériaux plus ou moins riches en aluminium, et dans lesquels l'aluminium est présent sous différentes formes minéralogiques. Pour ce faire, des pâtes de ciments à base de mélanges binaires de ciment Portland ordinaire et laitier (CEM III), ainsi que de ciment alumineux (CAC) ont été mises en œuvre. Ces matériaux forment une palette large de composition chimique et minéralogique. Les échantillons ont été soumis à un protocole de biodétérioration (BAC test) durant 4 mois, reproduisant de façon accélérée les mécanismes de biodétérioration qui ont lieu en réseau d'assainissement. Durant la période d'exposition des matériaux au BAC test, le suivi de la lixiviation des matrices cimentaires ainsi que deux analyses de populations ont été réalisés. A la fin de la période d'exposition, les biofilms développés en surface ont été observés, et la composition chimique et minéralogique des matériaux détériorés a été analysée. Cette étude vise à mieux comprendre le rôle de l'aluminium au sein du matériau sur l'écosystème biologique impliqué dans la biodétérioration et ainsi de mieux cerner l'origine de la meilleure résistance des matériaux cimentaires riches en aluminium en réseau d'assainissement.

Partie 2. Matériels et méthodes

2.1. Plan d'expérience

Pour réaliser cette étude, des pâtes de ciments à base de CEM I blanc (Lafarge) et de laitier broyé de haut-fourneau (GGBS-Ecocem) ont été coulées ainsi que des pâtes de ciments à base de CAC (deux températures de cure différentes). La caractérisation minéralogique et chimique de ces pâtes de ciment est présentée dans le chapitre IV Matériels et méthodes.

Ainsi, 7 matériaux expérimentaux ont été utilisés et sont notés :

- CEM I pour le matériau à base de CEM I sans ajout de laitier
- 30%L pour le matériau à base de CEM I avec 30 % de laitier
- 50%L pour le matériau à base de CEM I avec 50 % de laitier
- 70%L pour le matériau à base de CEM I avec 70 % de laitier
- 95%L pour le matériau à base de CEM I avec 95 % de laitier
- CAC-20°C pour le matériau à base de ciment alumineux traité thermiquement à 20°C
- CAC-70°C pour le matériau à base de ciment alumineux traité thermiquement à 70°C

La substitution du CEM I par du laitier permet d'obtenir une palette de concentrations en aluminium allant de 2 % à 11 % massique en Al_2O_3 . Les ciments alumineux ont une concentration de l'ordre de 52 % en Al_2O_3 .

Ces différents types de formulations conduisent nécessairement à des différences d'assemblage des phases minéralogiques formées. La substitution de laitier au CEM I introduit notamment un appauvrissement de la proportion des phases riches en calcium ainsi qu'une part croissante de grains anhydres de laitier n'ayant pas réagi. L'utilisation de liants de type CAC introduit des phases minéralogiques totalement différentes et des réactivités des phases anhydres totalement différentes de celles rencontrées dans les systèmes Portland-laitier. En outre, il est connu qu'une cure thermique initiale (16h) lors de l'hydratation des pâtes de CAC conduit à un assemblage différent de celui observé avec une cure standard à température ambiante. Ce phénomène, décrit dans le chapitre I, correspond à la conversion d'hydrates métastables en hydrates stables. A 20°C, le ciment alumineux s'hydrate en C_3AH_6 , AH_3 , et en phases métastables CAH_{10} et C_2AH_8 (en faible proportion) et il persiste des anhydres résiduels, alors qu'à 70°C le produit d'hydratation est composé uniquement de C_3AH_6 , d' AH_3 et d'anhydres résiduels. La composition chimique de la pâte est donc globalement identique mais des différences notables sont obtenues en termes de composition des phases hydratées. En outre, la cure thermique génère des modifications importantes de la porosité du matériau. Les hydrates stables du CAC sont plus denses que les hydrates métastables, la conversion induit donc une augmentation de la porosité.

Afin d'approfondir le rôle de l'aluminium dans les matériaux sur les populations microbiennes, deux inocula ont été testés sur le ciment CEM III/B (70% de laitier) et le CAC-70°C :

- le premier inoculum est un consortium microbien de boue de station d'épuration présentant une forte diversité et une très faible proportion de SOB.

- le second inoculum est un consortium de microorganismes sulfo-oxydants acidophiles, présélectionné à partir d'une boue-activée issue d'une station d'épuration, et contenant alors une forte proportion de SOB mais une faible diversité (cf, section 3.2 du présent chapitre). Cette variation d'inoculum permet d'étudier l'influence de la biodiversité de l'inoculum sur la sélection bactérienne en lien avec la composition du matériau et la concentration en aluminium.

Le Tableau 27 récapitule la désignation, la composition, la teneur en aluminium et la méthode d'inoculation pour chaque matériau.

Tableau 27. Nom, composition et méthode d'inoculation des différents matériaux.

Matériau	Type de ciment	Teneur en ciment (%)	Teneur en laitier (%)	Teneur en Al ₂ O ₃	Phases alumineuses principales (%Al ₂ O ₃)	Inoculum*
CEM I	Portland	100	0	2,5	Ciment(0,9), C-A-S-H(0,8), AFt(0,6),...	SOB
30%L	Portland	70	30	5,4	C-A-S-H(1,9), AFm/AFt(1,3), laitier(1,0), ciment(0,6),...	SOB
50%L	Portland	50	50	7,6	Laitier(3,4), C-A-S-H(2,1), AFm(1,0), Hydrotalcite(0,7),...	SOB
70%L	Portland	30	70	8,4	Laitier(4,6), C-A-S-H(2,0), Hydrotalcite(0,9),...	SOB & Boue
95%L	Portland	5	95	11,0	Laitier(9,7), C-A-S-H(0,9),...	SOB
CAC-20°C	Alumineux	100	/	52,1	Ciment(43,1), CAH ₁₀ (4,5), AH ₃ (3,1), C ₃ AH ₆ (1,5)	SOB
CAC-70°C	Alumineux	100	/	52,1	Ciment(25,9), AH ₃ (14,7), C ₃ AH ₆ (11,5)	SOB & Boue

*SOB : boue de station d'épuration pré-acclimatée en réacteur avec du S₄O₆²⁻ afin de sélectionner des SOB. Boue : Boue de station d'épuration.

Les matériaux sont exposés au BAC Test, protocole de détérioration reproduisant l'attaque acide biogénique et les mécanismes de détérioration qui ont lieux en réseau d'assainissement. Le test est présenté dans le chapitre III, matériels et méthodes. Il consiste en l'étalement d'un inoculum à la surface de coupons de pâtes de ciment inclinés, alimentés au goutte à goutte par une solution de tétrathionate. Ceci induit le développement de microorganismes sulfo-oxydants, la production d'acide sulfurique biogénique et la détérioration des matrices cimentaires.

Partie 3. Résultats

3.1. Cas d'un inoculum présélectionné

3.1.1. Evolution des caractéristiques chimiques du lixiviat

La Figure 65 représente l'évolution du pH du lixiviat au cours du temps pour les différents matériaux étudiés.

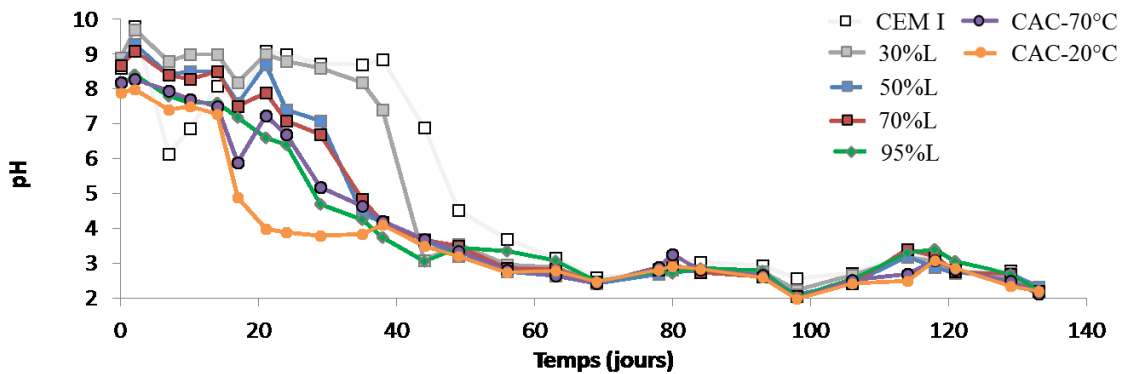


Figure 65. Evolution du pH du lixiviat récolté en sortie des tronçons au cours du temps pour les différents matériaux. %L correspond au pourcentage de laitier.

Le pH lors du premier prélèvement (après 1 jour) est compris entre 9 et 10 pour les matériaux à base de CEM I et de 8 pour ceux de type CAC. Pour tous les systèmes, le pH reste élevé durant les 15 premiers jours au moins puis chute assez rapidement pour atteindre un pH d'environ 2,5. Le délai avant acidification est différent en fonction des matériaux. Le pH de la solution de lixiviation des CAC diminue plus tôt que celui des ciments Portland (excepté 95%L). Enfin, avec l'augmentation de la teneur en laitier dans les matériaux à base de ciment Portland, l'acidification a lieu plus tôt. En récapitulatif, l'ordre dans lequel l'acidification a lieu est le suivant (du plus tôt au plus tardif) : CAC-20°C > CAC-70°C / 95%L > 70%L / 50%L > 30%L > CEM I.

L'alimentation a gelé entre le 106^{ème} jour et le 114^{ème}, entraînant un arrêt de l'alimentation des tuyaux et un séchage en surface des matériaux exposés. Cependant, après une remise en eau de 1 heure le prélèvement hebdomadaire a été effectué et l'activité sulfo-oxydante a repris sur chacun des matériaux.

La Figure 66 représente l'évolution de la concentration cumulée en sulfate dans le lixiviat en sortie des tronçons, normée par la surface de matériau exposée.

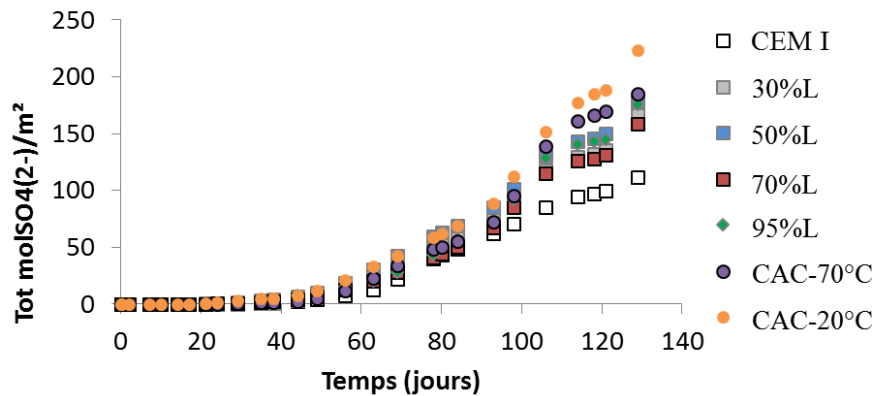


Figure 66. Evolution de la concentration surfacique cumulée en sulfate dans le lixiviat au cours du temps pour des matériaux à base de CEM I, laitier et CAC.

Au cours des premières phases de l'acidification jusqu'à 60 jours, la production de sulfate est très faible. Il y a ensuite une augmentation de la production de sulfate entre 60 et 114 jours, jusqu'au séchage des échantillons. On observe une différence significative en termes de sulfate produits cumulés à partir de 100 jours, avec cependant à partir du jour 60 une différenciation continue en fonction des matériaux. On observe alors que la production de sulfate est plus faible sur le CEM I comparé aux autres matériaux et qu'elle est plus forte sur le CAC-20°C. En fin de période d'exposition, l'ordre de la production de sulfate cumulée la plus forte à la plus faible est le suivant : CAC-20°C > CAC-70°C / 50%L / 95%L > 30%L / 70%L > CEM I. Il apparaît clairement que plus l'acidification a lieu tôt, plus la production de sulfate totale est importante.

3.1.2. Observation macroscopique de la surface des échantillons

Les échantillons ont été photographiés toutes les semaines, la Figure 67 représente l'évolution de l'état de surface des matériaux au cours l'exposition au BAC test.

Au jour 0, il n'y a aucune trace de microorganismes à l'échelle macroscopique. On observe sur tous les matériaux l'apparition d'une zone sombre au niveau de l'alimentation du matériau au jour 21. Cette zone s'étend puis un précipité jaunâtre apparaît en surface alors que le biofilm se développe. A partir du 35^{ème} jour, des précipitations de surface sont observées pour les 30%L et 70%L. La précipitation apparaît plus tardivement pour les autres coupons, à partir du jour 56. Il n'y a pas de corrélation directe entre l'apparition de précipitation en surface du matériau et le pH.

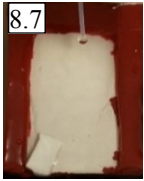
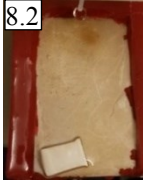
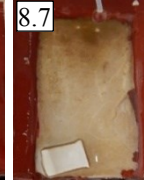
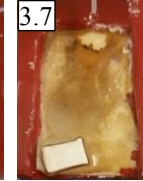



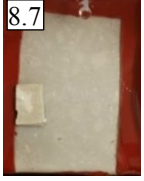


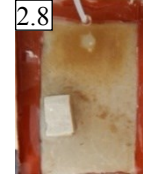



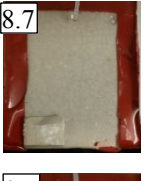





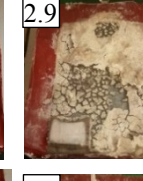




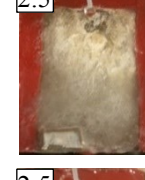

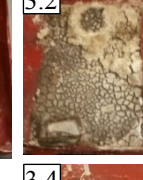






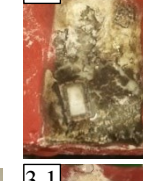
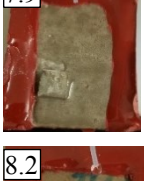













Jour	0	21	35	56	70	93	118
CEM I	 8.7	 8.2	 8.7	 3.7	 2.6	 2.9	 3.1
30%L	 8.7	 8.2	 8.2	 2.8	 2.5	 2.8	 3.1
50%L	 8.7	 7.5	 4.5	 2.8	 2.5	 2.7	 2.9
70%L	 8.7	 7.5	 4.8	 2.8	 2.5	 2.6	 3.2
95%L	 8.1	 6.6	 4.3	 3.3	 2.5	 2.8	 3.4
CAC-20°C	 7.9	 4.0	 3.8	 2.8	 2.5	 2.6	 3.1
CAC-70°C	 8.2	 8.2	 4.6	 2.8	 2.5	 2.7	 3.1

Figure 67. Photos de la surface des tronçons au cours de l'exposition au BAC test. Le pH du lixiviat de l'échantillon est indiqué en haut à gauche de chaque photo.

La Figure 68 montre les analyses DRX des précipités de surface pour le CAC 70°C (haut) et le 70%L (bas). Les analyses montrent la présence de soufre élémentaire essentiellement, parfois mêlé à une petite part de gypse. Pour les CAC, on observe aussi la présence d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (nordstrandite et gibbsite), phase présente initialement dans le matériau et résultant de l'attaque acide sur les matrices cimentaires alumineuses. Les pics correspondant au porte échantillon (support) sont très importants car la quantité de poudre prélevée à la surface de

l'échantillon est faible. Ces prélèvements représentent environ la moitié de la surface des échantillons.

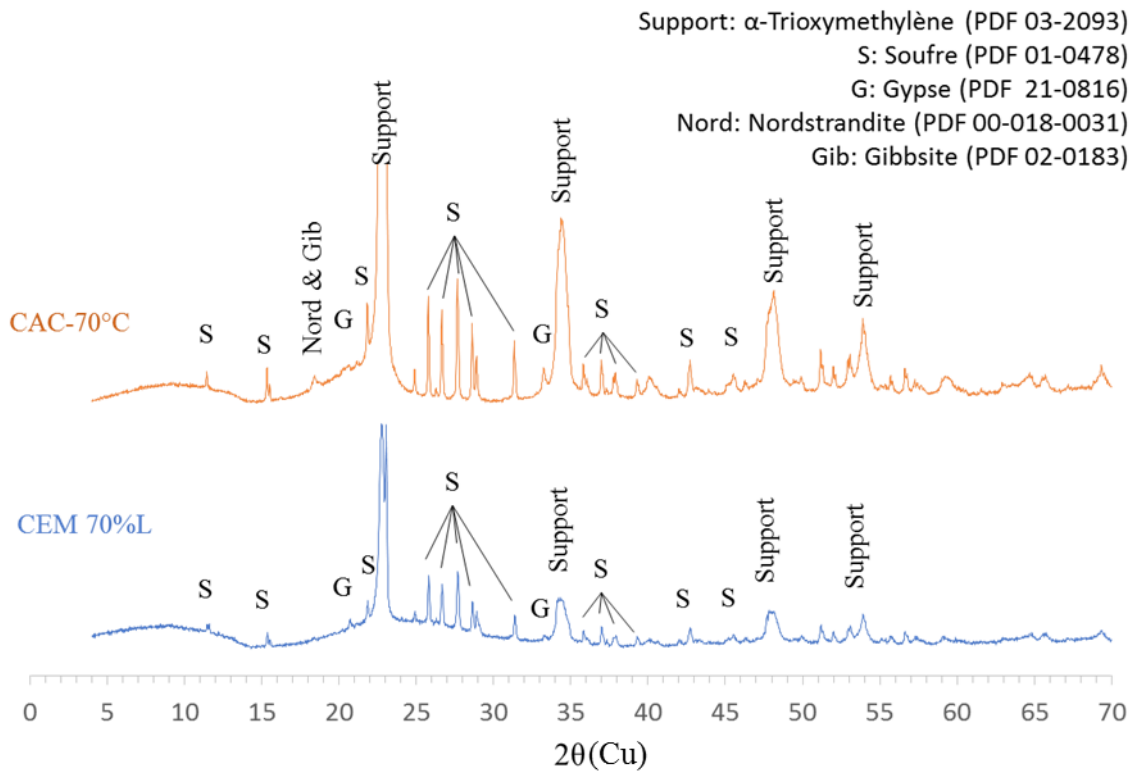


Figure 68. Analyses DRX du précipité de surface pour le CAC70°C (haut) et le 70%L (bas).

Les biofilms en surface avaient une épaisseur d'environ 1 mm à 2 mm. Les photos à 121 jours des CEM I, 70%L et CAC-20°C sont représentées Figure 69. Elles montrent l'état de surface du CEM I, 70%L et CAC-20°C après séchage. Les échantillons à base de CEM I sont craquelés en surface, alors que ceux à base de CAC paraissent plus lisses.

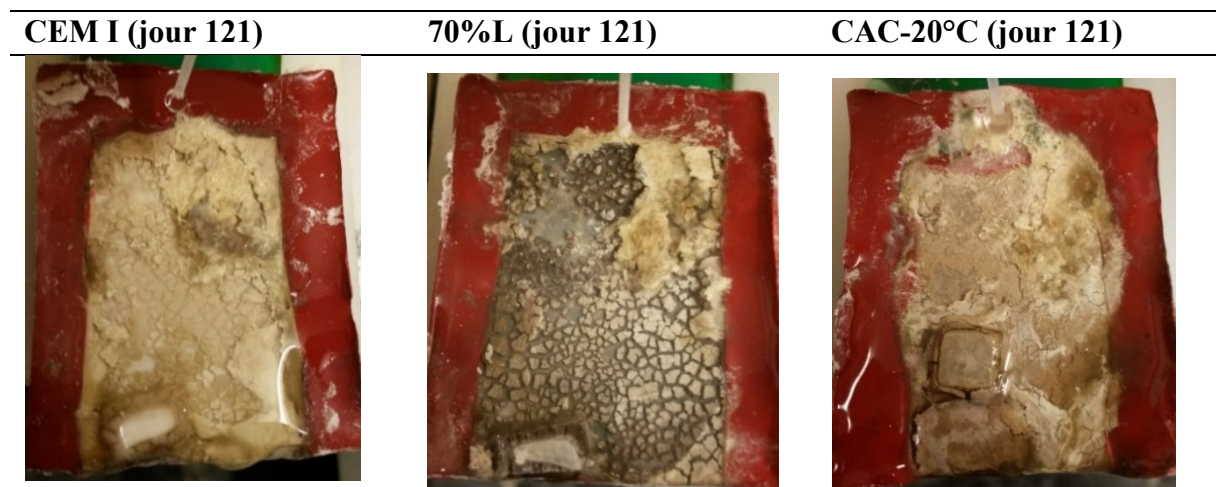


Figure 69. Photo de la surface des échantillons à 121 jours (après séchage puis remise en eau du jour 114).

3.1.3. Analyse de populations bactériennes.

La Figure 70 représente les abondances relatives des bactéries pour chaque matériau à 93 jours et 121 jours.

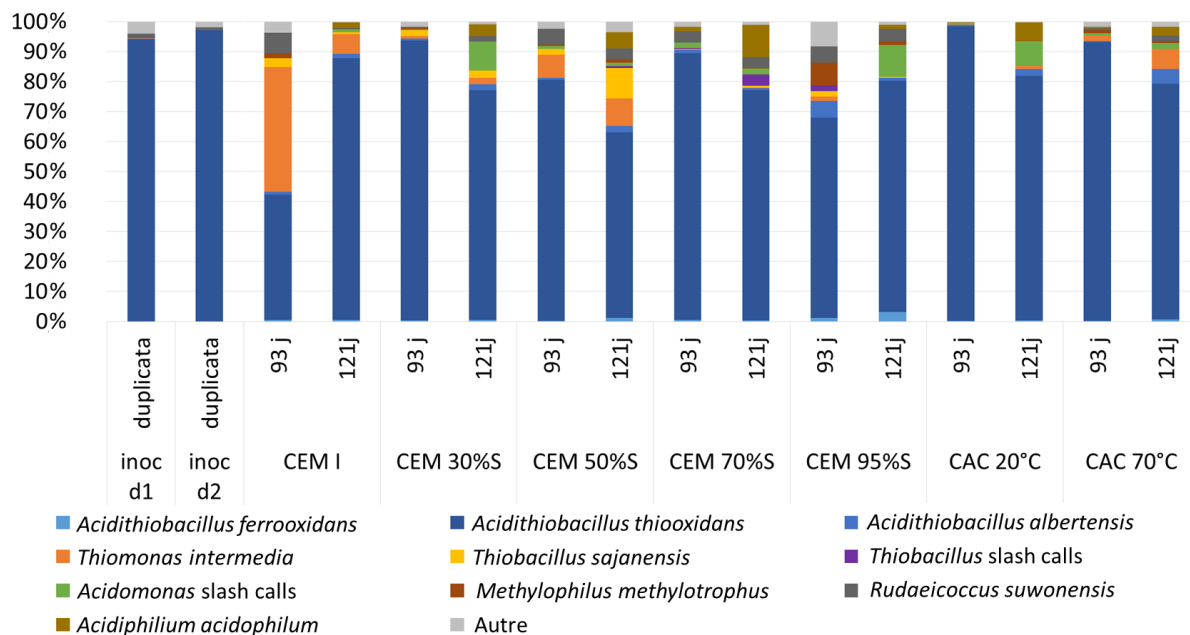


Figure 70. Abondance relative des populations bactériennes en fonction du matériau et de l'avancement de la détérioration. Slash calls correspond à une incertitude sur l'espèce.

Il y a une grande prédominance d'une population bactérienne quel que soit le jour et le matériau. *Acidithiobacillus thiooxidans* est largement majoritaire dans tous les échantillons, sauf pour le CEM I qui au jour 93 contient en proportion similaire des *Acidithiobacillus thiooxidans* et des *Thiomonas intermedia* (~40%). L'inoculum quant à lui était composé à 95% d'*Acidithiobacillus thiooxidans*. On observe donc un regain de diversité entre l'inoculum et les premières analyses à 93 jours pour tous les matériaux, avec un regain plus marqué concernant le CEM I. Cette diversité évolue entre le jour 93 et le jour 121 pour tous les matériaux mais demeure toujours supérieure à l'inoculum utilisé.

3.1.4. Analyse morphologique microscopique des biofilms

Dès le début de l'exposition au BAC test, de petits échantillons de pâtes de ciment d'environ 3*4*2 mm³ ont été posés à la surface des coupons. Avec le développement des microorganismes, les biofilms ont colonisé le bord de ces petits échantillons. Les photos de la Figure 71 et de la Figure 72 montrent les observations au MEB-FEG des biofilms développés respectivement sur 50%L et CAC-20°C. Les photos correspondant aux autres compositions sont reportées en Annexe 3. Les photos présentées ici correspondent à un échantillon représentatif du grand nombre de photos prises.

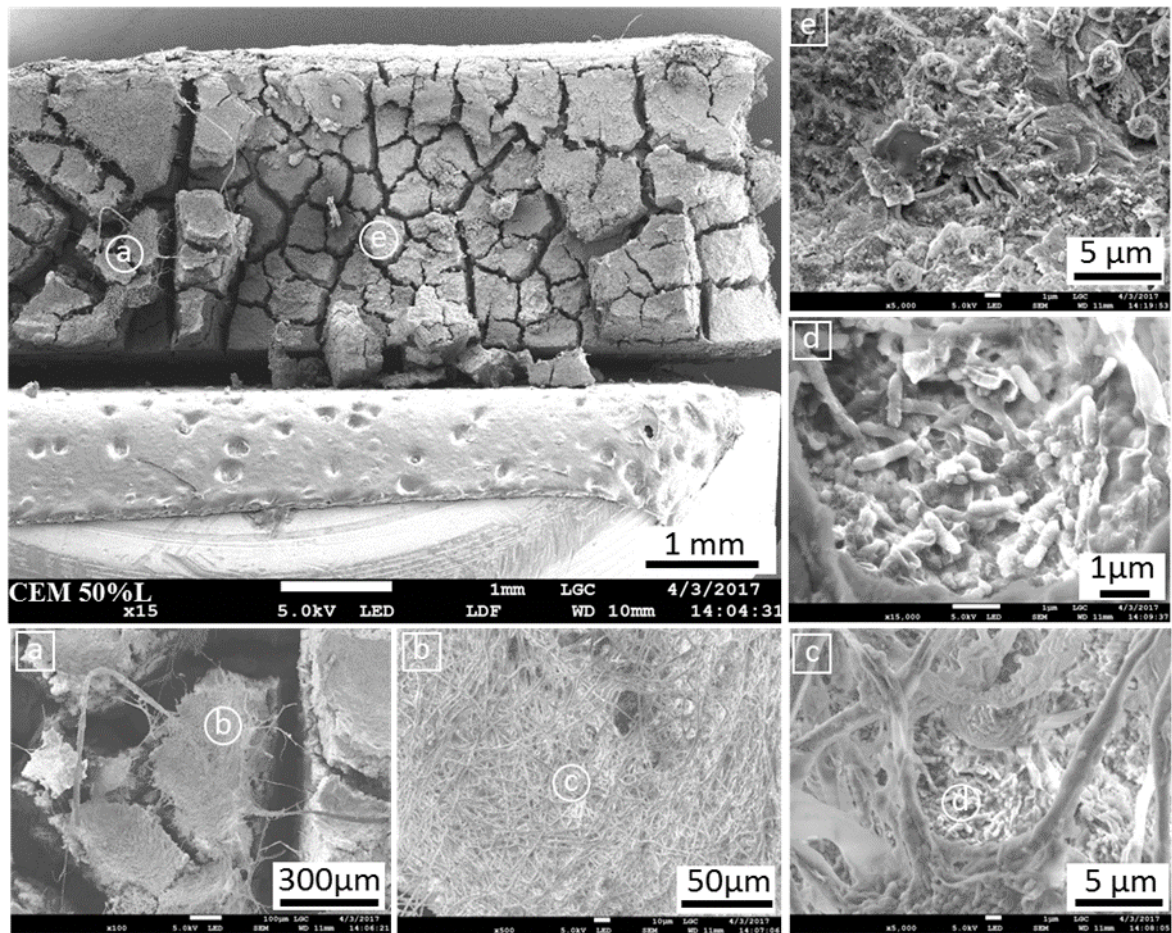


Figure 71. Observations MEB-FEG en mode électrons secondaires du biofilm développé sur le 50%L. Dans les cercles, les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Grossissement : a x100, b x500, c et e x5 000, d x15 000.

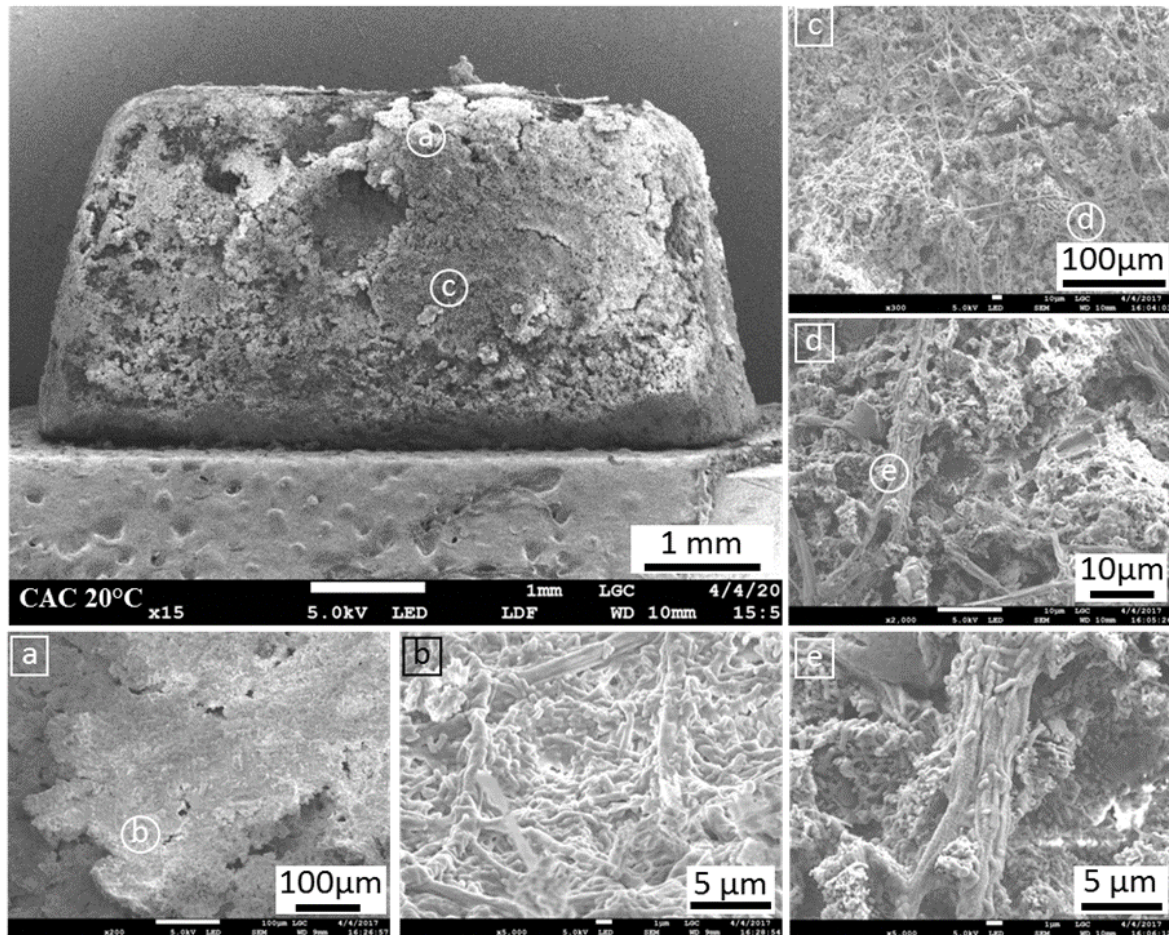


Figure 72. Observations MEB-FEG en mode électrons secondaires du biofilm développé sur le CAC-20°C. Dans les cercles, les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Grossissement : a x200, b et e x5 000, c x300, d x2 000.

Tout d'abord, quelle que soit la composition du matériau, un grand nombre de bacilles recouvrent la surface du matériau (Figure 71d Figure 72b), les espèces sulfo-oxydantes acidophiles identifiées sur des matériaux d'assainissement étant généralement du genre *Acidithiobacillus* ou *Thiobacillus* (Milde et al., 1983; Okabe et al., 2007; Satoh et al., 2009). Elles sont présentes également dans le creux des fissures et sous des copeaux fraîchement décrochés (Figure 71e Figure 120e). On observe aussi la présence de filaments d'environ 1 μm de diamètre qui pourraient correspondre à des bactéries filamenteuses ou des EPS (Exopolysaccharides) produits par les microorganismes pour leur structuration en biofilm (Figure 71c). Sur certains matériaux, l'observation de quelques filaments d'un diamètre plus important ($>3 \mu\text{m}$) (Figure 71b) indique la présence ponctuelle de champignons ; de plus, à certains endroits, des spores d'environ 7 μm de diamètre peuvent être observées (Annexe 3, Figure 120c).

Enfin, une différence très nette est observée dans la détérioration des matériaux. Les ciments à base de Portland sont tous craquelés, montrant pour certains au fond des fissures la cristallisation d'aiguilles pouvant sans doute être assimilées à de l'ettringite (Figure 119b Figure 121c), alors que les CAC restent plus homogènes et leur surface beaucoup moins accidentée. L'analyse DRX des échantillons biodétériorés montre la présence d'ettringite dans les

matériaux (voir partie VI.4.2). La fissuration des ciments Portland peut être due au retrait lié à la perte de calcium puis au séchage.

3.2. Cas d'un inoculum non présélectionné (boue de STEP)

Afin d'étudier l'influence du mode d'inoculation sur le développement et la sélection des microorganismes, un CAC-70°C et un 70%L ont été inoculés à partir d'une boue de station d'épuration diluée ainsi qu'à partir de microorganismes sulfo-oxydantes pré-sélectionnés.

3.2.1. Evolution des caractéristiques chimiques du lixiviat

La Figure 73 représente l'évolution du pH et de la concentration en sulfate surfacique cumulé au cours de l'exposition au BAC test d'un 70%L et d'un CAC-70°C inoculés avec une boue ou avec des bactéries présélectionnées en réacteur.

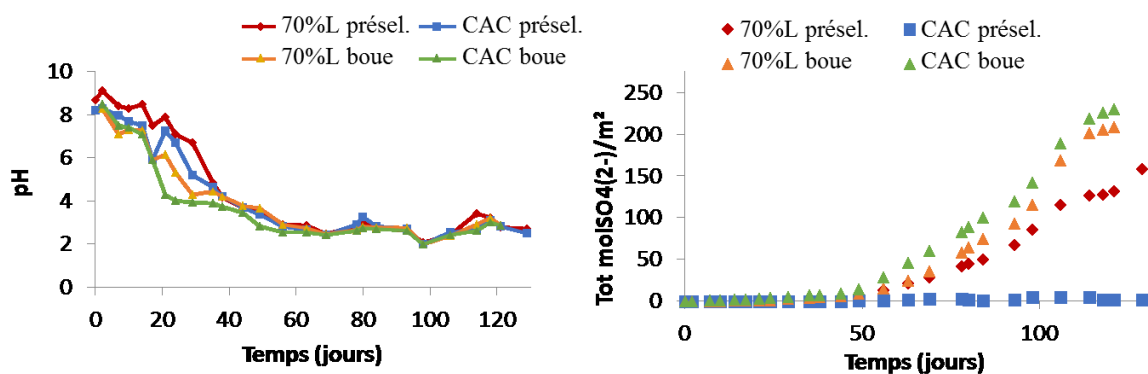


Figure 73. Evolution du pH du lixiviat récolté en sortie des tronçons au cours du temps pour différents matériaux : 70%L et CAC-70°C inoculés avec une boue de STEP(Boue) ou avec des bactéries présélectionnées en réacteur (présel.).

La diminution du pH est légèrement plus rapide pour les matériaux inoculés avec la boue. L'ordre d'acidification pour chaque inoculum est le même que précédemment : le pH associé au CAC-70°C diminue avant celui du 70%L. La production de sulfate est plus faible dans le cas de l'inoculum pré-acclimaté, mais, là encore, pour une même méthode d'inoculation, l'ordre est le même : la production de sulfate est plus importante pour le CAC-70°C que pour le 70%L. Comme pour l'inoculation avec des bactéries pré-acclimatées, plus l'acidification est rapide, plus la production totale de sulfate est importante.

3.2.2. Analyse des populations

La Figure 74 représente l'abondance relative des populations bactériennes collectées sur les échantillons de CAC-70°C et de 70%L inoculés avec une boue de STEP ou avec des bactéries pré-acclimatées après 93 et 121 jours d'exposition au BAC test.

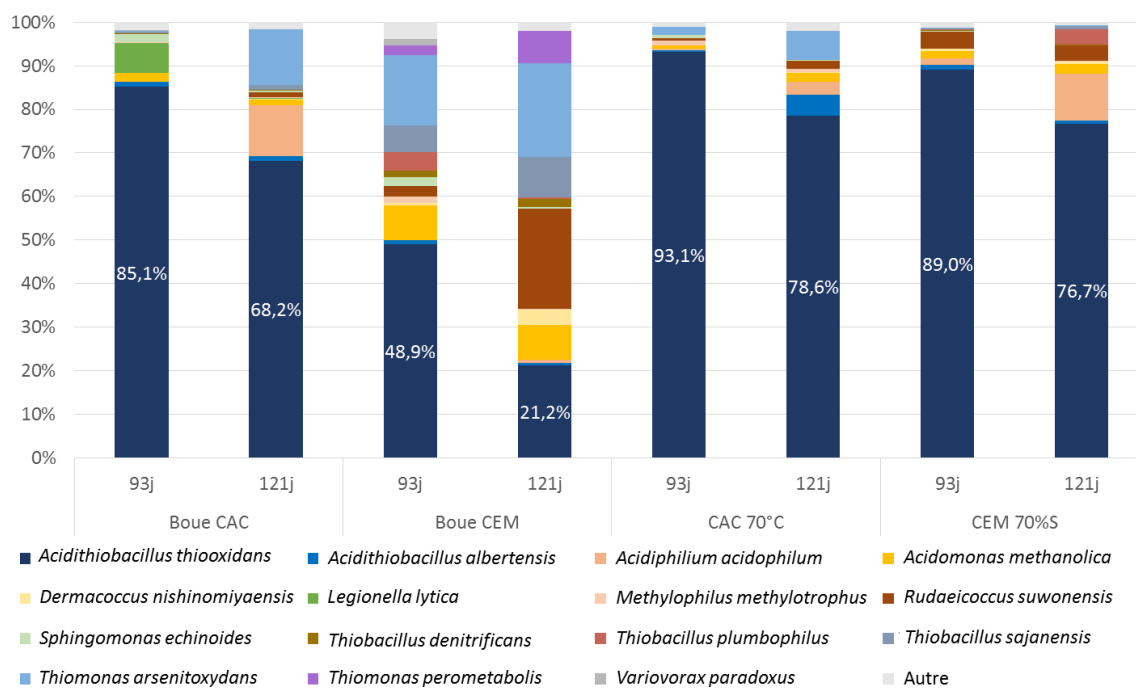


Figure 74. Diagramme d'abondance relative des populations bactériennes collectées sur le CAC-70°C et 70%L avec une inoculation par boue de STEP ou par bactéries pré-acclimatées après 93 et 121 jours d'exposition au BAC test.

Pour le CAC-70°C, la différence en termes de diversité est très faible entre les deux méthodes d'inoculation, et *Acidithiobacillus thiooxidans* est l'espèce dominante. Pour le 70%L, la biodiversité est beaucoup plus importante pour l'inoculation utilisant la boue de station d'épuration comparée à l'inoculation par bactéries pré-acclimatées.

Partie 4. Discussion

Lors de l'exposition au BAC test, le délai avant acidification des matériaux à base de CEM I et laitier diminue lorsque la teneur en laitier augmente. Avec l'augmentation de la teneur en laitier, la composition des phases varie et, notamment, la teneur en portlandite, composé qui impose un pouvoir tampon, diminue. De plus, les matériaux à base de CAC ont une acidification plus rapide que ceux à base de CEM, ou équivalente dans le cas du 95%L. Si l'aluminium limitait la colonisation bactérienne, l'acidification arriverait plus tardivement sur les CAC. La concentration en aluminium présente dans le matériau ne paraît donc pas influencer la biocolonisation des matériaux dans des conditions de croissances favorables au développement des SOB. Herisson (2012) montre dans sa thèse que la réserve alcaline d'un CEM I est beaucoup plus importante que celle d'un CEM III et d'un CAC (résultats en accord avec la littérature (Scrivener et al., 1999)). En revanche, il indique qu'il n'y a pas de différence significative entre les réserves alcalines d'un CAC et d'un CEM III.

Le pouvoir alcalin du matériau pourrait donc expliquer, plutôt que la concentration en aluminium, le délai avant acidification dans le cas d'une inoculation des matériaux avec un consortium présélectionné de microorganismes acidophiles sulfo-oxydants. Dans les premières phases de l'acidification, la production de sulfate est très faible. Une différence de pouvoir

alcalin peut donc avoir un impact important sur le retard avant diminution du pH. En considérant la composition en oxydes de chaque matériau et le calcul de la quantité d'OH⁻ produite si tous les oxydes étaient dissous, on peut calculer un coefficient, nommé PtOH, correspondant au potentiel total en OH⁻. Lors de la biodétérioration, les premières évolutions sont la dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H dans le cas d'un liant à base de ciment Portland, ou du C₃AH₆ (et CAH₁₀) en AH₃ pour les CAC, donc des principales phases contenant du calcium. On peut alors calculer un potentiel intermédiaire en OH⁻, noté PiOH, correspondant aux premières phases de la détérioration d'un matériau et à la disparition de la portlandite, des C-S-H et du C₃AH₆.

Le PtOH est le potentiel total en OH⁻ c'est-à-dire l'équivalent en mol d'OH⁻ que provoquerait la dissolution de tous les oxydes présents dans le matériau, il comprend donc les hydrates et les anhydres. Par exemple, pour une mole de CaO, on aurait un équivalent de 2 moles d'OH⁻. Le PiOH correspond uniquement au potentiel dû au calcium. Le potassium, soufre et titane n'ont pas été pris en compte dans le calcul des potentiels car leur participation est très faible. Les réactions de dissolution considérées sont reportées dans le Tableau 28. On peut noter que le silicium n'apporte rien au calcul du potentiel de neutralisation.

Tableau 28. Réaction de dissolution en fonction de l'oxyde considéré.

Oxyde	Réaction de dissolution
CaO	CaO + H ₂ O -> Ca ²⁺ + 2OH ⁻
SiO ₂	SiO ₂ + 2H ₂ O -> H ₄ SiO ₄
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + 3H ₂ O -> 2Al ³⁺ + 6OH ⁻
MgO	MgO + H ₂ O -> Mg ²⁺ + 2OH ⁻
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + 3H ₂ O -> 2Fe ³⁺ + 6OH ⁻

On peut noter que le PtOH, tout comme le calcul de la capacité de neutralisation (Scrivener et al., 1999), prend seulement en compte la composition chimique totale, sans tenir compte de la réactivité spécifique de chacune des phases.

Le potentiel en OH⁻ est calculé par la somme des moles d'OH⁻ par gramme de matériau rapporté en mol d'OH⁻ par volume de matériau grâce à la densité et aux porosités de chaque matériau et réduit à une quantité molaire d'OH⁻ surfacique par multiplication d'une épaisseur élémentaire considérée.

La Figure 75 représente le PiOH et PtOH pour chaque matériau. Le CAC a un pouvoir intermédiaire (lié aux phases contenant du calcium) plus faible que les liants à base de ciment Portland mais un pouvoir total beaucoup plus important. Cela est dû au fait qu'il contient moins de calcium. La formation du gel d'alumine augmente considérablement la capacité de neutralisation totale du CAC comme le mentionne déjà la littérature (Herisson, 2012; Scrivener et al., 1999). Bien que le CAC ait un pH qui diminue plus tôt, il possède une réserve alcaline totale beaucoup plus importante, ce qui lui permet de neutraliser une part totale plus importante d'acide.

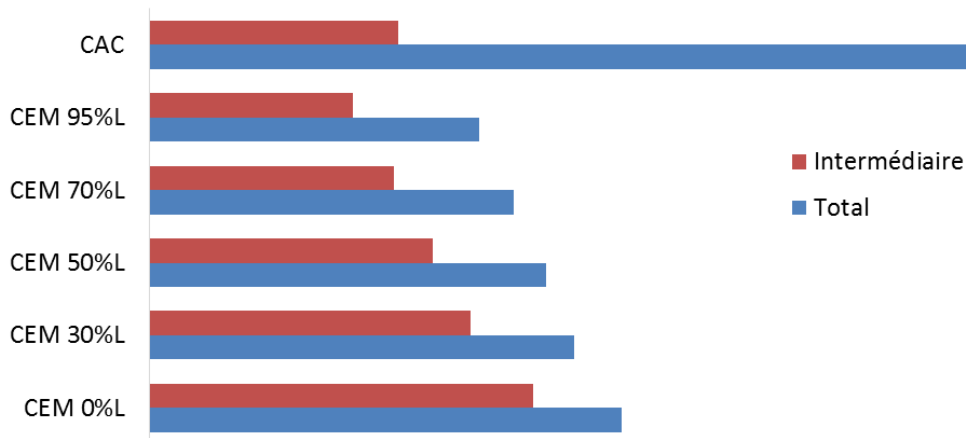


Figure 75. Potentiel intermédiaire (PiOH) et total (PtOH) relatif en OH⁻ en fonction de la composition du matériau. Le potentiel en OH⁻ correspond à la quantité d'OH⁻ libéré si tout le matériau est dissous. Le potentiel intermédiaire correspond à la dissolution du CaO uniquement.

La comparaison entre le PiOH et le temps avant l'acidification (début de la chute du pH amenant aux pH acides) et la concentration en Al₂O₃ dans le matériau est représentée Figure 76. Le taux d'acidification, c'est-à-dire le taux auquel le pH diminue, ne paraît pas corrélé à la concentration en aluminium. On observe une bonne corrélation entre le retard d'acidification et le PiOH. Ceci appuie l'hypothèse que la diminution du pH est gouvernée par le pouvoir tampon du matériau. Plus le matériau possède une réserve alcaline intermédiaire (basée sur la décalcification) importante, plus le pH diminue tardivement, car plus d'acide biogénique produit peut être neutralisé.

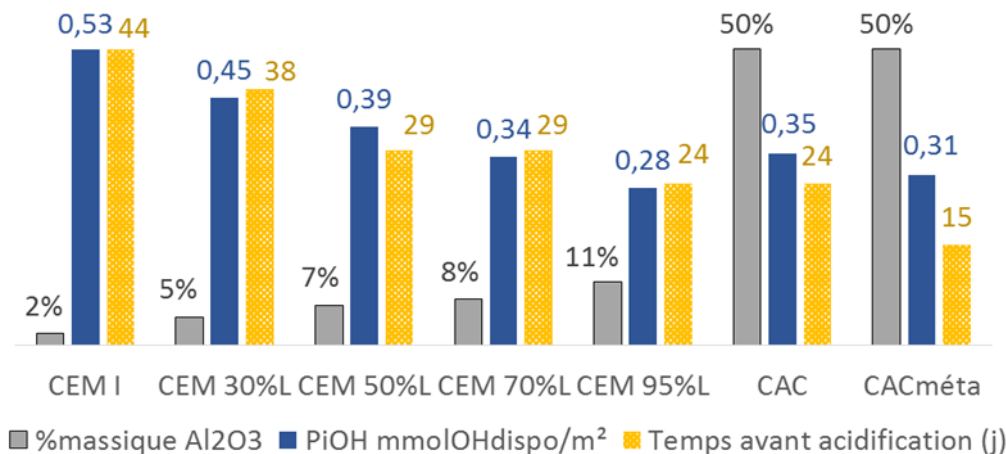


Figure 76. Comparaison entre le potentiel intermédiaire en OH⁻ (correspondant à la dissolution du calcium), le retard avant acidification (avant le début du saut de pH) et la concentration en Al₂O₃ dans le matériau.

Néanmoins, la pente avec laquelle le pH diminue n'est pas le même pour tous les matériaux. A part le CAC-20°C, la diminution du pH s'opère en une dizaine de jours pour les CEM I et 30%L et dure presque 20 jours pour le 95%L et le CAC-70°C. Bien que le CAC-70°C ait un délai plus court avant acidification, la diminution du pH est très lente. De plus, on observe (surtout pour le CAC-20°C) une courte stabilisation du pH aux alentours de 4. Si on se réfère à la littérature

(Herisson et al., 2014), cette stabilisation correspond au pH limite de stabilité de la phase AH₃, donc la stabilisation serait due à la formation du gel d'AH₃ à la surface du matériau suite à la décalcification des phases réactives.

Par ailleurs, la production de sulfate totale est plus importante pour le CAC-20°C et le CAC-70°C, pourtant ils ont la concentration en aluminium la plus élevée. L'aluminium ne paraît pas non plus limiter la production de sulfate et donc l'activité sulfo-oxydante à la surface des matériaux dans des conditions de croissance favorisant le développement de SOB. Ceci va à l'encontre de l'hypothèse de Saucier et Lamberet, qui associent une différence de pH induit à la surface d'échantillon à base de CEM I et de CAC à un effet bactériostatique de l'aluminium induisant une diminution ou un arrêt de la croissance bactérienne (Saucier and Lamberet, 2009). Alexander et Fourier (2011) posent l'hypothèse que la capacité de neutralisation à elle seule diminue l'activité des bactéries *Thiobacillus*, mais ne suffit pas à inhiber leur croissance. Le fait que la production de sulfate soit plus importante sur les matériaux riches en aluminium dans le cadre de notre test, prouve que ni la capacité de neutralisation ni la concentration en aluminium n'a d'impact sur l'activité sulfo-oxydante dans ces conditions de croissance. En revanche, on remarque que la production de sulfate est plus importante pour les matériaux ayant eu une diminution précoce du pH. La Figure 77 montre la concentration en sulfate dans la solution de lixiviation en fonction du pH pour chacun des matériaux.

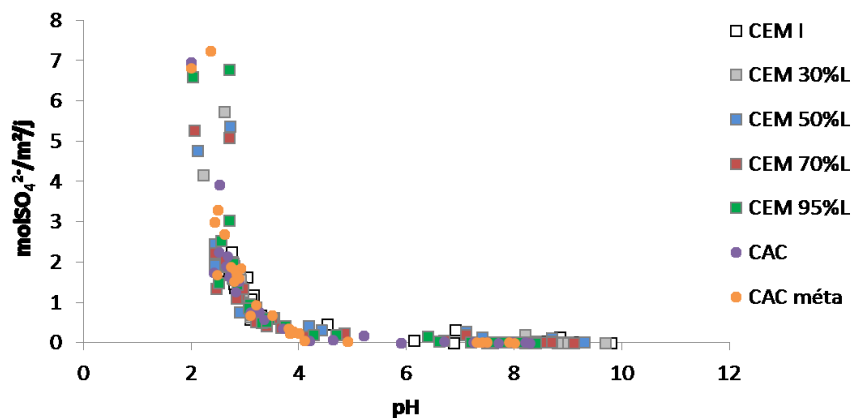


Figure 77. Concentration instantanée dans la solution de lixiviation en fonction du pH lors de la biodétérioration de pâte de ciment durant 133 jours par le BAC test.

La concentration en sulfate dans la solution de lixiviation est inférieure à 0,5 molSO₄²⁻/m²/jour jusqu'à pH 4 puis augmente exponentiellement entre pH 4 et pH 2. La production de sulfate est donc bien plus importante une fois le pH acide atteint et les bactéries acidophiles développées (résultats en accord avec les travaux de la littérature (De Muynck et al., 2009; Grandclerc, 2017)). Dans les premières phases de l'acidification, la production d'acide reste faible et l'effet tampon du matériau limite le développement des microorganismes acidophiles. Plus le développement des micro-organismes est ralenti, plus la production d'acide est faible, ce qui retarde la diminution du pH et le développement des acidophiles. Ces phénomènes imbriqués accroissent l'importance de la capacité de neutralisation, ce qui ralentit l'acidification par le retard du développement des ASOB. Donc, la plus faible production de sulfate sur certains

matériaux n'est pas due à une activité bactérienne spécifique plus faible mais au pouvoir tampon du matériau.

Par ailleurs, l'inoculum présélectionné est composé à 95% d'*Acidithiobacillus thiooxidans*, qui est une bactérie ASOB (Figure 70). Le pH initial (à 1 jour) des matériaux est d'environ ~9 (car le flux d'eau induit déjà une lixiviation en surface), c'est-à-dire un pH où cette population est inactive (Islander et al., 1991; Roberts et al., 2002). C'est pourquoi le développement des NSOB est nécessaire à la diminution du pH et permet à son tour la croissance des ASOB. En ce sens, on observe un regain de diversité bactérienne lors du premier prélèvement à 93 jours, avec notamment plus de NSOB, en particulier sur le matériau CEM I (Figure 70). Aucun prélèvement n'a pu être fait avant cette date du fait de la faible quantité de biomasse présente à la surface de l'échantillon au début du test. Ce regain de diversité est particulièrement mis en évidence pour le matériau ayant eu la diminution du pH la plus tardive, le CEM I, sur lequel il reste une part importante de *Thiomonas intermedia*, population connue pour pouvoir se développer à des pH proches de la neutralité (Okabe et al., 2007). Il y a une très faible proportion de cette bactérie dans l'inoculum. Il a donc fallu qu'elle se développe en produisant de l'acide et ainsi diminuer le pH et permettre aux ASOB de se développer à leur tour. Comme il a déjà été souligné dans la littérature, la dynamique microbienne est d'une importance capitale (Islander et al., 1991; Okabe et al., 2007; Roberts et al., 2002). On observe sur les analyses à 121 jours que globalement, on a une forte prédominance d'*Acidithiobacillus thiooxidans* sur tous les échantillons. Cette espèce microbienne est connue pour être présente dans les réseaux d'assainissement et responsable de la production importante d'acide sulfurique (Okabe et al., 2007; Roberts et al., 2002). Lors de la pré-acclimatation des bactéries en réacteur pour l'inoculation du BAC test, ce même phénomène de dynamique de population, avec la croissance de bactéries neutrophiles puis la croissance de bactéries acidophiles, a été observé. La Figure 78 représente la courbe de vitesse de consommation d'oxygène (OUR en mgO₂/L.h), le pH et la concentration en sulfate lors de la sélection de SOB par pulses de tétrathionate à partir d'une boue de station d'épuration.

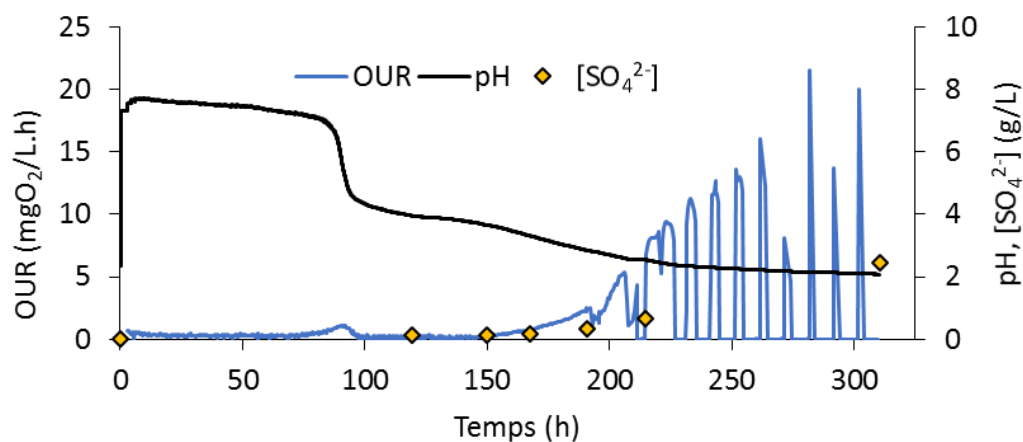


Figure 78. Courbe d'OUR de pH et de concentration en sulfate au cours du temps lors de la sélection de SOB à partir de boue de STEP alimenté avec du S₄O₆²⁻.

Il y a tout d'abord croissance de NSOB, visible par le petit pic d'OUR à 80 heures correspondant à la première chute du pH de 7 à ~5, puis le retour à une respiration endogène, où l'OUR se stabilise un peu au-dessus de 0. Enfin, vers 150 heures, il y a croissance des ASOB rendue possible par le pH acide : une seconde augmentation de l'OUR avec à nouveau une diminution du pH de 4 jusqu'à environ 2. Lors de la croissance des ASOB, la respiration est beaucoup plus forte et mène à une production plus abondante de sulfate. C'est cette même dynamique de population qui est observée lors de l'inoculation des bactéries pre-sélectionnées sur le matériau. On voit donc que dans le cadre du BAC test, quelle que soit la composition du matériau, les conditions de croissances (flux continu d'alimentation, lixiviation importante) induisent *in fine* la sélection majoritaire d'ASOB (tel que *Acidithiobacillus thiooxidans*) en passant par la croissance de NSOB (tel que *Thiomonas intermedia*).

Par ailleurs, les analyses microscopiques des biofilms montrent la présence de bacilles à la surface de tous les matériaux quelle que soit leur composition et l'on peut noter aussi la présence d'EPS. *Acidithiobacillus thiooxidans* est déjà connu pour avoir une morphologie en bacille, formant parfois des chaînes de deux voire occasionnellement trois bacilles et produire des EPS, ce qui correspond aux observations faites au MEB (García-Meza et al., 2013; Waksman and Joffe, 1922). Il n'y a pas de différence de morphologie des bactéries en fonction de la concentration en aluminium au sein du matériau. De par l'observation visuelle macroscopique des biofilms et la présence microscopique de biofilms et bactéries à la surface de tous les matériaux, on peut conclure que, dans nos conditions de croissance, il n'y a pas d'effet bactériostatique du matériau sur les espèces développées.

Enfin, l'inoculation par une boue de station d'épuration induit une acidification plus rapide par rapport à l'inoculation de SOB. Il y a sans doute plus de bactéries neutrophiles dans la boue de STEP, donc les bactéries mettent moins de temps à produire suffisamment d'acide pour consommer la réserve alcaline en surface du matériau et elles sont peut-être « protégées » par une quantité totale de bactérie plus importante. La sélection mène, cependant, à une activité sulfo-oxydante acidophile similaire pour les deux modes d'inoculation. Quel que soit le matériau, la production de sulfate n'est pas impactée par la diversité de l'inoculum. C'est là encore le retard avant acidification qui gouverne la production de sulfate totale à un temps donné. Par ailleurs, bien que sur le CAC la diversité bactérienne finale soit similaire pour les deux modes d'inoculation, l'inoculation par une boue de STEP mène *in fine* à une plus grande diversité de population sur le 70%L. Ceci est cohérent avec les travaux d'Herisson (2012) qui avait déjà observé une diversité de population différente dans la biodétérioration de matériaux à base de CEM I et de CAC. Cependant, lors de la biodétérioration il y a une dynamique de population qui se met en place. La différence de population entre les matériaux à base de CEM I et de CAC lors de l'inoculation par une boue de STEP est aussi liée au temps nécessaire pour lessiver une population. Nos analyses montrent donc que dans des conditions de croissance qui cherchent à développer des SOB, le CAC n'a pas d'effet sur la sélection de SOB, mais semble avoir un effet de sélection sur les populations autres qu'*Acidithiobacillus* dont le rôle aujourd'hui dans la biodétérioration n'est pas, ou peu étudié (Valix et al., 2012).

Partie 5. Conclusion

Lors de la biodétérioration d'un matériau cimentaire, la dynamique de population bactérienne est primordiale. Le développement des NSOB permet la diminution du pH et rend possible le développement des ASOB. Si la réserve alcaline basée sur le calcium est importante ou si la proportion en NSOB dans l'inoculum est faible, la neutralisation de la réserve alcaline prend plus de temps et donc la diminution du pH est plus tardive. Lors de la biodétérioration par le BAC test, la concentration en aluminium n'a pas d'effet sur la colonisation des matériaux. C'est la réserve alcaline du matériau qui gouverne l'acidification. De plus, le retard lors de l'acidification induit une production plus faible d'acide biogénique pour un temps donné, car la production massive d'acide est réalisée par les ASOB (donc à pH acide). La concentration en aluminium n'a donc pas non plus d'effet sur l'activité sulfo-oxydante dans ces conditions de croissance favorisant le développement de SOB.

Lors de la biodétérioration avec une inoculation de population microbienne très diversifiée, les matériaux à base de ciment alumineux induisent une sélection plus drastique des bactéries que les matériaux à base de ciment Portland. Cependant, dans les conditions de croissance du BAC test favorisant la croissance de SOB, cette sélection n'a pas d'impact sur l'activité sulfo-oxydante.

En conclusion, des biofilms se sont développés à la surface de tous les matériaux, quelle que soit leur composition (CAC, CEM I, CEM I/Laitier). La sélection bactérienne a mené à une prédominance d'ASOB sur tous les matériaux inoculés avec des bactéries pré-acclimatées. La composition des matériaux, donc la concentration en aluminium n'induit pas de différence dans l'activité sulfo-oxydante. Dans cette étude, lors d'une inoculation par boue de station d'épuration, on observe une diversité de population plus faible pour les matériaux riches en aluminium par rapport aux matériaux silico-calcaïque, jouant sur la proportion de bactéries annexes. Cependant, l'aluminium n'a pas de rôle à jouer sur le développement des SOB ou l'activité sulfo-oxydante et aucune différence significative de morphologie des bactéries en fonction de la concentration ou la forme de l'aluminium n'est observée.

Pourtant, les images par microscopie des biofilms ont révélé une détérioration beaucoup plus importante des matériaux à base de ciment Portland, avec la présence de larges fissures et copeaux de matériaux décrochés, alors que les CAC donnent l'impression d'être beaucoup mieux conservés, aucune fissure n'est observée à leur surface. Comme le montre ce chapitre, cette différence de comportement entre matériaux ne paraît pas explicable par une influence de la composition du matériau et de l'aluminium en particulier sur la biologie, que ce soit dans la colonisation et le développement des microorganismes ou l'activité sulfo-oxydante. La meilleure résistance des matériaux à base de ciment alumineux, dans des conditions de croissance d'une activité acidophiles favorables, doit donc être recherchée ailleurs et notamment en prenant en compte la nature des phases.

**Chapitre VI : Influence de l'activité sulfo-
oxydante sur la résistance à la
biodétérioration de différents matériaux :
Influence des caractéristiques physico-
chimiques du matériau sur son
comportement.**

Partie 1. Introduction

Le chapitre III a démontré qu'il n'y avait pas d'effet inhibiteur (après 24 heures) de l'aluminium en solution sur les bactéries acidophiles (pour des consortiums sélectionnés à pH 2 et 4, avec et sans pré-acclimatation, en prenant en compte leur adaptation au milieu). Dans le chapitre V, nous avons vu que quelle que soit la composition du matériau (pâtes de ciment à base de ciment Portland et laitier de haut-fourneau et de ciment alumineux), il y avait développement de microorganismes et installation de l'activité sulfo-oxydante lors de l'exposition au test accéléré « BAC test » de biodétérioration. Le développement de l'activité sulfo-oxydante induit une acidification dans le temps. Pour une inoculation des matériaux à partir d'un inoculum de bactéries sulfo-oxydantes (SOB), une dynamique de population a été observée, avec la croissance de bactéries neutrophiles puis une sélection in fine d'*Acidithiobacillus thiooxidans* (bactérie acidophile) pour tous les matériaux. Le pH final tend vers une valeur similaire pour tous les matériaux (~2,5). L'acidification est seulement retardée par la capacité de neutralisation induite par la concentration en calcium dans les matériaux. Celle-ci induit un retard sur la production d'acide sulfurique. Cette production est donc globalement plus importante pour les CAC et plus faible pour les ciments Portland à faible teneur en laitier, pour un temps donné. Par ailleurs, on a pu noter la précipitation de soufre élémentaire à la surface de tous les matériaux. L'aluminium ne paraît pas avoir d'effet bactériostatique important. On peut tout de même noter que lors de l'inoculation de CAC et de CEM III/B par un consortium microbien diversifié (boue de station d'épuration), le développement des microorganismes durant la biodétérioration amenait à une diversité de population bactérienne plus importante sur le mélange de ciment Portland et laitier que sur le CAC. Sur le CAC, *A. Thiobacillus* était majoritaire à ~70 % (similaire à l'inoculation par des SOB), alors que sur le CEM III elle ne représentait que 20 % des populations présentes, les autres bactéries en proportions significatives étaient des *Thiobacillus* et des *Thiomonas*. Cette différence de sélection de population n'avait pourtant aucun impact sur l'activité bactérienne et la production d'acide sulfurique biogénique.

Cependant, les observations microscopiques de biofilms à la surface des échantillons montrent une détérioration différente des matériaux. Les échantillons à base de CAC paraissent lisses comparés aux échantillons à base de ciment Portland qui montrent une surface plus accidentée et la présence de larges fissures. Ce chapitre vise à expliciter la différence de comportement des matériaux à base de CEM I et laitier et à base de CAC face à l'attaque acide biogénique.

Les ciments Portland ordinaire et alumineux présentent des assemblages de phases réactives très différentes après hydratation, en termes de compositions chimiques et minéralogiques (voir Chapitre bibliographique Partie 3). Ces phases conduisent, lors de l'attaque par l'acide biogénique, à la libération d'ions hydroxyde et alcalins en solution entraînant une augmentation du pH. Le potentiel de neutralisation des matériaux peut être considéré suivant deux approches. Soit l'on considère le potentiel intermédiaire en OH^- , défini dans le chapitre IV, qui correspond à la quantité d' OH^- libéré lors de la décalcification du matériau (donc basée sur les calciums uniquement). La décalcification correspond aux premières phases de l'attaque acide et le PiOH permet d'expliquer le retard dans la diminution de pH de certains matériaux (voir chapitre IV).

Soit l'on considère la capacité de neutralisation du matériau, correspondant au potentiel total en OH^- (PtOH) défini dans le chapitre IV, et qui correspond à la quantité d' OH^- libéré lors de la dissolution complète du matériau (considérant le calcium mais aussi l'aluminium et les autres composés). Les ciments alumineux ont une capacité de neutralisation (PtOH) beaucoup plus importante que les matériaux à base de ciment Portland. En effet la dissolution de la phase AH_3 formée lors de l'attaque acide de matrices de ciment alumineux permet la neutralisation d'une quantité importante d'acide (Scrivener et al., 1999). La plus importante capacité de neutralisation des CAC comparé aux ciments Portland est une des hypothèses de la littérature expliquant leur meilleure résistance face à la biodétérioration (Lamberet et al., 2008). Cependant, on a observé dans le chapitre V que le PiOH des CAC était plus faible que celui des mélanges de ciment Portland ordinaire et laitier, et qu'il induisait une diminution plus précoce du pH et donc une production d'acide sulfurique plus importante à un temps donné. Malgré tout, les CAC présentent un comportement meilleur à l'attaque acide que les ciments Portland. C'est donc le PtOH qui, avec la formation de l' AH_3 , expliquerait la meilleure résistance des CAC. On peut rappeler qu'au vue de nos résultats, le caractère bactériostatique de la phase AH_3 est écarté.

Lors de la biodétérioration de matériaux à base de ciment Portland ou de ciment alumineux, les phases résultantes de la détérioration sont très différentes (voir chapitre bibliographique Partie 4). Les constantes de solubilités associées à ces phases ainsi que leur propriété physique sont sensiblement éloignées. Dans la littérature, la résistance des ciments alumineux se fonde, entre autre, sur la formation du gel d'alumine, lors de la biodétérioration de la matrice cimentaire. L' AH_3 a la particularité d'être stable sur une large gamme de pH (de ~ 4 à ~ 9) (Herisson et al., 2014; Lamberet et al., 2008). Il est plus stable qu'un gel de SiO_2 obtenu lors de la biodétérioration d'une matrice à base de CEM I (constante d'équilibre de la dissolution en milieu aqueux de SiO_2 est de $10^{-2,8}$, celle de l' AH_3 est de 10^{-34} (De Windt and Devillers, 2010)). De plus, lors de la biodétérioration du CAC, la décalcification du C_3AH_6 produit un relargage de calcium et la formation d' AH_3 . Ce composé viendrait combler les pores dans la couche détériorée (déjà composé presque uniquement d' AH_3) et améliorer les propriétés de barrière vis-à-vis du transport des espèces (Herisson et al., 2014; Saucier and Lamberet, 2009) notamment la pénétration des sulfates et le relargage de calcium et de l'aluminium, limitant ainsi l'attaque acide et la précipitation de phases secondaires (Herisson et al., 2014).

L' AH_3 existe sous trois formes minéralogiques : la bayerite, la nordstrandite et la gibbsite. L'hydratation d'un ciment alumineux ayant subi une cure thermique à 70°C mène à la formation de gibbsite et de bayerite (Gosselin, 2009). Cependant lors de la biodétérioration, on ne sait pas si l' AH_3 initial est conservé ou s'il est dissout puis reprécipité. De même, la littérature est peu fournie vis-à-vis de la forme minéralogique sous laquelle est présente l' AH_3 secondaire. Par ailleurs, lors de la biodétérioration de matériau à base de ciment Portland, le gel de SiO_2 formé peut contenir des traces d'autres éléments. On peut imaginer que ces éléments pourraient influencer les propriétés de structure du gel. D'autre part, avec l'augmentation de la teneur en laitier dans les mélanges ciment Portland/laitier, on observe une modification de l'assemblage de phases, ce qui induit des propriétés chimiques différentes. Ainsi, avec l'introduction de laitier dans le liant, la quantité de portlandite est réduite, et de nouvelles phases hydratées comme l'hydrotalcite sont formées. De plus, une part plus importante de laitiers de haut fourneau

anhydres est présente dans le matériau. Lors de l'attaque acide biogénique, tous ces composés réagissent à l'attaque acide. La littérature est peu fournie sur la réactivité en milieu acide et les propriétés physico-chimiques des gels siliceux formés suite à la biodétérioration de matrices à base de mélange de CEM I et de laitier.

En résumé, dans les conditions de biodétérioration réalisées par le BAC test (accélérées et très agressives), les matériaux cimentaires ne semblent pas avoir d'effet bactériostatique qui expliquerait le meilleur comportement des ciments alumineux comparé aux matériaux à base de ciment Portland. En effet, les micro-organismes sulfo-oxydantes peuvent s'adapter à des concentrations en aluminium en solutions allant jusqu'à 100mM. De plus, les propriétés physico-chimiques des matériaux à base de ciment alumino-calcique et silico-calcique n'induisent seulement un retard sur l'acidification lors de l'inoculation des matériaux par des SOB. Mais contrairement à ce qui aurait pu être attendu, l'influence du pouvoir tampon démontré dans le chapitre V induit une acidification plus rapide sur les ciments alumineux que sur les ciments silico-calciques, et donc, à temps donné, une production d'acide plus importante. Les hypothèses de la littérature qui permettraient d'expliquer la résistance des matériaux à base de CAC face à l'attaque acide biogénique sont axées :

- Sur la capacité de neutralisation importante des ciments alumineux, apporté par la phase AH_3 .
- Sur la stabilité chimique des phases contenues dans un ciment alumineux comparé aux matériaux silico-calciques.
- Sur les propriétés de barrière de diffusion induites par la formation d' AH_3 au cours de la biodétérioration.

Partie 2. Objectif de l'étude

L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'influence des caractéristiques chimiques (teneur en aluminium), minéralogiques et physiques (porosité) sur la biodétérioration. Pour cela, les matériaux à base de CEM I et 0, 30, 50, 70 et 95% en laitier et les matériaux à base de CAC (deux températures de cures différentes, 20°C et 70°C) ont été exposés au BAC Test. Ces matériaux sont ceux étudiés dans le chapitre V. Les principaux objectifs sont :

- Une meilleure compréhension du processus de biodétérioration au travers d'une caractérisation des modifications chimiques et minéralogiques dans les différentes matrices étudiées.
- Une comparaison de la performance des liants au travers de mesures d'espèces lixiviées et d'observations d'épaisseurs détériorées.
- L'analyse de l'influence des modifications chimiques/minéralogiques associées à l'augmentation de la concentration en aluminium sur la réactivité des matrices cimentaires et la précipitation de composés soufrés.
- L'analyse de l'influence de la phase minéralogique sous laquelle est présente l'aluminium sur sa résistance à l'attaque acide biogénique. Un CAC contenant une part importante de phases métastables (CAH_{10} , C_2AH_8) aurait-il un comportement

significativement différent face à la biodétérioration d'un CAC contenant uniquement du C_3AH_6 et AH_3 ?

- Etablir ou non un lien entre porosité liées à l'assemblage des produits d'hydratation et performance des liants.
- Une meilleure caractérisation de la couche superficielle au contact de l'environnement agressif (notamment le gel formé après décalcification de la matrice cimentaire) en fonction des compositions cimentaires utilisées. Cette dernière dépendra de la nature des hydrates néo-formés.
- L'analyse du rôle potentiel des précipités soufrés sur la détérioration des matrices cimentaires.

Partie 3. Matériels et méthodes

Les matériaux étudiés sont : des mélange de CEM I blanc (Lafarge) et 0, 30, 50, 70, 95% en laitier broyé de haut fourneau (GGBS-Ecocem) ainsi que des CAC (traité thermiquement à 20°C ou 70°C). La caractérisation minéralogique et chimique de ces pâtes de ciments son détaillées dans le chapitre IV Matériels et Méthodes. Le Tableau 29 récapitule la désignation, la composition, le degré de réaction global, la teneur en aluminium et la proportion des phases alumineuses principales pour chaque matériau.

Tableau 29. Nom, désignation et composition des différents matériaux

Matériau	Type de ciment	Teneur en ciment (%)	Teneur en laitier (%)	Degré de réaction (%)	Teneur en Al_2O_3	Phases alumineuses principales (% Al_2O_3)
CEM I	Portland	100	0	65	2,5	Ciment(0,9), C-A-S-H(0,8), Aft(0,6),...
30%L	Portland	70	30	67	5,4	C-A-S-H(1,9), AFm/Aft(1,3), laitier(1,0), ciment(0,6),...
50%L	Portland	50	50	54	7,6	Laitier(3,4), C-A-S-H(2,1), Afm(1,0), Hydrotalcite(0,7),...
70%L	Portland	30	70	47	8,4	Laitier(4,6), C-A-S-H(2,0), Hydrotalcite(0,9),...
95%L	Portland	5	95	12	11,0	Laitier(9,7), C-A-S-H(0,9),...
CAC-20°C	Alumineux	100	/	72	52,1	Ciment(43,1), CAH_{10} (4,5), AH_3 (3,1), C_3AH_6 (1,5)
CAC-70°C	Alumineux	100	/	45	52,1	Ciment(25,9), AH_3 (14,7), C_3AH_6 (11,5)

Les matériaux sont détériorés par exposition au BACtest, protocole de détérioration reproduisant l'attaque acide biogénique et les mécanismes de détérioration qui ont lieux en réseau d'assainissement (Peyre Lavigne et al., 2015). Le test est présenté dans le chapitre III. Il consiste en l'étalement d'un inoculum à la surface de coupons de pâtes de ciment inclinés, alimentés au goutte à goutte par une solution de tétrathionate. Ceci induit le développement de microorganismes sulfo-oxydants, la production d'acide sulfurique biogénique et la détérioration des matrices cimentaires.

Les cinétiques de lixiviation des principaux éléments constitutifs des matrices cimentaires ont été évaluées. Après détérioration, les caractéristiques des zones détériorées ont été analysées

chimiquement par MEB-EDS et minéralogiquement par Diffraction des Rayons X. Les méthodes d'analyses sont présentées dans le chapitre III.

Partie 4. Résultats

Les résultats seront présentés dans l'ordre suivant : (i) les courbes de lixiviation du calcium, de l'aluminium et du magnésium. (ii) les compositions chimiques des matériaux détériorés (iii) les compositions minéralogiques des matériaux détériorés.

4.1. Lixiviats

4.1.1. Lixiviation du calcium

La Figure 80a) représente la concentration cumulée en calcium dans le lixiviat, divisée par la concentration totale en calcium initialement présente dans le matériau, en fonction du temps. Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, la quantité de sulfate produite par les microorganismes à la surface des pâtes de ciment est légèrement différente en fonction de la nature des matériaux. La Figure 79 montre les courbes d'évolution du pH et de la concentration surfacique cumulée en sulfate, présentées dans le chapitre V. Plus l'acidification a lieu tôt, plus la quantité de sulfate, à un temps donné, est importante. Le relargage en sulfate provient de l'activité biologique et traduit l'acidification.

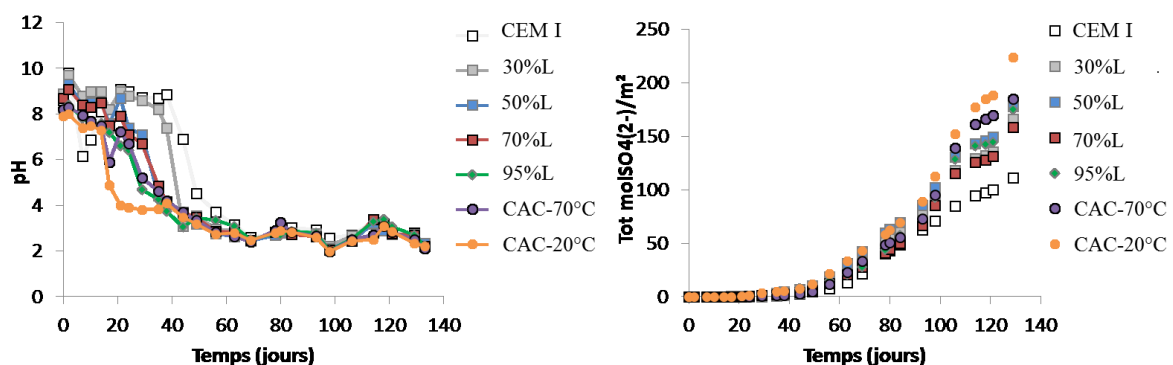


Figure 79. Rappel de l'évolution du pH du lixiviat récolté en sorti des tronçons (gauche) et de la concentration surfacique cumulée en sulfate (droite) au cours du temps. Les courbes sont présentées dans le chapitre V.

Afin de comparer la lixiviation de calcium pour une attaque similaire, la concentration en Ca^{2+} divisée par la concentration totale en calcium initialement présente dans le matériau est également représentée en fonction de la concentration en SO_4^{2-} dans le lixiviat (Figure 80b). La concentration en calcium dans le lixiviat sans normalisation sur la quantité totale est présentée en annexe.

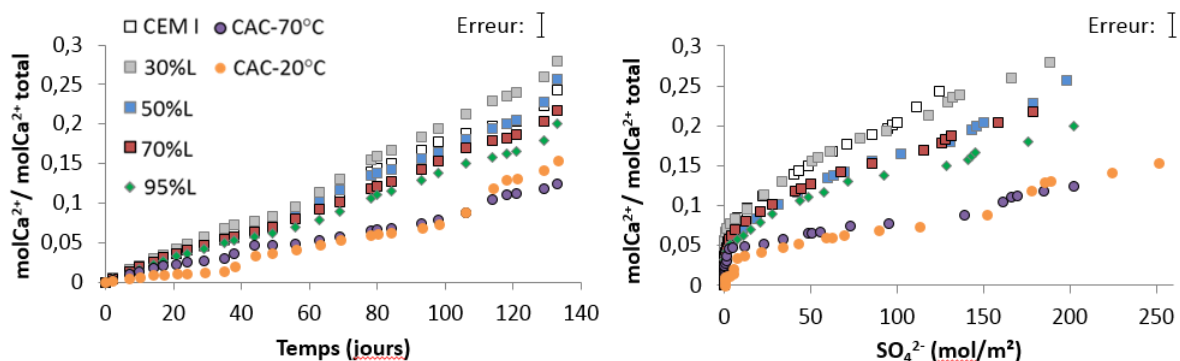


Figure 80. Concentration cumulée de calcium dans le lixiviat divisée par la concentration initialement présente dans le matériau a) en fonction du temps b) en fonction de la concentration en sulfate dans le lixiviat.

La teneur massique en CaO dans les matériaux est reportée dans le Tableau 30. On peut noter que les taux de réaction ne sont pas pris en compte, les concentrations en ions dans le lixiviat sont normé par la concentration totale en calcium et non la concentration disponible initialement présente.

Tableau 30. Teneur massique en CaO dans les matériaux

Matériau	CEM I	30%L	50%L	70%L	95%L	CAC
%mass. CaO	68,20	60,76	55,80	50,84	44,64	37,93

La Figure 80a) montre que la concentration en calcium dans le lixiviat divisée par la concentration initiale est plus importante pour les matériaux à base de ciment Portland que pour les matériaux à base de CAC. Pour tous les matériaux, l'évolution de la concentration normée en calcium dans la solution de lixiviation est globalement linéaire en fonction du temps. La Figure 80b) montre que la concentration normée en calcium dans le lixiviat est linéaire par rapport à la concentration en sulfate dans le lixiviat donc linéaire par rapport à la quantité d'acide produite par les bactéries (sauf pour les très faibles concentrations). Avec l'augmentation de la teneur en laitier dans le matériau, la concentration en calcium normalisée dans la solution de lixiviation diminue. Pour une agressivité similaire de l'attaque acide, il n'y a pas de différence significative entre la lixiviation du CAC-70°C et du CAC-20°C. Les pentes correspondant au CEM I, 30%L, 50%L, 70%, 95%L, et CAC sont respectivement 0,0018 ; 0,002 ; 0,001 ; 0,0016 ; 0,0014 ; 0,009 (molCa lixivié/molCa total/jour).

La classification des mélanges en termes de lixiviation du calcium, de la plus importante à la moins importante, est la suivante : CEM I > 30%L > 50%L = 70%L > 95%L > CAC-70°C = CAC-20°C. De plus, il est à noter que l'écart entre les CAC et le CEM95%L est plus important que les écarts entre chaque mélange ciment Portland-laitier. Pour une valeur de 125 mol SO₄²⁻/m², les valeurs des moles Ca²⁺ lixivié par moles Ca²⁺ initialement présentes sont d'environ 0,24 pour le CEM I ; 0,23 pour 30%L ; 0,18 pour 50%L et 70%L ; 0,15 pour 95%L et 0,08 pour les CAC.

En conclusion, les liants au CAC relarguent relativement sensiblement moins de Ca que les liants à base d'OPC.

4.1.2. Lixiviation de l'aluminium

La Figure 81a) représente la concentration cumulée en aluminium dans le lixiviat divisée par la concentration totale en aluminium initialement présente dans le matériau en fonction du temps. Tout comme pour le calcium, afin de comparer la lixiviation d'aluminium pour une agressivité d'attaque acide similaire, la concentration en Al^{3+} est représentée en fonction de la concentration en SO_4^{2-} dans le lixiviat (Figure 81b). La concentration en aluminium dans le lixiviat sans normalisation sur la quantité totale est présentée en annexe.

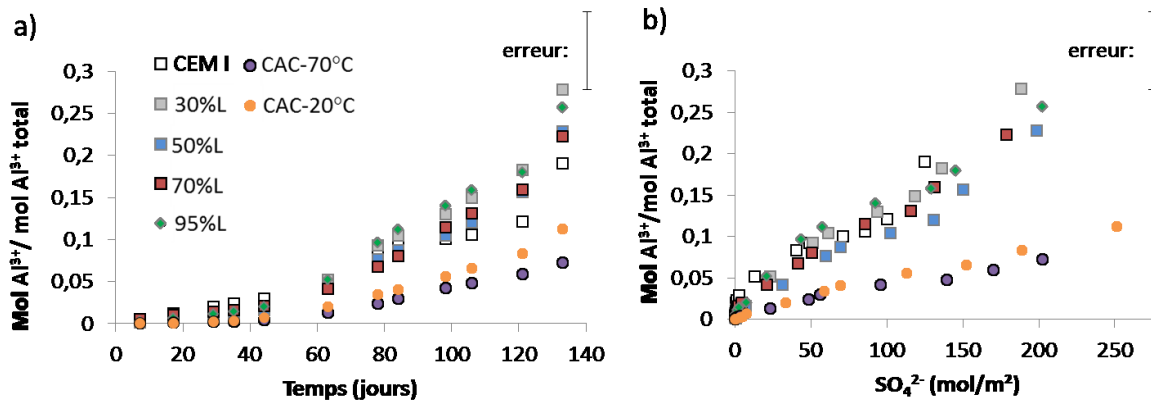


Figure 81. Concentration cumulée d'aluminium dans le lixiviat normé par la concentration initialement présente dans le matériau a) en fonction du temps b) en fonction de la concentration en sulfate dans le lixiviat.

La teneur massique en Al_2O_3 est reportée dans le Tableau 31.

Tableau 31. Teneur massique en Al_2O_3 dans les matériaux.

Matériau	CEM I	30%L	50%L	70%L	95%L	CAC
%mass. Al_2O_3	2,54	5,14	6,87	8,60	10,77	52,13

Pour l'aluminium, les concentrations mesurées sont beaucoup plus faibles que celles du calcium, l'erreur relative de mesure est donc plus importante. Quel que soit le matériau, la lixiviation d'aluminium se passe en deux temps : une première phase de 0 à 60 jours environ où la vitesse de lixiviation est très faible puis une seconde phase à partir de 60 jours où la vitesse de lixiviation est beaucoup plus importante. La vitesse de lixiviation de l'aluminium pour le CEM I, 30%L, 50%L, 70%L, 95%L, CAC-20°C et CAC-70°C est respectivement de 0,0015 ; 0,0019 ; 0,0020 ; 0,0021 ; 0,0023 ; 0,0011 ; 0,009 mol Al^{3+} lixivié/mol Al^{3+} tot/jour. La Figure 81a) montre que la lixiviation d'aluminium normée par la concentration d'aluminium initialement présente dans le matériau est plus importante pour les matériaux à base de ciment Portland que ceux à base de CAC. La Figure 81b) montre que, pour une attaque similaire, près de 4 fois moins d'aluminium est lixivié dans les matériaux à base de CAC comparé aux matériaux à base de CEM I. Il n'y a pas de différence significative entre les CAC-70°C et CAC-20°C. Par ailleurs, aucune différence significative n'est observable entre les matériaux à base de ciment Portland ordinaire, quelle que soit la teneur en laitier.

4.1.3. Lixiviation du magnésium

Afin d'assurer la croissance des bactéries, du $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ est ajouté à la solution d'alimentation du BAC test. La Figure 82a représente la concentration en magnésium dans le lixiviat, à laquelle a été soustraite la concentration en magnésium dans la solution d'alimentation, en fonction du temps. La Figure 82b représente cette même concentration normée par la concentration en magnésium contenue dans le matériau (les lixiviations de CEM I et des ciments alumineux n'ont pas été représentées à cause de la trop faible teneur en magnésium dans le matériau).

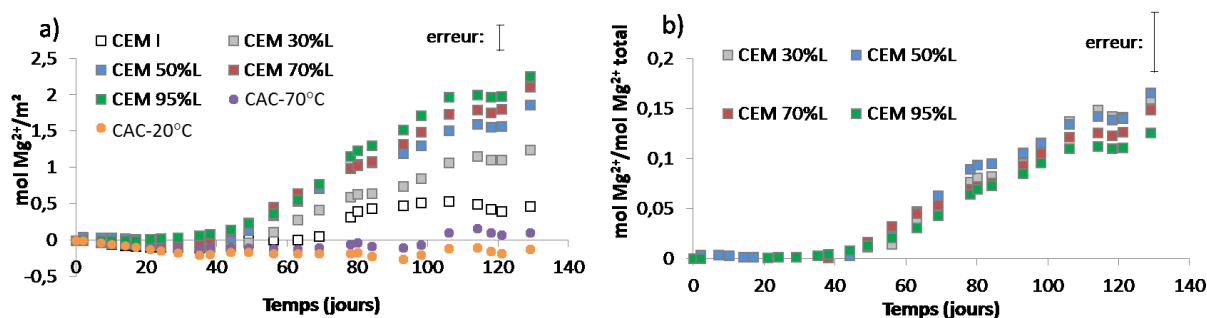


Figure 82. Concentration en magnésium dans le lixiviat en fonction du temps.

La teneur massique en MgO dans les matériaux est reportée dans le Tableau 32.

Tableau 32. Teneur massique en MgO dans les matériaux

Matériau	CEM I	30%L	50%L	70%L	95%L	CAC
%mass. MgO	0,48	2,32	3,54	4,76	6,29	0,31

La concentration en Mg^{2+} dans le lixiviat augmente pour les liants à base de Portland au cours du temps (figure 3a). Après 80 jours, la concentration en magnésium est négative pour les ciments alumineux. Ceci est peut être dû à la consommation de Mg^{2+} par les bactéries ou son stockage dans la matrice cimentaire, mais ces valeurs négatives demeurent dans l'incertitude de mesure et peuvent être considérées égales à zéro. Logiquement, avec l'augmentation de la teneur en laitier on observe une augmentation de la concentration en magnésium dans le lixiviat (figure 3a). Ceci montre la sensibilité de la mesure des concentrations en ions dans la solution de lixiviation, mesure qui permet ainsi de discriminer les matériaux à différentes teneur en laitier par la mesure de la concentration en magnésium. La Figure 82b montre que quelle que soit la part de laitier dans le matériau, la lixiviation de magnésium relative à la concentration initiale paraît similaire, à l'erreur de mesure près.

4.1.4. Récapitulatif des courbes de lixiviations

On observe dans la lixiviation des matrices, une première phase jusqu'à 60 jours où l'aluminium est très peu lixivié. Dans cette phase, c'est essentiellement le calcium qui sort du matériau. Après 60 jours la lixiviation d'aluminium s'intensifie ainsi que la lixiviation de magnésium. De plus, on peut noter que la lixiviation de calcium et d'aluminium est linéaire par rapport à la concentration en acide sulfurique (excepté pour les faibles concentrations). Enfin, la lixiviation

d'aluminium est, relativement, beaucoup plus faible pour les matériaux à base CAC que pour ceux à base de ciment Portland.

4.2. Analyse chimique des matériaux détériorés

La partie suivante présente les images réalisées par microscopie électronique à balayage des matériaux détériorés ainsi que les profils de composition mesurés par analyses EDS des différentes zones observées. Etant donné le caractère semi-quantitatif de l'analyse EDS, ces mesures ne seront utilisées que pour analyser des tendances sans quantification absolue des différentes espèces.

4.2.1. Observations d'ensemble

La Figure 83 représente le schéma de la préparation d'un (1) échantillon avec (2) la zone protégée par la peinture époxy, (3) le ruissellement de l'alimentation, (4) le développement du biofilm, (5) le plan de découpe pour analyse MEB et (6) un exemple d'observation MEB.

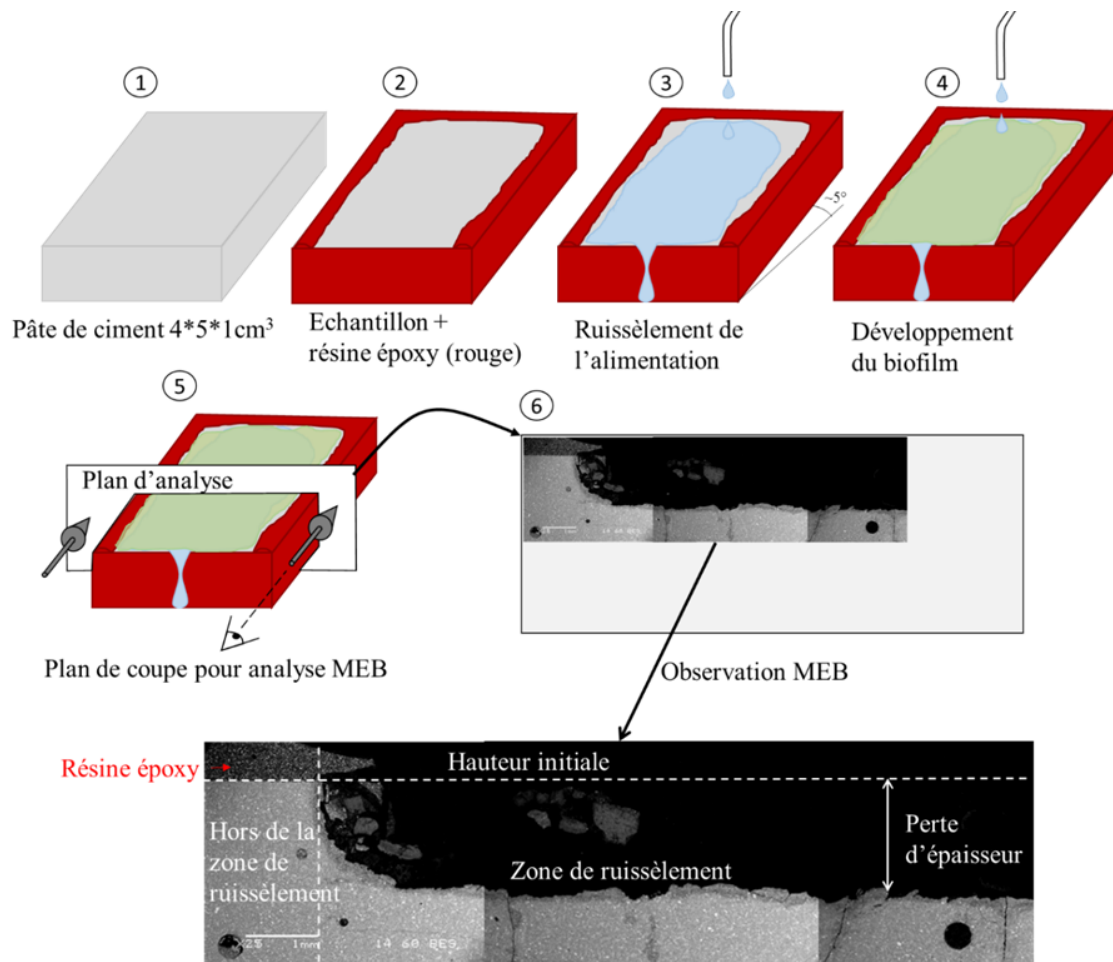


Figure 83. Schéma représentant : (1) la pâte de ciment ; (2) la zone recouverte par la peinture époxy (rouge) ; (3) le ruissellement de l'alimentation (bleu) lors de la biodétérioration ; (4) le développement du biofilm (vert); (5) le plan de coup pour l'analyse MEB (rectangle blanc); (6) l'observation MEB.

Afin d'aider à la lecture et à l'interprétation des résultats des analyses chimiques, minéralogiques et observations microscopiques qui vont suivre, une synthèse de ces résultats est proposée ci-après.

La Figure 84 représente un schéma de la biodétérioration de matériaux cimentaires à base de CAC ou de mélanges CEM I-laitier.

Pour tous les matériaux, 4 zones différentes ont été identifiées :

- Zone 1 : Zone saine (gris clair, densité élevée). Elle est composée des mêmes hydrates (CH, C-A-S-H, AFm, AFt pour les mélange CEM I-laitier ; C_3AH_6 , AH_3 , CAH_{10} , C_2ASH_8 pour les ciments alumineux) et anhydres (C_2S , ... pour les mélange CEM I-laitier ; C_2AS , $C_{12}A_7$, pérovskite,... pour les ciments alumineux) que le matériau de référence.
- Zone 2 : Zone de décalcification modérée, zone de transition (gris légèrement plus foncé). C'est le début de la zone lixiviée. Elle est composée des mêmes phases que la zone 1 mais avec une décalcification progressive, due à la dissolution de la portlandite ou la décalcification des C-A-S-H pour les matériaux à base d'OPC, et à la décalcification du CAH_{10} et du C_3AH_6 pour les ciments alumineux. C'est une zone inhomogène en termes de phases présentent et de concentrations relatives en oxydes.
- Zone 3 : Zone décalcifiée (gris foncé, densité faible). Elle est composée de SiO_2 et de traces de CaO et Al_2O_3 pour les mélanges CEM I-laitier, et d' Al_2O_3 et de traces de CaO pour les ciments alumineux. Les anhydres ne sont plus conservés dans cette zone La préparation des échantillons peut induire un arrachement de cette zone très peu cohésive. C'est pourquoi elle n'est pas observable sur tous les échantillons.
- Zone 4 : Zone dissoute (noire), correspondant à la perte de matière due à l'attaque acide biogénique. C'est une zone où le biofilm s'est développé. Des précipités de soufre peuvent y être présents (représentés en gris clair sur la Figure 84). Certains résidus de la zone 3 peuvent aussi s'y trouver suite à la préparation des échantillons.

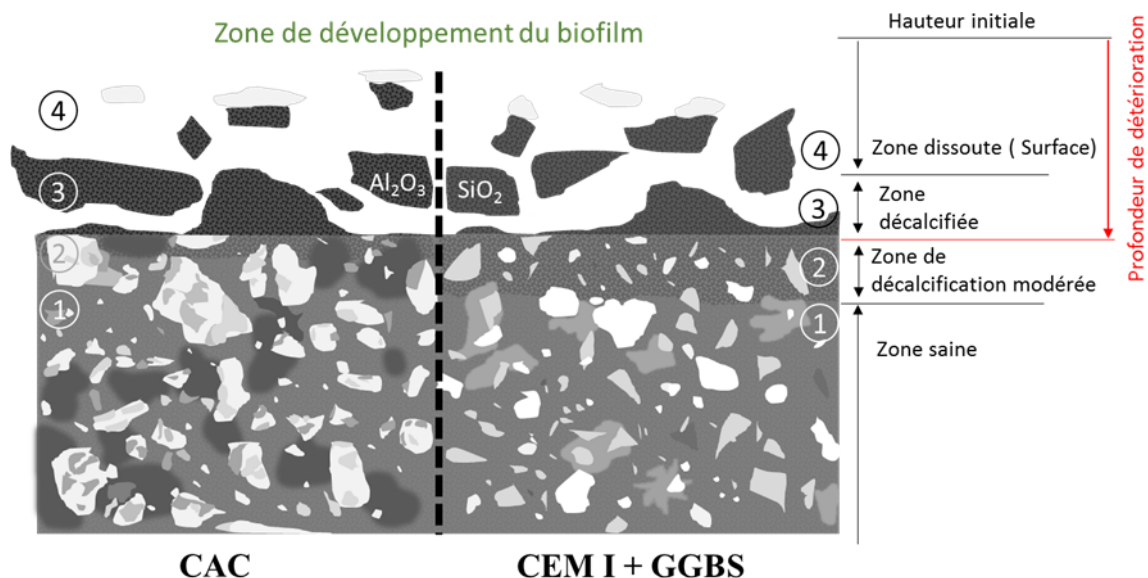


Figure 84. Schéma de la biodétérioration de matériau à base de ciment alumineux ou de mélange ciment Portland ordinaire + Laitier. 4 zones déterminées : (1) zone saine ; (2) zone de décalcification modérée (qui est une zone de transition) ; (3) zone décalcifiée (très peu cohésive d'où son détachement possible lors de la préparation des échantillons) ; (4) zone dissoute (correspondant à la surface du matériau, où le biofilm se développait) avec présence de précipités soufrés en gris clair.

Une profondeur de détérioration a été déterminée à partir des observations microscopiques. Cette profondeur pourrait être considérée à partir des limites des zones 1, 2 ou 3. Le gel de surface (zone 3) étant parfois arraché et peu observable, il est difficile de se baser sur sa hauteur pour déterminer une profondeur de détérioration. Nous avons donc choisi la limite entre les zones 2 et 3 comme profondeur de détérioration. La profondeur prend en compte la perte de matière associée à la zone dissoute et la zone décalcifiée (Figure 84). Le repère de surface initiale correspond au bord droit ou gauche préservé grâce à la résine appliqué en surface de l'échantillon sur une largeur de 1 ou 2 mm (voir Chapitre III.3).

4.2.2. Composition chimique des matériaux détériorés à base de mélanges ciment Portland/laitier.

La Figure 85 représente les images MEB en mode électrons rétrodiffusés du CEM I, 30%L, 70%, et 95%L après 133 jours de détérioration au BAC test. Les images représentées sont composées d'au moins 3 photos. La jonction entre ces photos donne parfois une différence de contraste en raison des variations de l'intensité du faisceau d'électrons.

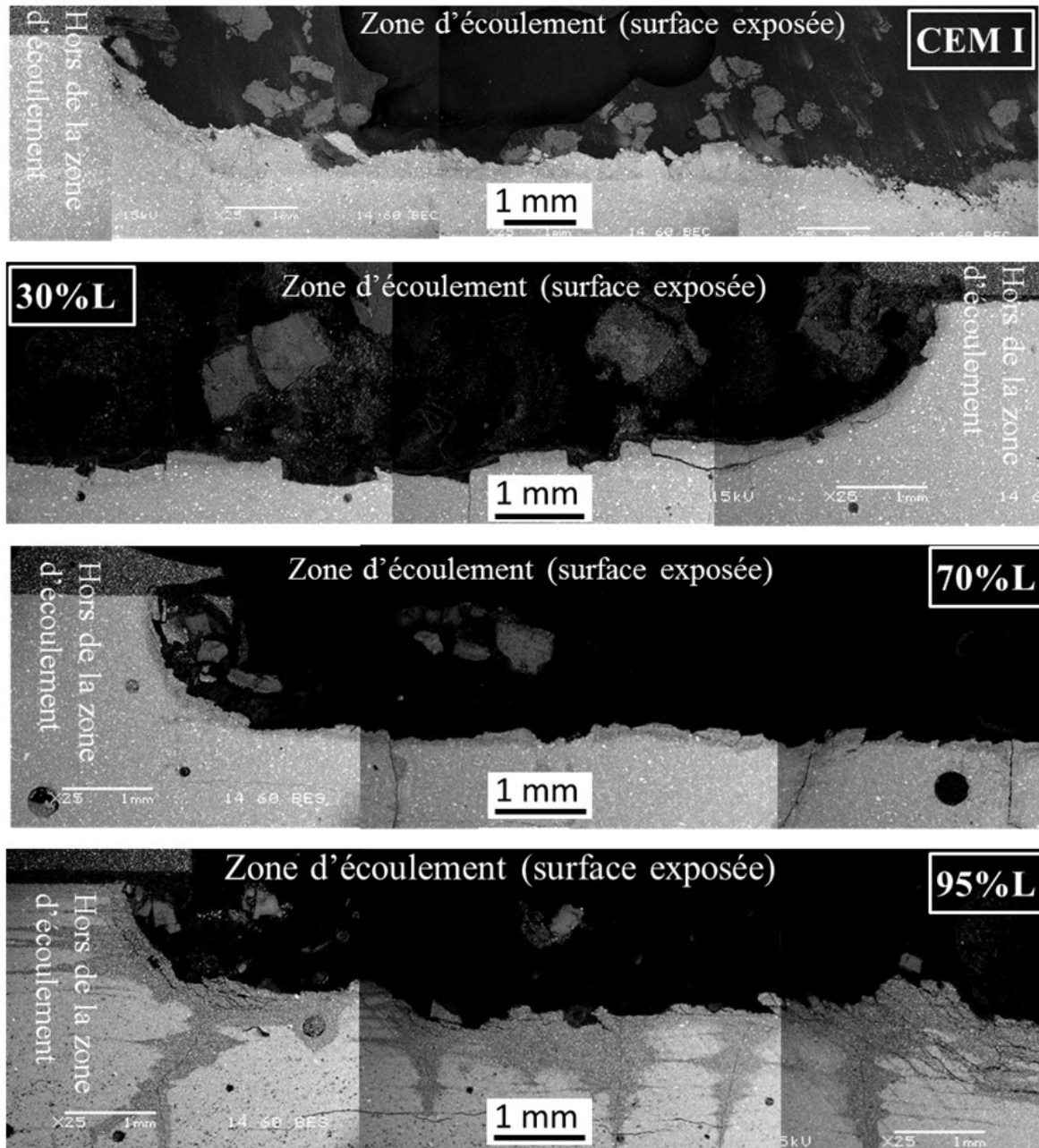


Figure 85. Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des pâtes de ciments détériorées de CEM I, 30%L, 70%L, 95%L. La surface exposée au biofilm est orientée vers le haut. Le bord des échantillons, hors de la zone d'écoulement, était protégé par de la peinture époxy. Il permet de montrer la hauteur initiale du matériau.

La Figure 85 montre qu'une part importante des matériaux a été dissoute (correspondant à la zone 4). On observe aussi peu de zone détériorée (zone 3) encore attachée à la surface des

échantillons. Elle se trouve essentiellement dans la partie dissoute (déplacée lors de la préparation de l'échantillon). Pour 95%L, la quantité de résidus correspondants à la zone 3 est la plus faible.

L'épaisseur de la zone 2 (zone décalcifiée) varie en fonction des matériaux. Elle paraît augmenter avec l'augmentation de la teneur en laitier. Pour les matériaux à 70% et 95% de laitier, des fissures verticales sont présentes. Au bord de ces fissures, une différence de contrastes de la pâte (identique à la zone 2), signe potentiel d'une décalcification ou d'une augmentation de la porosité. Ces fissures sont antérieures au séchage des échantillons. Les fissures horizontales peuvent être dues au retrait lors de l'hydratation du matériau ou au séchage.

Pour 95%L, les résidus observés étaient peut être protégés sous la peinture époxy, tout à gauche de l'échantillon. Lors de la préparation des échantillons ces résidus se seraient peut être arrachés puis déplacés plus au centre. L'attaque en dehors de la zone de ruissellement est réalisée par diffusion depuis la zone de ruissellement. Le flux d'acide est sans doute beaucoup plus faible, l'attaque est donc sans doute moins agressive.

La Figure 86 représente la profondeur de détérioration pour les différents types de matériaux analysés. La profondeur a été estimée par analyse des images MEB, en calculant la moyenne de la profondeur minimale et de la profondeur maximale. L'erreur indiquée correspond aux valeurs maximales et minimales mesurées en surface.

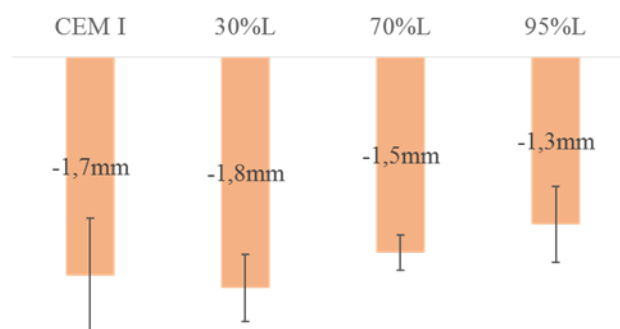


Figure 86. Profondeur de détérioration (limite entre zone 2 et 3) en fonction de la composition du matériau.

La différence entre le pic le plus haut et le creux le plus bas est très important sur la plupart des matériaux. L'attaque acide biogénique n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon. Par ailleurs, la préparation des échantillons a pu conduire à des arrachements locaux : les échantillons sont sciés ce qui implique de fortes contraintes de cisaillement à la surface du matériau. La Figure 86 montre une diminution de la profondeur de détérioration avec l'augmentation de la teneur en laitier dans le matériau.

Des pointés EDS ont été réalisés au niveau des différentes zones afin d'obtenir un ordre de grandeur des compositions chimiques et de leur évolution (les pointés ont été réalisés sur seulement 3 à 15 points en fonction des zones) Figure 87.

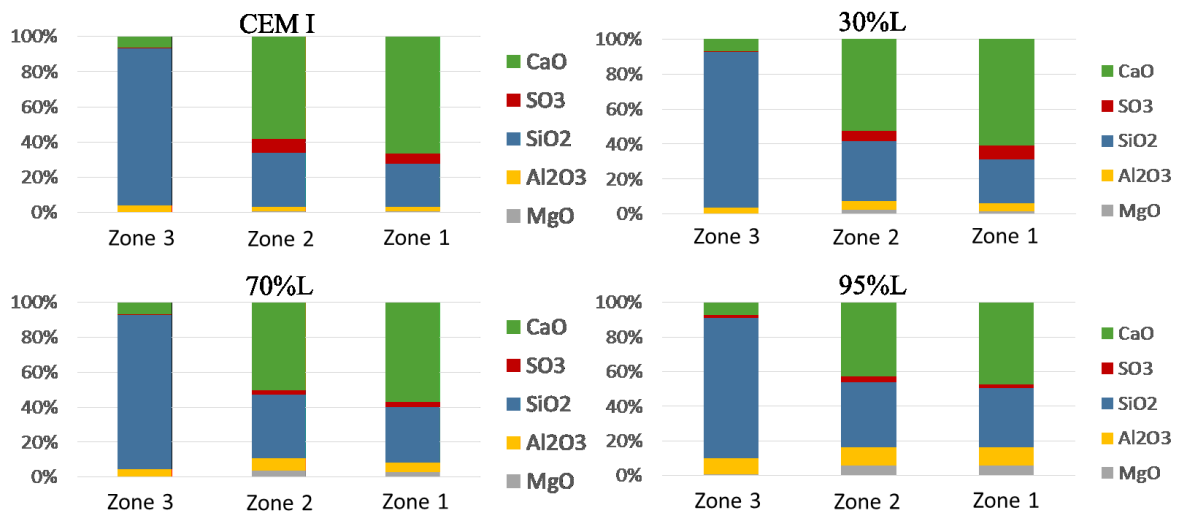


Figure 87. Composition chimique massique en oxydes par pointés EDS (3 à 15 points) des zones 1, 2 et 3 des matériaux à base de ciment Portland. Les teneurs ont été normalisées par la teneur en oxydes totaux.

Les teneurs massiques ont été normalisées en fonction de la teneur en oxydes totaux de CaO, Al₂O₃, SO₃, SiO₂ et MgO. Pour chacun des matériaux la zone 1 correspond à la composition des matériaux sains. La zone 2 présente une diminution de la teneur en calcium et une augmentation de la teneur en silicium. La zone 3 est composée en majorité de SiO₂. Avec l'augmentation de la teneur en laitier il y a une diminution de la teneur en calcium et une augmentation de la teneur en silicium, aluminium et magnésium. Dans la zone 3, la concentration en aluminium dans le gel est comprise entre 2,7 % pour le CEM I et 10,4% pour le 95%L.

La Figure 88, représente la composition chimique des matériaux à base de ciment Portland et laitier en fonction de la distance à la surface. La délimitation des différentes zones est basée sur la corrélation entre la teneur en calcium et les observations microscopiques basées sur les niveaux de gris résumés au paragraphe 4.2.1. Par exemple, le début de la zone 2 correspond au début de la décalcification. Si la différence de teneur en calcium entre la zone 1 et la fin de la zone 2 est trop faible, la limite entre zones 1 et 2 est basée sur la quantité d'oxydes totaux, la lixiviation de la matrice, même modérée, entraînant une diminution de la teneur en oxydes totaux.

Les observations principales peuvent être résumées ainsi :

- la zone 1 correspond à la composition des pâtes cimentaires saines.
- La zone 2 correspond à la décalcification progressive mais modérée de la matrice cimentaire. L'écart entre la teneur de calcium au début et à la fin de la zone 2 diminue avec l'augmentation de la teneur en laitier. La zone 2 se caractérise aussi par la présence de zones ponctuellement riches en soufre. On n'observe cependant pas de concentration importante en soufre dans cette zone pour le 95%L.
- La zone 3 est observée à la surface du matériau uniquement dans l'analyse du CEM I. Pour les autres matériaux, la composition des résidus de surface est représentée en pointillés.

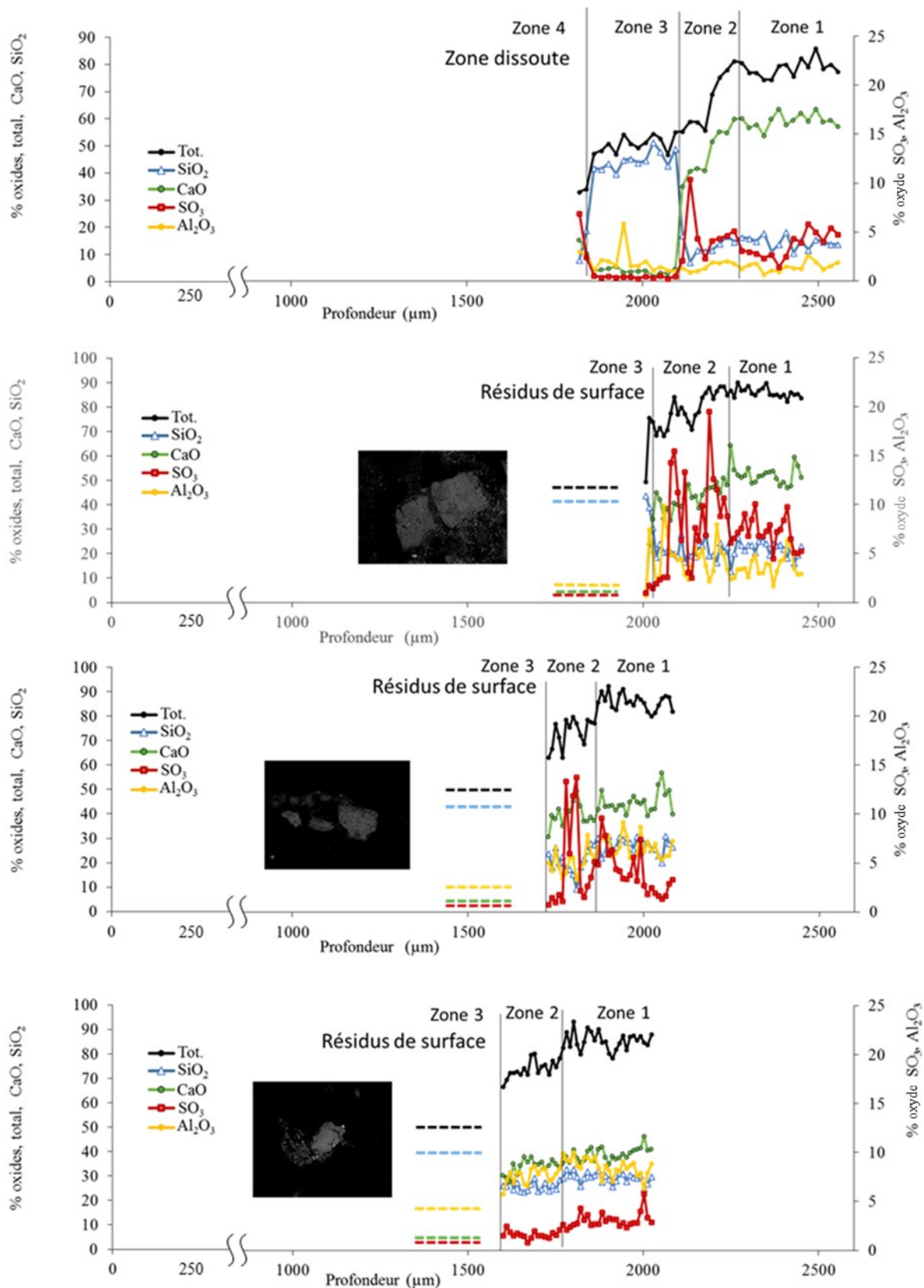


Figure 88. Profil EDS (moyenné sur 5 points) des matériaux détériorés en fonction de la profondeur de l'échantillon. (a) CEM I ; (b) 30%L ; (c) 70%L ; (d) 95%L. La surface exposée est orientée vers la gauche, le cœur de l'échantillon vers la droite. Les trait en pointillés représentent les compositions mesurées par pointés EDS dans les résidus du gel.

- Enfin, la composition des précipités de surface au niveau de la zone dissoute (zone 4), là où le biofilm était présent (pour le CEM I uniquement), sont essentiellement composé de soufre.

4.2.3. Composition chimique du matériau détérioré à base de ciment alumineux.

La Figure 89 représente l'image MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) du CAC après 133 jours de biodétérioration par le BAC test.

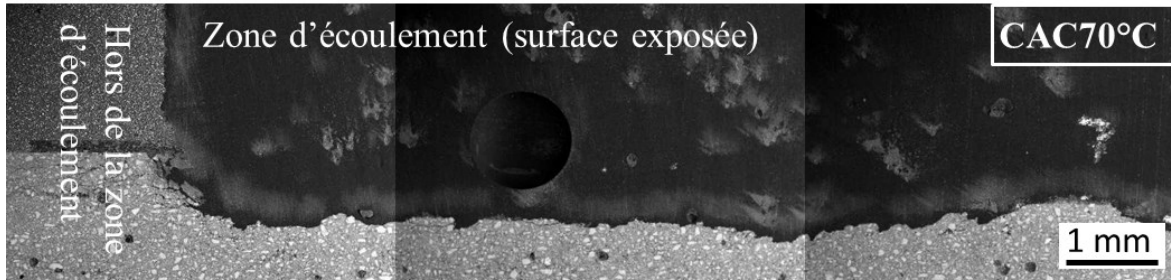


Figure 89. Image MEB-BSE du CAC après 133 jours de biodétérioration par le BAC test.

La Figure 89 montre que le matériau a perdu de la matière. La profondeur de détérioration est estimée à $-0,8 \pm 0,2$ mm. La zone correspondante à la zone 2 est très mince et difficilement observable. La zone correspondante à la zone 3 est peu observable (présence de résidus dans la partie dissoute et au-dessus, ainsi qu'à certains endroits localisés à la surface du matériau).

Les pointés EDS correspondant à la zone 1, 2 et 3 sont représentés dans la Figure 90 et donnent un ordre de grandeur des compositions en oxydes dans chacune des zones.

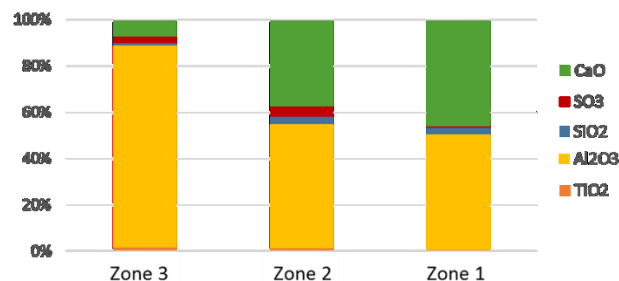


Figure 90. Composition chimique des différentes zones du CAC, analysé par pointés EDS (entre 3 à 15 points).

La composition dans la zone 1 correspond à la composition de la pâte saine. La zone 2 présente une légère décalcification et la présence de soufre. La zone 3 est composée en majorité d'Al₂O₃.

La Figure 91 représente le profil de composition chimique par analyse EDS du matériau à base de ciment alumineux. L'identification des zones est réalisée en analysant l'évolution de la teneur en calcium et en aluminium dans le matériau et en les corrélant aux observations MEB en BSE (niveaux de gris).

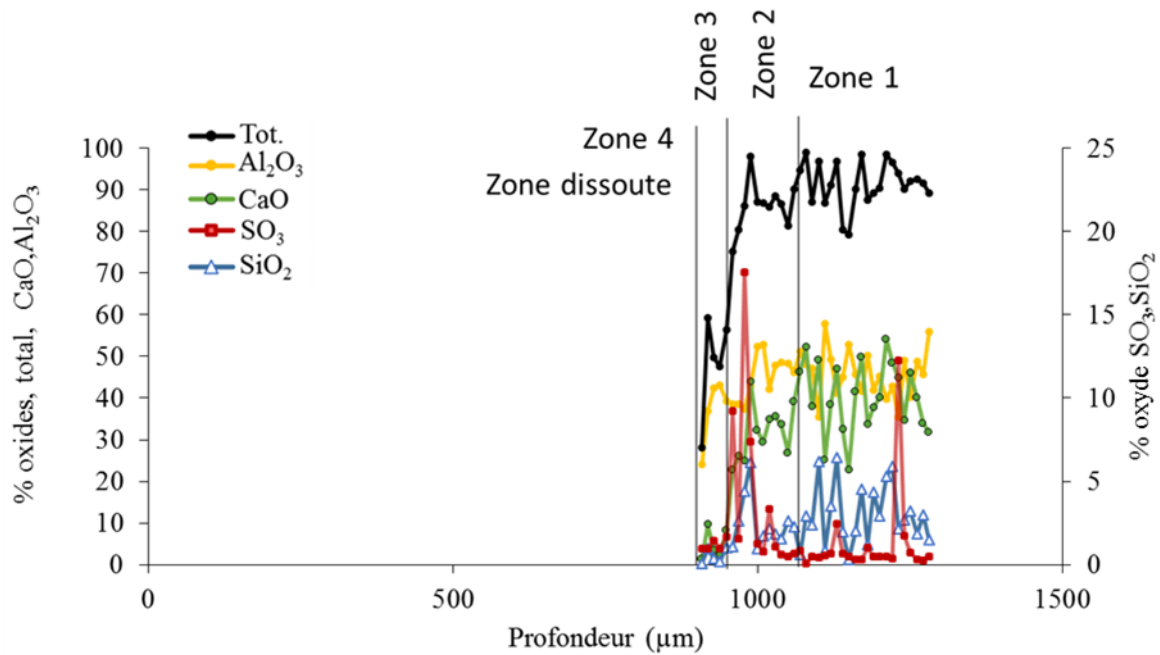


Figure 91. Profil EDS du matériau à base de ciment alumineux, la profondeur initiale du profil est ajustée par rapport à la profondeur de détérioration estimée précédemment.

Les remarques principales sont les suivantes :

- la zone 1 correspond à la pâte saine.
- La zone 2 présente une diminution de la teneur en calcium et une conservation de la teneur en aluminium. Des pointés locaux mettent en évidence des zones ponctuelles très riches en soufre.
- La zone 3 est composée essentiellement d'aluminium.

4.2.4. Précipités soufrés

Les analyses précédentes révèlent la présence de zones riches en soufre essentiellement dans la zone 2. Des cartographies ont été réalisées sur les différents matériaux afin de vérifier la présence de zones de surconcentration en soufre et d'identifier de manière semi-quantitative la composition chimique de ces zones. La Figure 92 représente à titre d'exemple les cartographies et pointés EDS pour le CAC et le matériau 70%L (qui est représentatif de ce que l'on observe sur les autres matériaux).

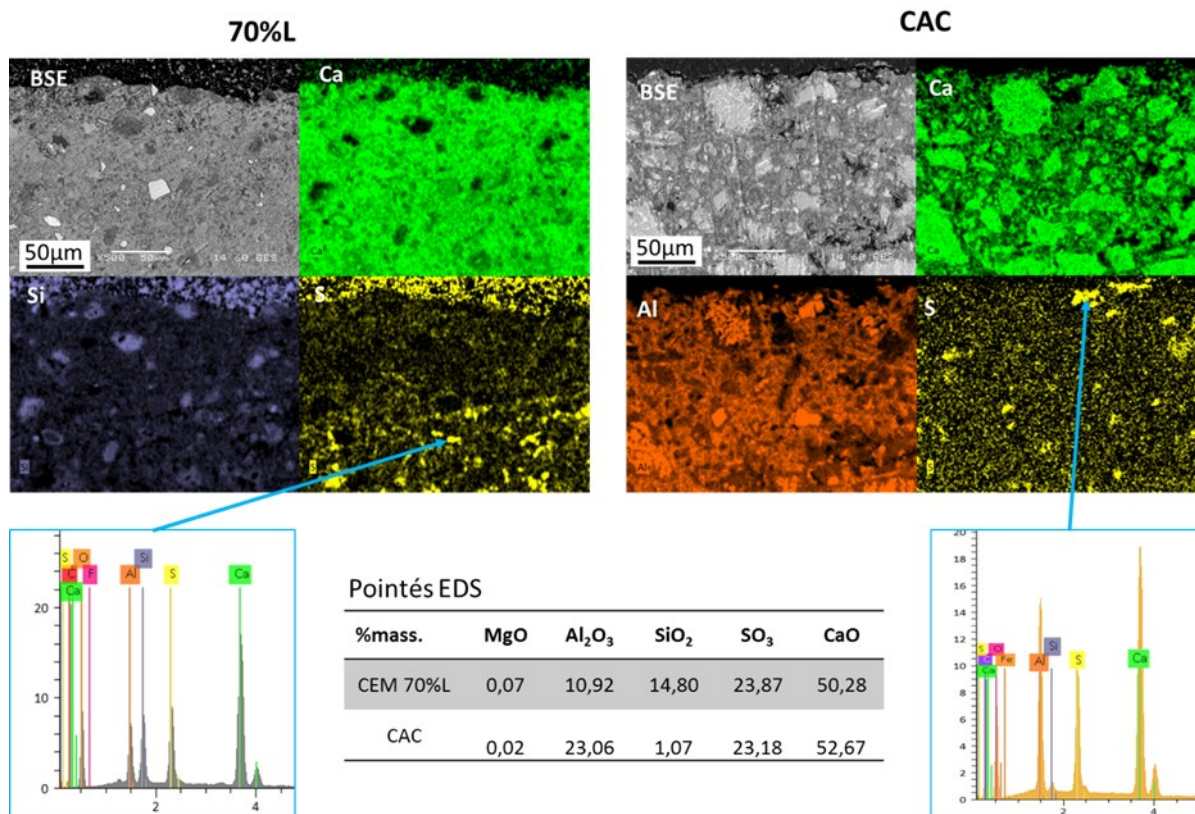


Figure 92. Analyses EDS (cartographie et pointés) sur des zones très concentrée en soufre pour le CAC et le matériau 70%L. Les pointés EDS sont en teneur massique renormalisée par le teneur totale en oxyde.

Dans la zone 2, un grand nombre de zones contenant localement une plus grande proportion de soufre que la zone saine (cartographie jaune) sont observées. L'analyse EDS donne localement des ratios $Al_2O_3 : CaO$ et $SO_3 : CaO$ d'environ 0,2 et 0,5 pour le matériau à base de ciment Portland-70% laitier et 0,4 et 0,4 pour le CAC. Ces valeurs se rapprochent des proportions relatives en oxydes présents dans l'ettringite ($Al_2O_3 : CaO = 0,3$ et $SO_3 : CaO = 0,7$) mais doivent être validées par des analyses DRX. La particule analysée pour le CAC est très proche de la surface, dans cette zone le pH est donc *a priori* faible. C'est une pH auquel l'ettringite n'est pas stable. La zone que l'on observe était plus en profondeur, mais la matière a été arraché en surface, il y a eu une perte d'épaisseur, c'est pourquoi cette particule est si proche de la surface.

4.3. Analyse minéralogique des matériaux détériorés

4.3.1. Matériaux à base de ciment Portland et laitier

Dans un premier temps, nous présenterons l'évolution des phases cristallisées dans les matériaux détériorés dans les différentes zones identifiées par MEB et EDS pour les différents matériaux. Dans un second temps, nous présenterons l'évolution des composés amorphes ou faiblement cristallins en fonction des zones définies précédemment, pour les ciments Portland puis pour les ciments alumineux.

4.3.1.1. Phases cristallisées

La Figure 93 représente les analyses DRX aux faibles angles pour chaque zone définie précédemment, sur des échantillons massifs de CEM I, 30%L, 70%L et 95%L après 133 jours d'exposition au BAC test.

La zone 1 est composée des phases cristallines couramment observées dans les matrices à base de ciment Portland et laitier : portlandite, ettringite et C_2S , C_3S pour le CEM I ; portlandite, hydrotalcite et C_2S , C_3S pour les 30%L et 70%L, et uniquement hydrotalcite pour le 95%L. Ce dernier matériau a un degré de réaction très faible (voir chapitre matériels et méthodes). Il est composé essentiellement de composés amorphes. Le C_4AF et le C_3A n'ont été détectés sur aucun des matériaux (pour rappel le ciment utilisé pour ces expériences est du ciment blanc, ce qui explique que l'on ne détecte pas de brownmillerite). Les composés amorphes seront traités dans la partie suivante.

La zone 2 correspond à la zone modérément décalcifiée. On observe l'apparition de gypse et d'ettringite (ou l'intensification du pic pour le CEM I) pour tous les matériaux excepté le 95%L. Ces composés sont des précipitations secondaires successives à la pénétration des sulfates dans les matériaux. Les anhydres sont conservés au début de cette zone, mais disparaissent lorsque l'on se rapproche de la surface. De plus, les pics correspondant à la portlandite diminuent puis disparaissent. On peut noter la présence d'hydrotalcite dans la courbe la plus proche de la surface (excepté CEM I qui en contient très peu). Ces différentes courbes mettent en évidence que la composition minéralogique de cette zone de transition est inhomogène.

Les analyses DRX en surface englobent les résidus de la zone dissoute (zone 4) et du matériau préservé (zone 3). Du soufre élémentaire est identifié en surface des matériaux. Du gypse est également identifié sur le matériau 70%L.

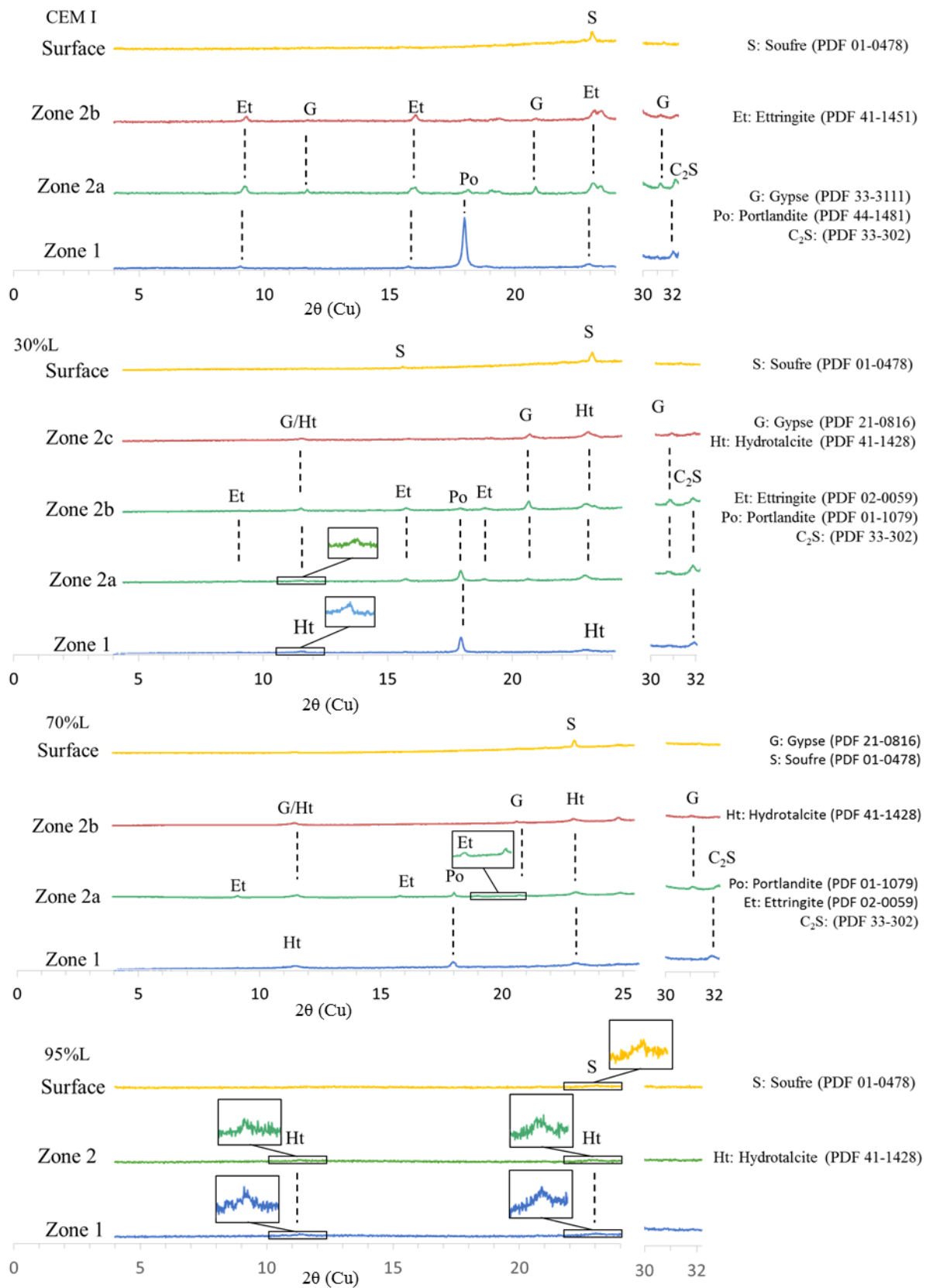


Figure 93. Analyse minéralogique par DRX des échantillons massifs de CEM I, 30%L, 70%L et 95%L en fonction des zones définies précédemment, après 133 jours d'exposition au BAC test. L'écart entre chaque courbe est d'une intensité de 5000 coups et identique pour chaque matériau.

4.3.1.2. Phases amorphes

Dans ce paragraphe, nous avons volontairement masqué les composés cristallins en accentuant l'intensité, afin de se concentrer sur l'évolution du halo amorphe mesuré par analyse DRX en fonction des zones et de la nature des matériaux. La Figure 94 représente l'évolution de la bosse amorphe dans les différentes zones et en fonction de la teneur en laitier dans les matériaux à base de ciment Portland.

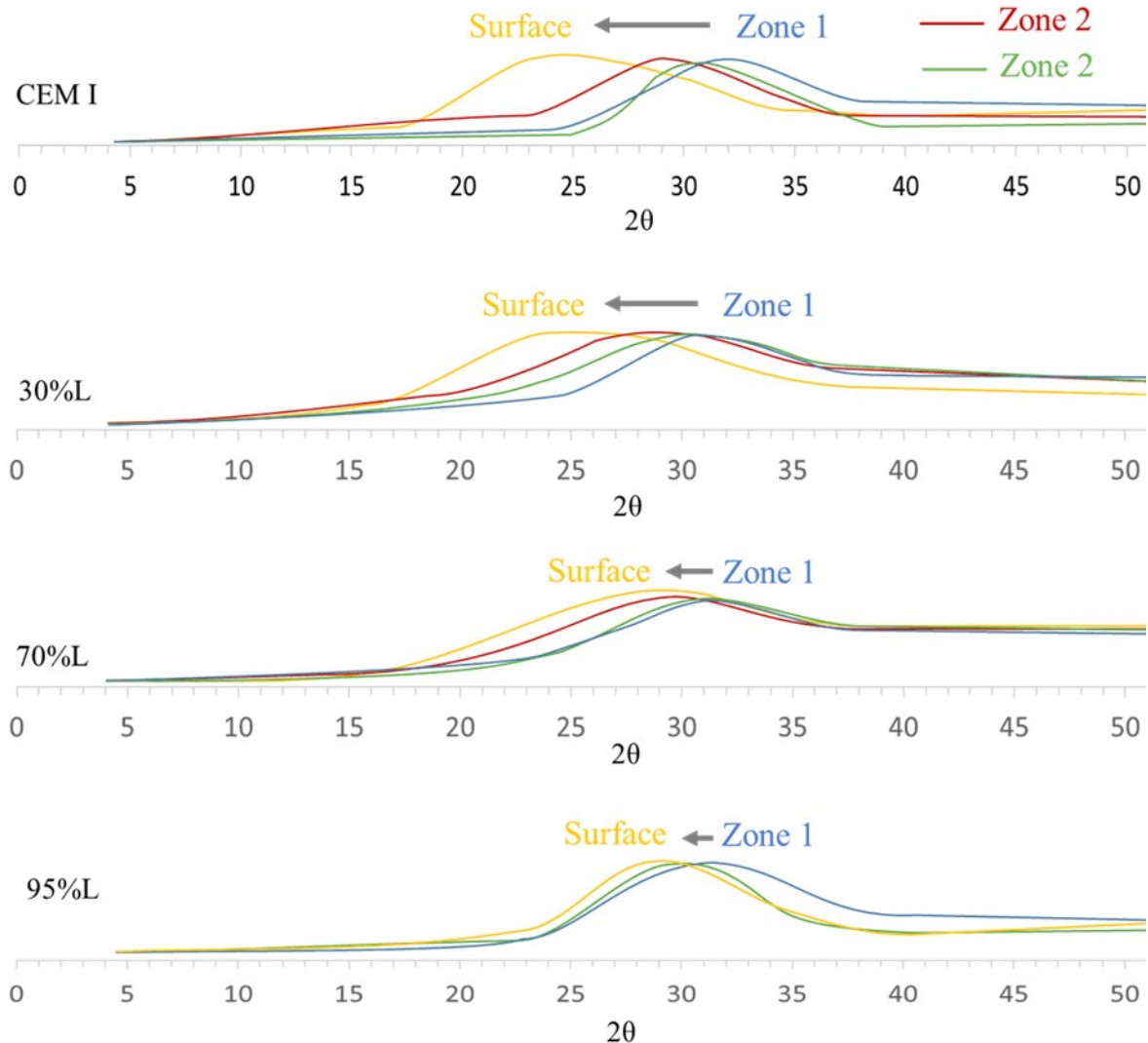


Figure 94. Analyse DRX des matériaux à base de ciment Portland en fonction des différentes zones. Les composés cristallins sont masqués et l'intensité est modifiée afin de mettre en évidence le déplacement du halo correspondant aux composés amorphes.

On observe globalement un déplacement du halo correspondant aux composés amorphes ou faiblement cristallins depuis la droite vers la gauche lorsque l'on va de la zone saine (zone 1) à la surface (zone 4). Le déplacement de la bosse amorphe est moins visible en présence de laitier. Les composés amorphes dans la zone saine sont essentiellement les C(-A)-S-H et les anhydres de laitier.

4.3.2. Matériau à base de ciment alumineux

La Figure 95 présente les résultats des analyses par diffraction des rayons X de la pâte de CAC-70°C après 133 jours d'exposition au BAC test. Ces analyses présentent les phases cristallines détectées dans les zones précédemment définies.

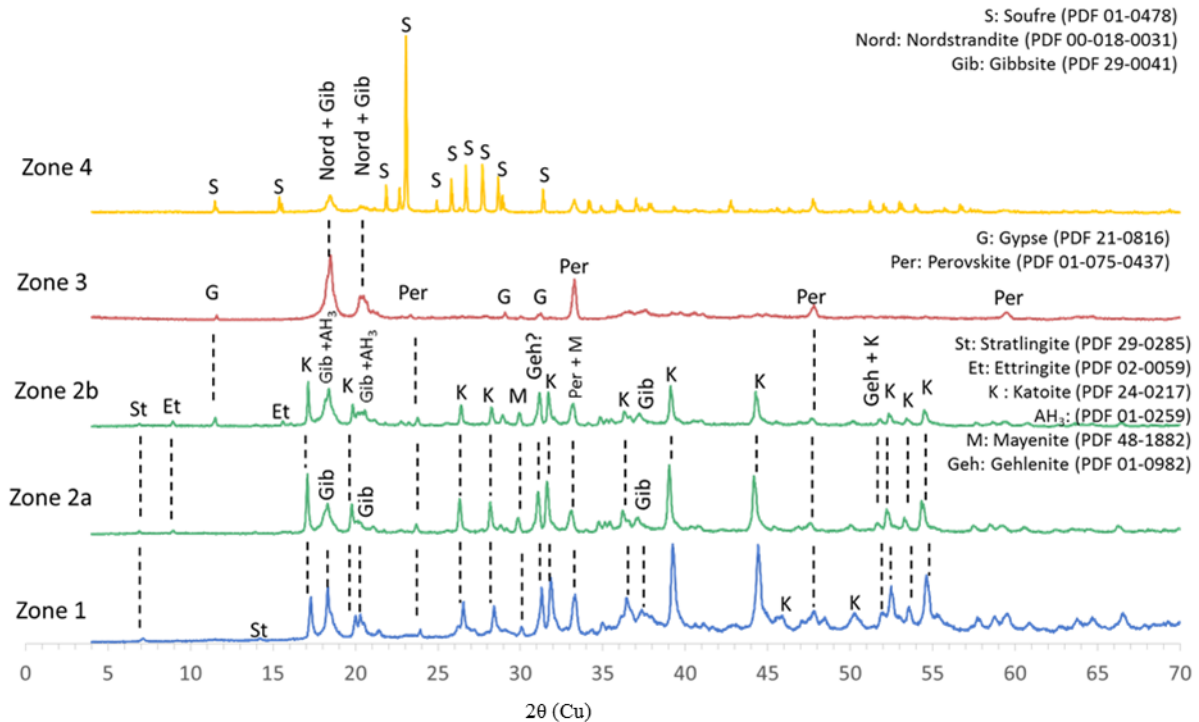


Figure 95. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X dans la profondeur d'une pâte de ciment de CAC-70°C après 133 jours de biodétérioration.

Les principales observations sont les suivantes :

- La zone 1 est composée des phases cristallines couramment observées dans les matrices à base de ciment alumineux : phases anhydres : mayénite ($C_{12}A_7$), pérovskite ($CaTiO_3$), géhlénite (C_2AS) et les phases hydratées : katoite (C_3AH_6) stratlingite (C_2ASH_8) et trihydroxyde d'aluminium (AH_3). Le CA (constituant majeur et le plus réactif du ciment) semble avoir complètement réagi. Le C_3A et C_4AF n'ont pas été observés. La cristallinité importante des phases, et notamment des précipités contenant du soufre en surface, fait que la bosse correspondant au gel amorphe est peu visible.
- La zone 2 étant une zone de transition inhomogène, ses caractéristiques minéralogiques évoluent en fonction de la distance à la surface. Deux types de compositions se dégagent :
 - o Dans la zone 2a, les pics correspondant à la katoite diminuent et on peut noter l'apparition d'ettringite.
 - o Dans la zone 2b, les pics correspondant à la katoite sont plus faibles que la zone 2a et on l'on peut noter l'apparition du gypse. L' AH_3 n'est plus uniquement formé de gibbsite mais d'un second type d'hydroxyde d'aluminium. L'évolution de la minéralogie de l'aluminium en fonction de la profondeur de l'échantillon est traitée dans le paragraphe suivant.

- Dans la zone 3, les pics correspondant à la katoïte ont complètement disparu, ainsi que les pics correspondant à l'ettringite. Cependant, on observe toujours la présence d'une phase anhydre (Pérovskite), les autres ayant disparues. Le pic de trihydroxyde d'aluminium (AH₃) est composé de nordstrandite et en moindre part de gibbsite.
- Dans la zone 4, on observe la présence de soufre élémentaire ainsi que de nordstrandite, et en moindre proportion, de gibbsite.

L'évolution du pic principal de l'AH₃ en fonction de la distance à la surface exposée est représentée Figure 96.

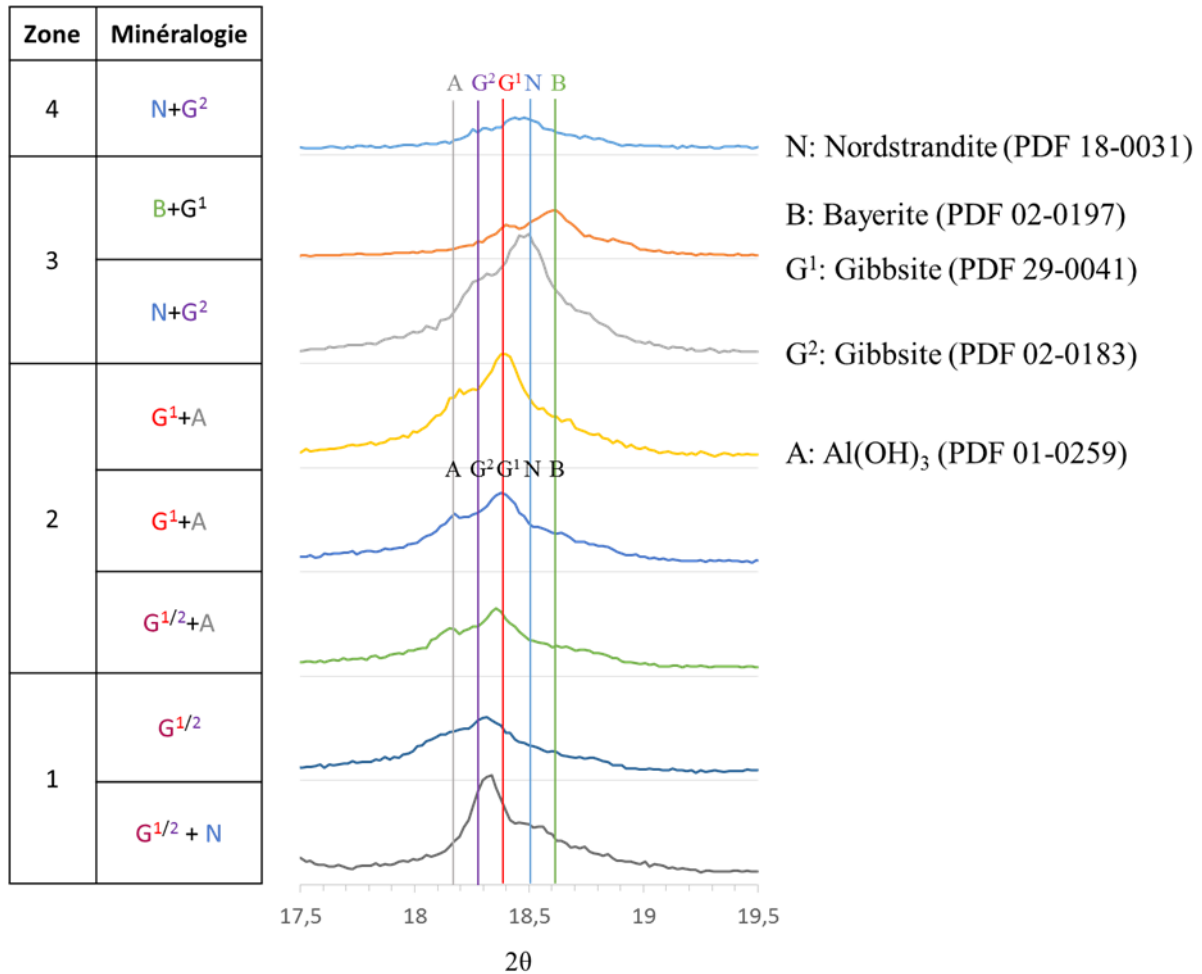


Figure 96. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X dans la profondeur d'une pâte de ciment de CAC-70°C après 133 jours d'exposition au BAC test. Entre 17,5° 2-θ et 19,5° 2-θ (Pic principal de l'Al(OH)₃ sous ses formes minéralogiques bayerite, nordstrandite et gibbsite). A gauche un tableau récapitulatif des formes détectées à chaque palier en fonction de la zone définie précédemment.

On observe une évolution des formes minéralogiques de l'AH₃ en fonction de la distance à la surface. La zone saine (1) est majoritairement composée de gibbsite. La zone de transition (2) est majoritairement composée de gibbsite avec une part d'Al(OH)₃ dont la phase minéralogique n'est pas précisée. Cette phase correspond peut être simplement à un élargissement du pic qui traduit un degré de cristallisation moins important de l'AH₃. La zone décalcifiée (3) est composée de nordstrandite et de gibbsite ou de bayerite et de gibbsite. La précipitation en surface du matériau (zone 4) révèle la présence de nordstrandite et gibbsite.

Partie 5. Discussion

5.1. Phénoménologie

5.1.1. Récapitulatif du processus de biodétérioration

La Figure 97 représente un schéma récapitulatif du processus de biodétérioration des matrices cimentaires en conditions de réseau d'assainissement, telles que simulées par le BAC test. D'après les observations et analyses réalisées dans le cadre de cette étude, le processus de biodétérioration peut être résumé en 4 étapes.

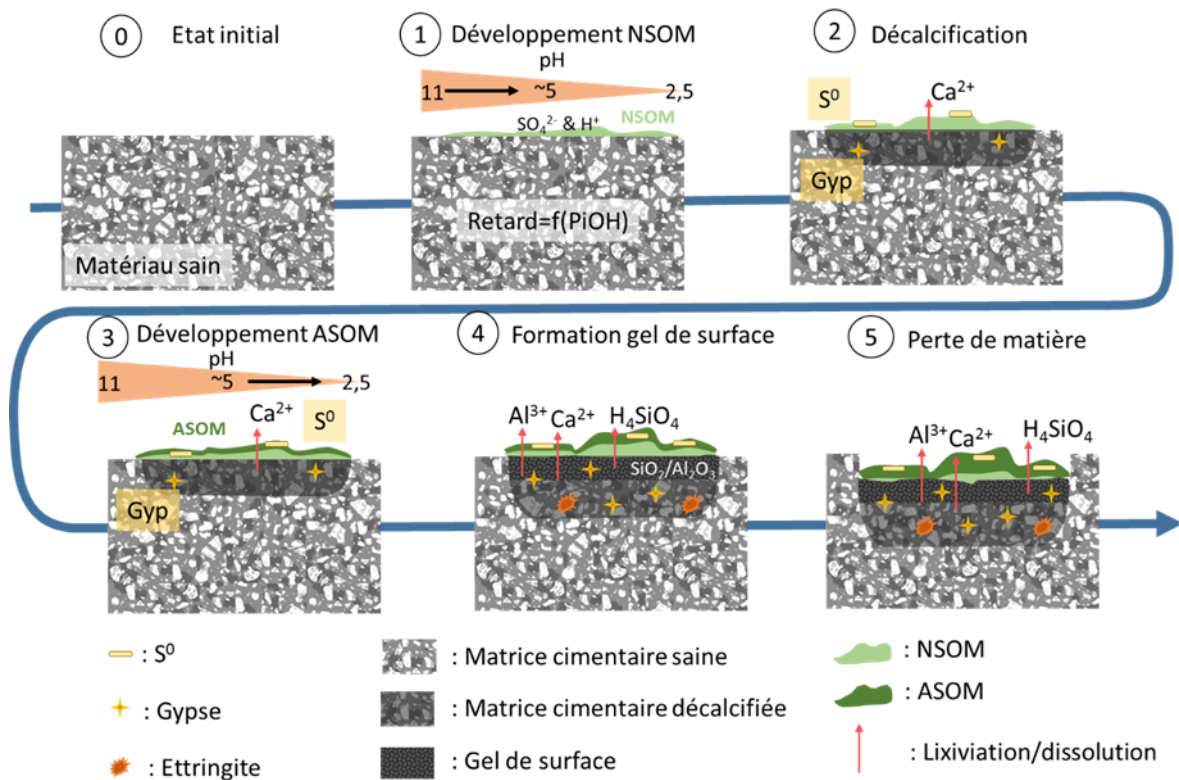


Figure 97. Schéma de la biodétérioration des matrices cimentaires en conditions de réseau d'assainissement.

- Etape 1, colonisation microbienne. Le biofilm se développe à la surface du matériau, induisant la production d'acide sulfurique biogénique. L'acide est neutralisé par le matériau, puis la consommation des composés tampons en surface entraîne la diminution du pH de surface et une lixiviation de calcium.
- Etape 2, lixiviation plus importante du calcium liée à une intensification de l'activité sulfo-oxydante. L'attaque acide provoque la décalcification progressive de la matrice cimentaire. Le soufre élémentaire précipite en surface du biofilm. La présence de soufre en surface induit la précipitation de gypse, la pénétration de soufre dans le matériau provoque la précipitation d'ettringite en profondeur (si la sursaturation est atteinte).
- Etape 3, formation du gel de surface. Le développement des microorganismes sulfo-oxydant acidophile s'accompagne de l'intensification de l'attaque acide et l'attaque plus

importante du matériau. La décalcification de la matrice entraîne la formation en surface d'un gel de SiO_2 pour les matrices à base de ciment Portland ou d' Al_2O_3 pour les ciments alumineux. L'attaque acide induit la dissolution du gel de surface (relargage massif d'aluminium dans le cas des ciments alumineux) ainsi que la lixiviation ou la dissolution des anhydres. La présence de sulfate induit des précipitations d'ettringite dans la zone de transition, la présence soufre induit la précipitation de gypse dans toute la zone décalcifiée et de soufre élémentaire à la surface du matériau. Le front de détérioration progresse dans la profondeur du matériau.

- Etape 4, La dissolution du gel de surface entraîne une perte de matière et la diminution de l'épaisseur du matériau.

La précipitation de phases secondaires au sein de la matrice (dans la zone modérément décalcifiée) indique que les sulfates produits par les bactéries diffusent à travers le matériau.

La précipitation d'ettringite dans la zone de transition des matériaux à base de ciment Portland concorde avec la littérature (Davis et al., 1998; Kiliswa, 2016; Okabe et al., 2007). Pour les ciments alumineux, contrairement à ce qui a pu être observé par différents auteurs, des précipitations d'ettringite sont retrouvées dans la zone modérément décalcifiée, sous le gel d'alumine (Ehrich et al., 1999; Herisson et al., 2014; Peyre Lavigne et al., 2016). Ces observations concordent avec l'étude menée par Kiliswa sur le « Virginia Experimental Sewer » (Kiliswa, 2016). Le protocole de biodétérioration utilisé dans cette étude est basé sur celui utilisé par Peyre Lavigne et al., (2015a, 2016) mais il a été intensifié par une augmentation du temps de séjour et une augmentation de la production de sulfate par les microorganismes (Peyre Lavigne et al. 2015b). Cela induit peut-être une pénétration plus importante des sulfates et permet d'atteindre des concentrations locales en sulfate, calcium et aluminium suffisantes pour la précipitation d'ettringite. Contrairement aux hypothèses de la littérature (Herisson et al., 2014), dans le cadre de cette étude, le gel d' AH_3 ne paraît pas avoir d'effet barrière suffisant contre la diffusion des sulfates dans le matériau. Il se peut aussi que le soufre ait pénétré le matériau avant la formation du gel de surface. Cependant, les conditions de sursaturation permettant la précipitation d'ettringite ne sont peut-être pas atteintes dans les premières phases de la détérioration. De plus, le matériau subit une perte de matière d'un peu moins d'1mm, il faudrait donc que le soufre ait pénétré à cette profondeur et en quantité suffisante pour permettre la précipitation d'ettringite, ce qui paraît peu probable. Le BAC test, dans ses conditions actuelles de détérioration, induit une détérioration sévère des matériaux. La partie superficielle de l'échantillon en contact avec le biofilm subit un flux d'acide important. Cette agressivité particulière du test diminue sans doute l'importance du gel de surface et de ses propriétés de barrière.

On observe aussi sur les images MEB des ciments Portland une augmentation du nombre de fissures avec l'augmentation de la teneur en laitier dans le liant. Aucune fissure n'est observée pour le CEM I seul, et de très légères fissures pour le 30%L. Le phénomène de fissuration est très intense pour le 70%L et pour 95%L. Autour de certaines fissures parallèles et de fissures perpendiculaires à la surface, la densité de la pâte cimentaire est plus faible (niveau de gris élevé) que dans la zone saine, de même niveau de gris que la zone 2. Des analyses EDS réalisées perpendiculairement à des fissures ont montré une évolution de composition similaire à la zone

2, correspondant à la zone modérément décalcifiée (voir annexe). Ces fissures ont donc peut-être permis une légère lixiviation de calcium et sont donc antérieures au séchage de l'échantillon lors de l'exposition au test. Par ces fissures, la pénétration de l'acide est facilitée, ce qui accélère la détérioration du matériau. Les liants étudiés ne sont que des mélanges modèles permettant la compréhension des mécanismes et ne présagent pas (notamment pour ce qui concerne la fissuration observée) du comportement du matériau dans des conditions optimales de fabrication et de mise en œuvre.

5.1.2. Performances comparées des liants

La Figure 98 représente la profondeur détériorée pour chacun des liants.

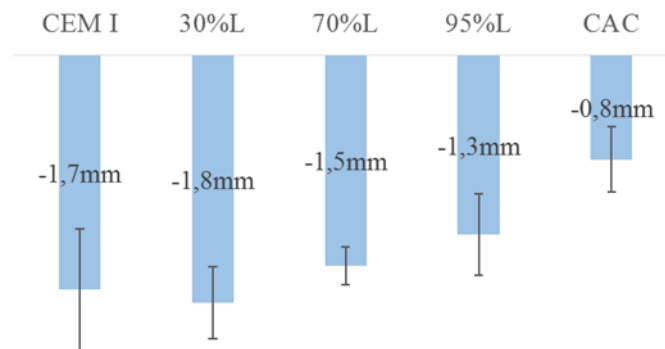


Figure 98. Comparaison des profondeurs de détérioration des différents liants.

Tout d'abord, les observations au MEB ont montré que la profondeur de détérioration est très variable suivant la largeur de l'échantillon. Le flux d'acide produit par les bactéries au sein du biofilm peut passer par des chemins préférentiels à travers le biofilm ou la zone détériorée induisant des concentrations locales en acide variables. Par ailleurs, la préparation des échantillons a pu les détériorer, ce qui augmente de façon artificielle la variabilité de la profondeur de détérioration..

Après biodétérioration, la profondeur détériorée est presque deux fois plus faible pour le matériau de ciment alumineux comparé au mélange ciment Portland / laitier (les matériaux à base de CAC ayant pourtant quantitativement reçu un flux d'acide biogénique plus important). On peut noter que le CEM I et le 30%L ont un comportement voisin (en termes de quantité de calcium lixivié en fonction du sulfate produit, ou de profondeur de détérioration). Il y a peut-être une compétition entre la présence de laitier, favorisant la stabilité chimique de la matrice cimentaire, et le degré d'hydratation des matériaux qui diminue avec l'augmentation de la teneur en laitier. Par ailleurs, le matériau à base de CAC révèle un meilleur comportement que ceux à base de CEM I, ce qui est cohérent avec la littérature (Alexander and Fourie, 2011; Herisson et al., 2014; Kiliswa, 2016; Peyre Lavigne et al., 2016). Dans la suite, l'origine du meilleur comportement des liants à base de CAC est discutée.

5.1.3. Lixiviation du Calcium

On observe une différence de lixiviation de calcium en fonction de la composition du matériau. L'augmentation de la teneur en laitier dans les matériaux à base de CEM I induit une diminution

de la lixiviation de calcium divisé par la concentration initiale. On peut noter par ailleurs que les CAC ont une lixiviation plus faible que les matériaux à base de ciment Portland. Cet effet est d'autant plus visible lorsque l'on compare les lixiviations pour une même agressivité de l'attaque acide (en fonction des sulfates et non du temps), Figure 80b. En effet, on a pu voir lors de la caractérisation des matrices cimentaires qu'une augmentation de la teneur en laitier entraîne une diminution de la quantité d'anhydres résiduels (chapitre IV), donc plus la teneur en laitier est importante plus le matériau exposé est riche en phases anhydres (on atteint près de 88% d'anhydre dans le 95%L pour seulement 35% dans le CEM I). La Figure 99 représente la comparaison entre la concentration en calcium divisée par la concentration initiale dans le matériau et le degré de réaction des matériaux.

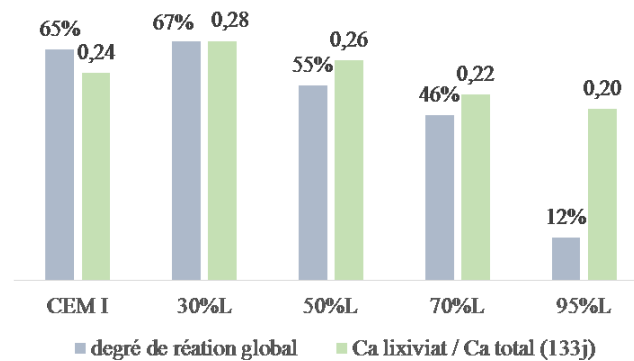


Figure 99. Comparaison du degré de réaction des matériaux à base de ciment Portland et de la concentration en calcium dans la solution de lixiviation divisée par la concentration initiale contenue dans le matériau.

La lixiviation de calcium semble bien liée au degré de réaction des matrices à base de ciment Portland, cependant on observe une rupture pour le matériau à 95% en laitier. En effet, ce matériau modèle montre un comportement différent à l'attaque acide (cf. les courbes de lixiviations et la caractérisation microstructurale).

Lors de la biodétérioration en laboratoire de tronçons de canalisation, Peyre Lavigne et al. observent une zone où la pâte hydratée est dissoute mais les anhydres sont conservés (Peyre Lavigne et al., 2016). Les anhydres sont réputés pour être moins réactifs aux attaques acides que les phases hydratées (Bertron et al., 2007; Oueslati and Duchesne, 2014). La plus faible lixiviation du calcium avec l'augmentation de la teneur en laitier est attribuée à une plus faible réactivité globale de la matrice cimentaire et donc à une plus faible disponibilité du calcium. Par ailleurs, la réactivité des C-A-S-H en milieu acide n'est pas référencée dans la littérature, il serait intéressant de la quantifier. Peut-être qu'une augmentation de la teneur en aluminium dans les C-A-S-H induit une meilleure stabilité des phases.

Enfin, la lixiviation moins importante de calcium pour les CAC est attribuée à la meilleure stabilité des phases les constituant.

La question de l'origine du calcium lixivié se pose. La Figure 100 représente la lixiviation de calcium normée par la concentration initialement présente dans les phases hydratées (au lieu d'une représentation en fonction du calcium contenu dans tous le matériau).

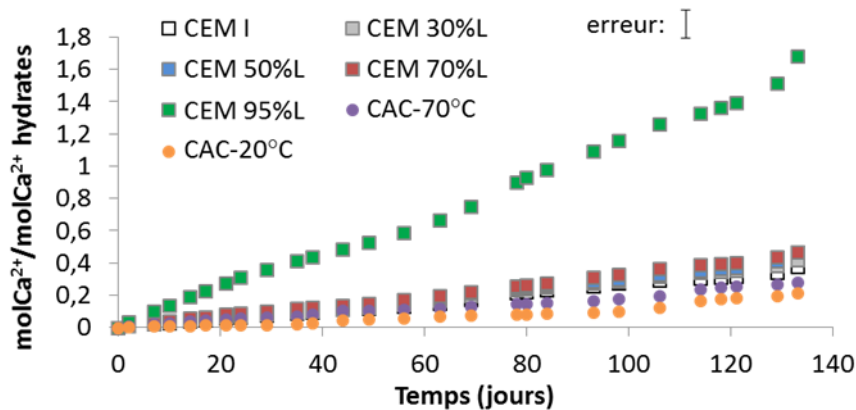


Figure 100. Concentration en calcium dans le lixiviat normé par la concentration en calcium initialement présent dans les phases hydratées.

Cette figure met en évidence que le 95%L a une réactivité différente des autres matériaux. Cette pâte a degré de réaction global de seulement 12% (pour plus de 40% pour le 70%L). Cette différence de réactivité du 95%L est en lien avec les analyses de composition par EDS. En effet, on observe une différence entre les concentrations en CaO dans la zone saine (1) et dans la zone modérément décalcifiée (2). La décalcification est beaucoup moins marquée que pour les autres matériaux. Dans la zone 2, les proportions relatives entre les oxydes de CaO, Al₂O₃ SiO₂ et MgO paraissent rester constantes. Seule la diminution de la quantité d'oxydes totaux induit une diminution de toutes les concentrations en oxydes. L'attaque acide du 95%L ne mène pas à une décalcification comme pour les autres matériaux, mais à une dissolution de tous les éléments simultanément. Le 95%L est constitué à 86% de laitier anhydres, et 9 % de C-A-S-H (voir chapitre IV), il semblerait donc que l'attaque acide sur les anhydres mène à un relargage concomitant de tous les oxydes. Bertron et al. ont pourtant observé une légère décalcification de laitier lors de leur attaque par des acides organiques (Bertron et al., 2007). Ainsi, la forte différence de niveau de gris observé sur les images MEB du 95%L sont sans doute dû à une dilatation de la matrice cimentaire et non une décalcification comme pour les autres matériaux.

Par ailleurs, on peut noter que les profils EDS du 95%L ne présentent aucun pic de soufre au niveau de la zone 2. De plus, les analyses par DRX ne révèlent pas la présence d'ettringite. Cela signifie que les concentrations en sulfate, calcium et aluminium au sein de la solution porale ne sont pas suffisantes pour permettre la précipitation.

5.1.4. Lixiviation d'aluminium

Aucune différence significative de lixiviation de l'aluminium est observée entre les différents matériaux à base de ciments Portland et laitier. En revanche, les CAC ont une lixiviation d'Al³⁺ (divisée par la concentration initiale dans le matériau) bien inférieure aux matériaux à base de CEM I, ce qui signifie que l'aluminium est relativement plus stable dans cette matrice cimentaire. Pour les matériaux silico-calciques, les constantes de dissolution théoriques de la portlandite est de 10^{22,7} et des C-A-S-H de 10^{39,4}, du SiO₂ 10^{-2,8}. Pour les matériaux aluminocalciques, la constante de dissolution du C₃AH₆ en AH₃ est de 10^{45,5} et de l'AH₃ 10^{16,7} (De Windt and Devillers, 2010). La différence de lixiviation d'aluminium entre les CAC et les ciments

Portland est explicable par la meilleure stabilité des phases initiales et secondaires du CAC exposé à une attaque acide. De plus, l' AH_3 est connue pour être stable sur une large gamme de pH (Herisson et al., 2014; Lamberet et al., 2008). Cependant peu d'auteur étudient la stabilité des différentes formes minéralogiques de l' AH_3 en milieu acide. Les constantes de solubilité des phases que l'on peut trouver dans la littérature sont théoriques et varient énormément d'un auteur à un autre. Néanmoins, Martin compare la solubilité de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ sous forme de gibbsite et sous forme amorphe, les constantes associées à la dissolution acide de l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ sont respectivement $10^{9,2}$ et $10^{10,7}$. Comme attendu, l' AH_3 sous forme amorphe serait donc moins stable que l' AH_3 cristallisée. Ce qui expliquerai entre autre, pourquoi l'on observe une faible proportion d'amorphe en surface du matériau (cet effet est à couplé avec la présence de phases fortement cristallisées).

5.1.5. Lixiviation du magnésium

Pour les matériaux à base de laitier, le magnésium est principalement contenu dans les anhydres de laitier et dans l'hydrotalcite pour les phases hydratées.

La lixiviation de magnésium augmente à partir du 40^{ème} jour. La Figure 82b (montrant la lixiviation de Mg^{2+} normé par la concentration en magnésium dans les matériaux) met en évidence que quelle que soit la teneur en anhydres, le magnésium est lixivié de la même façon et en proportion relatives similaires. La réactivité du laitier paraît donc identique pour tous les matériaux. Le rapport des teneurs massiques entre l'hydrotalcite et le laitier dans les pâtes de ciments hydratées est de 26% pour 30%L, 7% pour 50%L et 70%L et 1% pour 95%L. Donc le magnésium n'est pas lixivié de façon significativement différent pour des proportions en hydrotalcite et laitier différentes et différentes teneurs en magnésium.

En résumé, la lixiviation de l'aluminium et du calcium est proportionnellement plus faible pour les ciments alumineux que les ciments Portland. La lixiviation du calcium, de l'aluminium et du magnésium dépendent de la réactivité des phases, qui sont plus stable pour les ciments alumineux que les ciments silico-calcique. L'ajout de laitier au CEM I induit une augmentation de la teneur en anhydres et de ce fait une augmentation de la stabilité des phases. De plus, le matériau à 95% en laitier semble mettre en évidence les limites des phénomènes connus de décalcification. Il présente un mécanisme de biodétérioration différent des autres matériaux, avec une dissolution concomitante de tous les oxydes contenu dans le matériau et non une décalcification.

5.2. Investigation du rôle des propriétés physico-chimiques des liants dans les mécanismes de résistance à la biodétérioration.

La Figure 101 représente la concentration en calcium dans la solution de lixiviation divisé par la concentration initiale, la porosité, la profondeur détériorée et la teneur massique en Al_2O_3 pour chacun des matériaux.

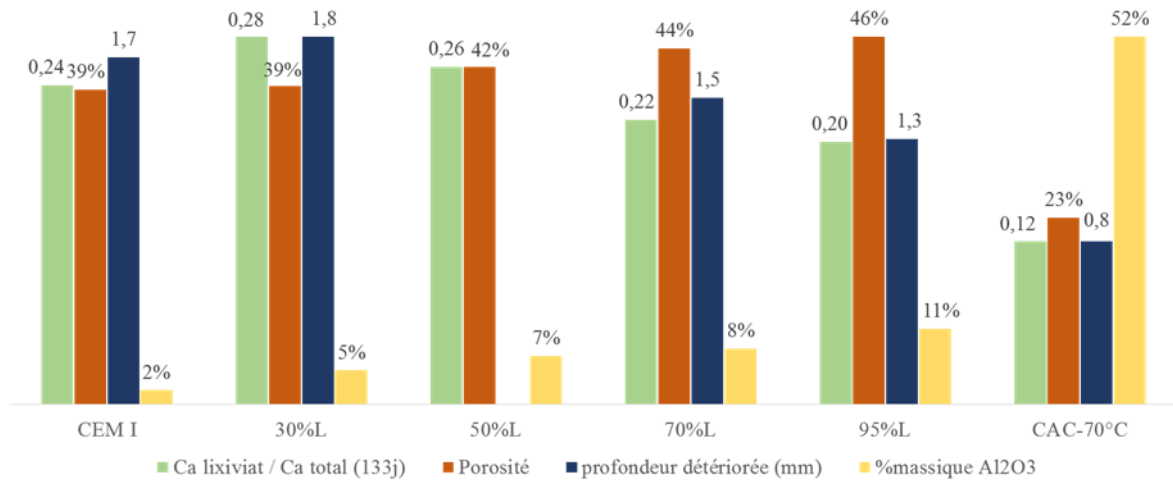


Figure 101. Comparaison entre la concentration en calcium dans le lixiviat divisé par la concentration initiale, la porosité, la profondeur détériorée et la teneur massique en Al₂O₃ dans le matériau.

5.2.1. Porosité

On peut se poser la question de l'impact des phénomènes de transport dans la lixiviation du matériau. On n'observe pas de corrélation entre la porosité totale initiale des matériaux et la lixiviation de la matrice cimentaire, ce qui indiquerait que la porosité totale n'est pas une caractéristique déterminante dans la cinétique de biodétérioration des matériaux par le BAC test. Dans le modèle utilisé par Grandclerc, la perte d'épaisseur des matrices est gouvernée par la diffusion des espèces à travers le matériau poreux (Grandclerc, 2017). Bien que la porosité n'est soit pas le phénomène limitant, elle induit vraisemblablement un ralentissement du transport au sein du matériau, ce qui améliore le comportement des ciments alumineux.

La porosité initiale des matériaux ne prend pas en compte l'évolution de la porosité et des propriétés de transfert des matrices détériorées. En effet, l'attaque acide induit la formation de gel en surface (SiO₂ ou AH₃) en surface et la précipitation de phases secondaires entraînant de la fissuration. Il serait donc intéressant de mesurer les propriétés de diffusion et la porosité au sein des couches détériorée du matériau.

Le BAC test, dans ses conditions agressives actuelles, limite dans une certaine mesure l'influence des gels de surface dans la modification de la diffusion des espèces dans les matrices cimentaires, car ceux-ci sont dissous. Cependant, bien que l'on observe peu de gel en fin d'exposition, ceci ne signifie pas qu'ils ne se sont pas formés ou n'ont pas joué de rôle transitoire de barrière à la diffusion.

5.2.2. Concentration en aluminium

Lorsque la teneur en aluminium augmente, la profondeur détériorée diminue, mais cette augmentation n'explique pas intrinsèquement la meilleure résistance des matériaux. La teneur en aluminium ne permet pas à elle seule d'argumenter drastiquement la résistance des matrices cimentaires. En effet les matrices présentent des assemblages de phases et des réactivités très différentes. L'augmentation très marquée entre 95%L et CAC-70°C de la teneur en aluminium n'induit pas de diminution si marquée de la profondeur de détérioration. L'influence de

l'aluminium dans la biodétérioration des matrices ne paraît pas être un effet direct dû à sa concentration.

5.2.3. Concentration en calcium et aluminium dans le lixiviat

La Figure 102 représente la comparaison entre la profondeur de détérioration et les concentrations en calcium et aluminium dans le lixiviat normées par la concentration initiale dans le matériau.

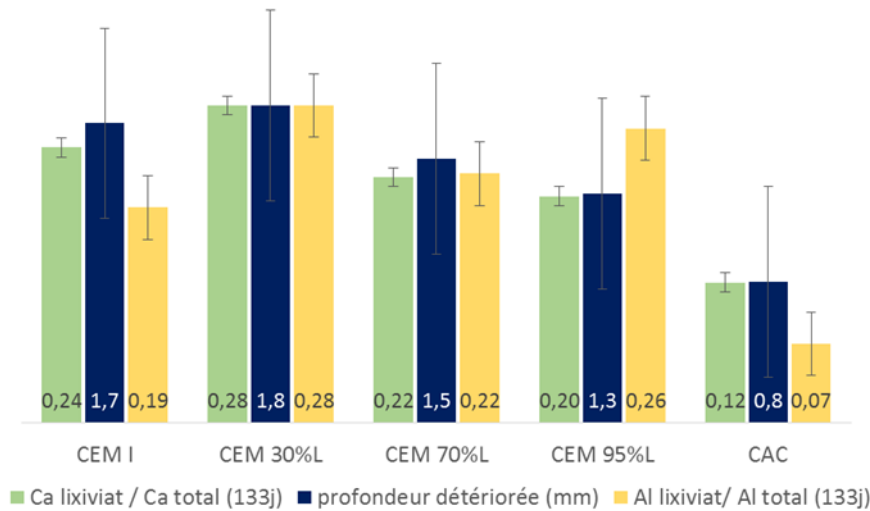


Figure 102. Comparaison de la profondeur de détérioration à la concentration en calcium lixivié et aluminium à 133 jours normée par la concentration initiale dans le matériau.

La Figure 102 montre que la profondeur de détérioration est fortement corrélée à la quantité relative de calcium relarguée par le matériau. La bonne corrélation entre la concentration en calcium lixivié et la profondeur de détérioration s'explique par le fait que tout le calcium est lixivié au niveau des zones fortement détériorée et que les zones présentant une décalcification partielle sont d'une faible épaisseur. De plus, le défaut en aluminium comparé au calcium pour le CAC est explicable par la présence du gel de surface composé d' AH_3 qui est compris dans la profondeur de détérioration mais qui n'a pas été dissous. Enfin, l'erreur de mesure sur la concentration en aluminium est très importante (~20%) ce qui explique aussi la non corrélation entre la profondeur de détérioration et la concentration en aluminium dans le lixiviat. Ces corrélations montrent la cohérence entre les différentes méthodes d'analyses. L'analyse des lixiviations en calcium et en aluminium peuvent donc permettre d'approfondir la compréhension des phénomènes de détérioration. Lors de la biodétérioration du matériau, l'analyse des solutions de lixiviation nous permet de suivre d'une part l'activité bactérienne, et d'autre part les mécanismes de lixiviation qui sont en jeu et donc macroscopiquement la réactivité des matériaux exposés.

5.2.4. Cinétique de lixiviation

Les cinétiques de lixiviation de l'aluminium et du calcium sont différentes. La lixiviation de calcium paraît linéaire en fonction du temps, sur toute la durée de l'exposition du matériau au BAC test, alors que la lixiviation de l'aluminium s'opère en deux phases, et ce, pour tous les matériaux testés.

Pour l'aluminium, dans la première phase, avant 60 jours, l'aluminium est très peu lixivié. Dans la seconde phase, après 60 jours, la lixiviation de l'aluminium augmente fortement. Cette accentuation de la lixiviation d'aluminium est associée à l'intensification de la production d'acide par les microorganismes. Cet effet a déjà été observé par d'autres auteurs (Peyre Lavigne et al., 2015a; Scrivener et al., 1999). La première phase de l'attaque correspond à la décalcification. La Figure 103 représente les ratios molaire $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ dans le lixiviat comparés au même ratio initialement présent dans le ciment.

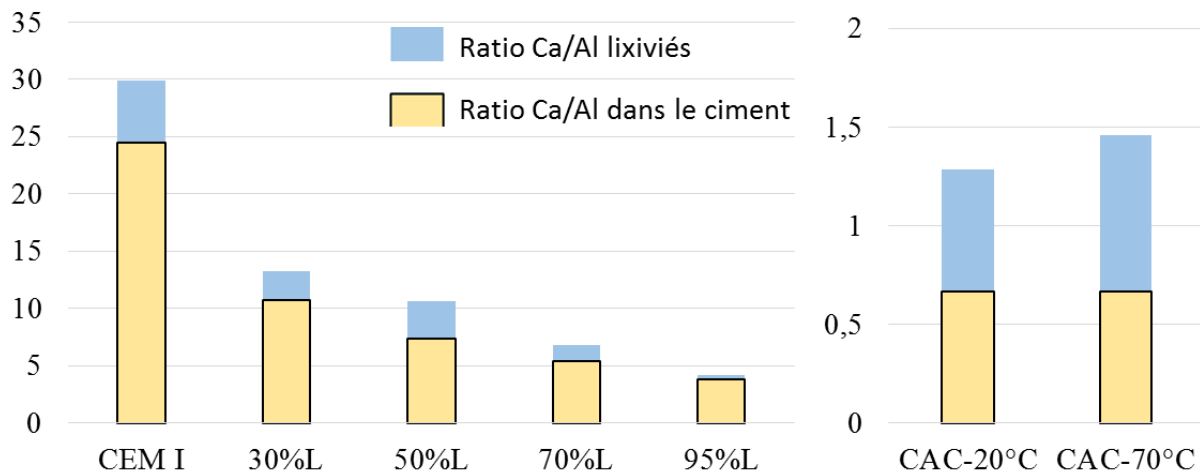


Figure 103. Ratio molaire $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ dans la solution de lixiviation comparé au ratio molaire $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ dans les ciments.

La Figure 103 met en évidence que la proportion de calcium lixivié par les matériaux est proportionnellement plus importante que la proportion d'aluminium lixivié. L'aluminium est donc relativement plus stabilisé au sein de la matrice que le calcium. Cette décalcification est d'autant plus marquée pour les ciments alumineux. En effet, lors de l'attaque acide des matrices cimentaires alumineuses, la décalcification engendre la transformation du C_3AH_6 en AH_3 . L' AH_3 est une phase très stable (jusqu'à des pH faibles), ce qui explique que l'aluminium soit particulièrement retenu dans les matrices cimentaires alumineuses (Herisson et al., 2014; Lamberet et al., 2008).

Le ratio précédemment calculé prend en compte les deux phases de lixiviation. La Figure 104 représente la vitesse de lixiviation de l'aluminium à partir du jour 60 et la vitesse de lixiviation du calcium. On obtient alors des ratios proches de 1 (excepté pour le 95%L).

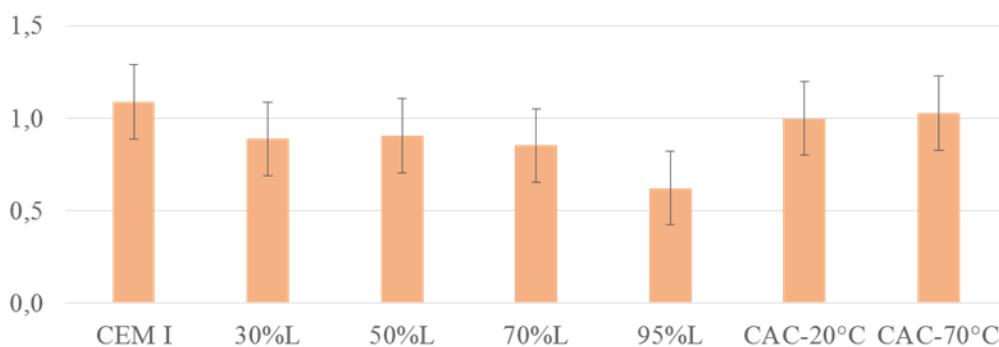


Figure 104. Ratio molaire (normé par la concentration initiale en ion dans le matériau) de la vitesse de lixiviation du calcium sur la vitesse de lixiviation de l'aluminium (après 60 jours).

Proportionnellement aux concentrations initiales dans le matériau, à partir de la période où l'aluminium est lixivié (pH de surface inférieur à 4) presque une mole de calcium sort du matériau pour une mole d'aluminium. Par ailleurs, la concentration en aluminium et en calcium dans la solution de lixiviation est proportionnelle à la concentration en sulfates produits (Figure 80b, Figure 81b), donc en acide produit. Dans cette seconde phase de détérioration, le relargage de calcium et d'aluminium correspond à un phénomène de dissolution.

En conclusion, la teneur en aluminium au sein du matériau n'a pas d'effet direct sur sa résistance. C'est la nature des phases présentes et donc leur réactivité qui gouverne la lixiviation de la matrice cimentaire et donc la résistance des matériaux soumis au BAC test. Le phénomène de diffusion lié à la porosité initiale n'est pas prépondérant/limitant dans la lixiviation des matrices, c'est la dissolution des phases qui régit la lixiviation. Cependant, l'évolution de la porosité durant la biodétérioration n'a pu être évaluée, ainsi il n'est pas exclu que la formation de nouvelles phases et leur maintien en surface n'ait pas un rôle additionnel dans la meilleure durabilité des liants alumineux.

5.3. Influence de la cure en température des mélanges à base de ciment alumineux

La différence entre le CAC-70°C et CAC-20°C est le traitement thermique subi lors des premières 24 heures de l'hydratation. Dans le CAC-20°C, les hydrates contenus dans le matériau sont du C_3AH_6 , de l' AH_3 et du CAH_{10} alors que le CAC-70°C les hydrates sont du C_3AH_6 et de l' AH_3 . On peut noter que le traitement thermique des CAC n'influe pas significativement sur la quantité de calcium ou d'aluminium lixivié pour une agressivité similaire de l'attaque acide. Le traitement ne modifie donc pas la stabilité des phases et la résistance des liants à l'attaque, malgré des caractéristiques porales plus défavorables dans le cas de la matrice métastable. La présence de phases métastables au sein de la matrice cimentaire ne paraît pas modifier significativement la biodétérioration des matériaux, ce qui est cohérent avec la littérature (Scrivener et al., 1999). Par ailleurs, Grandclerc a réalisé une modélisation de la biodétérioration de ciment alumineux converti et non converti (Grandclerc, 2017). Elle observe, avec l'attaque acide sulfurique du CAC non converti, une conversion des hydrates métastables en hydrates stables. Cette conversion s'accompagne d'une augmentation de la porosité. De plus, pour une attaque acide équivalente, Grandclerc observe une perte de masse bien supérieure pour le CAC non converti par rapport au CAC converti, et une lixiviation de calcium aussi plus importante. La détérioration des matériaux dans le modèle élaboré par Grandclerc est basée sur une loi de diffusion. Etant donné que la diffusion n'apparaît pas comme étant le phénomène limitant dans notre étude, et qu'elle est directement liée à la porosité, il est cohérent que l'on n'observe pas de différence de lixiviation entre le CAC-70°C (converti) et le CAC-20°C (non converti).

D'autre part, on observe une acidification plus rapide pour le CAC-20°C (comme observé dans le chapitre précédent), ce qui signifie qu'il aurait des propriétés différentes. Le CAC-20°C a une porosité à l'eau plus importante (30%) que le CAC-70°C (23%). Si l'on exclut un effet chimique spécifique dû à la différence d'assemblage de phase, la porosité plus importante favorise le développement des microorganismes lorsque l'humidité relative de l'environnement est élevée (Hoang et al., 2010). D'autres facteurs pourraient influencer la différence de colonisation observée sur le CAC-20°C comparé au CAC-70°C, par exemple les propriétés de

surface (tension de surface, eau disponible, rugosité,...). Cependant, ces aspects n'ont pu être explorés.

5.4. Evolution de la minéralogie de l' AH_3

Par ailleurs, avec la distance à la surface exposée, on observe une évolution des phases minéralogiques de l' AH_3 . L' AH_3 est plutôt présent sous forme de gibbsite dans la zone saine des échantillons. Lors de l'hydratation de CAC à 70°C, Gosselin détecte la présence de gibbsite et de bayerite (Gosselin, 2009). Dans nos matériaux, l' AH_3 paraît évoluer vers de la nordstrandite lorsque l'on se rapproche de la surface. La différence entre les phases minéralogiques de l' AH_3 est l'empilement des atomes dans le cristal (Renaudin, 1998). Le comportement de l' AH_3 sous l'attaque acide biogénique n'est pas connu. De plus, on ne sait pas si l' AH_3 formé en surplus lors de la décalcification de C_3AH_6 est issu d'un phénomène de dissolution/reprécipitation ou bien s'il résulte de la lixiviation du calcium et du maintien d'un squelette de la phase hydratée initiale. Enfin, on ne sait pas si l' AH_3 initial subit une modification de sa phase minéralogique lors de l'attaque acide. Etant donné que c'est la nordstrandite qui est présente en surface du matériau, on peut se demander si cette forme résiste mieux à l'attaque acide.

Hsu suggère que la précipitation rapide d' AH_3 induirait la formation de bayerite, tandis que la précipitation lente favoriserait la formation de gibbsite (Hsu, 1966), ce qui indiquerait que la formation d' AH_3 lors de l'hydratation de nos matériaux aurait lieu lentement. Par ailleurs, Robert et Roberson ont déterminé que pour des pH acides, l' $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipiterait sous forme de gibbsite, et pour des pH basiques sous forme de bayerite (Schoen and Roberson, 1970). Barnhisel et Rich, observent cette même influence du pH sur la précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ et ajoute que la nordstrandite précipiterait majoritairement pour des pH plutôt neutres (Barnhisel and Rich, 1965). De plus, Schoen et Roberson déterminent qu'à pH neutre, la gibbsite et la bayerite se forment mais avec le vieillissement, la gibbsite disparaît et laisse place à la bayerite. En outre, ils considèrent la bayerite comme une phase métastable, car il semblerait qu'avec le vieillissement, la bayerite puissent former de la nordstrandite pour des pH intermédiaires et élevés (Schoen and Roberson, 1970). Mais ceci va à l'encontre des observations de Gosselin, qui obtient un mélange de bayerite et gibbsite lors de l'hydratation d'un ciment alumineux, mélange qui évolue plutôt vers la formation de bayerite (Gosselin, 2009). Dans notre étude, étant donné que les pH de surface des matériaux lors de la biodétérioration sont acides, on devrait observer la formation préférentiellement de gibbsite. Or, on observe un mélange de nordstrandite et gibbsite. Cela est peut-être dû à une compétition entre une précipitation à pH acide et le vieillissement de l' AH_3 . Dans notre étude, la bayerite n'est observée que pour une analyse, juste en dessous de la surface. Cependant, dans cette zone décalcifiée, le pH n'est *a priori* pas basique, de plus la zone en dessous contient un mélange de nordstrandite et de gibbsite. L'observation de bayerite dans cette zone est peut être due à un phénomène transitoire ou à des conditions locales particulières. Au cœur de l'échantillon, la phase est de la gibbsite avec une faible part de nordstrandite. Etant donné que les pH sont élevés et que les matériaux sont âgés, on devrait observer de la bayerite et/ou de la nordstrandite.

En résumé, la présence de gibbsite au cœur de l'échantillon paraît en contradiction avec la littérature. En surface de l'échantillon, l'observation d'un mélange de nordstrandite et de

gibbsite paraît cohérent et est explicable par les conditions acides, la présence de gibbsite dans la zone saine et le vieillissement des phases. Par ailleurs, on peut noter que le chemin réactionnel conduisant à la production d'AH₃ lors de la décalcification du C₃AH₆ est inconnu. Peut-être que l'AH₃ ne précipite pas mais résulte de la lixiviation du calcium contenue dans le C₃AH₆, la structure alumineuse subsistant après décalcification du C₃AH₆ correspondrait à une phase minéralogique particulière. En ce sens, on peut noter que, sur toute la zone 2 correspondant à la pâte modérément décalcifiée, une phase d'Al(OH)₃ ne correspondant ni à la gibbsite ni à la nordstrandite ni à la bayerite a été détectée. On peut supputer que la décalcification du C₃AH₆ mènerait à la formation d'une phase d'AH₃ transitoire métastable qui disparaîtrait pour former de la nordstrandite, la gibbsite présente en surface correspondrait alors à l'AH₃ néoformé lors de l'hydratation.

En conclusion, l'attaque acide induit une modification minéralogique de l'AH₃ encore non référencée dans la littérature. L'hypothèse serait que la décalcification du C₃AH₆ induirait la formation d'une phase métastable qui disparaîtrait ou se transformerait pour laisser place à la nordstrandite, formant ainsi, avec la gibbsite néoformée un mélange de deux phases minéralogique en surface de l'échantillon.

5.5. Influence de l'agressivité du test sur la détérioration

Comme on a pu l'observer à plusieurs reprises, le BAC test simule la biodétérioration dans un environnement très sévère. Le pH final atteint sur les différents matériaux est identique et environ égal à 2,5 et le flux d'acide sulfurique est très important. Lors des essais en laboratoire par le BAC test mis au point par Peyre Lavigne et al., le pH final du lixiviat était d'environ 4 et le flux de sulfates induisant la biodétérioration à la fin de l'exposition était égal à environ 0,07 mol SO₄²⁻/j/m² (Peyre Lavigne et al., 2015a). Suite à l'optimisation du BACtest, Peyre Lavigne et al. réalisent une exposition de CEM III et CAC où le pH diminue aussi jusqu'à des valeurs de 3,5/4, et le flux moyen de sulfate est d'environ 0,44 mol SO₄²⁻/j/m² (Peyre Lavigne et al., 2015b). Avec cette accentuation de l'attaque acide, Peyre Lavigne et al. accentuent aussi la détérioration mais n'observent pas d'ettringite dans le matériaux à base de ciment alumineux, contrairement aux résultats obtenus dans ce chapitre. Dans notre étude, ce flux est supérieur à 2 molSO₄²⁻/j/m², soit plus de 4 fois supérieur. Cette accentuation de l'agressivité du test induit une modification dans la structure des matériaux détériorés. La zone de transition correspondant à la zone 2 est très faible. Au sein de la matrice, les gradients sont élevés. L'attaque très agressive provoque notamment pour le 95%L, la dissolution de tous les éléments de la matrice cimentaire et une zone de transition peu marquée. De plus, comme on a pu l'observer à plusieurs reprises, les gels de surface sont très minces, voire presque non présents dans le cas du 95%L (excepté pour la zone protégée par la peinture époxy qui aurait subi un flux d'acide moins important).

En surface des différents matériaux, les analyses ont révélé la précipitation de soufre élémentaire. Ce composé ne semble pas modifier significativement et directement la diffusion des espèces ou la détérioration des matrices puisqu'il est présent à la surface des biofilms.

La forte agressivité du BAC test permet donc de mettre en évidence l'importance de la réactivité des phases dans la résistance des matrices cimentaires, mais ceci masque potentiellement

l'influence de la diffusion des espèces agressives à travers les matrices détériorées. Malgré tout, même avec l'importance amoindrie des gels de surface, les matériaux à base de CAC montrent un bien meilleur comportement à l'attaque acide biogénique que les matériaux à base de CEM I-laitier.

Partie 6. Conclusion

Des matériaux à base de CEM I et laitier (0, 30, 50, 70 et 95%) et des CAC (traitement thermique à 20°C pour former des phases métastables ou 70°C pour former uniquement des phases stables) ont été exposés durant 133 jours sur le BAC test. Les analyses ont montré la corrélation entre la concentration en calcium dans le lixiviat et la profondeur de détérioration. Le suivi de la lixiviation en sortie des matériaux a permis de montrer une plus faible lixiviation des matrices cimentaires à base de CAC comparées aux mélanges CEM I et -laitier. Une diminution de la lixiviation de calcium est corrélée avec l'augmentation de la teneur en laitier dans le matériau. Plus la teneur en laitier est élevée, plus le degré d'hydratation est faible, donc plus il y a de phases anhydres (moins réactives en conditions acides que les phases hydratées) dans le système. La lixiviation de la matrice cimentaire soumise au BAC test est gouvernée par la réactivité de chacune des phases. De plus, la lixiviation de calcium et d'aluminium est beaucoup plus faible pour les CAC que pour les ciments Portland. Ceci est expliqué par la meilleure stabilité des phases composant les ciments alumineux et notamment la phase AH_3 présente initialement ou formée lors des premières étapes de l'attaque biologique. D'autre part, le traitement thermique des CAC ne paraît pas modifier significativement la stabilité chimique de la matrice cimentaire dans des conditions fortement agressives.

Par ailleurs, des différences de cinétiques de lixiviation du calcium et de l'aluminium ont été mises en évidence. Dans une première phase (jusqu'à 60 jours), le calcium est le principal composé à être lixivié de la matrice cimentaire (du fait de la lixiviation de la portlandite et la décalcification des C-A-S-H), alors que l'aluminium est maintenu dans le système. Dans une seconde phase, l'aluminium est lui aussi lixivié et les vitesses de lixiviation pour le calcium et l'aluminium sont similaires. La lixiviation de la matrice cimentaire est proportionnelle à la concentration en sulfate produit et aucune corrélation entre la lixiviation de calcium ou d'aluminium et la porosité initiale des matériaux n'est observée. De plus, la profondeur de détérioration des matériaux ou de concentration en calcium et aluminium dans le lixiviat n'est pas liée à la porosité du matériau. La diffusion n'est donc pas le phénomène gouvernant la détérioration des matériaux. C'est la dissolution des phases de la matrice cimentaire qui semble gouverner sa lixiviation.

Lors de la biodétérioration, les mêmes phénomènes sont observés avec une décalcification progressive de la pâte cimentaire menant à un gel de SiO_2 en surface des matériaux à base de CEM I et laitier, et un gel à base d' Al_2O_3 pour les CAC. Pour tous les matériaux (excepté 95%L) on observe la précipitation de phases secondaires soufrées dans la zone sous-jacente au gel de surface. Donc ni l'augmentation de la teneur en aluminium dans le gel superficiel de silice (pour les ciments Portland), ni la présence d'un gel d' AH_3 ne permettent de bloquer la diffusion des espèces soufrées à travers le matériau. Pour le 95%L, son très faible degré d'hydratation paraît

modifier sa réactivité face à l'attaque acide. Le matériau semble être progressivement dissout par l'attaque acide, les concentrations dans la zone modérément décalcifiée ne sont a priori pas suffisantes pour provoquer la précipitation d'ettringite (et ce potentiellement du fait des vitesses de transport plus importantes, conséquence d'une porosité importante induite par la présence au sein du matériau de larges fissures).

La concentration en aluminium dans les matériaux ne semble pas intrinsèquement liée à la profondeur détériorée. La meilleure résistance des liants à base de CAC comparés aux liants à base de CEM I dans la biodétérioration des matériaux par le BAC test est explicable en partie par une meilleure stabilité de la matrice cimentaire. Les conditions de biodétérioration sévères attaquent fortement les gels de surface et amoindrissent leur rôle dans la résistance à l'attaque. Lors de la biodétérioration des matériaux par le BAC test dans de telles conditions, c'est la dissolution qui est le phénomène clef expliquant la détérioration des matrices cimentaires. La diffusion apparaît comme étant un phénomène secondaire dans le processus général.

Discussion générale

Partie 1. Introduction

L'effet inhibiteur de l'aluminium soluble sous la forme Al^{3+} sur l'activité sulfo-oxydante acidophile a été présenté dans le chapitre III et a montré un effet limité de celui-ci, avec une adaptation rapide des populations en matière d'activité et donc de production d'acide. Cet effet inhibiteur est l'un des arguments récurrents avancés pour expliquer en partie la meilleure durabilité des matrices cimentaires à base de ciment alumineux (Alexander and Fourie, 2011; Herisson et al., 2014; Saucier and Lamberet, 2009). Si l'aluminium soluble a peu d'effet sur l'activité sulfo-oxydante acidophile, il pourrait avoir un effet sur l'activité neutrophile, ce qui induirait un retard dans la succession microbienne. Cela impliquerait un retard dans la production d'acide et donc expliquer en partie la meilleure durabilité des matrices cimentaires à base de ciments alumineux (Miokono, 2013). Cependant, la forme soluble à considérer ne serait plus Al^{3+} mais les hydroxydes d'aluminium. La figure suivante représente les domaines de prédominances des hydroxydes d'aluminium en fonction du pH (Piña and Cervantes, 1996).

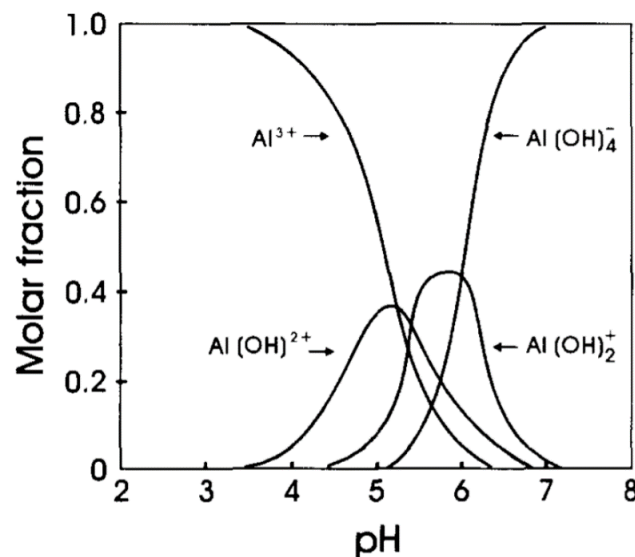


Figure 105. Domaines de prédominance des hydroxydes d'aluminium en fonction du pH (Piña and Cervantes, 1996).

Pour les bactéries neutrophiles, trois espèces sont donc à considérer, Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ et Al(OH)_4^- (dans une moindre mesure Al(OH)_3 soluble).

La figure suivante (Figure 106) présente (a) la solubilité théorique de la phase AH_3 en fonction du pH, phase majoritaire lors de la détérioration des matrices cimentaires à base de ciment alumineux (Lamberet et al., 2008), et (b) les résultats expérimentaux obtenus en termes de concentrations en aluminium lixiviié sur des expériences réalisées par l'INSA de Toulouse sur le BACTest pour différents types de matériaux (CEM III, pâtes de ciment alumineux, mortier de ciment alumineux avec granulats Alag ou siliceux). La concordance entre la littérature et les résultats obtenus indique, quel que soit le matériau, des teneurs en aluminium solubilisé très faibles aux pH neutres et faiblement acides. Ainsi, si les résultats obtenus au chapitre III ne portant pas sur l'activité neutrophile ne peuvent exclure un effet de celui-ci sur cette activité, les concentrations attendues extrêmement faibles mitigent fortement le rôle de l'aluminium sur

le ralentissement des activités biologiques. La meilleure durabilité des matériaux cimentaires à base de ciment alumineux s'expliquent donc par d'autres propriétés.

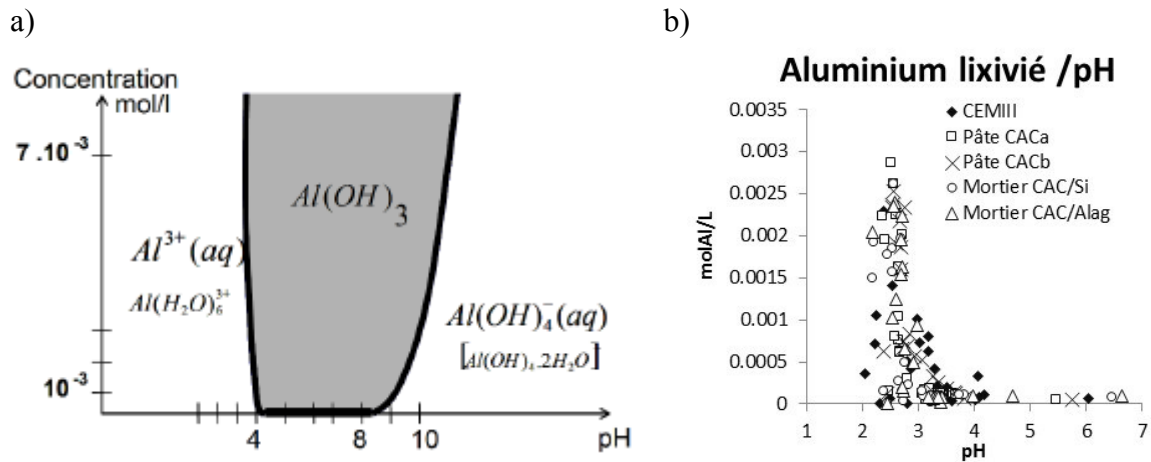


Figure 106. a) Solubilité théorique de la phase $Al(OH)_3$ en fonction du pH (Lamberet et al., 2008). (b) Résultats expérimentaux obtenus en termes de concentrations en aluminium lixivié sur des expériences réalisées par l'INSA de Toulouse sur le BACtest pour différents types de matériaux.

L'aluminium sous sa forme soluble n'ayant pas d'effet inhibiteur significatif sur l'activité biologique, le chapitre III s'est focalisé sur le rôle de l'aluminium sous sa forme solide, par une étude sur l'effet d'une augmentation de la teneur en aluminium au sein des matériaux et sur l'influence du type de phases minéralogiques (notamment alumineuses) constitutives des matrices cimentaires. Ainsi, le rôle des phases alumineuses sur lesquelles doivent se développer les activités biologiques a été évalué, par la production temporelle d'acide biogénique, par l'évolution des populations bactériennes au sein du biofilm et par la structuration du biofilm. Ce travail, dans des conditions de croissances favorables (eau, apport de nutriments et de substrat soufré constant) n'a pas montré d'effet discriminant de la teneur en aluminium et des phases alumineuses sur la production d'acide biogénique, sur l'évolution des populations bactériennes au cours de la biodétérioration et sur la structuration du biofilm en surface des matériaux exposés. Ainsi, les résultats obtenus aux chapitre II et chapitre III mitigent fortement l'impact de l'aluminium sur les activités sulfo-oxydantes, même si les travaux réalisés n'excluent pas l'impact de celui-ci sur la définition de l'environnement propice au développement microbien.

Le chapitre VI a donc regardé les mécanismes de détérioration des matrices cimentaires testées. Les résultats obtenus ont clairement confirmé la meilleure durabilité des matrices cimentaires à base de ciments alumineux. De plus, les expériences ont démontré le caractère secondaire des phénomènes de diffusion comparés aux phénomènes de dissolution, clefs dans la biodétérioration des matrices par le BAC test. Par ailleurs, une meilleure durabilité des matériaux en termes de dissolution de la matrice cimentaire a été observée avec l'augmentation de la teneur en laitier et donc d'aluminium. Enfin, les matrices à base de ciment alumineux converti et non converti n'ont pas démontré de comportement significativement différent face à la lixiviation. Ainsi, la question du rôle des phases alumineuses et de leur réactivité se pose.

L'étude en modélisation réalisée par Grandclerc en 2017 durant sa thèse concluait sur une meilleure stabilité des ciments alumineux convertis due à la faible réactivité de la phase

majoritaire C_3AH_6 (Grandclerc, 2017). Cependant, le modèle utilisé ne représente pas l'activité biologique. De plus, il n'est pas défini pour représenter les expériences réalisées durant cette thèse. Ainsi, afin d'approfondir la compréhension des mécanismes complexes couplant l'activité biologique et la réactivité des matrices cimentaires lors de la biodétérioration de matériau par le BAC test, une discussion originale est proposée. Elle va s'appuyer sur un modèle numérique 1D développé au LISBP en collaboration avec le LMDC sur le logiciel libre Aquasim® (Peyre Lavigne et al., 2018). Ce modèle synthétise en grande partie les connaissances acquises sur les mécanismes de transport/réaction actuellement décrites dans la littérature en vue de traduire la réactivité des matrices cimentaires, et est associé à un module innovant décrivant la succession bactérienne en surface du matériau. Il supportera la discussion sur le rôle de l'aluminium dans de tels systèmes. Les analyses expérimentales du CEM I, 50%L et CAC présentées dans les chapitres V et VI ont donc été comparées à des données simulées par ce modèle.

La discussion présente tout d'abord une synthèse des modèles existant sur cette problématique, la définition du modèle utilisé, ainsi que les résultats de simulation obtenus pour trois des expériences présentées dans cette thèse. Cela permet, par la suite, la mise en perspective de ces résultats avec les connaissances actuelles en termes de mécanismes. Ainsi, cela permet d'ouvrir sur l'apport des travaux réalisés et les axes de recherche futures nécessaires à la compréhension et donc à la maîtrise de tels systèmes, aussi bien d'un point de vue académique qu'industriel.

Partie 2. Modélisation de la biodétérioration d'une matrice cimentaire

2.1. Synthèse des modèles de transport/réactions existants

Pour représenter les attaques acides sur des matrices cimentaires, différents modèles couplant des phénomènes de transports et de réactions (processus intervenant dans le cas de milieux poreux réactifs tels que les matériaux cimentaires) ont été développés depuis plusieurs années avec différentes approches. Ces approches se différencient principalement sur la représentation de la réactivité des matrices cimentaires et/ou sur la représentation de l'activité biologique. Les paragraphes suivants présentent une synthèse des différentes études traitant de modélisation des matrices cimentaires en conditions acides.

2.1.1. Représentation réactive des matrices cimentaires

Les modèles les plus simples définissent aujourd'hui la matrice cimentaire uniquement sous la forme d'une réserve alcaline (soit $Ca(OH)_2$, soit $CaCO_3$) (Chalupecký et al., 2012; Jahani F. et al., 2001). L'objectif de ces modèles est d'évaluer dans un environnement acide donné une profondeur détériorée, celle-ci étant estimée par la seule formation de $CaSO_4$ lors de l'attaque acide. Ces modèles représentent uniquement une attaque chimique par de l'acide sulfurique dans des conditions d'immersion de la matrice cimentaire.

Beddoe et al (Beddoe and Schmidt, 2009a, 2009b; Gutberlet et al., 2015) ont proposé un modèle pour simuler des attaques d'acides minéraux et organiques pour les liants de type CEMI,

CEMIII et CAC. Le modèle proposé permet de décrire des attaques en immersion ou sous un flux de liquide. Le modèle décrit la matrice cimentaire uniquement en termes d'oxydes (SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 et Al_2O_3). Par exemple, la cinétique de dissolution du calcium est décrite par l'équation suivante.

$$dC_{\text{Ca}}/dt = k_{\text{Ca}} S_{\text{Ca}} C_{\text{H}} \quad \text{Equation 19}$$

Avec C_{Ca} : concentration de calcium dans la solution de pores (mol.m^{-3}); k_{Ca} : constante de vitesse de la dissolution du calcium ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$); S_{Ca} : la quantité de calcium potentiellement soluble dans le béton par rapport au volume de la solution porale (mol.m^{-3}); C_{H} : concentration en protons de la solution porale (mol.m^{-3}).

Ainsi, la lixiviation du calcium, du fer et de l'aluminium ne tient pas compte des phases hydratées réactives impliquées dans la structure de la matrice cimentaire. Les constantes de vitesse ont donc été calibrées sur des données expérimentales et diffèrent donc d'un type de matériau à un autre. Pour les attaques à l'acide sulfurique, seule la précipitation du gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) est prise en compte en termes de précipitations secondaires (Beddoe, 2016). Un des intérêts de ce modèle est l'intégration de la réactivité des granulats. Ce modèle n'inclut pas de réaction biologique. L'attaque de la matrice cimentaire résulte uniquement de la mise en contact d'un acide avec celle-ci.

2.1.2. Représentation thermo-chimique des matrices cimentaires

Les matrices cimentaires sont des systèmes complexes hétérogènes composés après hydratation de phases anhydres et phases hydratées. Les matériaux à base de ciment Portland sont composés essentiellement de portlandite, C-A-S-H, d'AFm/AFt et d'anhydres en fonction du degré de réaction. Les matériaux à base de CAC sont composés de C_3AH_6 , AH_3 , stratlingite potentiellement CAH_{10} si le matériau n'est pas complètement converti, et d'anhydres (CA s'il en reste, C_2AS , ...).

De Windt et al. ont modélisé l'interaction entre différents acides organiques et des matériaux cimentaires de type Portland via le logiciel HYTEC (lié au logiciel de thermochimie CHESS) (De Windt et al., 2015; De Windt and Devillers, 2010). Dans ce modèle la matrice cimentaire est définie par sa composition en phases hydratées (Ca(OH)_2 , C-S-H, etc.), la dissolution et la précipitation de ces phases étant gouvernées par les constantes de solubilité. Dans le cas d'immersion de pâtes de ciment dans des solutions d'acides organiques, les résultats du modèle représentent bien les tendances obtenues expérimentalement. Plus particulièrement, les différences d'agressivité des solutions d'acide organique liées à la formation de précipités secondaires composés de sels de calcium (De Windt et al., 2015). Cependant, ce modèle n'inclut aucune description d'une production d'acide par voie biologique.

Yuan et al. ont proposé un modèle basé sur une définition de la matrice cimentaire par ses phases hydratées (basé sur la définition thermochimique de ces phases) (Yuan et al., 2013). Le modèle proposé est le premier à présenter une production d'acide sulfurique mimant la production par une voie biologique et ce en liant la vitesse de production d'acide au pH de surface. Cependant, il n'y a pas de réelle représentation de la biologie (par exemple croissance des microorganismes, structuration d'un biofilm, spatialisation des activités biologique,

production locale d'acide). Un autre intérêt du modèle se trouve également dans la définition d'un module d'endommagement. Celui-ci est lié à la précipitation de composés secondaires et donc à l'évolution de la porosité. En termes de réaction, le modèle considère la dissolution de la portlandite et la formation de gypse, la décalcification de C-S-H due à l'attaque de l'acide sulfurique, l'équilibre entre phases solides et liquides, le transport ionique dans les pores et l'endommagement du matériau cimentaire (Yuan et al., 2015). En 2017, Grandclerc a complété la définition des matrices cimentaires pour décrire la réactivité de matrice de type CEM I, CEM III, CEM IV, CEM V et CAC. Cependant, la définition des phases hydratées, en particulier celles issues d'additions, doit être affinée (Grandclerc, 2017). La précipitation de l'ettringite a également été ajoutée au modèle pour représenter au mieux les mécanismes connus. Pour un même flux d'acide sulfurique, les travaux de Grandclerc confirment la durabilité des matériaux cimentaire à base de CAC et ce par la meilleure stabilité de la phase principale constituant ces matériaux (C_3AH_6).

2.1.3. Vers un modèle intégrant la réactivité des matrices cimentaires et les réactions biologiques se développant en biofilm

Différents modèles existent et ont pour principe de définir les matrices cimentaires par un assemblage de phases hydratées. Ils se basent sur la réactivité des phases et sur leur définition thermochimique qui, bien que plus complexes, permettent une bonne représentation de la réactivité des matrices cimentaires en présence d'acide. Cependant, ces modèles ne représentent actuellement pas l'évolution temporelle et spatiale de l'activité biologique responsable de la production d'acide sulfurique. Les résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse, dans des conditions d'intensification des mécanismes, et donc dans des conditions favorisant l'activité biologique ciblée, montrent le développement d'un biofilm en surface des matériaux. L'objectif de la section suivante est de présenter le modèle développé à l'INSA de Toulouse permettant justement de coupler transport, réactions des matrices cimentaires et activité sulfo-oxydante neutrophile et acidophile au sein d'un biofilm. L'intérêt de ce modèle est double, (i) comme pour les modèles basés sur une définition thermochimique, prendre en compte la réactivité de la matrice cimentaire en fonction de sa composition, (ii) lier temporellement et spatialement l'activité biologique aux conditions locales de pH, résultante de la réactivité des matériaux et de l'activité biologique. L'objectif principal est une représentation du pilote d'étude (BAC test) afin d'approfondir les résultats obtenus durant cette étude et ainsi de discuter du rôle de l'aluminium dans de tels systèmes.

2.2. Présentation synthétique du modèle

Le modèle prend en compte :

- l'activité biologique en surface du matériau par le développement d'un biofilm, représentée par deux populations microbiennes, une acidophile (ASOM) et une neutrophile (NSOM). Une étude expérimentale interne (INSA-Toulouse) a permis d'évaluer l'influence du pH et du milieu sur l'activité sulfo-oxydante et a été incorporée au modèle.
- les équilibres acido-basiques et les réactions de complexation. Ces équilibres sont modélisés par deux réactions cinétiques opposées (Musvoto et al., 1997).

- la dissolution et la précipitation des phases solides sont prises en compte. Ces processus sont représentés par des réactions cinétiques incluant l'écart à la constante de solubilité des phases concernées calculé à partir de la composition chimique de la solution interstitielle. Cemdata14 a été utilisé comme base de données pour définir la réactivité des phases solides à l'exception des C-S-H définis à partir des travaux de De Windt et Devillers (De Windt and Devillers, 2010).
- la diffusion des espèces est gérée par une loi de Fick modifiée, permettant ainsi de respecter l'électro-neutralité du milieu en tout temps et en tout point du système (Robinson and Stokes, 1959).
- la porosité locale dépend des concentrations locales des phases solides et donc de leur dissolution et/ou de leur précipitation. L'évolution de la porosité influence les coefficients de diffusion par une loi définissant un coefficient effectif de diffusion fonction la porosité locale au carré.

2.3. Définition du modèle

2.3.1. Structure du modèle

Le modèle dynamique a été développé sur le logiciel de modélisation Aquasim® à l'aide du "Biofilm Compartment" (détails disponibles sur www.eawag.ch/forschung/siam/software/aquasim/pdf/aquasim_manual.pdf).

Ce compartiment est conçu pour simuler l'évolution d'un milieu poreux réactif. Il permet de simuler le comportement à la fois des composés solubles et solides et de leurs interactions. Des processus de transport et de réaction (biologiques et chimiques) peuvent être mis en œuvre. Le modèle a été développé pour reproduire les expériences (BACTest) présentées dans les chapitres V et VI. La Figure 107 illustre à titre d'exemple la structure du modèle pour un matériau théorique constitué de portlandite (CH) et de C-S-H.

Dans le modèle, le mince film liquide est représenté par un réacteur liquide parfaitement mélangé nommé «bulk» (0,54 mL pour une surface exposée de 7,68 cm²). Le biofilm à la surface du matériau et les matériaux cimentaires ont été modélisés en tant que milieux réactifs poreux. Le tétrathionate a été transformé en sulfate (SO₄²⁻) et en acide (H⁺) par des microorganismes sulfo-oxydant (X_{ASOM} pour les microorganismes acidophiles sulfo-oxydants et X_{NSOM} pour les microorganismes neutrophiles sulfo-oxydant), induisant une consommation de l'oxygène (O₂) et de carbone inorganique (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻). L'activité biologique induit une production d'acide et de sulfate dans le biofilm. Par diffusion, les ions SO₄²⁻ et H⁺ migrent dans les pores des matériaux cimentaires modifiant les concentrations locales et induisant ainsi la dissolution des phases solides réactives composées de calcium, d'aluminium, de magnésium et d'oxydes siliceux. Dans le modèle actuel, les phases solides contenant du Fe sont négligées. À leur tour, les processus de dissolution augmentent les concentrations locales de calcium, d'aluminium et de magnésium, par exemple. L'augmentation des concentrations de cations minéraux dans les pores, associée à la production biologique de sulfate, pourrait conduire à la précipitation de composés secondaires tels que le gypse et /ou l'ettringite (Davis et al., 1998; De Windt and Devillers, 2010; Musvoto et al., 1997; Okabe et al., 2007; Peyre Lavigne et al., 2015; Robinson and Stokes, 1959). Les processus de dissolution / précipitation conduisent à des changements de porosité locale, influençant la diffusion des composés solubles, et donc la

pénétration de l'acide sulfurique produit biologiquement. A la fin, les différents composés solubles diffusent dans la masse et conditionnent directement la composition de la solution de lixiviation recueillie. Les processus chimiques, biologiques et de transport sont décrits plus en détail dans les sections suivantes.

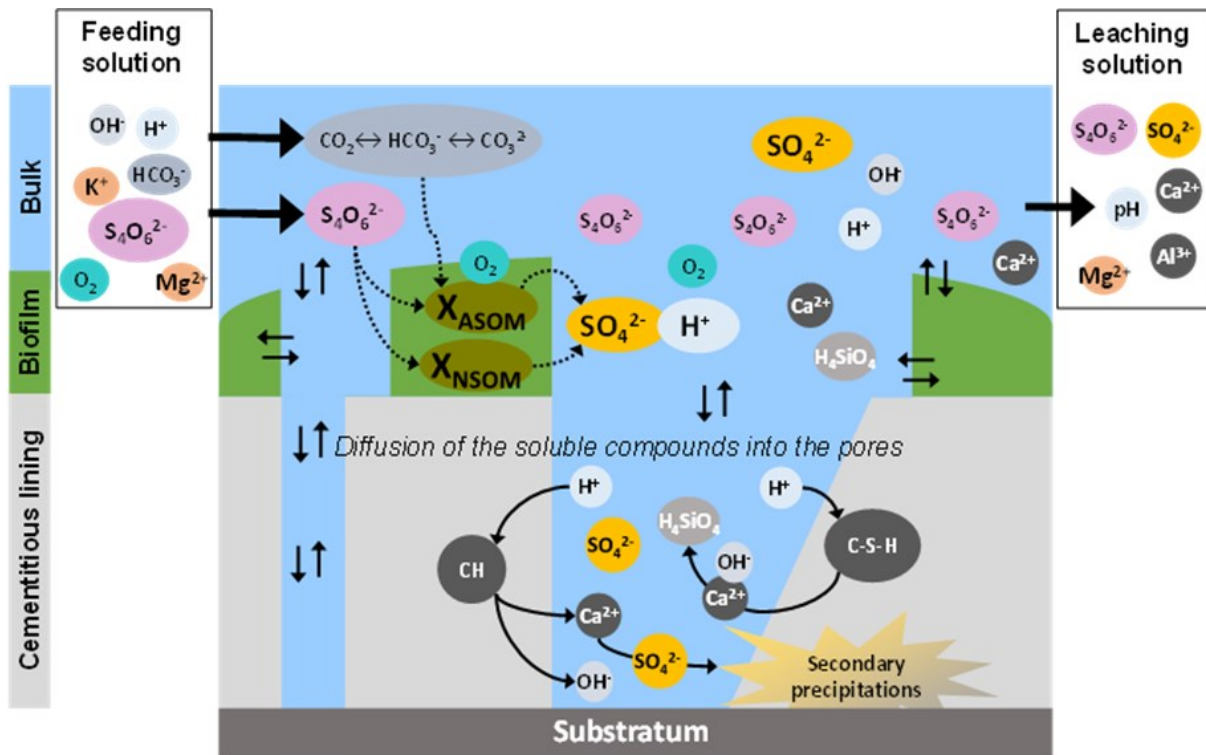
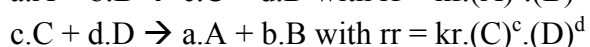
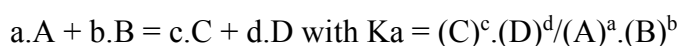


Figure 107. Représentation schématique du modèle développé pour simuler la biodétérioration de matériaux cimentaires durant la colonisation biologique sulfuroxydante de la surface.

2.3.2. Equilibre acide/base et réaction de complexation.

La description dynamique des équilibres acide / base développée dans le cas d'un système acide / base faible (Musvoto et al., 1997) a été adoptée. Le principe est de considérer le processus d'équilibre comme deux réactions cinétiques opposées dont les vitesses sont liées par la constante d'équilibre concernée. Par exemple, l'équilibre décrit par l'Équation 20 et avec K_a comme constante d'équilibre thermodynamique pourrait être représenté par les deux réactions cinétiques opposées décrites par l'Équation 21 et Équation 22, où k_f et k_r représentent les constantes de vitesse pour les réactions Équation 21 et Équation 22 respectivement. Pour simuler l'équilibre thermodynamique de cette manière, l'Équation 23 établit le rapport k_f / k_r en fonction de K_a .



$$K_a = k_f / k_r \quad \text{Équation 23}$$

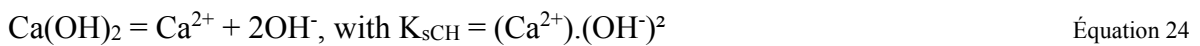
Le Tableau 33 représente les équilibres acide/base et les réactions de complexation considérées dans le modèle.

Tableau 33. Equations et définition des constantes d'équilibre thermodynamique représentant la réaction acide / base et la réaction de complexation prises en compte dans le modèle.

Reactions	Definition of the equilibrium constant	Equilibrium Constant (25°C)
$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$	10^{-14}
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a1} = [\text{SO}_4^{2-}].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HSO}_4^-]$	0.011
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a2} = [\text{HCO}_3^-].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$	$4.44 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a3} = [\text{CO}_3^{2-}].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HCO}_3^-]$	$4.68 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a4} = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_4\text{SiO}_4]$	$1.55 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a5} = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}].[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$	$4.68 \cdot 10^{-14}$
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	$K_{c1} = [\text{CaOH}^+] / [\text{Ca}^{2+}].[\text{OH}^-]$	19.95
$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- = \text{AlOH}^{2+}$	$K_{c2} = [\text{AlOH}^{2+}] / [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]$	10^9
$\text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_2^+$	$K_{c2} = [\text{Al}(\text{OH})_2^+] / [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]^2$	$5.012 \cdot 10^{17}$
$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$	$K_{c3} = [\text{Al}(\text{OH})_3] / [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]^3$	$1.995 \cdot 10^{25}$
$\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$	$K_{c4} = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] / [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]^4$	$1.995 \cdot 10^{33}$
$\text{Ca}^{2+} + \text{HSO}_4^- = \text{CaHSO}_4^+$	$K_{c5} = [\text{CaHSO}_4^+] / [\text{Ca}^{2+}].[\text{HSO}_4^-]$	12.76
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{CaH}_3\text{SiO}_4^+$	$K_{c6} = [\text{CaH}_3\text{SiO}_4^+] / [\text{Ca}^{2+}].[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$	15.8
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = \text{CaH}_2\text{SiO}_4$	$K_{c7} = [\text{CaH}_2\text{SiO}_4] / [\text{Ca}^{2+}].[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$	$3.89 \cdot 10^4$

2.3.3. Réactions de dissolution et précipitation

Les matériaux cimentaires sont composés de phases hydratées réactives, de composés anhydres et, dans le cas de mortiers, d'agrégats (réactifs dans le cas des agrégats de dolomite et d'aluminate de calcium ou non réactifs dans le cas des granulats siliceux). La production biologique d'acide à la surface induit la dissolution des phases réactives et potentiellement la précipitation de composés secondaires (tels que le gypse et l'ettringite par exemple dans le cas de l'acide sulfurique). Les phénomènes de dissolution sont représentés chimiquement par l'équilibre thermodynamique décrit par exemple par l'Équation 24 pour la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



Où K_s est la constante d'équilibre thermodynamique représentant la solubilité du composé solide ($K_{s\text{CH}}=5,09 \cdot 10^{-5}$ pour CH dans la base de données Cemdata14).

Pour représenter le processus d'équilibre de dissolution dans un modèle dynamique, la vitesse d'un processus de dissolution a été décrite par l'Équation 25 pour la portlandite à titre d'exemple.

$$r_{\text{dissCH}} = k_{\text{diss}} \cdot (1 - (([\text{Ca}^{2+}].[\text{OH}^-]^2) / K_{s\text{CH}}))^2 \quad \text{Équation 25}$$

Où k_{diss} est une constante de vitesse arbitraire (mol / j) réglée à la même valeur pour toutes les phases solides réactives ($k_{\text{diss}} = 0,1$ mol / j), $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{OH}^-]$ correspondent aux concentrations locales dans la solution interstitielle de Ca^{2+} et OH^- respectivement. Le terme $([\text{Ca}^{2+}].[\text{OH}^-]^2) / K_{s\text{CH}}$ correspond à l'indice de saturation. Si ce terme est inférieur à 1 alors la dissolution de CH se produit, et si ce terme est supérieur à 1, il se produit une précipitation.

La précipitation des phases solides est conduite par le même équilibre thermodynamique et le taux de précipitation est décrit à titre d'exemple par l'Équation 26 pour la portlandite.

$$\Gamma_{\text{preCH}} = k_{\text{pre}} \cdot \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{K_{\text{sCH}}} - 1 \right)^2 \quad \text{Équation 26}$$

Où k_{pre} est une constante de vitesse arbitraire (mol / j) fixée à la même valeur pour toutes les phases solides réactives ($k_{\text{pre}} = 0,01$ mol / j).

Etant donné la durée d'une simulation et la finesse actuelle de la modélisation, aucune étude de sensibilité n'a encore été réalisée sur les constantes k_{diss} et k_{pre} . La littérature est peu fournie quant à la dissolution théorique des phases étudiées et le système d'étude est un milieu complexe. Ces constantes sont donc identiques pour chacun des composés

Le Tableau 34 présente les phases solides prises en compte dans le modèle pour représenter différents matériaux cimentaires. Le modèle proposé par De Windt et al. (2010) pour décrire la dissolution de C-S-H a été mis en œuvre dans ce modèle. Pour les autres phases solides réactives, les paramètres ont été fixés selon la base de données Cemdata14.

Tableau 34. Phases solides considérées dans le modèle pour la définition des différentes compositions des matériaux cimentaires, constantes thermodynamiques de dissolution/précipitation et volumes molaires (les phases à base de fer sont négligées).

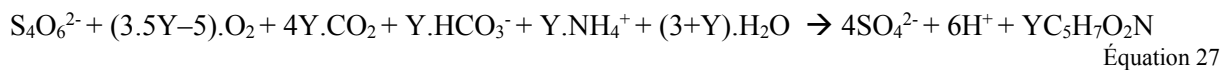
Phase	Réaction	Volume molaire (L/kmol)	Constante d'équilibre (25°C)
Phases réactives			
CH	$\text{CH} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	33.4	$5.09 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_{1.8}\text{SH}$	$\text{C}_{1.8}\text{SH} = \text{C}_{1.1}\text{SH} + 0.7\text{Ca}^{2+} + 1.4\text{OH}^-$	82.8	$1.9891 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_{1.1}\text{SH}$	$\text{C}_{1.1}\text{SH} = \text{C}_{0.8}\text{SH} + 0.3\text{Ca}^{2+} + 0.6\text{OH}^-$	63.7	$1.585 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_{0.8}\text{SH}$	$\text{C}_{0.8}\text{SH} = \text{SiO}_2(\text{gel}) + 0.8\text{Ca}^{2+} + 1.6\text{OH}^-$	55.5	$3.16 \cdot 10^{-9}$
SiO ₂ gel	$\text{SiO}_2(\text{gel}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	27.3	$1.5849 \cdot 10^{-3}$
Ettringite	$\text{Et} = 6\text{Ca}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$	705.1	$1.259 \cdot 10^{-45}$
Monosulfoaluminate	$\text{MSA} = 4\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$	309.7	$5.495 \cdot 10^{-30}$
Hydrotalcite	$\text{Ht} = 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-}$	146.6	$2.04 \cdot 10^{-37}$
Anhydrite	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	52.2	$4.395 \cdot 10^{-5}$
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	74.5	$2.62 \cdot 10^{-5}$
C_3AH_6	$\text{C}_3\text{AH}_6 = 3\text{Ca}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_3\text{am} + 6\text{OH}^-$	149.5	$2.91 \cdot 10^{-23}$
AH_3 Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	32.2	$1.3 \cdot 10^{-34}$
$\text{AH}_{3\text{am}}$	$\text{Al}(\text{OH})_3\text{am} = \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	32.2	$1.3 \cdot 10^{-33}$
C_2ASH_8	$\text{C}_2\text{ASH}_8 = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	207.4	$1.58 \cdot 10^{-14}$
CAH_{10}	$\text{CAH}_{10} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^-$	195.3	$2.512 \cdot 10^{-8}$
C_2AH_8	$\text{C}_2\text{AH}_8 = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^-$	183.7	$1.58 \cdot 10^{-14}$
Phases non réactives			
C_3S	Pas de réaction	71.1	
C_2S	Pas de réaction	52.5	
Slag	Pas de réaction	21.8	
CA	Pas de réaction	52.3	
C_2AS	Pas de réaction	89.5	

On peut noter que contrairement à l'observation DRX des matériaux (Chapitre VI), seule deux formes de l'AH₃ ont été considérées (amorphe et gibbsite). En effet, la différence de réactivité suivant la forme morphologique de l'AH₃ n'est pas référencée dans la littérature, il n'est donc pas pertinent de prendre en compte les autres formes sans étude supplémentaire sur leur réactivité.

Remarque : les constantes cinétiques régissant la dissolution et la précipitation des phases réactives ont été fixées à une valeur commune pour toutes les phases. Ce choix s'est imposé de par le peu d'informations existantes dans la littérature pour les différentes phases réactives intervenant. De plus, la réactivité de ces phases dans un assemblage complexe demeurerait toujours questionnable. De par l'écriture choisie, seul l'écart à la saturation gouverne les phénomènes de dissolution/précipitation, de la même manière que dans un modèle travaillant à l'équilibre, les vitesses de ces processus étant simplement ralenties ou accélérées en fonction de l'écart à l'équilibre.

2.3.4. Réaction biologique

Pour l'activité SOM, deux populations ont été définies pour représenter l'activité neutrophile (X_{NSOM}) et l'activité acidophile (X_{ASOM}), respectivement. La stœchiométrie de la production de biomasse est basée sur l'Équation 27 adaptée de (Mora et al., 2016).



Où C₅H₇O₂N est la définition de la biomasse et Y est le rendement de la biomasse (molC₅H₇O₂N/molS₄O₆²⁻); Y_S / X_N pour les bactéries neutrophiles oxydant le soufre (valeur basée sur les travaux de Bielefeldt en 2010 (Bielefeldt et al., 2009)); Y_S / X_A pour les bactéries acidophiles oxydant le soufre déterminées dans d'autres études (données non présentées).

La croissance des espèces microbiennes (marquées X dans molC₅H₇O₂N / L) a été définie par l'Équation 28 représentant la variation dans le temps de la concentration de biomasse (deux populations microbiennes X_{NSOM} et X_{ASOM} dans cette étude).

$$dX/dt = \mu_{max} \cdot ([S_4O_6^{2-}] / ([S_4O_6^{2-}] + K_{S_4O_6})) \cdot fct(pH) \cdot X(t)$$

Équation 28

Où μ_{max} (t) est le taux de croissance spécifique maximal (d⁻¹), X(t) est la concentration des micro-organismes actifs (molC₅H₇O₂N/L) à l'instant t, [S₄O₆²⁻] est la concentration locale de tétrathionate (mol / L), K_{S₄O₆} est la constante de demi-saturation (mol / L) et fct (pH) explique l'influence des conditions de pH sur la croissance des micro-organismes (déterminée dans une étude séparée, résultats non montrés). Ces paramètres sont différents pour les deux biomasses considérées.

Le processus de décès a été ajouté à la définition du modèle et mis en œuvre par l'Équation 29.

$$dX/dt = b \cdot X(t)$$

Équation 29

Où b est une constante de croissance.

Dans le modèle, l'oxygène et le carbone inorganique ne sont pas fournis par des phases gazeuses mais directement par des concentrations fixes dans la solution d'alimentation, (i) pour l'oxygène (0,014 mol / L pour éviter la limitation d'oxygène dans les réactions biologiques) et (ii) pour le carbone inorganique 2.10^{-5} mol/L correspondant à un équilibre gaz / liquide avec phase gazeuse d'air).

Remarque : Les paramètres cinétiques des populations microbiennes ont été ajustés pour un matériau (50%L) pour représenter le pH et la production de sulfate. Ces mêmes paramètres sont alors conservés pour les simulations des deux autres matériaux avec le même taux d'ensemencement initial pour les trois matériaux.

2.3.5. Transport des composés solubles

Le transport de composés solubles dans les pores est représenté par la loi de Fick, où la diffusion des composés solubles (i) dépend de la concentration locale [i] mais est indépendante des concentrations des autres composés ioniques. Pour les matériaux cimentaires, en raison de la forte solubilité de certaines phases réactives (comme la portlandite par exemple), des concentrations élevées de composés ioniques sont atteintes dans la solution poreuse. Dans ce cas, le phénomène de migration doit être intégré (équation de Nernst-Planck) dans le modèle pour simuler la diffusion des composés solubles et pour respecter l'équilibre des charges de la solution dans le temps et dans l'espace. La modification des équations de transport n'est pas possible avec le logiciel Aquasim®. Par conséquent, la définition de la diffusion a été adaptée en utilisant la dérivation de Nernst-Planck pour la diffusion des sels et le transport par échange d'ions (deux ou trois espèces) (Robinson and Stokes, 1959). Le présent modèle considère que la définition de la solution porale dans les matériaux cimentaires est définie par les concentrations de $[Ca^{2+}]$ et de $[OH^-]$, et que la diffusion de tous les composés solubles est régie par le même coefficient de diffusion. L'Équation 30 décrit le calcul du coefficient de diffusion. Toutes les réactions étant neutres en termes de charge, l'équilibre des charges de la solution est alors respecté dans le temps et dans l'espace.

$$D = (Z_{Ca^{2+}} \cdot [Ca^{2+}] + Z_{OH^-} \cdot [OH^-]) \cdot (D_{Ca^{2+}} \cdot D_{OH^-}) / (Z_{Ca^{2+}}^2 \cdot [Ca^{2+}]^2 + Z_{OH^-}^2 \cdot [OH^-]^2) \quad \text{Équation 30}$$

Où D est le coefficient de diffusion de tous les composés solubles (m^2 / j), $Z_{Ca^{2+}}$ et Z_{OH^-} sont la charge de Ca^{2+} et OH^- , respectivement (2 et 1), $D_{Ca^{2+}}$ et D_{OH^-} sont respectivement les coefficients de diffusion de Ca^{2+} et OH^- (en m^2 / j).

De plus, dans un milieu poreux, la structure des pores influence la diffusion des composés solubles. En raison du manque de données concernant le milieu poreux, une influence simple de la porosité a été prise en compte dans la diffusivité effective globale des composés solubles, comme décrit par l'Équation 31.

$$D_{eff} = D \cdot \Theta(t)^2 \quad \text{Équation 31}$$

Où D_{eff} est la diffusivité effective dans le milieu poreux (m^2 / d) et $\Theta(t)$ est la porosité locale du milieu poreux au temps t.

2.3.6. Conditions initiales du modèle

Le Tableau 35 présente la composition des phases solides (rapport pondéral et concentrations correspondantes (kmol / m^3)), pour une porosité initiale fixée à 20% pour chaque matériau. Ces porosités pourront être affinées dans des études ultérieures. Toutes les phases anhydres ont été représentées par C_2S pour les matériaux à base de CEM, et par CA pour les CAC même si en réalité les C_2AS sont les principales phases anhydres résiduelles dans les matériaux CAC. Cette hypothèse est acceptable car les phases anhydres sont considérées comme des phases non réactives dans le modèle actuel.

Tableau 35. Composition initiale en phase solide des trois pâtes de ciment considérées dans le test, en masse et en kmol/m^3 .

Phases	CEM I		50%L		CAC	
	%Mass	(kmol/m^3)	%Mass	(kmol/m^3)	%Mass	(kmol/m^3)
<i>Phases réactives</i>						
CH	18.5%	4.636	9.6%	2.363		
$\text{C}_{1.8}\text{SH}$	47.5%	4.887	56.3%	5.690		
Ettringite	7.0%	0.104				
Monosulfoaluminate	3.5%	0.105	8.5%	0.251		
Hydrotalcite			6.1%	0.364		
C_3AH_6					35%	1.936
$\text{AH}_{3\text{am}}$					15%	4.023
<i>Phases non-réactives</i>						
C_2S	23.5%	2.557	9.5%	1.016		
Slag			10.0%	3.014		
CA					50%	6.704

Pour reproduire l'inoculation par un volume de culture microbienne, un biofilm de 200 μm d'épaisseur avec une porosité initiale de 98% a été simulé. La composition initiale du biofilm (en poids) était de 90% d'ASOM, de 3% de NSOM et de 7% de biomasse non réactive.

Remarque : Le taux de croissance spécifique de NSOM et ASOM a été établi à partir de données expérimentales obtenues pour la pâte de 50%L afin d'obtenir une évolution du pH et une production de sulfate représentatives et moyennes (comportement intermédiaire entre CEM I et CAC). Pour CEM I et CAC, les mêmes paramètres stœchiométriques et cinétiques ont été utilisés.

2.4. Simulations

2.4.1. Lixiviation

Le comparatif des données expérimentales et simulées du CEM I est représenté Figure 108.

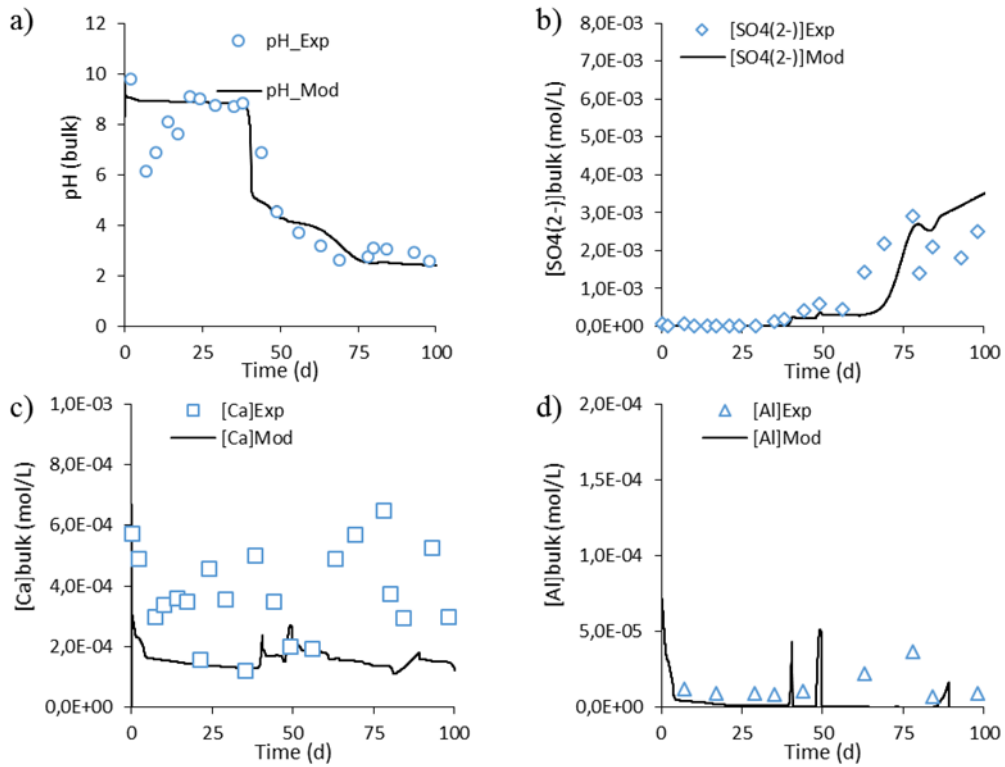


Figure 108. Données expérimentales au cours du temps et courbes simulées correspondantes du pH et des concentrations lixiviées en sulfate, calcium et aluminium lors de la biodétérioration d'un CEM I.

Le comparatif des données expérimentales et simulées du 50%L est donné Figure 109.

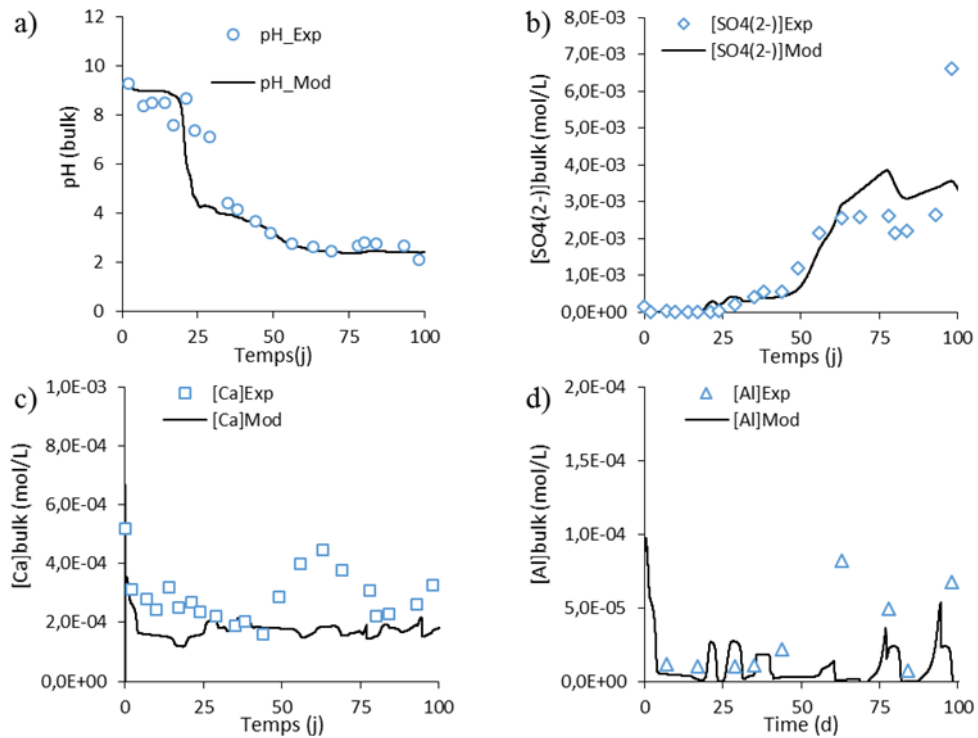


Figure 109. Données expérimentales au cours du temps et courbes simulées correspondantes du pH et des concentrations lixiviées en sulfate, calcium et aluminium lors de la biodétérioration du 50%L.

Bien que les paramètres microbiens aient été fixés pour représenter les cinétiques du matériau 50%L, on observe tout d'abord une très bonne corrélation de la diminution du pH (la diminution temporaire du pH pour le CEM I entre 5 et 15 jours est peut-être due à une erreur de mesure ou à un autre effet non compris). L'implémentation de deux populations sulfo-oxydantes (ASOM et NSOM) ayant une croissance dépendante du pH permet de prédire convenablement la production de sulfate et de bien capter l'évolution du pH dans la solution de lixiviation. Pour la lixiviation du calcium et de l'aluminium, le modèle permet de représenter les ordres de grandeurs des concentrations en calcium et en aluminium, avec cependant une sous-estimation de ces concentrations. Cette sous-estimation est due aux phases réactives considérées dans le modèle pour représenter la lixiviation des matériaux. En effet, actuellement la dissolution ne prend en compte que les phases hydratées, les phases anhydres étant considérées non réactives. Cependant, expérimentalement (chapitre VI), une dissolution totale du matériau dans les zones détériorées incluant les anhydres est observée.

Le modèle, paramétré pour les cinétiques microbiennes sur cette expérience, représente l'évolution du pH ainsi que de la production de sulfate par les microorganismes (avec une légère surestimation sur les 35 derniers jours). Tout comme pour les résultats expérimentaux, on observe donc via la modélisation une différence de temps avant acidification entre le CEM I et le 50%L (il faut ~50 jours avant que le pH ne tombe à 4 pour le CEM I contre ~30 jours pour le 50%L). Grâce à l'implémentation d'un effet pH sur l'activité biologique des NSOM et ASOM, on capte la différence de dynamique de diminution du pH entre le CEM I et 50%L. Les paramètres microbiens étant les mêmes, la définition générale du modèle étant identique, la seule différence entre ces expériences numériques réside dans la définition de la composition initiale des matrices cimentaires (cf. Tableau 35). Cet effet retard est donc lié à l'effet du matériau par rapport à un mode d'ensemencement expérimental avec une présélection de microorganismes acidophiles, et donc initialement une présence faible de microorganismes neutrophiles assurant la première phase d'acidification.

La Figure 110 représente à titre d'exemple l'évolution de la concentration en bactéries acidophiles (ASOB) et neutrophiles (NSOB) dans la profondeur du biofilm et du matériau aux jours 1, 50 et 100 en fonction de la profondeur, à la surface d'un matériau. Initialement le matériau est à 5 mm d'épaisseur (0 à 5 mm sur le graphique), l'inoculum est représenté par une zone de 0,250 mm d'épaisseur (de 5 à 5,25 mm).

La Figure 110 représente également les profils pH pour les jours concernés dans la profondeur du milieu poreux (matériau et biofilm).

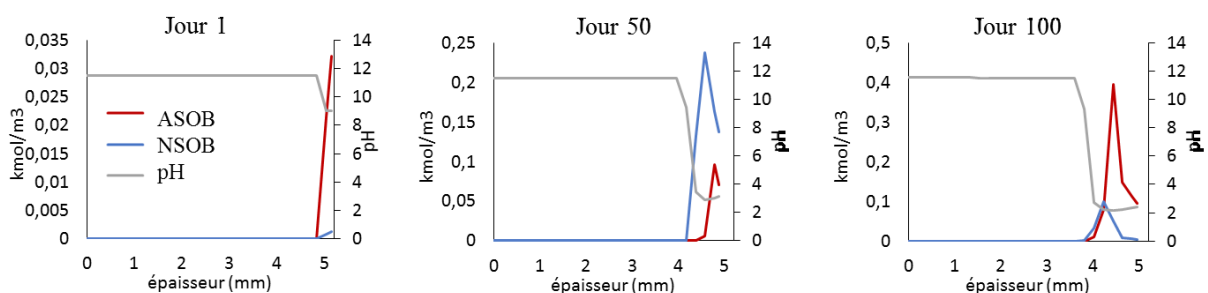


Figure 110. Concentration en bactéries sulfo-oxydantes acidophiles (orange) et neutrophiles (bleu) en fonction de la profondeur aux jours 1, 50 et 100.

On peut noter tout d'abord que les bactéries sont présentes uniquement à la surface du matériau et dans les zones décalcifiées représentées par des pH compris entre 4 et 2. Au jour 1 la concentration en bactéries correspond à l'inoculum de test, il y a une très forte concentration en ASOB et une faible proportion de NSOB, conformément aux analyses microbiologiques présentées dans le chapitre III. Au jour 50 (le pH commence seulement à atteindre une valeur de $\sim 3/4$), le modèle simule un regain de diversité avec la croissance des NSOB. Ceci est cohérent avec les analyses microbiologiques présentées dans le chapitre III qui montrent aussi un regain de diversité comparé à l'inoculum. A 100 jours, il y a un changement de distribution au sein de la population microbienne; les bactéries majoritaires sont les acidophiles, ce qui est cohérent avec l'analyse microbiologique réalisée en fin de biodétérioration (chapitre III). On peut noter que le modèle simule une répartition spatiale des bactéries, avec en surface, là où le pH est plus acide, une forte proportion d'ASOB. Les NSOB sont quant à elles présentes plus proche de la surface du matériau, là où le pH est plus haut (l'évolution au cours du temps du pH dans la profondeur des matériaux est présentée à la Figure 109). On observe une simulation des dynamiques de populations bactériennes similaires à la surface du CEM I et du 50%L.

De par l'implémentation d'une influence du pH sur la croissance bactérienne, ces résultats confirment l'influence du pH sur la sélection microbienne et donc sur l'évolution des activités biologiques induisant la production locale d'acide sulfurique.

Par ailleurs, la capacité de neutralisation plus élevée du CEM I par rapport au 50%L inhibe la croissance des NSOB ce qui ralentit la production d'acide et donc la neutralisation du matériau et la diminution du pH de surface. Ce phénomène induit un retard de la croissance des ASOB (comme démontré dans le chapitre III) ce qui induit un retard sur la production de sulfate total. On peut noter que pour la modélisation, les anhydres sont considérés non réactifs. Donc la différence de capacité de neutralisation est due essentiellement à la différence de composition en oxydes et de proportion en portlandite et en C-S-H dans le matériau : la teneur en portlandite est plus importante dans un CEM I qu'un 50%L (voir Partie III.2.2.2) donc la diminution de pH est plus tardive dans le cas d'un CEM I.

Enfin, comme pour le CEM I, la lixiviation du calcium et de l'aluminium donne les tendances et l'ordre de grandeur des concentrations mais une sous-évaluation de la lixiviation de calcium et de l'aluminium est toujours simulée. Cette sous-estimation est due au fait que les anhydres sont considérés non réactifs. Elle est particulièrement marquée lors de l'intensification de la production de sulfate. L'augmentation de la lixiviation n'est ainsi pas captée par le modèle.

Le comparatif des données expérimentales et simulées du CAC est donné Figure 111.

Comme pour les matériaux à base de ciment Portland, la définition de la réaction biologique permet de simuler l'évolution du pH et la production d'acide sulfurique (avec une surestimation sur les 35 derniers jours). Saucier et Lamberet expliquent la meilleure résistance des CAC en comparaison avec le CEM, entre autres par un effet du pH sur les populations bactériennes (Saucier and Lamberet, 2009). Le gel d'alumine formé à la surface maintiendrait les bactéries développées sur les matériaux de type CAC hors de leur zone de croissance maximale. La modélisation met en évidence que l'effet pH influe de manière significative sur les bactéries. Par contre, dans les expériences réalisées en conditions favorables pour l'activité microbienne

(eau, nutriments et substrat continu), le pH de surface n'est pas différent entre le CAC et les CEM une fois l'activité sulfo-oxydante acidophile installée. Donc au-delà d'un effet pH sur les bactéries, d'autres phénomènes interviennent pour expliquer la meilleure résistance des CAC par rapport aux matériaux basés sur des ciments Portland.

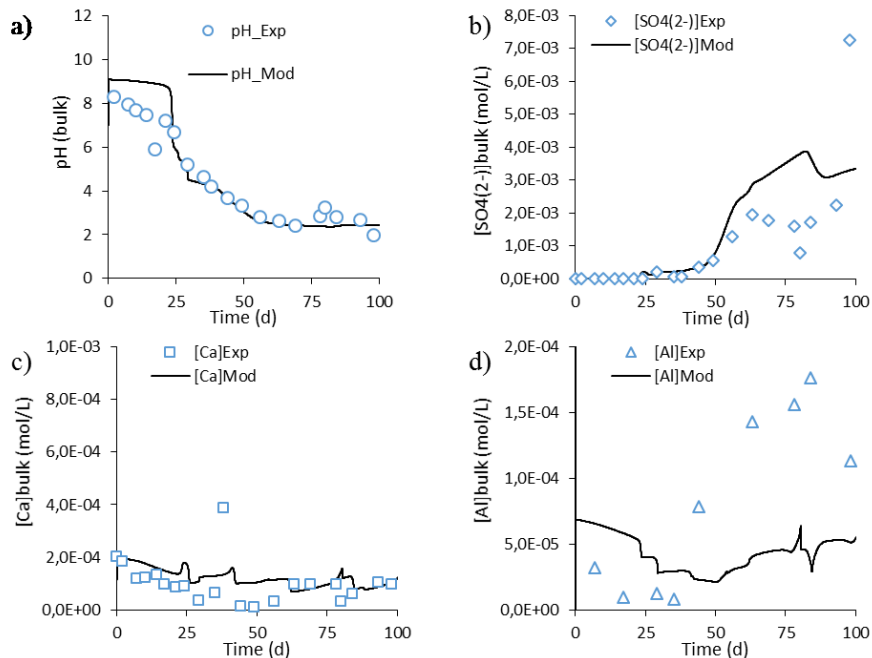


Figure 111. Données expérimentales au cours du temps et courbes simulées correspondantes du pH et des concentrations lixiviées en sulfate, calcium et aluminium lors de la biodétérioration du CAC.

La Figure 111 montre que pour le CAC la lixiviation du calcium est bien représentée. La concentration en aluminium lixivié est globalement dans la gamme des concentrations mesurées mais avec une surestimation dans les 40 premiers jours, et une sous-estimation sur les 50 derniers jours. Ceci peut être expliqué par la représentation de la phase AH_3 par une seule forme réactive dite « micro-cristalline », alors que la forme ou les formes de l' AH_3 définissant l'évolution de ces systèmes sont peu étudiées dans la littérature.

En conclusion la comparaison entre les données de lixiviation et le modèle renforce l'hypothèse que le matériau a un effet sur la biologie (effet du pH sur la production d'acide et sur les bactéries) et la capacité de neutralisation en surface du matériau détermine le délai avant acidification, indiquant un effet diffusion sur la définition du système. De plus, la sous-estimation des concentrations en aluminium et en calcium dans les solutions de lixiviation, observée pour chacun des matériaux, met en évidence l'importance de déterminer et de prendre en compte la réactivité des anhydres dans l'attaque acide de matrices cimentaires dans de tels environnements. Cependant, malgré une acidification plus rapide, les concentrations en calcium lixivié pour le CAC demeurent plus basses que pour les matériaux CEMI et 50%L, avec les plus fortes concentrations de calcium lixivié pour le CEMI malgré une acidification plus tardive. Ainsi, la réactivité des phases, au-delà de l'impact des conditions locales imposées aux populations microbiennes est déterminante dans la définition de la durabilité des matériaux.

2.4.2. Evolution de la composition en phases des matrices détériorées

La Figure 112 a, b, c, d, e et f montrent l'évolution de la concentration en phase solide en fonction de la profondeur respectivement pour le CEM I (a & b), 50%L(c & d), et CAC (e & f) après 50 et 100 jours d'expositions. Le cœur de l'échantillon correspond à 0 mm (gauche) ; à 0 jour l'échantillon faisait 5mm.

La simulation des concentrations en phase du CEM I (Figure 112 a et b) montre la présence d'une zone détériorée et décalcifiée avec l'absence de portlandite et la présence de C-S-H à plus faible rapport Ca/Si (0,8 et 1,1 au lieu de 1,8), ce qui est cohérent avec les observations MEB (voir chapitre VI). L'utilisation du modèle proposé par De Windt et al. pour traduire la décalcification progressive des C-S-H (en utilisant des ratio Ca/Si de plus en plus faible au sein des C-S-H laissant une matrice de silice) semble donner une bonne représentation des observations expérimentales (De Windt and Devillers, 2010). Le gypse est formé dans la couche détériorée, apparaissant dès 50 jours, alors que l'ettringite est formée plus en profondeur après 100 jours, là où les C-S-H ne sont pas détériorés ce qui assure un pH local suffisamment élevé (cohérent avec les observations expérimentales, chapitre VI). De plus, le modèle capte une perte d'épaisseur que l'on peut estimer à environ 0,5/0,7mm (si l'on prend en compte aussi le gel de silice, très peu cohésif, qui était peu observable lors des analyses MEB (chapitre VI) car il avait été en grande partie arraché). La perte d'épaisseur est plus faible que celle estimée expérimentalement, entre autres car la simulation est réalisée sur 100 jours contre 130 jours pour l'expérimentale. De plus, à cause de la non-considération de la dissolution des anhydres dans le modèle et de la perte d'épaisseur du matériau, une accumulation des anhydres est simulée induisant une limitation à l'ouverture de la porosité et donc limitant la diffusion de l'acide et des sulfates, participant ainsi à la sous-estimation de cette perte d'épaisseur.

La simulation des concentrations en phase du 50%L (Figure 112 c et d) montre une perte d'épaisseur similaire au CEM I au cours du temps, due à la dissolution de la matrice cimentaire. La simulation montre une précipitation de gypse plus tardive que sur le CEM I (pas de gypse observable à 50 jours pour le CEM50%L) ce qui conduit à une production plus faible d'ettringite malgré la production d'acide plus forte due à l'acidification plus rapide (en raison de la plus faible capacité de neutralisation du matériau, voir partie 2.1). Tout comme pour le CEM I, le modèle simule une accumulation des anhydres à la surface de la couche détériorée.

La modélisation des concentrations en phase du CAC (Figure 112 e et f) simule la décalcification en surface et la formation d'une couche d' AH_3 . D'autre part, le modèle ne simule pas de formation de gypse ou d'ettringite à 50 jours, malgré la surestimation de la production d'acide et de la lixiviation d'aluminium. Là encore le modèle simule une accumulation d'anhydres dans la zone détériorée. Après 100 jours le modèle montre la précipitation d'ettringite mais dans de moindres proportions que pour les CEM I et 50%L. La perte d'épaisseur modélisée est aussi plus faible dans le cas du CAC que des CEM. Cela est cohérent avec les observations MEB (voir chapitre VI).

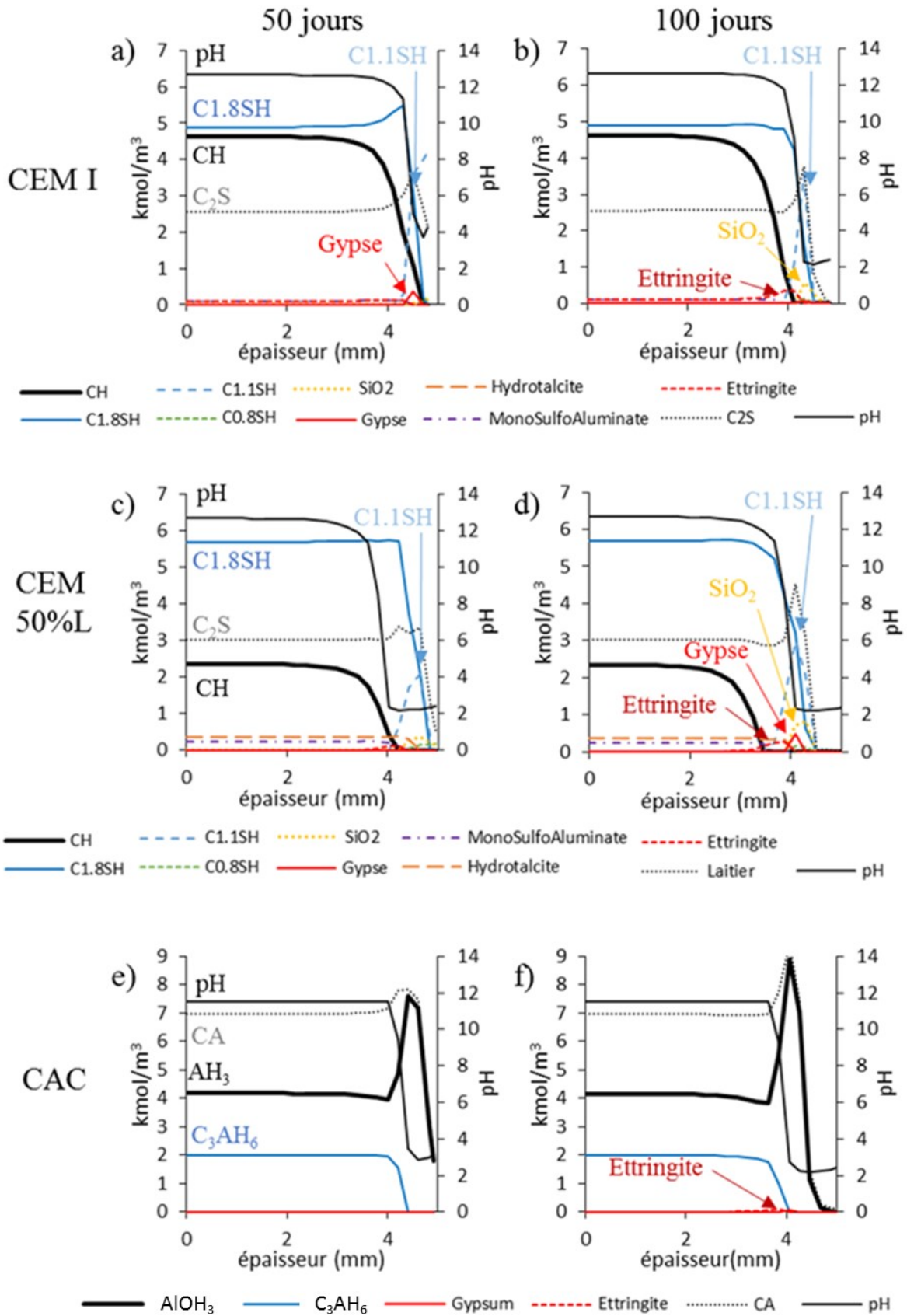


Figure 112. Simulation des concentrations en phase solide en fonction de la profondeur du CEM I, 50%L et CAC après 50 et 100 jours d'exposition. 0 mm correspond au cœur de l'échantillon. L'épaisseur initiale à 0 jour était de 5mm. C1.8SH correspond à un rapport Ca/Si de 1.8 dans les C-S-H.

Partie 3. Synthèses

3.1. Description générique d'une biodétérioration intensifiée des matrices cimentaires

La Figure 113 récapitule le processus de biodétérioration des pâtes de ciment en conditions de réseau d'assainissement. Le schéma représente : (1) le développement des microorganismes sulfo-oxydants neutrophiles induit la diminution du pH de surface. Le retard de l'acidification est fonction de la capacité de neutralisation basée sur la concentration en calcium (nommée $PiOH$). (2) La production d'acide sulfurique biogénique induit la décalcification de la matrice cimentaire et la précipitation de soufre élémentaire en surface et de gypse dans le matériau. (3) L'acidification permet le développement de microorganismes sulfo-oxydants acidophiles induisant la diminution du pH jusqu'à une valeur de 2,5 environ. (4) La décalcification de la matrice cimentaire entraîne la formation d'un gel détérioré composé d' Al_2O_3 dans le cas des ciments alumineux, et de SiO_2 dans le cas des ciments Portland. Le développement des microorganismes acidophiles s'accompagne d'une accentuation de l'attaque acide, induisant la lixiviation des gels décalcifiés et la précipitation d'ettringite. (5) Avec l'avancée de l'attaque par l'acide biogénique, les microorganismes sulfo-oxydants acidophiles deviennent majoritaires, intensifiant la production locale d'acide. La biodétérioration entraîne la dissolution de toutes les phases présentes en surface du matériau et une perte de matière. Au niveau de la zone décalcifiée, la précipitation de gypse est observée. Dans la profondeur du matériau, de l'ettringite précipite conduisant à la fissuration locale du matériau.

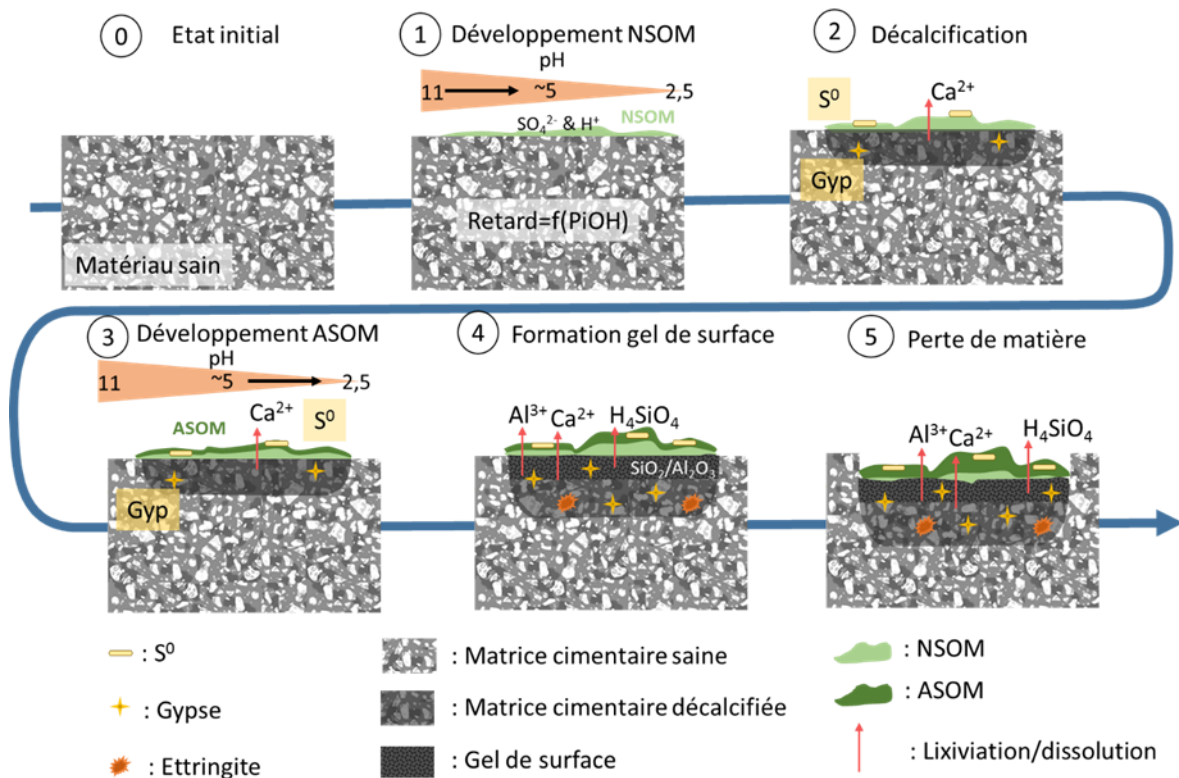


Figure 113. Schéma de biodétérioration de pâte de ciment en conditions de réseau d'assainissement

3.2. Rôle de la stabilité chimique des phases alumineuses

Comme les travaux de modélisation de Grandclerc (2017), la simulation confirme la meilleure résistance des CAC grâce à la meilleure stabilité des phases C_3AH_6 et AH_3 , si on les compare aux phases réactives principales constituant les matériaux à base de ciment Portland (Portlandite et C-S-H). Au-delà de la dissolution des phases hydratées, les résultats présentés montrent un impact de ces phases sur la définition de la composition de la solution porale et donc sur la possibilité de formation de précipités secondaires expansifs tels que l'ettringite. Ce composé est connu pour être source de détérioration accentuée dans des conditions de réseaux d'assainissement (Aviam et al., 2004; Herisson, 2012; Peyre Lavigne, 2014). Ainsi, pour un flux d'acide biogénique produit équivalent, un ciment alumineux, comparativement à un matériau à base de ciment Portland, formera peu ou pas d'ettringite et d'une façon différée dans le temps, et ce même comparé à un matériau pauvre en aluminium comme un ciment Portland ordinaire. Ainsi, la réactivité des phases hydratées formées au sein des CAC explique en premier lieu la durabilité de ces matériaux dans de tels environnements, aussi bien en termes de dissolution que de formation de précipités secondaires expansifs.

3.3. Rôle physique des phases alumineuses

A cela peut venir s'ajouter, de par la meilleure stabilité de la phase AH_3 formée en surface des CAC, un effet barrière à la diffusion des composés agressifs tels que les sulfates, ce qui limiterait d'autant plus la précipitation de phases secondaires expansives (Geoffroy et al., 2008; Herisson et al., 2014; Saucier and Lamberet, 2009). Cet aspect n'est pas visible dans les expériences présentées en chapitre VI, car les matériaux sont exposés dans des conditions très sévères. Dans le modèle, l'ouverture de la porosité dans le cas des CAC est moindre que pour les matériaux à base de ciment Portland, de par le maintien de l' AH_3 en surface du matériau. Cependant, la précipitation d'ettringite sous le gel de surface (observée expérimentalement et simulée par le modèle) pour tous les matériaux confirme que cet effet barrière potentiel à la diffusion n'est pas la propriété majeure expliquant la meilleure durabilité des CAC. De plus, la représentation de ce gel d' AH_3 demeure encore un enjeu de recherche. En effet, dans le modèle actuel, l' AH_3 est décrit sous une seule forme dite microcristalline ou amorphe, alors que les résultats expérimentaux du chapitre VI montrent une diversité de phases minéralogiques d' AH_3 présentes au sein du matériau à base de CAC. De plus, une évolution de cette diversité est observée dans la profondeur du matériau, donc en fonction de l'intensité de l'attaque acide.

3.4. Impact des phases alumineuses sur les activités biologiques

Concernant l'impact du matériau sur l'activité biologique, le modèle ne prend pas en compte d'effet spécifique du type de matériau et ce en accord avec les résultats obtenus au chapitre III et V. Seule l'influence du pH est prise en compte (travaux réalisés par l'INSA de Toulouse). Ainsi, avec les mêmes paramètres biologiques, on observe une bonne représentation des différences de délai avant diminution du pH et des dynamiques de populations. L'acidification lors de la colonisation du matériau dépend donc apparemment de la composition du matériau et notamment de sa capacité de neutralisation de l'acide produit. Ceci montre que le matériau, de par sa composition, influence la biologie en termes de dynamique de populations et de répartition spatiale des micro-organismes. Bien que ceci retarde l'installation de l'activité

bactérienne, il ne semble pas la diminuer dans les conditions optimales de croissance étudiées. Ainsi, l'hypothèse largement répandue de l'effet bactériostatique de l'aluminium sur les bactéries sulfo-oxydantes est remise en cause par les résultats obtenus dans ces travaux. Le rôle de l'aluminium dans les interactions entre les microorganismes et les matériaux cimentaires, dans le cadre des réseaux d'assainissement, semble être centré sur des effets physico-chimiques associés à la réactivité des assemblages minéralogiques, plus qu'à une inhibition de l'activité sulfo-oxydante.

Cependant, il est important de noter que les analyses de populations réalisées lors des expériences où les matériaux étaient inoculés par un consortium microbien très diversifié (boue de station d'épuration), ont montré une diversité microbienne accrue (sur les populations non sulfo-oxydantes) sur les matériaux à base de ciment Portland comparée au CAC. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature (Hérisson et al. 2014, Peyre Lavigne et al. 2015) et posent la question d'un potentiel effet de surface des matrices alumino-calciques dans des conditions de croissance non-optimales. Ceci étant, on peut souligner que dans nos expériences (en condition de croissance favorisant le développement de microorganismes sulfo-oxydants) la différence de population n'a pas induit de différence d'activité sulfo-oxydante.

3.5. Applications industrielles

Tout d'abord, à ce jour, aucune étude terrain ne porte sur l'attaque biogénique de pâte de ciment, il n'est donc pas possible de déduire un facteur d'accélération du BAC test. D'un point de vue industriel, les ciments alumineux sont vendus comme étant particulièrement résistant en réseau d'assainissement notamment grâce à leur capacité bactériostatique. Au vue de nos résultats cet effet est à mitiger. L'aluminium en solution n'a visiblement pas d'effet long terme sur les bactéries sulfo-oxydantes acidophiles, et ne semble pas avoir d'influence, en soi, sur le développement de l'activité microbienne. Par contre, le matériau dans son ensemble a une influence sur l'installation de l'activité microbienne, la répartition spatiale des bactéries et pourrait avoir une influence dans la sélection des populations. Pour autant, la résistance des matrices cimentaires alumineuses est expliquée par leur faible réactivité. En ce sens, l'utilisation de ciment alumineux n'est, dans l'absolu, pas essentielle. S'il était possible de développer un liant possédant les mêmes propriétés physico-chimiques (capacité de neutralisation, faible réactivité des phases hydratées et détériorées, propriétés de surface, porosité,...) il pourrait peut-être présenter une durabilité identique aux matériaux à base de ciments alumineux.

3.6. Vers une meilleure description de la réactivité des matériaux cimentaires

Les défauts en calcium et en aluminium dans les solutions de lixiviat modélisées, comparés aux résultats expérimentaux obtenus, soulignent la nécessité de prendre en compte la réactivité des anhydres résiduels et de tenir compte des différents assemblages de phases pour décrire la réactivité des matériaux cimentaires dans de tels environnements. Ainsi, le degré de réaction des matériaux n'est pas à négliger. Aujourd'hui peu d'études ont axé leur recherche sur la réactivité des anhydres résiduels dans des conditions d'acide fort. Il en va de même pour la réactivité spécifique des hydrates dans ces conditions.

Les résultats expérimentaux obtenus pour la phase AH_3 dans les CAC ont montré l'existence de différentes formes minéralogiques de l' AH_3 lors d'une attaque acide, avec des changements minéralogiques au cours du temps des formes présentes, suggérant des différences de réactivité de ces différentes formes aussi bien en termes de dissolution que de formation. Ainsi, afin de gagner en compréhension et en description concernant la réactivité des matériaux cimentaires, l'étude de ces différentes phases (cristallines ou amorphes) reste un axe à approfondir.

Même si des améliorations conséquentes sont nécessaires sur le modèle (réactions des anhydres, définition de la forme ou des formes d' AH_3 formées etc...), il constitue une aide précieuse à la compréhension des mécanismes de biodétérioration et des phénomènes mis en jeu. Cette approche théorique confirme la meilleure stabilité des matériaux à base de CAC dans des conditions d'assainissement. De plus, l'étude met en évidence que ce n'est principalement pas la quantité d'aluminium présente qui induit une meilleure durabilité mais le type de phases alumineuses formées. Enfin, leur influence dans le système serait plutôt centrée sur leur stabilité que sur un effet bactériostatique.

Conclusions et perspectives

Partie 1. Conclusion générale

Dans les réseaux d'assainissement, lors de l'utilisation de revêtements cimentaires pour protéger les parois internes des canalisations, la revue bibliographique a montré que les matériaux à base de ciment alumineux (CAC) présentent une meilleure résistance à la biodétérioration que les matériaux à base de ciment Portland (OPC) (Alexander and Fourie, 2011; Herisson et al., 2014; Peyre Lavigne et al., 2016). La biodétérioration des matrices cimentaires en réseau d'assainissement est causée *in fine* par la présence de soufre et par le développement de bactéries sulfo-oxydantes à la surface des parois internes des canalisations, induisant la production d'acide sulfurique biogénique. L'acide produit par les bactéries induit la détérioration des matériaux par la lixiviation de la matrice cimentaire constituant le revêtement. La pénétration des sulfates entraîne la précipitation de phases secondaires expansives qui fissurent le matériau et accentuent sa détérioration (Davis et al., 1998; Islander et al., 1991; Okabe et al., 2007). Les hypothèses de la littérature expliquant la meilleure résistance des matériaux à base de CAC en comparaison de ceux à base de ciment Portland ordinaire sont centrées sur l'aluminium. Il aurait un effet bactériostatique qui inhiberait la croissance des bactéries et donc empêcherait ou limiterait la production d'agents agressifs. Cependant, la démonstration de cet effet est complexe et une lecture approfondie de la littérature ne permet pas de conclure. Notamment, les études portent essentiellement sur des souches pures et n'approfondissent pas la capacité d'adaptation des bactéries. De plus, lors de la lixiviation de matrices cimentaires à base de CAC, il y a la formation d'un gel alumineux très stable en surface qui limiterait la diffusion des agents agressifs. De même la démonstration de ce phénomène est très délicat tant le système matériau/microorganismes/solution est complexe (Herisson et al., 2014; Saucier and Lamberet, 2009; Scrivener et al., 1999). Enfin, les autres paramètres qui pourraient expliquer la meilleure résistance des ciments alumineux sont la capacité de neutralisation supérieure et la plus faible réactivité de la matrice cimentaire. Le but de ce travail de thèse était d'approfondir le rôle de l'aluminium dans le système, aussi bien en termes d'effets sur le développement microbien que sur le comportement du matériau dans des conditions de biodétérioration en réseau d'assainissement, afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de résistance des matériaux et des paramètres clefs dans la biodétérioration.

Pour approfondir ces différents points, ce projet de thèse s'est articulé autour de trois axes principaux. Les deux premiers axes étaient centrés sur l'influence de l'aluminium sur la biologie, afin de mieux cerner l'effet « bactériostatique » de l'aluminium, d'une part, (1) sur l'influence d' Al^{3+} en solution sur les microorganismes sulfo-oxydants acidophile, d'autre part, (2) sur l'influence de l'aluminium contenu dans les matériaux cimentaires et plus généralement la composition du matériau sur l'installation et le développement de l'activité sulfo-oxydante à sa surface. Enfin, le troisième axe approfondissait (3) l'influence de la composition du matériau (teneur en aluminium, phases minéralogiques, etc.) sur son comportement lors de l'attaque acide biogénique et le devenir de l'aluminium lors de la biodétérioration. Ainsi, cette étude visait à mieux appréhender le rôle de l'aluminium dans le système et d'améliorer la compréhension de la biodétérioration des matériaux cimentaires en réseau d'assainissement.

1.1. Apport de l'étude sur le rôle bactériostatique de l'aluminium

1.1.1. En solution

La quantification du potentiel inhibiteur de l'aluminium sur les bactéries sulfo-oxydantes a été réalisée sur microorganismes pré-acclimatés ou non à l'aluminium (biofilms développés en condition inerte ou sur un mortier de ciment alumineux), à des acidités faible (pH 4) et forte (pH 2), pour des concentrations allant jusqu'à 100 mM en Al^{3+} et sur plusieurs jours afin de laisser aux bactéries la possibilité de s'acclimater. La revue bibliographique a mis en évidence la difficulté de réaliser l'évaluation du potentiel inhibiteur de l'aluminium sur des SOB. Afin d'obtenir une réponse claire, la quantification a demandé le développement d'un protocole complet et robuste, couplant la modélisation et des mesures expérimentales des propriétés stœchiométriques (rendement d'oxydation) et cinétiques (vitesse spécifique de croissance) des microorganismes. L'étude a montré que :

- L'ajout d' Al^{3+} en solution provoque une **inhibition temporaire** des microorganismes sulfo-oxydants. L'inhibition est d'autant plus forte que les bactéries n'ont pas été pré-acclimatées à l'aluminium.
- **Après 24 heures les microorganismes se sont acclimatés** à leur nouvel environnement, ils ne sont plus inhibés par l'aluminium et un nouvel ajout d' Al^{3+} en solution n'induit pas ou peu d'inhibition.
- **L'inhibition est attribuée à un effet de sel** de l'ajout d' $AlCl_3$ (ou NaCl) induisant une augmentation soudaine de la force ionique et provoquant un **stress de pression osmotique**. Ceci induit une inhibition temporaire, le temps que l'équilibre entre la pression osmotique du milieu extérieur et la pression osmotique intracellulaire soit rétabli.

Cette étude montre que les microorganismes peuvent s'adapter rapidement jusqu'à des concentrations très élevées en aluminium. C'est pourquoi dans le cadre des réseaux d'assainissement, l'hypothèse de l'inhibition des microorganismes sulfo-oxydants par l' Al^{3+} en solution a été écarté.

1.1.2. Dans le matériau

L'influence de l'aluminium (teneur en aluminium & nature des phases minéralogiques) contenu dans le matériau sur l'installation de l'activité sulfo-oxydante et le développement des bactéries à la surface des matériaux a été réalisé sur une palette de pâtes de ciments. Elles étaient composées de CEM I et 0%, 30%, 50%, 70% ou 95% de laitier, ainsi que de CAC ayant subi un traitement thermique à 20°C ou 70°C induisant une différence de composition minéralogique. Les matériaux ont été inoculés par une boue de station d'épuration (présentant une forte diversité) ou bien un consortium microbien sulfo-oxydant acidophile présélectionné en réacteur à partir d'une boue de station d'épuration (présentant une faible diversité mais un enrichissement en microorganismes d'intérêt). Ils ont ensuite été biodétériorés durant 133 jours par un protocole basé sur le BAC test (Biogenic Acid Concrete test) développé au sein du LISBP de l'INSA de Toulouse. L'étude a montré que :

- **Quelle que soit la composition du matériau, il y a l'implantation d'une activité sulfo oxydante, le développement de biofilm à la surface du matériau et la production de sulfate.**
- La biodétérioration du matériau implique une succession de microorganismes neutrophiles puis acidophiles provoquant l'acidification du milieu. **Plus le matériau a une capacité de neutralisation importante, plus la chute du pH a lieu tardivement** et donc les bactéries acidophiles se développent plus tardivement, ce qui induit un retard sur la production de sulfate. Cet effet pH sur la croissance des bactéries et la production de sulfate a été confirmé par la modélisation de la biodétérioration.
- Quelle que soit la composition du matériau, il n'y a pas de différence significative de la morphologie des biofilms observés à la surface et l'on observe une pénétration des bactéries dans les zones détériorées.
- Pour une inoculation avec un consortium microbien peu diversifié, quelle que soit la composition du matériau, *Acidithiobacillus thiooxidans* est l'espèce majoritaire sélectionnée. Le prélèvement qui suit l'acidification montre la présence plus importante de *Thiomonas intermedia* particulièrement pour le matériau ayant l'acidification la plus tardive.
Pour une inoculation par un consortium très diversifié (boue de STEP), **le matériau à base de ciment alumineux induit une sélection plus forte** induisant une diversité finale plus faible que les matériaux à base de ciment Portland, **ce qui n'influence cependant pas la production de sulfate.**

Contrairement à ce qui peut ressortir de la littérature, il apparaît que l'aluminium en tant que tel n'a à priori pas d'effet significatif sur la colonisation et le développement de l'activité sulfo-oxydante et la production de sulfate dans la détérioration des matrices cimentaires par le BAC test. En revanche, la capacité de neutralisation du matériau a un rôle important dans les premières phases de colonisation du matériau par les microorganismes.

L'effet bactériostatique de l'aluminium est donc remis en cause dans des conditions favorables à l'activité microbienne sulfo-oxydante. On peut voir que même pour les ciments alumineux, le développement de la biologie et la production d'acide biogénique ne paraissent pas particulièrement impactés. Cependant, ces matériaux montrent une meilleure résistance aux acides produits à leur surface par les micro-organismes. Les interactions entre les micro-organismes et les matériaux sont donc différentes en fonction de la nature du matériau. Dans notre étude, cette différence est majoritairement due au comportement des matériaux face à l'attaque d'acide sulfurique biogénique.

1.2. Apport de l'étude sur le comportement des matériaux face à la l'attaque acide biogénique.

Le rôle de l'aluminium dans le comportement des matrices cimentaires face à la biodétérioration par le BAC test a été étudié sur la même palette de composition que

précédemment (1.1.2) : mélange de CEM I et 0%, 30%, 50%, 70% et 95% de laitier ainsi que des CAC traités thermiquement à 20°C ou 70°C. L'étude a montré que :

- Pour les matériaux à base de CEM I, avec **l'augmentation de la teneur en laitier** induit un **relargage de calcium et d'aluminium plus faible** pour une même attaque acide. Cela peut être dû entre autres à la diminution du degré de réaction (diminuant ainsi la réactivité globale de la matrice cimentaire) et plus généralement à la modification de l'assemblage de phases. L'aluminium et le calcium sont plus retenus dans les matrices à base de CAC que dans celles à base de CEM I, notamment grâce à la stabilité de la phase AH₃ en ce qui concerne l'aluminium et celle du C₃AH₆ pour le calcium. Cela est confirmé par la modélisation. Pour les CAC, **le traitement thermique n'induit, dans les conditions de nos expériences, aucune différence de stabilité de la matrice cimentaire** face à l'attaque acide.
- La lixiviation de calcium est linéaire en fonction du temps alors que la lixiviation de l'aluminium est très faible dans un premier temps puis s'accroît lors de l'intensification de l'attaque acide suite au développement des bactéries acidophiles. Cependant, dans ce second temps **les vitesses de lixiviation de l'aluminium et du calcium** normé par rapport à leurs quantités initiales dans le matériau **sont similaires et proportionnelles à la quantité de sulfate**. De plus, **la quantité de calcium lixivié n'est pas corrélée à la porosité des matrices** cimentaires. C'est pourquoi dans la biodétérioration des matériaux par le BAC test, la diffusion n'est pas le phénomène majoritaire expliquant la résistance des échantillons, **c'est la dissolution des matrices cimentaires et leur réactivité qui gouverne la détérioration**.
- La profondeur de détérioration des matériaux est corrélée à la quantité de calcium lixivié. Les CAC ont une meilleure résistance face à l'attaque acide que les matériaux à base d'OPC. Avec l'augmentation de la teneur en laitier, il y a une diminution de la profondeur de détérioration mais une augmentation de la quantité de fissure dans l'échantillon, plus particulièrement pour l'ajout de 95% de laitier.
- Les mécanismes de détérioration sont similaires à ceux déjà reportés dans la littérature avec la présence d'une zone décalcifiée en surface du matériau et la précipitation de phases secondaires (excepté pour le 95%L). Le matériau à 95% de laitier a un degré de réaction de 12 %, lors de l'attaque acide il subit une dissolution progressive de la matrice sans décalcification progressive préalable comme cela est observé pour les matériaux avec teneur en laitier plus faible.
- Quelle que soit la composition du matériau on observe une précipitation d'ettringite et/ou de gypse dans la profondeur de l'échantillon (excepté pour 95%L dont les concentrations dans la solution interstitielles ne permettent pas la précipitation de phases secondaires). La modélisation confirme ces observations et révèle aussi que de par la composition chimique des matériaux, la précipitation de gypse est plus faible pour le CAC que pour les CEM I avec laitier, et plus faible pour le CEM à 50% en laitier que le CEM I.

Le BAC test donne une bonne discrimination des matrices cimentaires en fonction de leur composition et donne une bonne représentativité des phénomènes qui ont lieux au sein d'une canalisation en réseau d'assainissement pour des conditions sévères. On constate là encore que l'aluminium n'a pas de rôle intrinsèque dans la résistance des matrices cimentaires lors de l'attaque acide biogénique, c'est la réactivité des phases qui gouverne la détérioration des matrices cimentaires par le BAC test. On peut aussi noter que contrairement à ce qui ressort de la littérature, la diffusion (intrinsèquement liée à la porosité) n'est pas le phénomène limitant dans la dissolution des matrices cimentaires exposées au BAC test.

1.3. Apport du modèle sur la compréhension du système

La modélisation de la biodétérioration des matrices de CEM I, 50%L et CAC par le BAC Test a apporté une meilleure compréhension des systèmes.

- La prise en compte du rôle du pH sur le développement bactérien permet une bonne définition des dynamiques de populations, des délais avant acidification et de la production de sulfate. Le modèle montre que sans prise en compte d'un effet de l'aluminium sur la croissance des populations bactériennes, l'évolution de l'activité sulfo-oxydante est bien représentative des résultats expérimentaux. De plus, l'influence du pH sur la modélisation de la croissance bactérienne met en évidence une répartition spatiale des micro-organismes, avec le développement de bactéries neutrophiles proche du matériau et de bactéries acidophiles plus en surface.
- La composition des phases a une influence sur la définition de la composition de la solution porale. Cela a une incidence directe sur la précipitation d'ettringite qui est, pour un même flux d'acide sulfurique, peu ou pas formée dans le CAC et de façon différée par rapport aux matériaux à base de ciment Portland.
- La modélisation des concentrations en calcium et aluminium dans la solution de lixiviation montre un défaut de concentration en ions comparé aux résultats expérimentaux. Cela met en évidence la nécessité de considérer la dissolution des anhydres dans la biodétérioration de la matrice cimentaire.

En conclusion, dans les interactions entre les microorganismes et les matrices cimentaires, l'aluminium ne paraît pas avoir de rôle direct, que ce soit sur la biologie ou bien dans la résistance du matériau face aux productions biologiques. Les mécanismes de résistances sont un couplage de phénomènes biologiques et chimiques, prenant en compte notamment la composition des phases, leur nature et leur réactivité. Ce sont ces aspects qui paraissent déterminer le comportement des matériaux face à la biodétérioration reproduite par le BAC test.

Partie 2. Perspectives

Cette étude permet d'améliorer la compréhension de la biodétérioration des matrices cimentaires dans les conditions de réseau d'assainissement et montre que leur réactivité joue un rôle très important dans leur résistance. Bien que les effets du matériau sur la biologie impactent peu la production de sulfate dans cette étude, il n'en reste pas moins que les matériaux ont un effet sur la biologie, ce qui pourrait jouer aussi dans la résistance des matrices à base de ciment

alumineux. Notamment, il reste plusieurs points à éclaircir dans le démarrage de l'activité sulfo-oxydante et la colonisation des matrices cimentaires.

Les tests réalisés dans cette étude représentent les phénomènes qui peuvent avoir lieu en réseau d'assainissement avec l'écoulement continu d'une solution à la surface de l'échantillon. Cependant, in situ, à cause des fluctuations du débit, il y a des phases de séchage pendant lesquelles le matériau n'est pas en contact avec la solution. Ces phases ne sont pas représentées dans le protocole actuel et l'on ne connaît pas l'impact du séchage sur les échantillons ou l'activité sulfo-oxydante. L'étude a montré que le CAC induisait une sélection plus importante des bactéries et il en résulte une diversité bactérienne beaucoup plus faible que pour le CEM I avec laitier (avec un inoculum très diversifié). Il serait donc intéressant de relier la diversité bactérienne à la surface des échantillons avec la capacité des biofilms à résister à un séchage, peut-être que les biofilms présents sur les CEM I avec laitier sont plus résilients, ils résisteraient mieux aux perturbations extérieures, ce qui permettrait une conservation de l'activité sulfo-oxydante ou une reprise de l'activité plus rapide lors des phases de « remouillage ».

D'autre part, durant ce projet nous avons observé une mobilité des bactéries beaucoup plus importante sur les CEM I avec laitier que sur les CAC que ce soit macroscopiquement (propagation du biofilm) ou par microscopie optique. Les propriétés de surface (tension de surface, rugosité, ...) des matériaux jouent probablement un rôle important lors de la phase de colonisation, et il serait important de caractériser ces phénomènes. Enfin, l'inoculation par une boue de station d'épuration pré-sélectionnées en réacteur a montré un regain de diversité puis une sélection d'une même population pour tous les échantillons. L'étude de l'inoculation avec une boue de station d'épuration (donc une très forte diversité microbienne) a été réalisée seulement sur deux matériaux (CAC et CEM I avec 70% en laitier). Il serait intéressant de réitérer l'expérience sur tous les matériaux afin d'observer s'il y a une progression dans la sélection des micro-organismes avec l'augmentation de la teneur en laitier et comparer un CEM I et un CEM III.

Dans le but de mieux comprendre l'influence du biofilm sur le matériau, il serait intéressant de réaliser la détérioration de deux matrices cimentaires : l'une où la production d'acide serait biogénique et l'autre en condition abiotique ou le flux d'acide serait reproduit par une solution d'acide sulfurique aux mêmes concentrations que celles produites par le biofilm. On pourrait alors se demander si une détérioration abiotique engendrerait les mêmes propriétés de surface qu'une détérioration biotique (notamment lors de la formation de l' AH_3 en surface) ou encore est ce que le biofilm aurait un rôle agressif ou protecteur pour le matériau ? De telles expériences ont été entreprises lors de ce projet mais n'ont pas porté leur fruit suite à une trop grande variabilité des résultats. La détérioration peut être influencée, entre autres, par la surface exposée du matériau qui est guidée par le biofilm en condition biotique. On a alors un « réservoir » en surface de l'échantillon qui dépend de l'épaisseur du biofilm, car le biofilm est hygroscopique, ce qui modifie aussi le temps de séjour, et la répartition du flux homogène sur tout l'échantillon, ceci est beaucoup plus délicat à reproduire à l'identique en conditions abiotique. Ce test de comparaison entre une détérioration biotique et abiotique permettrait notamment d'aider à la compréhension de l'influence de la biologie sur le matériau et de la

nécessité de prendre en compte l'origine biologique de l'attaque acide dans un test de biodétérioration en laboratoire.

Le chapitre III montre l'influence de l'aluminium en solution sur les bactéries sulfo-oxydantes, cependant nous ne connaissons pas l'influence de l'aluminium sur le biofilm de façon plus large. Il pourrait par exemple y avoir une complexation de l'aluminium avec des métabolites secondaires. Le chapitre V montre que la morphologie et les populations bactériennes présentes à la surface des matériaux sont similaires quelle que soit leur composition. Cependant, les exopolysaccharides (EPS) n'ont pas été étudiés. Il serait intéressant de comparer la nature et la quantité des EPS produits par les bactéries développées à la surface d'un ciment alumineux et d'un ciment Portland afin d'étudier si la production d'EPS spécifique en fonction du matériau pourrait induire des propriétés différentes aux biofilms. De même, la surface détériorée d'un ciment alumineux et d'un ciment Portland est très différente, un test de résistance aux contraintes de cisaillement serait intéressant afin de mieux connaître la cohésion qu'il peut y avoir entre les micro-organismes et le matériau.

Le chapitre VI et la modélisation de la biodétérioration mettent en évidence l'importance de la réactivité des phases dans la lixiviation des matrices cimentaires et la détérioration des matériaux. De plus, une part importante des matériaux est constituée d'anhydres, et ils se lixivient aussi lors de l'attaque acide. Malheureusement, la littérature est très peu fournie en ce qui concerne la réactivité des phases anhydres de ciment Portland, laitier ou ciment alumineux et l'on ne connaît pas les cinétiques de lixiviation et les chemins réactionnels lors de la dissolution en milieu acide de ces phases. Il serait donc très intéressant d'approfondir cet aspect de réactivité des phases afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle la détérioration des matrices est gouvernée par la réactivité. Il faudrait, pour ce faire, pouvoir obtenir d'une part les constantes de dissolution des phases anhydres et hydratées qui constituent les matrices cimentaires ainsi que les cinétiques de détérioration et les phases formées lors de l'attaque acide. Ces mesures permettraient d'une part de mieux comprendre le comportement des anhydres dans des conditions de réseau d'assainissement, et d'autre part d'améliorer la modélisation d'attaque acide de matériaux cimentaires. En ce sens, des expériences ont été entreprises afin de synthétiser des C-A-S-H pour ensuite les caractériser. Mais par manque de temps les expériences n'ont pas été finalisées.

Enfin, le chapitre VI a mis en évidence une évolution de la forme minéralogique de l' AH_3 (phase formée lors de la détérioration de matériau à base de CAC) en fonction de la profondeur de l'échantillon et donc de l'avancée de la biodétérioration. La réactivité et le comportement de cette phase en milieux acide sont peu ou pas étudiés. Certaines formes minéralogiques sont peut-être plus résistantes à l'attaque acide de par leur conformation. De plus, lors de la décalcification de la phase hydratée majoritaire des CAC (le C_3AH_6), il y a formation d'un surplus d' AH_3 . Cependant, nous ne savons pas si cet AH_3 secondaire reprécipite après complète dissolution du C_3AH_6 ou bien se conserve de la décalcification du C_3AH_6 . Ainsi, la réactivité de cette phase en milieu acide est peu connue et mérite de plus amples investigations.

Références

- Alexander, M., Bertron, A., Belie, N.D., 2013. Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments: State-of-the-Art Report, RILEM TC 211 - PAE. Springer Science & Business Media.
- Alexander, M.G., Fourie, C., 2011. Performance of sewer pipe concrete mixtures with Portland and calcium aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack. *Materials and Structures* 44, 313–330.
- Allahverdi, A., ŠKVÁRA, F., 2000. Acidic corrosion of hydrated cement based materials. *Ceramics– Silikáty* 44, 152–160.
- Angle, J.S., Chaney, R.L., 1989. Cadmium Resistance Screening in Nitritotriacetate-Buffered Minimal Media. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 2101–2104.
- Aston, J.E., Peyton, B.M., Lee, B.D., Apel, W.A., 2010. Effects of ferrous sulfate, inoculum history, and anionic form on lead, zinc, and copper toxicity to *Acidithiobacillus caldus* strain BC13. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 2669–2675.
- Aviam, O., Bar-Nes, G., Zeiri, Y., Sivan, A., 2004. Accelerated Biodegradation of Cement by Sulfur-Oxidizing Bacteria as a Bioassay for Evaluating Immobilization of Low-Level Radioactive Waste. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 6031–6036.
- Barnhisel, R.I., Rich, C.I., 1965. Gibbsite, Bayerite, and Nordstrandite Formation as Affected by Anions, pH, and Mineral Surfaces 1. *Soil Science Society of America Journal* 29, 531–534. <https://doi.org/10.2136/sssaj1965.03615995002900050018x>
- Baroghel-Bouny, V., 1994. Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances (phdthesis). Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Barret, P., Bertrandie, D., 1980. Minimum instability curve in metastable solution of CA. Presented at the 7th International Conference on Cement Chemistry, Editions Septima, Paris, p. 134.
- Barton, L.L. (Ed.), 1995. Sulfate-Reducing Bacteria. Springer US, Boston, MA.
- Beddoe, R., Schmidt, K., 2009a. Acid attack on concrete—effect of concrete composition, Part 1. *Cement International* 7, 88–94.
- Beddoe, R., Schmidt, K., 2009b. Acid attack on concrete—effect of concrete composition. Part 2. *Cement International* 7, 86–93.
- Beddoe, R.E., 2016. Modelling acid attack on concrete: Part II. A computer model. *Cement and Concrete Research* 88, 20–35. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.10.012>
- Berland, J.-M., Juery, C., 2003. Inventaire et scénario de renouvellement du patrimoine d'infrastructures des services publics d'eau et d'assainissement.

- Bertron, A., Duchesne, J., Escadeillas, G., 2007. Degradation of cement pastes by organic acids. *Mater Struct* 40, 341–354. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9110-3>
- Bielefeldt Angela, Gutierrez-Padilla Ma. Guadalupe D., Ovtchinnikov Serguei, Silverstein Joann, Hernandez Mark, 2009. Bacterial Kinetics of Sulfur Oxidizing Bacteria and Their Biodeterioration Rates of Concrete Sewer Pipe Samples. *Journal of Environmental Engineering* 136, 731–738.
- Bielefeldt, A., Gutierrez-Padilla, M.G.D., Ovtchinnikov, S., Silverstein, J., Hernandez, M., 2010. Bacterial Kinetics of Sulfur Oxidizing Bacteria and Their Biodeterioration Rates of Concrete Sewer Pipe Samples. *Journal of Environmental Engineering* 136, 731–738.
- Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A., Gaucher, E.C., 2010. Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C–S–H. *Cement and Concrete Research* 40, 1360–1374.
- Blight, K.R., Ralph, D.E., 2008. Aluminium sulphate and potassium nitrate effects on batch culture of iron oxidising bacteria. *Hydrometallurgy* 92, 130–134.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., Kampf, A.R., 2005. The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C–S–H phase. *Journal of the American Ceramic Society* 88, 505–512.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., Taylor, H.F.W., 2004. The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, H. F. W. Taylor Commemorative Issue 34, 1481–1488.
- Brown, A.D., 1976. Microbial water stress. *Bacteriol Rev* 40, 803–846.
- Cayford, B.I., Dennis, P.G., Keller, J., Tyson, G.W., Bond, P.L., 2012. High-Throughput Amplicon Sequencing Reveals Distinct Communities within a Corroding Concrete Sewer System. *Appl. Environ. Microbiol.* 78, 7160–7162. <https://doi.org/10.1128/AEM.01582-12>
- Cayford, B.I., Tyson, G.W., Keller, J., Bond, P.L., 2010. Microbial community composition of biofilms associated with sewer corrosion, in: 6th International Conference on Sewer Processes and Networks. IWA Publishing, Surfer Paradise, Gold Coast.
- Chalupecký, V., Fatima, T., Kruschwitz, J., Muntean, A., 2012. Macroscopic corrosion front computations of sulfate attack in sewer pipes based on a micro-macro reaction-diffusion model. arXiv:1201.6460 [physics].
- Chegade, M.H., Lors, C., Damidot, D., 2009. Design of a simplified and accelerated test for reinforced concrete biodeterioration. *Proceedings of the RILEM TC 334*.
- Chen, G.-H., Mo, H.-K., Saby, S., Yip, W.-., Liu, Y., 2000. Minimization of activated sludge production by chemically stimulated energy spilling. *Water Science and Technology* 42, 189–200.
- Cheng, T.W., Chiu, J.P., 2003. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering* 16, 205–210.

- Clément, A., Thomas, G., Brachet-Sergent, A. (Eds.), 2001. Atlas du Paris souterrain: la doublure sombre de la Ville lumière. Parigramme, Paris.
- Dalod, E., 2015. Influence de la composition chimique de mortiers sur leur biodétérioration par les algues (phdthesis). Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Dalzell, D.J.B., Alte, S., Aspichueta, E., de la Sota, A., Etxebarria, J., Gutierrez, M., Hoffmann, C.C., Sales, D., Obst, U., Christofi, N., 2002. A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge. *Chemosphere* 47, 535–545.
- Damidot, D., Nonat, A., 1994a. C3S hydration in diluted and stirred suspensions:(I) study of the two kinetic steps. *Advances in Cement Research* 6, 27–36.
- Damidot, D., Nonat, A., 1994b. C3S hydration in diluted and stirred suspension:(II) properties of C—S—H precipitated during. *Advances in Cement Research* 6, 83–91.
- Davis, J.L., Nica, D., Shields, K., 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., 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, 2223–2236.
- De Muynck, W., De Belie, N., Verstraete, W., 2009. Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. *Cement and Concrete Composites* 31, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.004>
- De Windt, L., Bertron, A., Larreur-Cayol, S., Escadeillas, G., 2015. Interactions between hydrated cement paste and organic acids: Thermodynamic data and speciation modeling. *Cement and Concrete Research* 69, 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.12.001>
- De Windt, L., Devillers, P., 2010. Modeling the degradation of Portland cement pastes by biogenic organic acids. *Cement and Concrete Research* 40, 1165–1174.
- Domingo, J.W.S., Revetta, R.P., Iker, B., Gomez-Alvarez, V., Garcia, J., Sullivan, J., Weast, J., 2011. Molecular survey of concrete sewer biofilm microbial communities. *Biofouling* 27, 993–1001. <https://doi.org/10.1080/08927014.2011.618637>
- Durban, N., 2015. Traitement du foisonnement filamenteux induit par *Microthrix parvicella* par ajout de sels métalliques : impact sur les boues activées (phdthesis). AgroParisTech.
- Ehrich, S., 1998. Biogene Schwefelsäurekorrosion [microform]: Untersuchungen zur mikrobiellen Besiedlung und zur Beständigkeit zementgebundener Baustoffe /. Universität Hamburg.

- Ehrich, S., Helard, L., Letourneux, R., Willocq, J., Bock, E., 1999. Biogenic and Chemical Sulfuric Acid Corrosion of Mortars. *Journal of Materials in Civil Engineering* 11, 340–344.
- Feldman, R.F., 1983. Significance of Porosity Measurements on Blended Cement Performance. *SP 79*, 415–434. <https://doi.org/10.14359/6705>
- Fischer, J., Quentmeier, A., Gansel, S., Sabados, V., Friedrich, C.G., 2002. Inducible aluminum resistance of *Acidiphilium cryptum* and aluminum tolerance of other acidophilic bacteria. *Arch Microbiol* 178, 554–558.
- Fryda, H., Saucier, F., Lamberet, S., Scrivener, K., Guinot, D., 2010. Durabilité des béton d'aluminate de calcium, in: *La Durabilité Des Bétons, Bases Scientifiques Pour Le Développement de Bétons Durables Dans Leur Environnement*. pp. 767–823.
- García-Meza, J.V., Fernández, J.J., Lara, R.H., González, I., 2013. Changes in biofilm structure during the colonization of chalcopyrite by *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97, 6065–6075. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4420-6>
- Geoffroy, V., Bachelet, M., Crovisier, J., Aouad, G., Damidot, D., 2008. Evaluation of aluminium sensitivity on a biodegrading bacteria *Acidithiobacillus thiooxidans*: definition of a specific growth medium. Presented at the Proceedings of the Centenary Conference of Calcium Aluminate Cements, Avignon (France), pp. 309–319.
- Gosselin, C., 2009. Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials. EPFL (Lausanne).
- Goyns, A., 2001. Calcium aluminate cement linings for cost-effective sewers. Presented at the International conference on calcium aluminate cements, pp. 617–6319.
- Grandclerc, A., 2017. Compréhension des mécanismes de biodétérioration des matériaux cimentaires dans les réseaux d'assainissement: étude expérimentale et modélisation. UNIVERSITE PARIS-EST.
- Grengg, C., Mittermayr, F., Baldermann, A., Böttcher, M.E., Leis, A., Koraimann, G., Grunert, P., Dietzel, M., 2015. Microbiologically induced concrete corrosion: A case study from a combined sewer network. *Cement and Concrete Research* 77, 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.011>
- Grengg, C., Mittermayr, F., Koraimann, G., Konrad, F., Szabó, M., Demeny, A., Dietzel, M., 2017. The decisive role of acidophilic bacteria in concrete sewer networks: A new model for fast progressing microbial concrete corrosion. *Cement and Concrete Research* 101, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.020>
- Grengg, C., Mittermayr, F., Ukrainczyk, N., Koraimann, G., Kienesberger, S., Dietzel, M., 2018. Advances in concrete materials for sewer systems affected by microbial induced concrete corrosion: A review. *Water Research* 134, 341–352. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.043>

- Gu, J.-D., Ford, T.E., Berke, N.S., Mitchell, R., 1998. Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 41, 101–109.
- Gutarowska, B., 2010. Metabolic activity of moulds as a factor of building materials biodegradation. *Pol. J. Microbiol.* 59, 119–124.
- Gutberlet, T., Hilbig, H., Beddoe, R.E., 2015. Acid attack on hydrated cement — Effect of mineral acids on the degradation process. *Cement and Concrete Research* 74, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.011>
- Gutiérrez-Padilla, M.G.D., Bielefeldt, A., Ovtchinnikov, S., Hernandez, M., Silverstein, J., 2010. Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes. *Cement and Concrete Research* 40, 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.002>
- Herisson, 2012. Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement – Etude comparative du ciment d'aluminate de calcium et du ciment Portland (phdthesis). UNIVERSITE PARIS-EST.
- Herisson, J., 2012. Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement – Etude comparative du ciment d'aluminate de calcium et du ciment Portland (phdthesis). UNIVERSITE PARIS-EST.
- Herisson, J., Guéguen-Minerbe, M., Hullebusch, E.D. van, Chaussadent, T., 2014a. Behaviour of different cementitious material formulations in sewer networks. *Water Science and Technology* 69, 1502–1508. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.009>
- Herisson, J., Hullebusch, E.D.V., Minerbe, M.G., Chaussadent, T., 2014b. Biogenic corrosion mechanism: study of parameters explaining calcium aluminate cement durability. Presented at the CAC 2014 - International Conference on Calcium Aluminates, p. 12 p.
- Hernández, G., Romero, A., Suárez, M.F., 2005. Photocatalytic Oxidation of Sulfurous Acid in an Aqueous Medium. *J. Chem. Educ.* 82, 1234.
- Hernandez, M., A. Marchand, E., Roberts, D., Peccia, J., 2002. In situ assessment of active *Thiobacillus* species in corroding concrete sewers using fluorescent RNA probes. *International Biodeterioration & Biodegradation, Biodet.of Constr. Materials* 49, 271–276. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00054-9](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00054-9)
- Hewlett, P., 2003. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier.
- Hintemann, D.D.I., Merrettig-Bruns, U.D.D.B., Pape, F., Wack, H.D.I., 2009. Verfahren und Bioreaktor zur Erzeugung eines Biofilms.
- Hoang, C.P., Kinney, K.A., Corsi, R.L., Szanislo, P.J., 2010. Resistance of green building materials to fungal growth. *International Biodeterioration & Biodegradation* 64, 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.11.001>

- Hondjuila Miokono, Miokono, E.H., Lors, C., Lamberet, S., Damidot, D., 2011. Mise au point d'un test accéléré de biodétérioration de mortiers mettant en jeu une succession de bactéries sulfo-oxydantes. *Matériaux & Techniques* 99, 9. <https://doi.org/10.1051/mattech/2011117>
- Hormann, K., Hofmann, F., Schmidt, M., 1997. Stability of concrete against biogenic sulfuric acid corrosion, a new method for determination. Presented at the Proceedings of the 10th international congress on the chemistry of cement, Gothenburg.
- Hornain, H., 2007. *GranDuBé: grandeurs associées à la durabilité des bétons*. Presses des Ponts.
- Hsu, P.H., 1966. Formation of Gibbsite from Aging Hydroxy-Aluminum Solutions 1. *Soil Science Society of America Journal* 30, 173–176. <https://doi.org/10.2136/sssaj1966.03615995003000020011x>
- Hughes, M.N., Poole, R.K., 1991. Metal speciation and microbial growth—the hard (and soft) facts. *Microbiology* 137, 725–734. <https://doi.org/10.1099/00221287-137-4-725>
- Hvitved-Jacobsen, T., Vollertsen, J., Nielsen, A.H., 2002. *Sewer Processes: Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks*, Second Edition. CRC Press.
- Islander, R., Deviny, J., Mansfeld, F., Postyn, A., Shih, H., 1991. Microbial Ecology of Crown Corrosion in Sewers. *J. Environ. Eng.* 117, 751–770. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1991\)117:6\(751\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1991)117:6(751))
- Jahani F., Deviny J., Mansfeld F., Rosen I. G., Sun Z., Wang C., 2001. Investigations of Sulfuric Acid Corrosion of Concrete. I: Modeling and Chemical Observations. *Journal of Environmental Engineering* 127, 572–579. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:7\(572\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:7(572))
- Jensen, H.S., 2009. Hydrogen sulfide induced concrete corrosion of sewer networks. Institut for Kemi, Miljø og Bioteknologi, Aalborg Universitet.
- Jiang, G., Zhou, M., Chiu, T.H., Sun, X., Keller, J., Bond, P.L., 2016. Wastewater-Enhanced Microbial Corrosion of Concrete Sewers. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8084–8092. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02093>
- Johnston, F., McAmish, L., 1973. A study of the rates of sulfur production in acid thiosulfate solutions using S-35. *Journal of Colloid and Interface Science* 42, 112–119.
- Jönsson, B., Nonat, A., Labbez, C., Cabane, B., Wennerström, H., 2005. Controlling the Cohesion of Cement Paste. *Langmuir* 21, 9211–9221. <https://doi.org/10.1021/la051048z>
- Joseph, A.P., Keller, J., Bustamante, H., 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, 4235–4245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.011>
- Kaempfer, W., Berndt, M., 1999. Estimation of service life of concrete pipes in sewer networks. *Durability of Building Materials and Components* 1, 36–45.

- Katsikogianni, M., Missirlis, Y.F., 2004. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions. *Eur Cell Mater* 8, 37–57.
- Kiliswa, M.W., 2016. Composition and microstructure of concrete mixtures subjected to biogenic acid corrosion and their role in corrosion prediction of concrete outfall sewers (Thesis). University of Cape Town.
- Kluyver, A.J., Van Niel, C.B., 1936. Prospects for a Natural System of Classification of Bacteria. *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene* 94, 369–403.
- Kocaba, V., 2009. Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags. EPFL.
- Lafhaj, Z., Goueygou, M., Djerbi, A., Kaczmarek, M., 2006. Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/cement ratio and water content. *Cement and Concrete Research* 36, 625–633. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.009>
- Lamberet, S., Guinot, D., Lempereur, E., Talley, J., Alt, C., 2008. Field investigations of high performance calcium aluminate mortar for wastewater applications. *Proceedings, Calcium Aluminate Cements, the Centenary Conference* 269–278.
- Lancia, A., Musmarra, D., Prisciandaro, M., Tammara, M., 1999. Catalytic oxidation of calcium bisulfite in the wet limestone–gypsum flue gas desulfurization process. *Chemical Engineering Science* 54, 3019–3026.
- Lecoq, X., 1993. Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction. 1993. Université de Bourgogne: Dijon.
- Li, X., Kappler, U., Jiang, G., Bond, P.L., 2017. The Ecology of Acidophilic Microorganisms in the Corroding Concrete Sewer Environment. *Front Microbiol* 8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00683>
- Linek, V., Vacek, V., 1981. Chemical engineering use of catalyzed sulfite oxidation kinetics for the determination of mass transfer characteristics of gas—liquid contactors. *Chemical Engineering Science* 36, 1747–1768.
- Ling, A.L., 2013. Characterization and Control of Microbially Induced Concrete Corrosion. University of Colorado at Boulder.
- Ling, A.L., Robertson, C.E., Harris, J.K., Frank, D.N., Kotter, C.V., Stevens, M.J., Pace, N.R., Hernandez, M.T., 2015. High-Resolution Microbial Community Succession of Microbially Induced Concrete Corrosion in Working Sanitary Manholes. *PLOS ONE* 10, e0116400. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0116400>
- Lors, C., Chéade, M.H., Damidot, D., 2009. pH variations during growth of *Acidithiobacillus thiooxidans* in buffered media designed for an assay to evaluate concrete biodeterioration.

- International Biodeterioration & Biodegradation, 14th International Biodeterioration and Biodegradation Symposium 63, 880–883. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.06.012>
- Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D., 2011. Supplementary cementitious materials. Cement and Concrete Research, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010 41, 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
- Low, E.W., Chase, H.A., Milner, M.G., Curtis, T.P., 2000. Uncoupling of metabolism to reduce biomass production in the activated sludge process. Water Research 34, 3204–3212. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00364-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00364-4)
- Maeda, T., Negishi, A., Komoto, H., Oshima, Y., Kamimura, K., Sugio, T., 1999. Isolation of iron-oxidizing bacteria from corroded concretes of sewage treatment plants. Journal of Bioscience and Bioengineering 88, 300–305. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(00\)80013-4](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(00)80013-4)
- Malik, A., Dastidar, M.G., Roychoudhury, P.K., 2004. Factors limiting bacterial iron oxidation in biodesulphurization system. International Journal of Mineral Processing 73, 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2003.07.001>
- Martin, R.B., 1986. The chemistry of aluminum as related to biology and medicine. 1797–1806.
- Ménétrier, D., 1977. Contribution à l'étude cinétique de la période initiale d'hydratation du silicate tricalcique, 3CaO, SiO₂, constituant principal du ciment Portland.
- Mignone, C.F., Donati, E.R., 2004. ATP requirements for growth and maintenance of iron-oxidizing bacteria. Biochemical Engineering Journal 18, 211–216. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2003.08.010>
- Milde, K., Sand, W., Wolff, W., Bock, E., 1983. *Thiobacilli* of the Corroded Concrete Walls of the Hamburg Sewer System. Microbiology 129, 1327–1333. <https://doi.org/10.1099/00221287-129-5-1327>
- Miokono, D.H., 2013. Biodétérioration de mortiers avec une succession de bactéries sulfuroxydantes neutrophiles et acidophiles.
- Monshi, A., Asgarani, M.K., 1999. Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone. Cement and Concrete Research 29, 1373–1377. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00028-9)
- Monteny, J., Vincke, E., Beeldens, A., De Belie, N., Taerwe, L., Van Gemert, D., Verstraete, W., 2000. Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. Cement and Concrete Research 30, 623–634. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00219-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00219-2)
- Mora, M., López, L.R., Lafuente, J., Pérez, J., Kleerebezem, R., van Loosdrecht, M.C.M., Gamisans, X., Gabriel, D., 2016. Respirometric characterization of aerobic sulfide, thiosulfate and elemental sulfur oxidation by S-oxidizing biomass. Water Research 89, 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.061>

- Morel, F.M.M., Hering, J.G., 1993. Principles and Applications of Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons.
- Mori, T., Koga, M., Hikosaka, Y., Nonaka, T., Mishina, F., Sakai, Y., Koizumi, J., 1991. Microbial corrosion of concrete sewer pipes, H₂S production from sediments and determination of corrosion rate. *Water Science and Technology* 23, 1275–1282.
- Mota Gassó, B., 2015. Impact of alkali salts on the kinetics and microstructural development of cementitious systems. EPFL.
- Muller, A., 2014. Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by 1 H NMR. École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Musvoto, E., Wentzel, M., Loewenthal, R., Ekama, G., 1997. Kinetic-based model for mixed weak acid/base systems. *Water SA* 23, 311–322.
- Muyzer, G., Stams, A.J.M., 2008. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nat Rev Micro* 6, 441–454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- Nica, D., Davis, J.L., Kirby, L., Zuo, G., Roberts, D.J., 2000. Isolation and characterization of microorganisms involved in the biodeterioration of concrete in sewers. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46, 61–68. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(00\)00064-0](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00064-0)
- O’Connell, M., McNally, C., Richardson, M.G., 2010. Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review. *Cement and Concrete Composites* 32, 479–485. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.05.001>
- Ojumu, T.V., Petersen, J., Hansford, G.S., 2008. The effect of dissolved cations on microbial ferrous-iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* in continuous culture. *Hydrometallurgy*, 17th International Biohydrometallurgy Symposium, IBS 2007, Frankfurt a.M., Germany, 2-5 September 2007 94, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.047>
- Okabe, S., Odagiri, M., Ito, T., Satoh, H., 2007. Succession of Sulfur-Oxidizing Bacteria in the Microbial Community on Corroding Concrete in Sewer Systems. *Appl Environ Microbiol* 73, 971–980. <https://doi.org/10.1128/AEM.02054-06>
- Ollivier, J., Vichot, A., 2008. La durabilité des bétons, bases scientifiques pour le développement de bétons durables dans leur environnement. Presse de l’école nationale des ponts et chaussées, Paris.
- OMS/UNICEF, 2015. Water safety and quality Sanitation and wastewater Monitoring and evidence Diseases and risks Environmental health in emergencies Health-care facilities and waste Publications Progress on sanitation and drinking water.
- Oueslati, O., Duchesne, J., 2014. Resistance of blended cement pastes subjected to organic acids: Quantification of anhydrous and hydrated phases. *Cement and Concrete Composites* 45, 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.007>

- Pagaling, E., Yang, K., 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. *J Appl Microbiol* 117, 50–64. <https://doi.org/10.1111/jam.12491>
- Parker, C., 1945. The Corrosion of Concrete. *Aust J Exp Biol Med* 23, 81–90.
- Parker, C.D., 1951. Mechanics of Corrosion of Concrete Sewers by Hydrogen Sulfide. *Sewage and Industrial Wastes* 23, 1477–1485.
- Parker, C.D., Jackson, D., 1965. The microbial flora of concrete surfaces. *Hydrogen Sulphide Corrosion of Concrete Sewers* 1–29.
- Parker, C.D., Prisk, J., 1953. The oxidation of inorganic compounds of sulphur by various sulphur bacteria. *J. Gen. Microbiol.* 8, 344–364.
- Pavia, S., Condren, E., 2008. Study of the Durability of OPC versus GGBS Concrete on Exposure to Silage Effluent. *Journal of Materials in Civil Engineering* 20, 313–320. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2008\)20:4\(313\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2008)20:4(313))
- Peyre Lavigne, M., 2014. Transformations biologiques impliquées dans la dégradation des revêtements cimentaires en réseau d'assainissement : Application à la définition d'un test de résistance à la biodétérioration. INSA Toulouse.
- Peyre Lavigne, M., Bertron, A., Auer, L., Hernandez-Raquet, G., Foussard, J.-N., Escadeillas, G., Cockx, A., Paul, E., 2015a. An innovative approach to reproduce the biodeterioration of industrial cementitious products in a sewer environment. Part I: Test design. *Cement and Concrete Research* 73, 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.025>
- Peyre Lavigne, M., Bertron, A., Botanch, C., Auer, L., Hernandez-Raquet, G., Cockx, A., Foussard, J.-N., Escadeillas, G., Paul, E., 2016. Innovative approach to simulating the biodeterioration of industrial cementitious products in sewer environment. Part II: Validation on CAC and BFSC linings. *Cement and Concrete Research* 79, 409–418. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.10.002>
- Peyre Lavigne, M., Bertron, A., Patapy, C., Lefebvre, X., Paul, E., 2015b. Accelerated test design for biodeterioration of cementitious materials and products in sewer environments. *Matériaux & Techniques* 103. <https://doi.org/10.1051/mattech/2015018>
- Peyre Lavigne, M., Pechaud, Y., Buvignier, A., Patapy, C., Paul, E., Bertron, A., 2018. 1D Transport reaction model coupling microbial succession of sulfur oxidizing microorganisms and mortar reactivity for OPC-, BFSC- and CAC-based materials. Presented at the Proceedings of the RILEM TC 253-MCI INTERNATIONAL CONFERENCE, Toulouse.
- Pikaar, I., Sharma, K.R., Hu, S., Gernjak, W., Keller, J., Yuan, Z., 2014. Reducing sewer corrosion through integrated urban water management. *Science* 345, 812–814. <https://doi.org/10.1126/science.1251418>

- Piña, R.G., Cervantes, C., 1996. Microbial interactions with aluminium. *Biometals* 9, 311–316. <https://doi.org/10.1007/BF00817932>
- Renaudin, G., 1998. I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : La bayerite II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates). Nancy 1.
- Richardson, I. g., Skibsted, J., Black, L., Kirkpatrick, R. j., 2010. Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy. *Advances in Cement Research* 22, 233–248. <https://doi.org/10.1680/adcr.2010.22.4.233>
- Richardson, I.G., 1999. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* 29, 1131–1147. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00168-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00168-4)
- Richardson, I.G., 2004. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, H. F. W. Taylor Commemorative Issue 34, 1733–1777. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.034>
- Richardson, I.G., 2008. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, Special Issue — The 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada, July 8-13 2007 38, 137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>
- Richardson, I.G., 2014. Model structures for C-(A)-S-H(I). *Acta Crystallographica Section B* 70, 903–923. <https://doi.org/10.1107/S2052520614021982>
- Richardson, I.G., Groves, G.W., 1993. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* 23, 131–138. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90143-W](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90143-W)
- Roberts, D.J., Nica, D., Zuo, G., Davis, J.L., 2002. Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies. *International Biodeterioration & Biodegradation* 49, 227–234.
- Robinson, R.A., Stokes, R.H., 1959. *Electrolyte solutions*. Academic press, New York.
- Rossen, J., 2014. Composition and morphology of C-A-S-H in pastes of alite and cement blended with supplementary cementitious materials. *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*.
- Sadler, W.R., Trudinger, P.A., 1967. The inhibition of microorganisms by heavy metals. *Mineral. Deposita* 2, 158–168. <https://doi.org/10.1007/BF00201912>
- Sand, W., Bock, E., 1987. Biotest system for rapid evaluation of concrete resistance to sulfur-oxidizing bacteria. *Materials Performance* 26, 14–17.
- Satoh, H., Odagiri, M., Ito, T., 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, 4729–4739. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.035>
- Saucier, F., Lamberet, S., 2009. Calcium aluminate concrete for sewers: going from qualitative to quantitative evidence of performance. Presented at the Proceedings of the international RILEM TC-211 PAE final conference, Toulouse, pp. 398–407.
- Schoen, R., Roberson, C., 1970. Structures of aluminum hydroxide and geochemical implications 43–77.
- Scrivener, K., Capmas, A., 2003. Calcium Aluminate Cements, in: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, pp. 713–782.
- Scrivener, K.L., Cabiron, J.-L., Letourneux, R., 1999. High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research* 29, 1215–1223. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00103-9)
- Scrivener, K.L., Nonat, A., 2011. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, Special Issue: 13th International Congress on the Chemistry of Cement 41, 651–665. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>
- Siddique, R., Bennacer, R., 2012. Use of iron and steel industry by-product (GGBS) in cement paste and mortar. *Resources, Conservation and Recycling* 69, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.09.002>
- Smith, J.M., Bowker, R.P., Shah, H.J., 1991. *HANDBOOK: SEWER SYSTEM INFRASTRUCTURE ANALYSIS AND REHABILITATION*, U.S. Environmental Protection Agency. ed. Washington, DC.
- SOeS-SSP, 2008. Assainissement : la collecte des eaux usées et pluviales [L'essentiel sur..., Environnement, Gestion de l'eau potable et des eaux usées] : Observation et statistiques [WWW Document]. URL <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/306/1168/assainissement-collecte-eaux-usees-pluviales.html> (accessed 10.31.17).
- Spanjers, H., Vanrolleghem, P.A., Olsson, G., Dold, P.L., 1998. *Respirometry in control of the activated sludge process : principles*. IAWQ, London.
- Spérandio, Paul, 2000. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various So/Xo ratios. *Water Research* 34, 1233–1246. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00241-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00241-9)
- Steenkamp, D.J., Peck, H.D., 1981. Proton translocation associated with nitrite respiration in *Desulfovibrio desulfuricans*. *J. Biol. Chem.* 256, 5450–5458.
- Taylor, H.F.W., 1997. *Cement Chemistry*. Thomas Telford.
- Tran, T.H., Govin, A., Guyonnet, R., Grosseau, P., Lors, C., Garcia-Diaz, E., Damidot, D., Devès, O., Ruot, B., 2012. Influence of the intrinsic characteristics of mortars on biofouling

- by *Klebsormidium flaccidum*. International Biodeterioration & Biodegradation 70, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.10.017>
- Tuovinen, O.H., Niemelä, S.I., Gyllenberg, H.G., 1971. Tolerance of *Thiobacillus ferrooxidans* to some metals. Antonie van Leeuwenhoek 37, 489–496. <https://doi.org/10.1007/BF02218519>
- Valix, M., Zamri, D., Mineyama, H., Cheung, W.H., Shi, J., Bustamante, H., 2010. Successive Growth of Micro-Organisms in Corrosion of Concrete and Protective COatings in Gravity Sewers, in: 6th International Conference on Sewer Processes and Networks. IWA Publishing, Surfer Paradise, Gold Coast.
- Valix, M., Zamri, D., Mineyama, H., Cheung, W.H., Shi, J., Bustamante, H., 2012. Microbiologically Induced Corrosion of Concrete and Protective Coatings in Gravity Sewers. Chinese Journal of Chemical Engineering 20, 433–438. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60150-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60150-X)
- Van Bodegom, P., 2007. Microbial Maintenance: A Critical Review on Its Quantification. Microb Ecol 53, 513–523. <https://doi.org/10.1007/s00248-006-9049-5>
- Vanrolleghem, P.A., Kong, Z., Rombouts, G., Verstraete, W., 1994. An on-line respirographic biosensor for the characterization of load and toxicity of wastewaters. J. Chem. Technol. Biotechnol. 59, 321–333. <https://doi.org/10.1002/jctb.280590403>
- Verdier, T., 2015. Elaboration de revêtements pour matériaux de construction visant à lutter contre la prolifération microbienne à l'intérieur des bâtiments : efficacité et mode d'action (phdthesis). Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- Verdier, T., Coutand, M., Bertron, A., Roques, C., 2014. A review of indoor microbial growth across building materials and sampling and analysis methods. Building and Environment 80, 136–149. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.05.030>
- Vincke, E., Boon, N., Verstraete, W., 2001. Analysis of the microbial communities on corroded concrete sewer pipes--a case study. Appl. Microbiol. Biotechnol. 57, 776–785.
- Vincke, E., Verstichel, S., Monteny, J., Verstraete, W., 1999. A new test procedure for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. Biodegradation 10, 421–428. <https://doi.org/10.1023/A:1008309320957>
- Viollet, P.-L., 2004. L'hydraulique dans les civilisations anciennes: 5000 ans d'histoire. Presses des Ponts.
- Waksman, S.A., Joffe, J.S., 1922. Microorganisms Concerned in the Oxidation of Sulfur in the Soil. J Bacteriol 7, 239–256.
- Watling, H.R., Shiers, D.W., Zhang, G.J., 2012. Microbial behaviour under conditions relevant to heap leaching: Studies using the sulfur-oxidising, moderate thermophile *Acidithiobacillus caldus*. Hydrometallurgy 127–128, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.07.012>

- Wells, T., Melchers, R.E., 2014. Findings of a 4 year study of concrete sewer pipe corrosion.
- Wilkinson, P.M., Doldersum, B., Cramers, P.H.M.R., Van Dierendonck, L.L., 1993. The kinetics of uncatalyzed sodium sulfite oxidation. *Chemical Engineering Science* 48, 933–941.
- Wilmot, P.D., Cadee, K., Katinic, J.J., Kavanagh, B.V., 1988. Kinetics of Sulfide Oxidation by Dissolved Oxygen. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 60, 1264–1270.
- Yamanaka, T., Aso, I., Togashi, S., Tanigawa, M., Shoji, K., Watanabe, T., Watanabe, N., Maki, K., Suzuki, H., 2002. Corrosion by bacteria of concrete in sewerage systems and inhibitory effects of formates on their growth. *Water Research* 36, 2636–2642. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00473-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00473-0)
- Yoshimura, E., Nagasaka, S., Satake, K., Mori, S., 2000. Mechanism of aluminium tolerance in *Cyanidium caldarium*. *Hydrobiologia* 433, 57–60. <https://doi.org/10.1023/A:1004058402425>
- Yousefi, A., Allahverdi, A., Hejazi, P., 2014. Accelerated biodegradation of cured cement paste by *Thiobacillus* species under simulation condition. *International Biodeterioration & Biodegradation* 86, 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.10.008>
- Yu, C., Sun, W., Scrivener, K., 2015. Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution. *Cement and Concrete Research* 72, 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.015>
- Yuan, H., Dangla, P., Chatellier, P., Chaussadent, T., 2013. Degradation modelling of concrete submitted to sulfuric acid attack. *Cement and Concrete Research* 53, 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.08.002>
- Yuan, H., Dangla, P., Chatellier, P., Chaussadent, T., 2015. Degradation modeling of concrete submitted to biogenic acid attack. *Cement and Concrete Research* 70, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.002>
- Zaiser, E.M., La Mer, V.K., 1948. The kinetics of the formation and growth of monodispersed sulfur hydrosols. *J Colloid Sci* 3, 571–598.
- Zhou, Q., Glasser, F.P., 2001. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C. *Cement and Concrete Research* 31, 1333–1339. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00558-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00558-0)

Annexes

Annexe 1

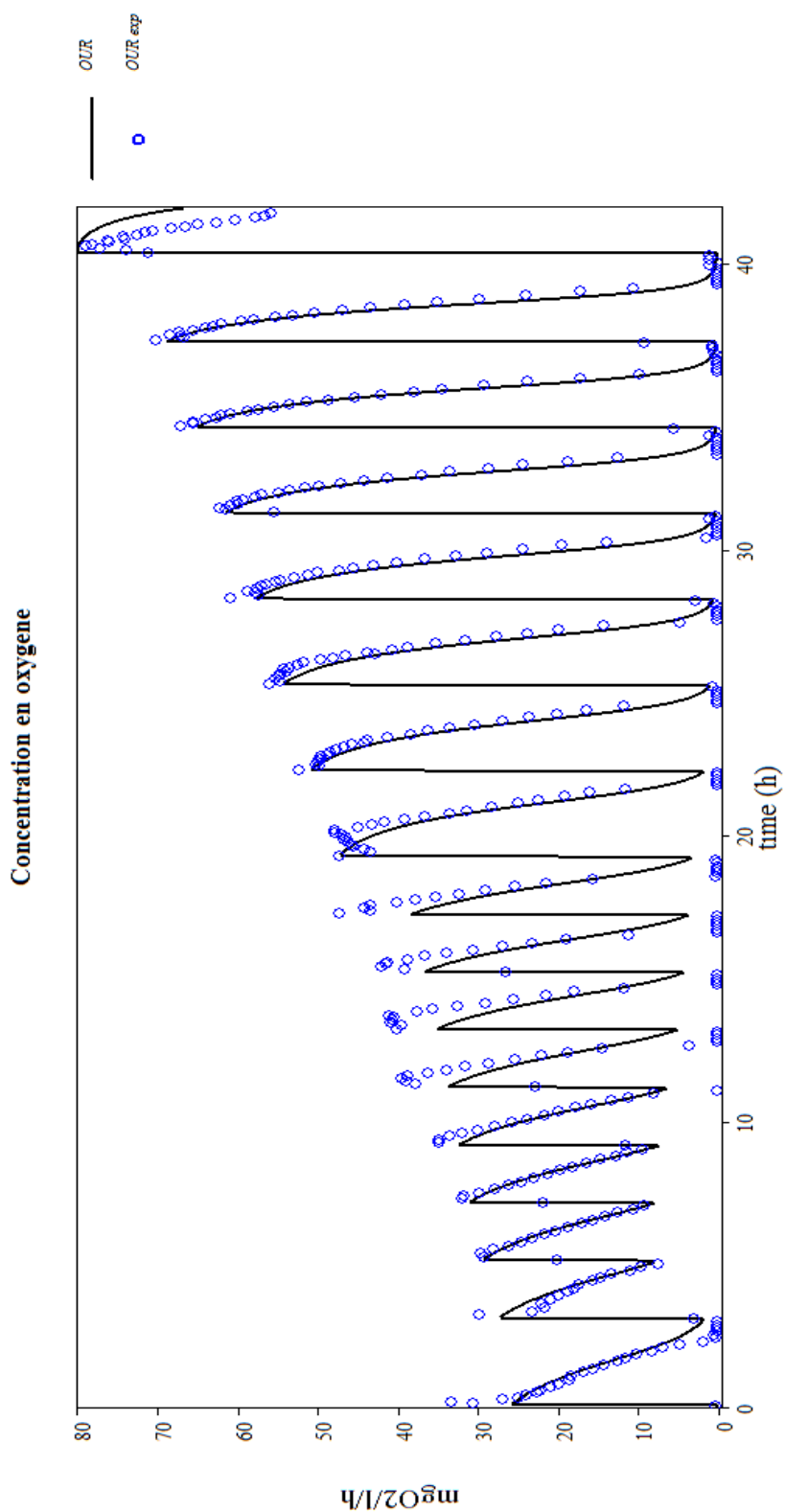


Figure 114. Evolution de l'OUR au cours du temps à pH 4 pour une population de SOM sélectionnée en biofilm sur matériau inerte (donc sans pré-acclimatation) en noir la courbe expérimentale, en rond bleu vide la modélisation sur AQUASIM.

Annexe 2

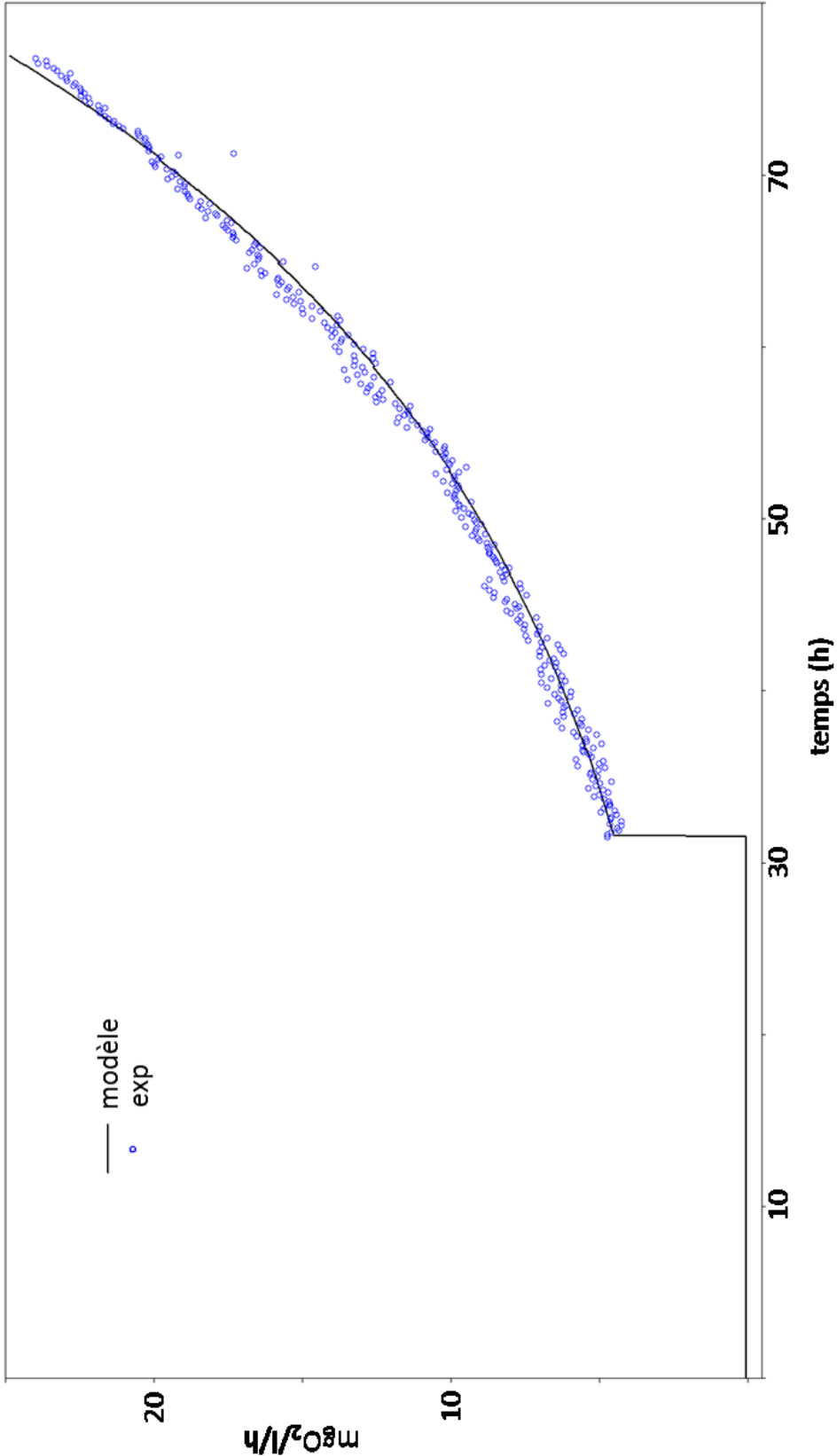


Figure 115. Evolution de l'OUR au cours du temps à pH 4 pour une population de SOM sélectionnée en biofilm sur matériau cimentaire à base de CAC (donc avec pré-acclimatation) en noir la courbe expérimentale, en rond bleu vide la modélisation sur AQUASIM.

Annexe 3

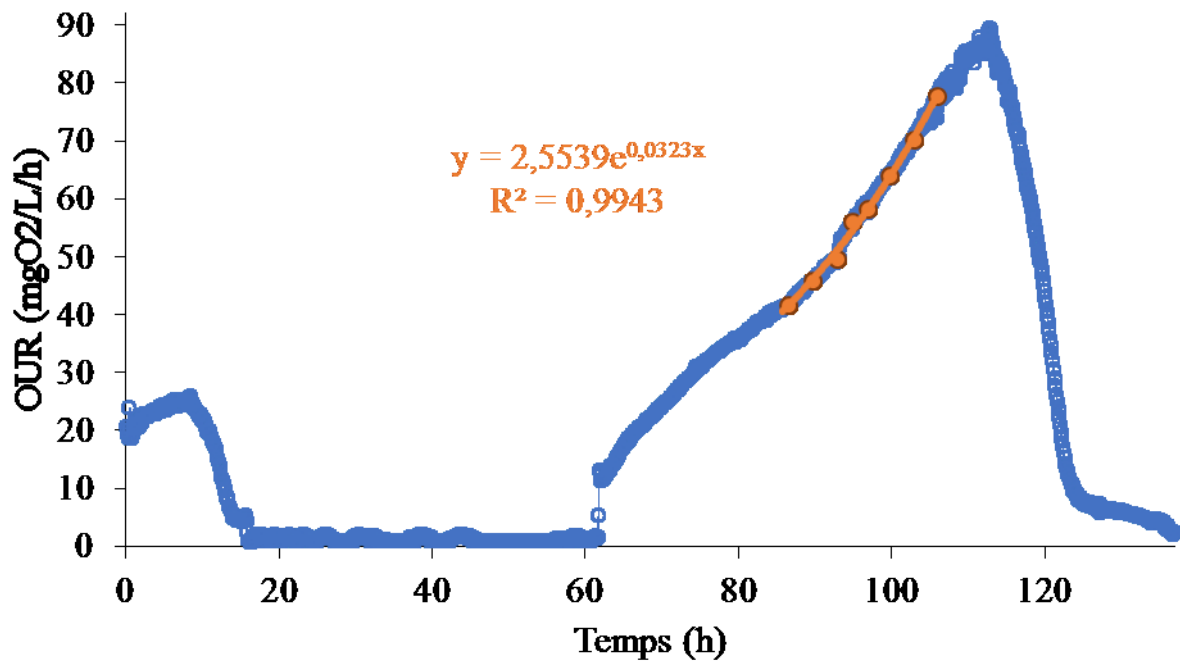


Figure 116. Evolution de l'OUR pour une population de SOM sélectionnée en biofilm sur un mortier de CAC. Seconde croissance après addition d'aluminium. Temps = 0h correspond à ~100 h après ajout d'aluminium. De 0 h à 18 heures, consommation du substrat $S_4O_6^{2-}$ restant. De 18 à 60 h respiration endogène suite à une non-alimentation en substrat. De 60 h à 120 h pulse régulier de substrat induisant une reprise de l'activité sulfo-oxydante. En rouge la courbe de tendance pour déterminer le μ_{max} (Équation 18).

Annexe 4

Une pâte de ciment hydraté est constituée de différentes phases intimement mélangées. Les C-(A)-S-H, hydrates présents en grande proportion, sont alors proches d'autres phases telle que les AFm, AFt et la portlandite. Lors d'un pointé EDS sur une zone où est présente en majorité des C-(A)-S-H, il pourrait y avoir une variation des proportions molaire en aluminium, calcium, silicium dû à la proximité d'autres phases. Pour pallier à ce problème, un grand nombre de pointés est réalisé et l'on compare le ratio Al:Ca en fonction de Si:Ca des C-A-S-H avec ceux des autres phases précédemment cités. Par l'analyse du graphique obtenue on peut remonter à un rapport molaire théorique d'aluminium, calcium et silicium d'un C-A-S-H théoriquement pur. Les pointés sont une moyenne de composition sur une petite aire ($\sim 1\mu\text{m}$). Afin de repérer la composition théorique des C-(A)-S-H purs, les AFm/AFt et la portlandite sont représentés. Les lignes relient la composition théorique des C-(A)-S-H purs et celle des autres composés.

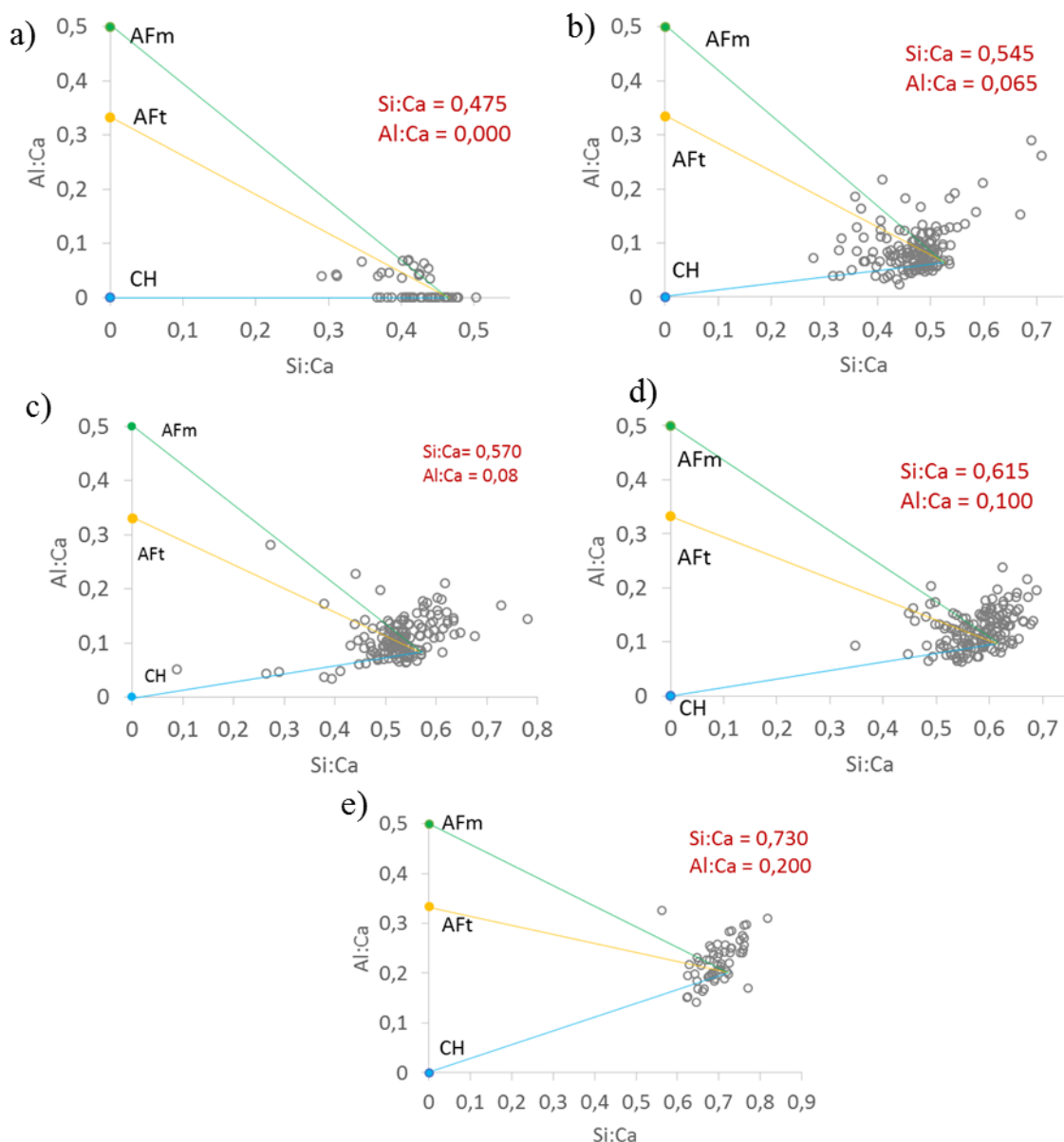


Figure 117. diagramme 2D des analyses MEB-EDS des C-A-S-H des rapports Al:Ca et Si:Ca pour les matériaux à base de CEM I et 0%, 30%, 50%, 70%, et 95% de laitier respectivement figure a,b,c,d,e.

Les analyses ont été réalisées sur les matériaux à base de CEM I et de laitier sur 150 pointés pour 0%, 30%, 50% et 70% en laitier et 60 points pour 95% en laitier. Les Figure 117 a,b,c,d,e représente un diagramme 2D des analyses MEB-EDS des C-A-S-H des rapport Al:Ca et Si:Ca pour les matériaux à a) 0%, b) 30%, c) 50%, d) 70%, e) et 95% de laitier.

On observe notamment sur la figure 4d (70%) que certains points s'alignent suivant trois axes allant des phases AFt, AFm et CH, et se rejoignent sur l'extrémité droite des pointés, ce qui met en évidence un mélange intime entre ces phases et des C-A-S-H. Les points observés légèrement décalés en haut à droite des amas de points sont ceux obtenus proche des grains de laitier dans les anneaux des grains.

Annexe 5

Les figures ci-dessous (118, 119, 120, 121 et 122) sont un échantillonnage représentatif de l'observation au microscope électronique à balayage des biofilms développés sur un CEM I, 30%L, 70%L, 95%L et CAC-70°C.

Les images réalisées sur les CAC sont plus surchargées que celles sur ciment Portland sans doute à cause du gel de surface qui serait moins conducteur. Sur le CAC-70°C, il y a la présence de microorganismes oblong de $10 \times 5 \mu\text{m}$. Des aiguilles fines ont été repérées dans les fissures et des crevasses de certains échantillon pouvant s'apparenter à de l'ettringite (Figure 119b Figure 121c).

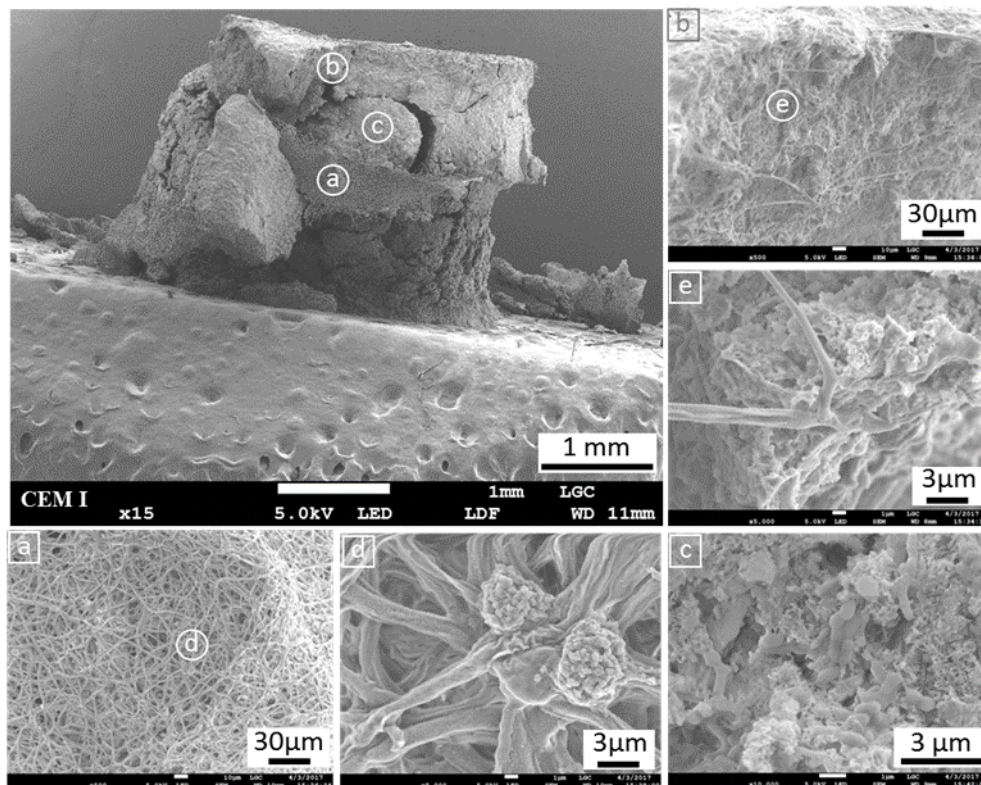


Figure 118. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le CEM I. en rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a et b x500, c x10 000, d et e x5 000.

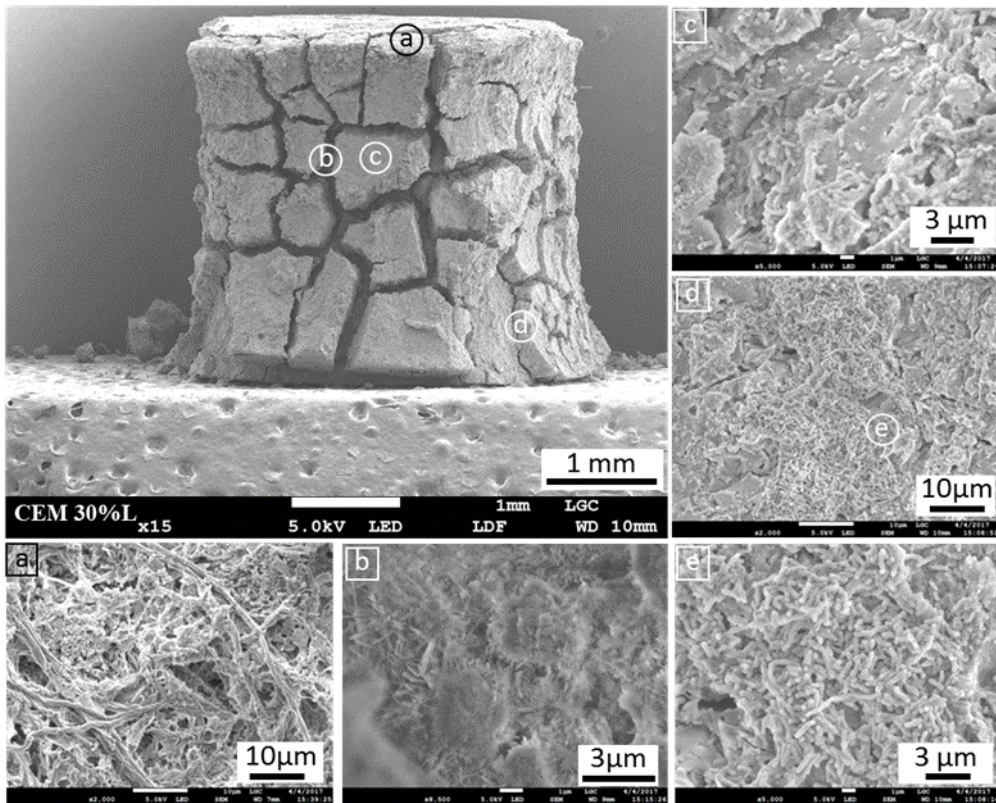


Figure 119. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le 30%L. en rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a et d x2 000, b x8 500, c et e x5 000.

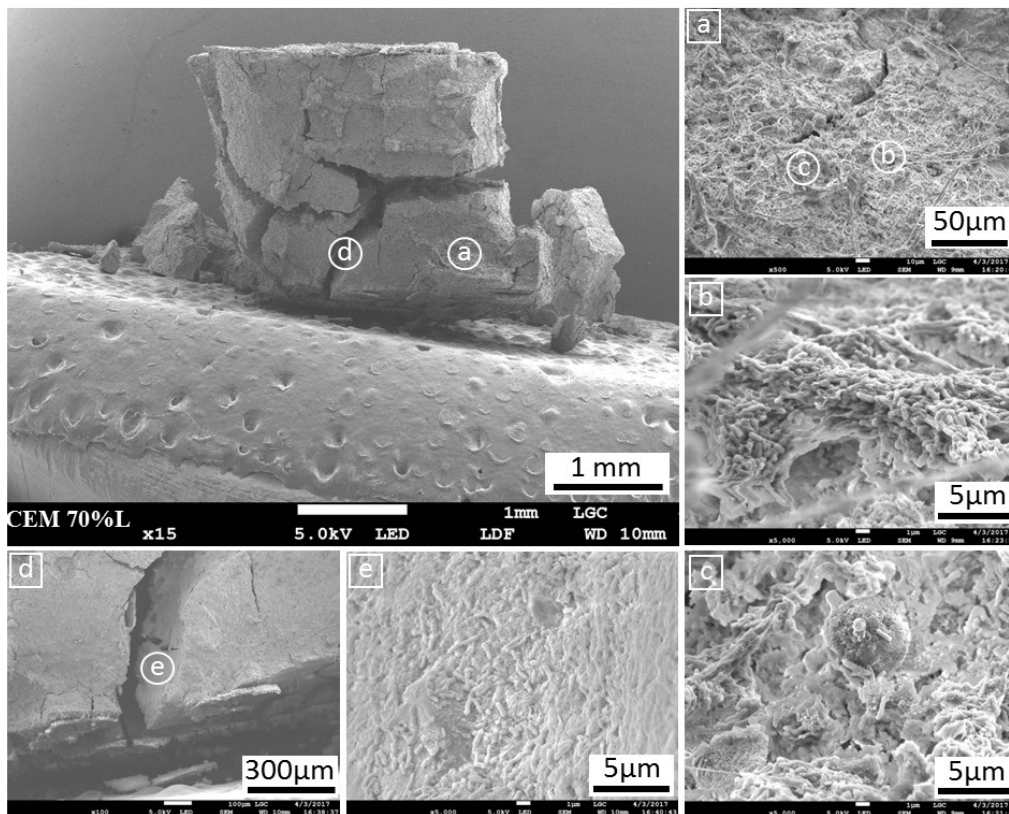


Figure 120. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le 70%L. en rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a x500, b c et e x5 000, d x100.

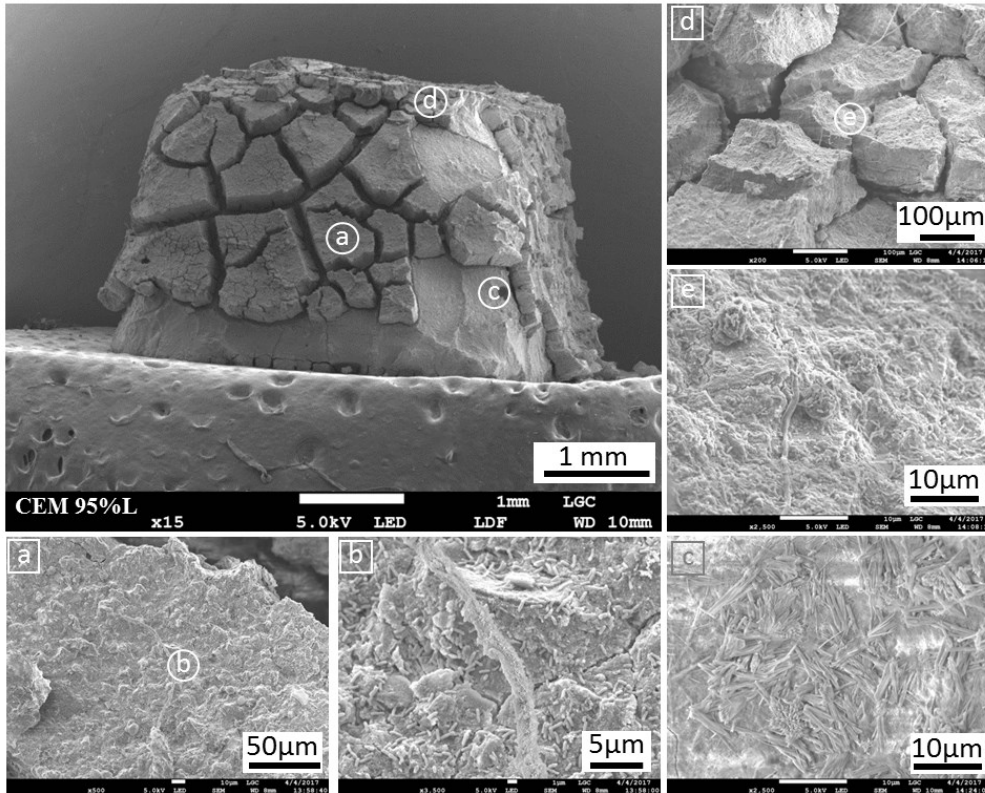


Figure 121. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le 95%L. en rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a x500, b x3 500, c x2 500, d x200, e x2 500.

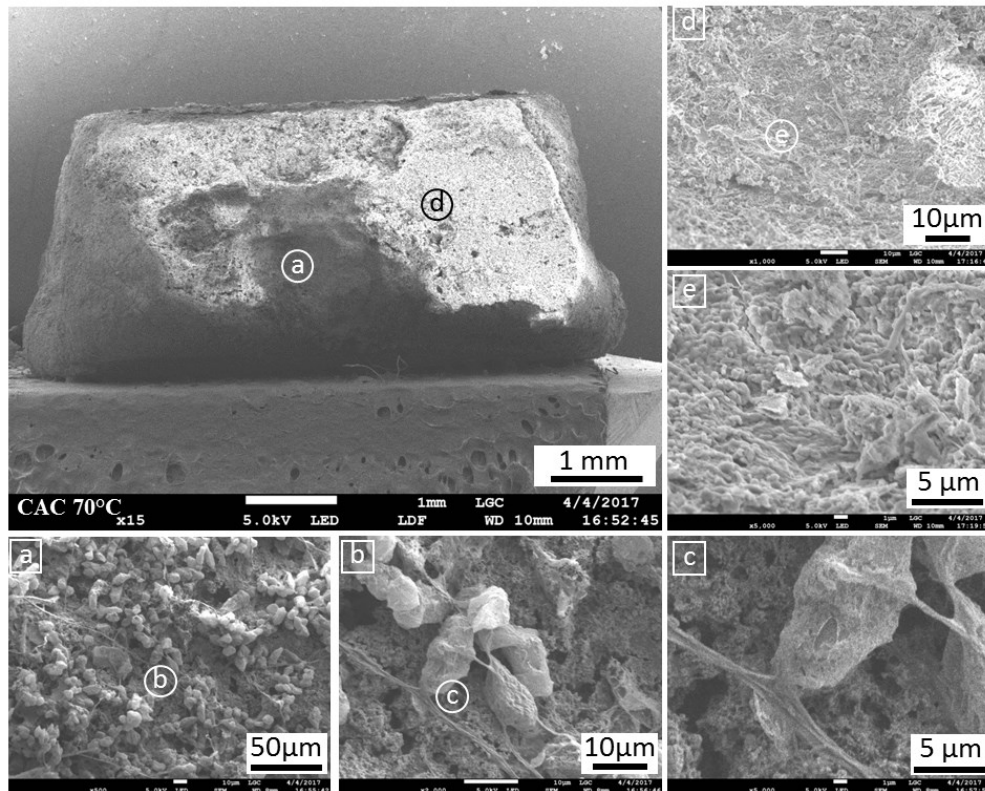


Figure 122. Photo MEB-FEG en électron secondaire du biofilm développé sur le CAC-70°C. En rond les zones zoomées, en carré les photos correspondantes aux zooms. Magnitude : a x500, b x2 000, c et e x5 000, d x1 000.

Annexe 6

Les concentrations en calcium et aluminium dans les lixiviats lors de la biodétérioration des matrices cimentaires par le BAC test (Chapitre V et VI).

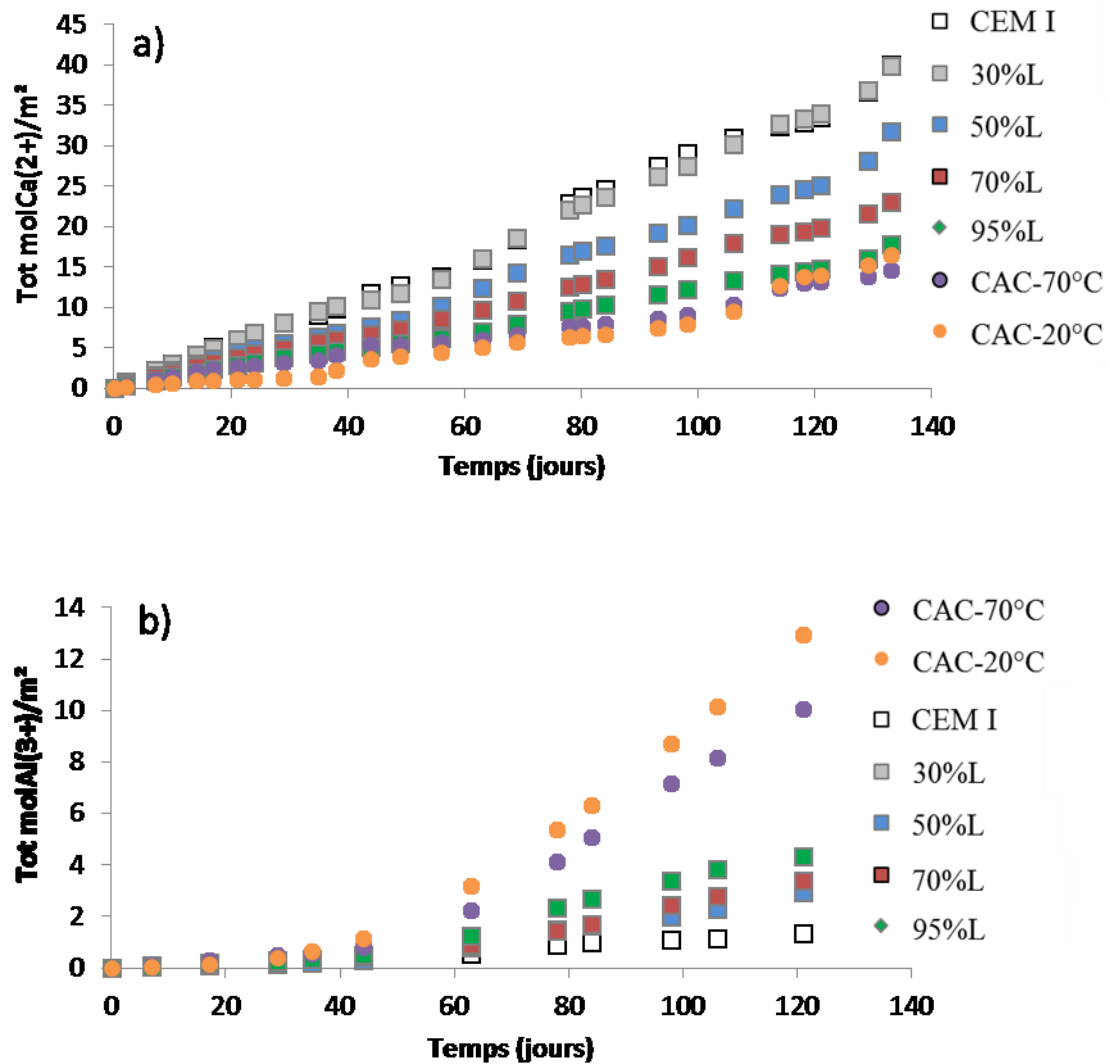


Figure 123. Concentration cumulée en a) calcium et b) aluminium dans le lixiviat au cours de la biodétérioration par le BAC test des matériaux à base de ciment Portland ou de CAC.

Annexe 7

La Figure 124 représente l'analyse du profil EDS perpendiculairement à une fissure dans le 95%L.

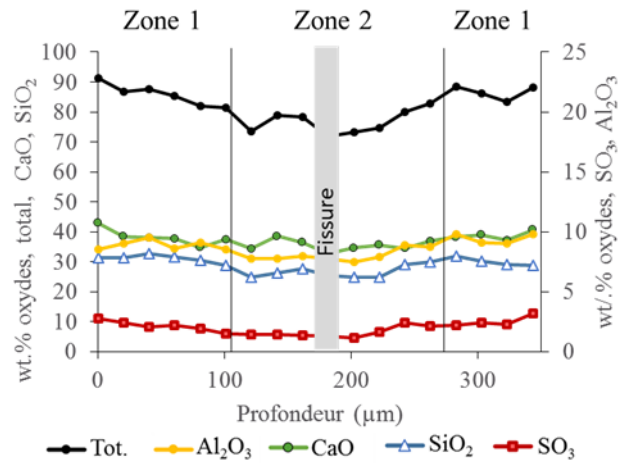
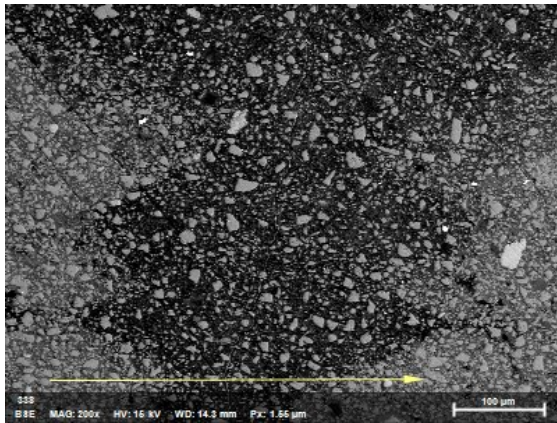


Figure 124. Image MEB-BSE et profil EDS de composition d'une fissure sur le 95%L. Les zones 1 et 2 ont été identifiées en fonction de la couleur observée sur l'image MEB.